

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI**

**Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis**

**Tatiana Santos Andrade**

**APROVEITAMENTO DO GLICEROL EM CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS  
PARA PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub> E ELETRICIDADE COM FOTOANODOS  
À BASE DE BiVO<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub> E V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

**Diamantina**

**2018**



**Tatiana Santos Andrade**

**APROVEITAMENTO DO GLICEROL EM CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS  
PARA PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub> E ELETRICIDADE COM FOTOANODOS  
À BASE DE BiVO<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub> E V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Márcio César Pereira  
Coorientadora: Dr.<sup>a</sup> Mariandry Rodriguez

**Diamantina**

**2018**

Ficha Catalográfica – Serviço de Bibliotecas/UFVJM  
Bibliotecário Anderson César de Oliveira Silva, CRB6 – 2618.

A553a

Andrade, Tatiana Santos

Aproveitamento do glicerol em células fotoeletroquímicas para produção de H<sub>2</sub> e eletricidade com fotoanodos à base de BiVO<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Tatiana Santos Andrade. – Diamantina, 2018.

61 p. : il.

Orientador: Márcio César Pereira

Coorientador: Mariandry Rodriguez

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

1. Fotocátalise. 2. Fotocatalisador. 3. Heterojunção. 4. Biomassa. 5. Biocombustíveis. I. Pereira, Márcio César. II. Rodriguez, Mariandry. III. Título. IV. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

**CDD 662**

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

TATIANA SANTOS ANDRADE

**Aproveitamento do glicerol em células fotoeletroquímicas para  
produção de H<sub>2</sub> e eletricidade com fotoanodos à base de BiVO<sub>4</sub>,  
WO<sub>3</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Dissertação apresentada ao  
MESTRADO EM BIOCOMBUSTÍVEIS,  
nível de MESTRADO como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
MAGISTER SCIENTIAE EM  
BIOCOMBUSTÍVEIS

Orientador : Prof. Dr. Márcio César  
Pereira

Data da aprovação : 26/02/2018

*Márcio César Pereira*  
Prof.Dr. MÁRCIO CÉSAR PEREIRA - UFVJM

*Jairo Lisboa Rodrigues*  
Prof.Dr. JAIRO LISBOA RODRIGUES - UFVJM

*Luiz Carlos Alves de Oliveira*  
Prof.Dr. LUIZ CARLOS ALVES DE OLIVEIRA - UFMG

DIAMANTINA



## RESUMO

Com a crescente relevância da produção do biodiesel no cenário atual, intensifica-se também a geração de glicerol bruto. O glicerol é formado em abundância nessa cadeia produtiva, representando 10% em peso do produto final. Dessa forma, a fim de permitir maior competitividade para a indústria do biodiesel, faz-se imprescindível a investigação por alternativas que visem o aproveitamento desse subproduto. Entre as possíveis transformações promissoras para o glicerol bruto, encontra-se o emprego de células fotoeletroquímicas. Nessas células, soluções aquosas de glicerol são convertidas em hidrogênio gasoso quando energia luminosa suficiente é incidida sobre o fotocatalisador. Apesar do grande potencial das células fotoeletroquímicas para o aproveitamento do glicerol, o desafio prevalecente é sintetizar um fotocatalisador que gere uma alta corrente fotovoltaica nas condições envolvidas, e tenha uma alta estabilidade e capacidade de absorção da luz visível. Neste trabalho, sintetizou-se fotocatalisadores à base de  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  por método *drop coating*, a fim de avaliar seu potencial emprego em células fotoeletroquímicas em soluções de glicerol. As propriedades fotoeletroquímicas dos materiais foram investigadas por voltametria cíclica, impedância eletroquímica, Mott-Schottky, cronoamperometria e cronopotenciometria em soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Além disso, caracterizou-se os materiais por reflectância difusa (DRS), Difração de Raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostram que as heterojunções sintetizadas são fotocatalisadores eficientes para clivagem da água. Particularmente, a heterojunção de  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  se destaca pela geração de alta corrente fotovoltaica e boas propriedades fotoeletroquímicas, mostrando que a junção dos três materiais foi realizada com êxito. Testes em soluções de glicerina geraram resultados ainda melhores, enaltecendo o desempenho dessa heterojunção em células fotoeletroquímicas para aproveitamento de glicerol.

**Palavras chave:** Fotocátalise. Fotocatalisador. Heterojunção. PEC. Biomassa. Biocombustíveis



## ABSTRACT

The growing relevance of biodiesel production in the current scenario, it also intensifies the generation of crude glycerol. Crude glycerol is formed in abundance in this productive chain, representing 10% by weight of the final product. Thus, in order to allow greater competitiveness for biodiesel industry, it is essential to search for alternatives that aim at new applications for this by-product. Among possible promising transformations for crude glycerol, it can be used in photoelectrochemical cells. In these cells, aqueous solutions of glycerol can be converted into gaseous hydrogen if sufficient light energy is irradiated on the photocatalyst. Despite the great potential of photoelectrochemical cells, the most challenge issue is to synthesize a photocatalyst that generates a high photovoltaic current, has a good stability and excellent light absorption capacity. In this work, photocatalysts based on  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{WO}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  were synthesized by drop coating technique, in order to evaluate their potential in photoelectrochemical cells containing glycerol aqueous solutions. To evaluate their photoelectrical properties, electrochemical impedance, Mott-Schottky, chronoamperometry and chronopotentiometry were performed in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  solutions. In addition, the semiconductors were characterized by diffuse reflectance spectroscopy (DRS), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the heterojunctions formed are promising photocatalysts. Particularly, the  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  heterojunction stands out for the generation of high photovoltaic current and good properties, showing that this triple junction was successfully made. Tests in glycerol solutions generated even better results, highlighting the performance of this material for photoelectrochemical cells using glycerol.

**Keywords:** Photocatalysis. Photocatalyst. Heterojunction. PEC. Biomass. Biofuels

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reação de transesterificação para produção de biodiesel e glicerol. ....	18
Figura 2 - Esquema de representação da composição de um semicondutor. ....	20
Figura 3 - Níveis de BC e BV, e energia de bandgap para semicondutores do tipo-n usualmente empregados. ....	21
Figura 4 - Representação esquemática de uma célula fotoeletroquímica e as principais reações envolvendo as cargas fotogeradas. ....	22
Figura 5 - Publicações <i>vs</i> ano na database Web of Science, usando "BiVO4" e "photo*". ....	23
Figura 6 - Configuração experimental de três eletrodos para caracterização fotoeletroquímica de fotoeletrodos. ....	28
Figura 7 - Representação de um circuito equivalente para um sistema fotoeletroquímico. ....	31
Figura 8 - Imagens de MEV do BiVO <sub>4</sub> (a), V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (b), WO <sub>3</sub> (c), BiVO <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (d).....	38
Figura 9 - Imagem de MEV lateral das amostras de BiVO <sub>4</sub> (a), V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (b), WO <sub>3</sub> (c) e BiVO <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (d). ....	39
Figura 10 - Difratoograma da amostra de BiVO <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizada e identificação das fases formadas. ....	40
Figura 11 - Padrão de difração de raios-X dos fotoanodos sintetizados. ....	40

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Gráficos de Tauc com interpolação no eixo com o valor de bandgap, relativo aos materiais puros: amostras A, B e C. ....	41
Gráfico 2 - Voltametria cíclica, valores de densidade de corrente <i>versus</i> RHE, em solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, para as amostras A, B, E, F e G na presença de luz. ....	43
Gráfico 3 - Voltametria cíclica, valores de densidade de corrente <i>versus</i> RHE, em solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 0,5 M, para as amostras A, B, E, F e G na presença de luz. ....	44
Gráfico 4 – Voltametria com fotoeletrodos de frente para a luz, em solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, para as amostras A, B, E, F e G. ....	45
Gráfico 5 - Cronoamperometria para as amostras A, B, E, F e G realizadas em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> aplicando potencial de 0,64 V. ....	46
Gráfico 6 - Cronoamperometria para as amostras A, B, E, F e G realizadas em Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> aplicando potencial de 0,64 V. ....	46
Gráfico 7 - OCP para as amostras A, B, E, F e G, de potencial RHE em função do tempo em segundos. ....	47
Gráfico 8 - Valores de V <sub>ph</sub> para as amostras A, B, E, F e G. ....	48
Gráfico 9 - Diagramas de Nyquist para as amostras A, B, E, F e G em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	49
Gráfico 10 - Diagramas de Nyquist para as amostras A, B, E, F e G em Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> . ....	50
Gráfico 11 - Mott-Schottky para as amostras A, B e C. ....	51
Gráfico 12 - Voltametria cíclica para a amostra G em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> e com catalisador. ....	53
Gráfico 13 - Cronoamperometria para amostra G em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> e com catalisador. ....	53
Gráfico 14 - Voltametria cíclica para a amostra G realizada nas soluções aquosas de glicerol a 2, 10 e 20% em volume. ....	54

## LISTA DE ABREVIATURAS

BC: Banda de Condução

BV: Banda de Valência

PEC: Célula Fotoeletroquímica

$E_g$ : Energia do *bandgap* ou Energia da Banda Proibida

eV: Eletronvolt

FTO: Óxido de estanho dopado com flúor

h: Constante de Planck

$h\nu$ : Energia do fóton

$e^-$ : Elétrons

$h^+$ : Buracos

$\bullet$ OH: Radicais hidroxila

WE: Eletrodo de trabalho

RE: Eletrodo de referência

CE: Contra eletrodo

$E_{RHE}$ : Potencial padrão do eletrodo de hidrogênio

$E_{RE}$ : Potencial conhecido do eletrodo de referência

OCP: Potencial de Circuito Aberto

$V_{ph}$ : Fotovoltagem do semicondutor

$\lambda$ : Comprimento de Onda

$E_{fb}$ : Potencial de *flatband*

$\epsilon$ : Constante dielétrica do material

$N_D$ : Densidade de carga livre

k: Constante de Boltzmann

$C_{sc}$ : Capacitância da camada carregada do semicondutor

$R_s$ : Resistência da solução e

$R_{tc}$ : Resistência à transferência de cargas

DRX: Difração de Raios-X

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

DRS: Espectroscopia de Reflectância Difusa

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Comitê de Padrões de Difração)

## SUMÁRIO

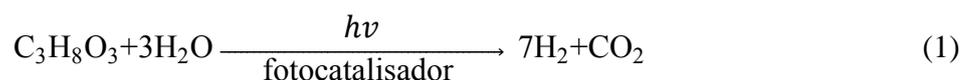
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 O subproduto da indústria do biodiesel: o glicerol .....</b>	<b>17</b>
<b>2.2 Células fotoeletroquímicas.....</b>	<b>20</b>
<b>2.3 O BiVO<sub>4</sub> como fotoanodo.....</b>	<b>22</b>
2.3.1 <i>O potencial do BiVO<sub>4</sub>.....</i>	22
2.3.2 <i>As limitações do BiVO<sub>4</sub>.....</i>	23
<b>2.4 A heterojunção BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> .....</b>	<b>25</b>
<b>2.5 A heterojunção BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....</b>	<b>25</b>
<b>2.6 Caracterização morfológica dos fotoanodos .....</b>	<b>26</b>
2.6.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	26
2.6.2 <i>Difração de Raios-X (DRX).....</i>	26
2.6.3 <i>Reflectância difusa (DRS) .....</i>	27
<b>2.7 Caracterização fotoeletroquímica dos fotoanodos.....</b>	<b>27</b>
2.7.1 <i>Voltametria cíclica .....</i>	29
2.7.2 <i>Cronoamperometria .....</i>	29
2.7.3 <i>Medidas de potencial de circuito aberto .....</i>	29
2.7.4 <i>Mott-Schottky.....</i>	30
2.7.5 <i>Impedância potenciostática.....</i>	30
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>33</b>
<b>3.1 Síntese dos fotoanodos.....</b>	<b>33</b>
3.1.1 <i>Síntese dos materiais em pó.....</i>	33
3.1.2 <i>Síntese das placas por método drop coating.....</i>	33
<b>3.2 Testes fotoeletroquímicos.....</b>	<b>34</b>
3.2.1 <i>Voltametria cíclica .....</i>	35
3.2.2 <i>Cronoamperometria .....</i>	35
3.2.3 <i>Potencial de circuito aberto (Open Circuit Potential -OCP).....</i>	35

3.2.4 Mott-Schottky .....	36
3.2.5 Impedância potencioestática .....	36
3.2.6 Eletrodeposição de catalisador <i>FeOOH/NiOOH</i> .....	36
3.2.7 Testes no glicerol .....	36
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>37</b>
<b>4.1 Microscopia de Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>37</b>
<b>4.2 Difração de Raios-X .....</b>	<b>39</b>
<b>4.3 Reflectância difusa .....</b>	<b>41</b>
<b>4.4 Voltametria cíclica .....</b>	<b>42</b>
4.4.1 Fotoeletrodos de costas para luz ( <i>backside</i> ).....	42
4.4.2 Fotoeletrodos de frente para luz ( <i>frontside</i> ).....	44
<b>4.5 Cronoamperometria .....</b>	<b>45</b>
<b>4.6 Medidas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) .....</b>	<b>47</b>
<b>4.7 Impedância Potencioestática.....</b>	<b>48</b>
<b>4.8 Mott-Schottky.....</b>	<b>50</b>
<b>4.9 Eletrodeposição de catalisador .....</b>	<b>52</b>
<b>4.10 Testes no glicerol .....</b>	<b>53</b>
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>55</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com a crescente relevância da produção do biodiesel no cenário atual, intensifica-se também a geração de glicerol bruto. O glicerol bruto é formado em abundância nessa cadeia produtiva, aproximadamente 10% em peso do produto final, fazendo-se imprescindível a investigação por alternativas que visem seu aproveitamento. Dessa forma, busca-se prevenir futuros infortúnios provenientes do acúmulo de glicerol e permitir maior competitividade para a produção do biodiesel. Este subproduto, na forma pura, apresenta numerosas aplicações na indústria alimentícia, química e farmacêutica. Entretanto, o procedimento para sua purificação inclui diversas etapas e é economicamente desvantajoso. À vista disso, pesquisas estão sendo dirigidas para a utilização direta do glicerol bruto transformando-o em produtos de maior valor agregado (ANITHA et al., 2016).

Entre as possíveis transformações promissoras para o glicerol bruto, encontra-se o emprego de células fotoeletroquímicas que operam em temperatura e pressão ambiente. Nessas células, soluções aquosas de glicerol são convertidas em hidrogênio gasoso quando energia luminosa suficiente é incidida sobre o fotocatalisador. A conversão do glicerol ( $C_3H_8O_3$ ) pode ser descrita de acordo com a Eq. 1 (LIANOS, 2017):



A energia incidente necessária para gerar cargas reativas é dependente do fotocatalisador, e deve ser maior que a energia conhecida como *bandgap*, que é a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução do semicondutor. A excitação do catalisador promovida por fótons com energia igual ou maior que a energia de *bandgap* gera pares elétrons ( $e^-$ )/buracos eletrônicos ( $h^+$ ), capazes de oxidar diretamente o glicerol e reduzir íons  $H^+$  em  $H_2$  a partir da água presente na solução. Essas células fotoeletroquímicas são caracterizadas pela presença de dois componentes principais: o fotoanodo, onde acontece a oxidação do glicerol; e o fotocátodo, onde ocorre a redução do  $H^+$  em  $H_2$ . Dessa forma, quando essa reação é colocada para ocorrer em uma célula fotoeletroquímica, além da

produção do hidrogênio gasoso também há geração de eletricidade proporcionada pelo movimento de elétrons entre os dois fotoeletrodos (LI & WU, 2015).

Apesar do grande potencial das células fotoeletroquímicas para o aproveitamento do glicerol, o desafio prevalente é sintetizar um fotocatalisador que gere correntes fotovoltaicas em valores satisfatórios para que essas células sejam viáveis em larga escala. Para isso, é necessário que o fotocatalisador contenha bandas de valência e condução em posições adequadas para as reações de oxi-redução envolvidas, tenha uma baixa recombinação dos pares  $e^-/h^+$ , e simultaneamente, seja capaz de absorver luz visível que é a principal região do espectro da luz solar (ABDI & BERGLUND, 2017). Atualmente, um dos fotoanodos mais promissores para aplicação em células eletroquímicas é o  $\text{BiVO}_4$ , devido sua pequena energia de *bandgap* ( $E_g = 2.4 \text{ eV}$ ), boa absorção no espectro visível, e posição adequada das bandas de valência e condução para promover as reações de oxidação (SUAREZ et al., 2014).

No entanto, esse semicondutor apresenta alta recombinação de pares  $e^-/h^+$  e por isso, baixa fotocorrente é gerada (ABDI & BERGLUND, 2017). Visando melhorar as características desse material, uma estratégia já consolidada na literatura é o emprego da heterojunção, que nada mais é do que o acoplamento de dois ou mais materiais a fim de aproveitar as vantagens individuais de cada um. Além disso, se adequadamente arquitetados, os compósitos formados por semicondutores facilitam a separação e transferência de cargas, aprimorando a eficiência fotocatalítica e fotoeletroquímica (MARSCHALL, 2014).

A exemplo disso, o  $\text{WO}_3$  é apontado na literatura como um material que quando acoplado ao  $\text{BiVO}_4$  tem capacidade de aumentar a fotovoltagem e diminuir a recombinação de cargas. Dessa forma, a heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$  apresenta-se como um material de maior fotoatividade comparada ao  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{WO}_3$  individualmente, sendo capaz de combinar a capacidade de absorção de luz do  $\text{BiVO}_4$  com a alta transferência de carga do  $\text{WO}_3$  proporcionando um semicondutor com características fotocatalíticas e fotoeletroquímicas superiores (HONG et al., 2011).

Outro exemplo de material com propriedades promissoras para ser sintetizado com o  $\text{BiVO}_4$  é o  $\text{V}_2\text{O}_5$ . O  $\text{V}_2\text{O}_5$  presente na heterojunção é capaz de melhorar a atividade fotocatalítica do  $\text{BiVO}_4$  e permitir uma separação de cargas fotogeradas mais eficiente. Apesar de promitente, a aplicação desse material em células fotoeletroquímicas ainda é

limitada na literatura, de forma que os trabalhos mais difundidos se restringem à avaliação de sua estrutura, e sua aplicação como fotocatalisador para degradação de poluentes orgânicos (SU et al., 2011). Entretanto, mais recentemente, a heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$  foi apontada com capacidade de estender a faixa de absorção da luz e promover maior mobilidade de elétrons em célula fotoeletroquímica, aumentando a corrente fotovoltaica em 6 vezes comparada ao  $\text{BiVO}_4$  puro (YAW, 2017).

Em vista dessas informações, a proposta desse trabalho é sintetizar e caracterizar um fotocatalisador composto por  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ , a fim de incorporar e otimizar as propriedades fotoeletroquímicas de cada um dos materiais. Dessa forma, espera-se obter uma heterojunção com excelente capacidade de absorção do espectro da luz visível, alta mobilidade e baixa recombinação das cargas fotogeradas, proporcionando geração de alta corrente fotovoltaica, que implica em uma maior produção de hidrogênio. Para isso, comparações entre os materiais puros e possíveis heterojunções também serão realizadas. Além disso, visa-se a aplicação desse material em células fotoeletroquímicas com soluções aquosas de glicerol para a avaliação de geração de corrente elétrica. Assim, objetiva-se propiciar agregação de valor a esse subproduto da indústria do biodiesel, permitindo futuramente uma maior competitividade à área dos biocombustíveis, e contribuindo também para a área da fotocatalise.



## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

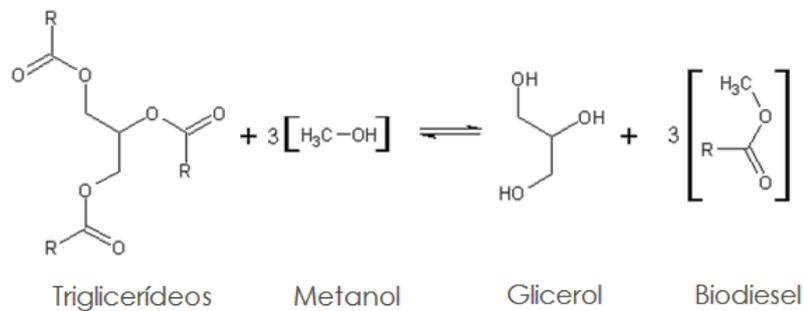
### 2.1 O subproduto da indústria do biodiesel: o glicerol

Os combustíveis fósseis estão progressivamente relacionados a objeções envolvendo sua natureza não renovável, alto custo e inflexibilidade de valores, além da vulnerabilidade geopolítica dos territórios fornecedores dominantes. Diante disso, os biocombustíveis emergiram como uma alternativa atrativa frente à necessidade de diversificação da matriz energética mundial. Entre os biocombustíveis, o biodiesel tornou-se um dos destaques no cenário comercial. Considerado de grande potencial industrial e econômico, sua capacidade de produção foi bem desenvolvida nos últimos anos. Nos Estados Unidos, a indústria do biodiesel é responsável pela geração de mais de 60000 empregos no país (CHEN et al., 2015).

No Brasil, o biodiesel também recebeu holofotes. Em 2004, foi implementado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, com objetivo de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira de forma sustentável, tecnológica e econômica, através da criação de emprego e renda. Seguidamente, com a promulgação da lei 11.097 em 2005 (BRASIL, 2005), o biodiesel passou a ter porcentagem obrigatória na composição do diesel devendo chegar até 9% em 2018. Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis de 2016, a capacidade de produção nacional de biodiesel foi de 7,3 bilhões de litros (ANP, 2016).

Atualmente, a produção industrial de biodiesel acontece principalmente por reação de transesterificação, a partir de óleos vegetais (triglicerídeos) com metanol. Nessa reação, conforme mostrado na Figura 1, para cada 3 moléculas de biodiesel produzidas também é formada 1 molécula de glicerol (propano-1,2,3-triol). Isso significa que aproximadamente 10% da produção total em massa é de glicerol (RAHMAT et al., 2010). O glicerol puro possui variadas aplicações na indústria alimentícia, química e farmacêutica. Todavia, esse subproduto é carregado de impurezas do processo, e sua purificação é complexa e dispendiosa. Portanto, essa volumosa geração de glicerol fomentada pela indústria do biodiesel veio acompanhada da falta de aplicações em larga escala desse subproduto em forma bruta (WEN, 2012).

**Figura 1 - Reação de transesterificação para produção de biodiesel e glicerol.**



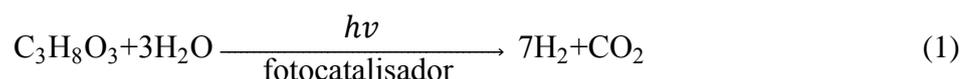
Fonte: O autor.

Como consequência, o excesso de glicerol bruto lançado no mercado ocasiona sua auto depreciação, o que o torna um dos maiores obstáculos para a comercialização do biodiesel. Estima-se que quase metade do total de glicerol produzido é vendido a preços extremamente baixos, e a outra metade precisa ser descartada. Dados relacionando crescimento da indústria do biodiesel com desvalorização do glicerol, indicam que o preço de custo do biodiesel poderia ser minimizado em 6% se vendesse o glicerol que é desperdiçado (ANITHA et al., 2016).

Assim sendo, a necessidade de investigação por alternativas que visem o aproveitamento do glicerol bruto é imprescindível para permitir maior competitividade para a indústria do biodiesel. Aplicações do glicerol bruto que sejam viáveis em larga escala não apenas poupam o montante gasto atualmente com a disposição desse rejeito, mas principalmente possibilitam agregação de valor ao subproduto. A valorização do glicerol é uma das opções mais promissoras para diminuir o preço de custo do biodiesel, propiciando o crescimento dessa indústria e contribuindo para o fortalecimento dos biocombustíveis na matriz energética nacional e mundial (HARON et al., 2017).

Diante disso, a transformação do glicerol para o desenvolvimento de novas aplicações tem sido alvo de diversos estudos. Pesquisas direcionadas para a síntese de diversos produtos químicos (como poliésteres (BUENO et al, 2015), acroleína (SHEN et al., 2014) e propanol (JUN CHOI et al, 2012)), aditivos para combustíveis (FRUSTERI et al, 2009), alimentação animal (LAMMERS et al., 2008) e tratamentos de efluentes (BERNAT et al, 2015) podem ser encontrados na literatura. Entre as diversas possibilidades, a aplicação do glicerol bruto em células fotoeletroquímicas se destaca como uma das mais atrativas.

Além da sua natureza orgânica que o torna atrativo para transformações através de processos químicos, o glicerol não apresenta toxicidade, não é inflamável e nem volátil, o que facilita sua estocagem e controle (ILIE et al., 2011). Ademais, sua conversão fotoeletroquímica é um processo que acontece em condições ambientes de pressão e temperatura (EBSHISH et al., 2012). Ainda, o aproveitamento desse subproduto nas células fotoeletroquímicas são interessantes do ponto de vista econômico e ambiental porque além de consumirem rejeitos industriais, também são capazes de converter energia solar em formas úteis de energia como hidrogênio e eletricidade. O processo de conversão do glicerol em hidrogênio é resumido conforme descrito pela Equação 1. Quando essa reação acontece em célula fotoeletroquímica há movimentação de elétrons no circuito externo e eletricidade é gerada (LIANOS, 2017).



Diante disso, encontram-se estudos de avaliação da produção de hidrogênio a partir de transformação fotocatalítica do glicerol. À exemplo, Bowker, Davies e Al-Mazroai (2009) investigaram a produção de hidrogênio a partir de reforma fotocatalítica do glicerol utilizando catalisadores de ouro e paládio, e encontraram melhores resultados para o glicerol comparado ao metanol. Outro exemplo, é o estudo feito por Gombac et al. (2010), que utilizou soluções de etanol e glicerol para conversão em hidrogênio e fotocatalisadores a base de CuOx/TiO<sub>2</sub>. Mais recente, Bashiri et al. (2016), obtiveram a máxima produção de hidrogênio quando empregaram solução de glicerol e hidróxido de potássio como agente de sacrifício em célula fotoeletroquímica utilizando eletrodos de Cu-Ni/TiO<sub>2</sub>. De maneira generalista, pesquisas direcionadas para aproveitamento de rejeitos orgânicos em células fotoeletroquímicas apontam um maior fluxo de corrente e maior produção de hidrogênio quando comparado ao emprego de substâncias inorgânicas (LIANOS, 2017).

A despeito de sua condição promissora, a aplicação do glicerol como agente de sacrifício em células fotoeletroquímicas ainda é pouco expressiva, e os maiores focos dos estudos envolvendo células fotoeletroquímicas continuam a utilizar a água. Ademais, há limitação dos materiais empregados como fotoeletrodos quando da conversão de rejeitos

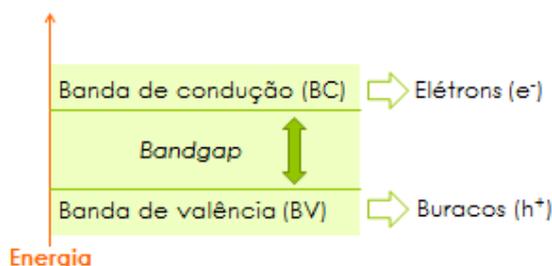
orgânicos, e a grande parte dos semicondutores mesmo já consolidados no emprego em células fotoeletroquímicas ainda carecem de investigações a cerca do comportamento em outros agentes de sacrifício (EBSHISH et al., 2012; LIANOS, 2017).

## 2.2 Células fotoeletroquímicas

Células fotoeletroquímicas (do inglês: *photoelectrochemical cells*, PECs) são definidas como células capazes de converter energia luminosa em outras formas de energia, como hidrogênio ou eletricidade. O funcionamento dessas células é baseado na interação da interface de um semicondutor e uma solução capaz de permitir passagem de elétrons, o eletrólito. Além disso, aplicação de potencial externo é necessário em vista da não espontaneidade da reação de eletrólise. Os semicondutores presentes nessas células, são conhecidos como fotoeletrodos (BOTT & PH, 1964).

Os fotoeletrodos são materiais que na presença de luz são ativados, gerando pares de elétrons ( $e^-$ ) e buracos ( $h^+$ ) capazes de promover reações de oxi-redução no meio que estão inseridos. A quantidade de energia que precisa ser incidida se diferencia de acordo com o material, e é conhecida como energia de *bandgap*. A energia de *bandgap* corresponde à diferença de energia entre as bandas de condução (BC) e banda de valência (BV) do semicondutor. De maneira que, banda de condução (BC) é a banda para a qual os elétrons são promovidos, e banda de valência (BV) é a banda na qual estarão presentes as lacunas após a promoção dos elétrons (LI & WU, 2015). Depois da geração dos pares  $e^-/h^+$ , esses podem agir como agentes redutores ou oxidantes, ou se recombinar (BARSOUKOV & MACDONALD, 2005). A Figura 2 ilustra a composição de um semicondutor.

**Figura 2 - Esquema de representação da composição de um semicondutor.**

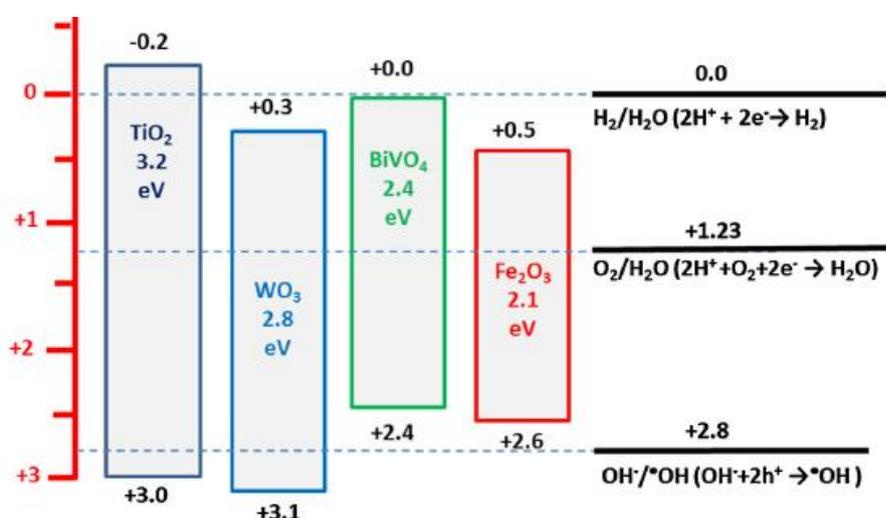


Fonte: O autor.

Os fotoeletrodos se dividem em semicondutores do tipo-n e tipo-p. Os semicondutores do tipo-n (do inglês, N de *negative*) são caracterizados por promoverem um acúmulo de

cargas negativas na solução e um acúmulo de cargas positivas em sua interface. O contrário acontece com os semicondutores do tipo-p (do inglês, P de *positive*), em que há acúmulo de cargas positivas na solução e de cargas negativas em sua superfície. Em outras palavras, para um semicondutor do tipo-n, o nível da sua BV é oxidativo suficiente para promover as reações de oxidação, entretanto o nível da sua BC não é favorável para o fluxo superficial de elétrons (SHOCKLEY & QUEISSER, 1961). A Figura 3 ilustra os níveis de BV e BC para alguns semicondutores do tipo-n, considerando RHE como padrão (LIANOS, 2017).

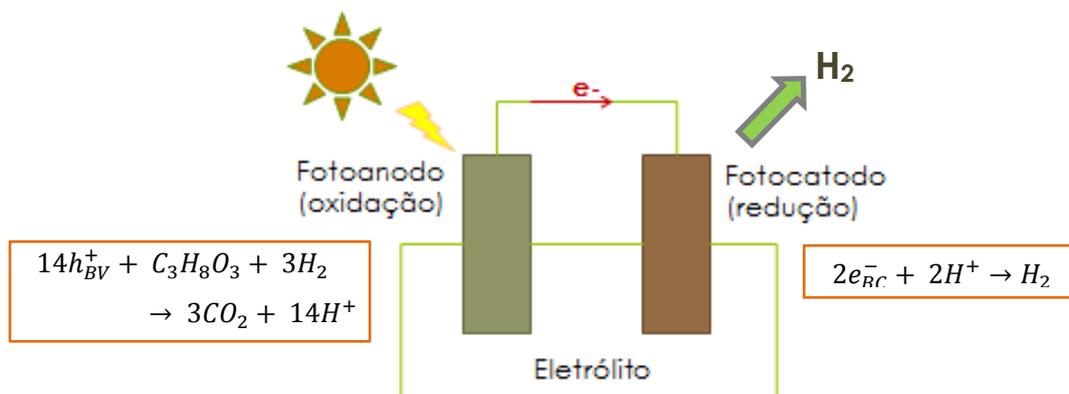
**Figura 3 - Níveis de BC e BV, e energia de bandgap para semicondutores do tipo-n usualmente empregados.**



Fonte: LIANOS, 2017.

De outra forma, pode-se dizer que os semicondutores do tipo-n atuam como fotoanodos e semicondutores do tipo-p atuam como fotocátodos. Isso porque os fotoanodos são responsáveis pela ocorrência das reações de oxidação enquanto os fotocátodos são responsáveis pelas reações de redução. Quando energia luminosa é incidida sob a célula, o fotoanodo produz pares  $e^-/h^+$ , de modo que os elétrons são conduzidos pelo circuito externo para o fotocátodo. Dessa forma, os elétrons participam das reações de redução, e os buracos são consumidos nas reações de oxidação do eletrólito (FUJISHIMA & HONDA, 1972). A Figura 4 apresenta o esquema de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica, e as reações de oxirredução envolvidas para o caso de glicerol presente no eletrólito. O eletrólito empregado pode ser água, soluções orgânicas aquosas (como o exemplo do glicerol) ou substâncias inorgânicas (LI & WU, 2015).

**Figura 4 - Representação esquemática de uma célula fotoeletroquímica e as principais reações envolvendo as cargas geradas quando há glicerol no eletrólito.**



Fonte: O autor.

A escolha de um semicondutor adequado é fundamental para o desempenho eficiente da célula fotoeletroquímica. Considerações básicas dizem respeito às posições das bandas características do fotoeletrodo e à energia de *bandgap* necessária para a excitação do semicondutor. Por exemplo, para a oxidação de quebra da água é necessário que o fotoeletrodo apresente energia de *bandgap* mínima de 1,23 eV, que o fotocátodo possua nível da posição da BC mais negativo que o potencial de redução do cátion de hidrogênio e o fotoanodo posição da BV maior que o potencial de oxidação da água (MELO & SILVA, 2011). Além disso, é fundamental que o fotoeletrodo escolhido tenha boa absorção de luz visível, já que o espectro da luz solar é composto por mais de 50% de luz visível. Ademais, é desejável que o fotoeletrodo selecionado apresente baixa recombinação e alta transferência das cargas fotogeradas, alta eficiência fotocatalítica e boa estabilidade fotoquímica (ABDI & BERGLUND, 2017).

## 2.3 O $BiVO_4$ como fotoanodo

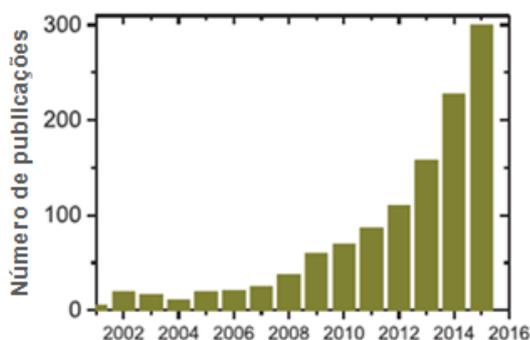
### 2.3.1 O potencial do $BiVO_4$

Apontado na literatura recente como um dos fotoeletrodos mais promissores para aplicação em células eletroquímicas, o vanadato de bismuto,  $BiVO_4$ , se destaca por sua alta capacidade de absorção de luz visível. Além disso, possui posição adequada das bandas de valência e condução para promover as reações de oxidação, e baixa energia de *bandgap*, 2,4 eV em sua fase cristalina monoclinica (SUAREZ et al., 2014). Essa fase é apontada como a fase de maior atividade fotocatalítica do composto, e sua formação acontece entre 400-600°C,

com maior área superficial quando calcinado à 500°C (POOKMANEE, 2013). O  $\text{BiVO}_4$  apresenta-se como um semicondutor do tipo-n, ou seja, é capaz de promover as reações de oxidação e por isso, atua como fotoanodo (GIMÉNEZ & BISQUERT, 2016).

Apesar de ser relatado anteriormente para decomposição fotocatalítica, (KUDO et al., 1999) nos últimos anos, o  $\text{BiVO}_4$  como fotoanodo tem atraído atenção crescente no meio científico. Assim, somente no ano de 2015 foram relatadas aproximadamente 300 publicações sobre o  $\text{BiVO}_4$ . A Figura 5 mostra o gráfico de número de publicações com crescimento exponencial ao longo dos anos para o  $\text{BiVO}_4$  aplicado na fotoeletroquímica, consagrando esse óxido de metal como o fotoanodo de maior notoriedade e performance (ABDI & BERGLUND, 2017). Nessa conformidade, comparando seu desempenho a outros fotoanodos bastante difundidos na literatura em relação à conversão teórica máxima de energia solar em hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), o  $\text{BiVO}_4$  apresenta conversão de 9,1% enquanto o  $\text{WO}_3$  e  $\text{TiO}_2$  apresentam valores de 4,8 e 2,2% respectivamente (LIU et al., 2012).

**Figura 5 - Publicações vs ano na database Web of Science, usando "BiVO4" e "photo\*".**



Fonte: ABDI & BERGLUND, 2017.

### 2.3.2 As limitações do $\text{BiVO}_4$

Apesar do grande potencial teórico desse material, o  $\text{BiVO}_4$  puro apresenta eficiências experimentais muito aquém de sua capacidade (HERNANDEZ et al., 2015). Dessa forma, sua popularização foi possibilitada quando identificados os fatores de limitação de seu desempenho. A primeira deficiência relatada foi a baixa transferência das cargas fotogeradas da sua superfície para o eletrólito, mostrada por utilização de soluções que atuam como capturadores de buracos como peróxido de hidrogênio, metanol e sulfitos. Essas soluções apresentam cinética de oxidação extremamente alta, conseguem arrestar os buracos gerados

na superfície do fotoanodo, e por isso, a recombinação de cargas superficial pode ser desprezada quando utilizadas (ZHONG et al., 2011).

Outra limitação posteriormente associada ao  $\text{BiVO}_4$  foi sua fraca eficiência de separação das cargas fotogeradas. Mostrou-se que o campo elétrico interno promovido pelos pares  $e^-/h^+$  não é suficientemente forte para promover o afastamento, assim, as cargas presentes no interior do  $\text{BiVO}_4$  são movidas apenas por difusão (ABDI et al., 2013).

Além disso, a mobilidade eletrônica do  $\text{BiVO}_4$  é modesta comparada ao transporte das cargas positivas ( $h^+$ ), evidenciada pela maior produção de fotocorrente quando os eletrodos são iluminados de costas do que pela frente. Isso porque quando iluminado pelas costas os elétrons precisam percorrer um caminho mais curto para chegar ao circuito externo (LIANG et al., 2011). Outras características do  $\text{BiVO}_4$  também foram apontadas como passíveis de melhora como capacidade de absorção ótica e estabilidade (ABDI & BERGLUND, 2017).

Diante disso, várias maneiras de superar essas barreiras estão sendo difundidas na literatura. Medidas como dopagem do  $\text{BiVO}_4$  com tungstênio ou molibdênio já mostraram melhorias expressivas para separação de carga. Isso porque esses elementos, em baixas quantidades (até 3% em mol) conseguem substituir o  $\text{V}^{5+}$  por átomos  $\text{M}^{6+}$  e produzir um campo elétrico interno mais efetivo (PARMAR et al., 2012). Para contornar a deficiência de baixa transferência das cargas para o eletrólito, deposição de catalisadores na superfície do  $\text{BiVO}_4$ , como por exemplo, a fotodeposição de  $\text{FeOOH}/\text{NiOOH}$ , produziram melhoras significativas (KIM & CHOI, 2014). Já visando ampliar a mobilidade eletrônica, modificações estruturais com nanopartículas de Au foram empregadas com êxito (ZHANG et al., 2015).

Outra estratégia frequentemente admitida para contornar as limitações dos semicondutores é a formação de compósitos, em outras palavras, a junção de dois ou mais materiais para formação de um novo semicondutor. Esse método, quando bem sucedido, permite a formação de compósitos com maior separação e transferência de carga, aumentando substancialmente a eficiência fotocatalítica e fotoeletroquímica (MARSCHALL, 2014).

Em geral, a heterojunção de óxidos metálicos semicondutores é uma possibilidade promissora para o uso como fotoeletrodos, por serem materiais que já estão oxidados e não estarem sujeitos à oxidação quando utilizados como fotoanodos. Além disso, o acoplamento de dois óxidos metálicos semicondutores favorece o mecanismo de transferência eletrônicas

entre as bandas dos diferentes materiais permitindo uma maior separação dos pares  $e^-/h^+$  (YU et al., 2016). À vista disso, vários materiais são listados associados ao  $\text{BiVO}_4$  formando, com êxito, heterojunções para aprimoramento das deficiências do  $\text{BiVO}_4$ , por exemplo:  $\text{BiOI}/\text{BiVO}_4$  (YE et al., 2015),  $\text{NiO}/\text{BiVO}_4$  (XIE et al., 2014),  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$  (WANG et al., 2013) e  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$  (LI et al., 2016).

#### 2.4 A heterojunção $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$

O  $\text{WO}_3$  é um dos fotoanodos mais difundidos para aplicação em células fotoeletroquímicas, com energia de bandgap entre 2,6 e 3,0 eV. (GRANQVIST, 2000). Assim como o  $\text{BiVO}_4$ , o  $\text{WO}_3$  é caracterizado como um semiconductor do tipo-n com posição da BV adequada para oxidação da água. Esse semiconductor apresenta baixa taxa de fotocorrosão, boa estabilidade química em uma ampla faixa de pH e absorção da luz visível maior que vários óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ , por exemplo). Além disso, apresenta facilidade de síntese e deposição (GAN et al., 2014). O  $\text{WO}_3$  ainda se destaca por ser um fotoanodo que na presença de eletrólitos de rejeitos orgânicos têm sua corrente fotovoltaica aumentada (SFAELOU et al., 2016). Dessa forma, o  $\text{WO}_3$  já foi bastante explorado e ainda hoje é um fotoanodo atrativo para aplicações em células fotoeletroquímicas.

Ainda assim, o  $\text{WO}_3$  puro oferece correntes fotovoltaicas modestas e desse modo, suas limitações são passíveis de aperfeiçoamento. Diante disso, heterojunções de  $\text{BiVO}_4$  com  $\text{WO}_3$  foram investigadas com resultados auspiciosos. Essas heterojunções mostraram-se eficazes para combinar os méritos de cada um dos materiais. Associou-se a capacidade de absorção de luz do  $\text{BiVO}_4$  com a transferência de carga do  $\text{WO}_3$  proporcionando um semiconductor com maior geração de fotovoltagem e menor recombinação de carga (HONG et al., 2011). Atualmente, a heterojunção de  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$  apresenta a maior fotocorrente já registrada na literatura com valor de 6,7  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , reportada por Pihosh et al. (2015) com deposição de catalisador Co-Pi na superfície do material.

#### 2.5 A heterojunção $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$

Outro óxido metálico com propriedades atraentes para ser acoplado ao  $\text{BiVO}_4$  é o  $\text{V}_2\text{O}_5$ . O  $\text{V}_2\text{O}_5$  apresenta baixa energia de bandgap de 2,3 eV, é a forma mais estável da família dos óxidos de vanádio, e apresenta boas propriedades fotocatalíticas. Quando presente na heterojunção com  $\text{BiVO}_4$ , o  $\text{V}_2\text{O}_5$  tem capacidade de melhorar a atividade fotocatalítica em

relação aos materiais puros e de permitir uma separação mais eficaz das cargas fotogeradas (SU et al., 2011).

Entretanto, a aplicação desse material em células fotoeletroquímicas ainda é limitada na literatura, de forma que os trabalhos mais difundidos se restringem à avaliação de sua estrutura, e sua aplicação como fotocatalisador para degradação de poluentes orgânicos. Contudo, em um trabalho mais recente, a heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$  foi apontada com capacidade de estender a faixa de absorção da luz e promover maior mobilidade de elétrons em célula fotoeletroquímica, aumentando a corrente fotovoltaica em 6 vezes comparada ao  $\text{BiVO}_4$  puro (YAW, 2017). Portanto, apesar de pouco explorado, esse composto é promissor e merecedor de maiores investigações.

## **2.6 Caracterização morfológica dos fotoanodos**

Para a avaliação das propriedades morfológicas dos semicondutores que serão empregados na célula fotoeletroquímica são empregadas técnicas de caracterização morfológica como microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e refletância difusa (DRS).

### *2.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A técnica de microscopia eletrônica de varredura proporciona a análise morfológica da estrutura do sólido e dá acesso a detalhes micro e nanoestruturais da topologia da superfície e composição. Nessa técnica, utilizando-se do microscópio eletrônico de varredura, há incidência de um feixe de elétrons de alta energia que interage com a amostra. A dissipação de energia ocorrida pela interação através do material é capaz de gerar diversos sinais na superfície da amostra, como elétrons secundários e refletidos, que geram imagens que revelam características estruturais da amostra como morfologia, topografia e composição (REIMER, 1984).

### *2.6.2 Difração de Raios-X (DRX)*

O método de caracterização de difração de raios-X é empregado para identificar a estrutura atômica e molecular do cristal. Dessa forma, ela é utilizada para determinar as fases cristalográficas que foram formadas no material. Essa técnica baseia-se na incidência de raios-x na amostra, por meio do difratômetro, de forma que os feixes incidentes serão difratados

pelos átomos com intensidades e angulações específicas que permitem identificar as fases cristalográficas que constituem a amostra (WARREN, 1990).

### 2.6.3 Reflectância difusa (DRS)

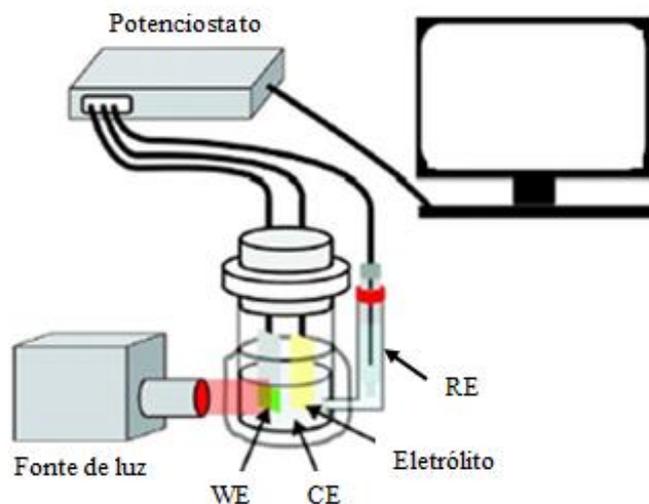
Uma caracterização morfológica relevante para determinação de propriedade eletroquímica de semicondutores é a reflectância difusa (DRS, do inglês *diffuse reflectance spectroscopy*). Essa caracterização é capaz de prever a energia de *bandgap* do fotoeletrodo, particularidade fundamental para elaboração do diagrama de energia dos fotocatalisadores. Baseia-se no emprego de um espectrofotômetro UV-Vis que mede a luz difusa refletida. A luz difusa refletida é aquela que penetra a amostra e não é absorvida, mas sim refletida com diferentes angulações. A partir dos dados coletados, a análise do *bandgap* envolve a relação apresentada por Tauc, representada na Equação 2. De forma que, quando extrapolados, os gráficos de Tauc  $(\alpha hv)^n$  versus energia de banda  $(hv)$  informam o valor de *bandgap* do semicondutor. Em que  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $E_g$  é a energia de *bandgap* e  $n$  pode assumir valores de 3, 2 e  $\frac{1}{2}$  (CHEN et al., 2013).

$$\alpha hv \propto (hv - E_g)^n \quad (2)$$

## 2.7 Caracterização fotoeletroquímica dos fotoanodos

Para avaliar as propriedades fotoeletroquímicas dos materiais são realizados testes fotoeletroquímicos. Como as reações dos fotoanodos e fotocátodos abrangem diferentes áreas da célula, as caracterizações são realizadas em meia-célula. Dessa forma, é possível estudar o desempenho isolado de cada um dos tipos de fotoeletródos. Para isso, é conveniente o emprego de uma célula fotoeletroquímica com configuração composta por três eletrodos. De modo que os eletrodos constituintes são: 1) eletrodo de referência (RE) com potencial conhecido em relação a reação de interesse, o Ag/AgCl em solução 3M KCl com potencial de 0,197 V em relação ao potencial padrão de hidrogênio é usualmente utilizado; 2) eletrodo de trabalho (WE) com o semicondutor a ser testado, e onde a reação acontecerá, e 3) o contra-eletrodo (CE), que será o sítio para a ocorrência da reação da outra metade da célula (BARD & FAULKNER, 2001). A Figura 6 ilustra essa configuração experimental.

**Figura 6 - Configuração experimental de três eletrodos para caracterização fotoeletroquímica de fotoeletrodos.**



Fonte: KATO et al., 2014

A irradiação é pertinente que seja realizada por luz artificial que simula o espectro da luz solar, como o Xe. Essa iluminação, conforme ilustrado na Figura 5, acontece no WE. Nesse eletrodo, anteriormente à deposição do material semicondutor, é colocado material condutivo para favorecer a transferência de carga na interface, como por exemplo óxido de estanho dopado com flúor (FTO) (RAO et al., 2014). A deposição do semicondutor no material condutivo pode ocorrer por diversas técnicas. A técnica de *drop coating* é considerada como o método mais simples. Além disso, ela é de baixo custo e sem perdas do material. Essa técnica consiste basicamente no gotejamento da solução precursora na placa, de forma que haverá evaporação do solvente e fixação do substrato na placa (ESLAMIAN & ZABIHI, 2015). Métodos mais avançados de deposição, como evaporação térmica a vácuo e *spray pyrolysis*, permitem uma maior uniformidade e um maior controle da espessura dos filmes. No entanto, também requerem aparatos mais sofisticados (GIROTTTO et al., 2011).

Em relação ao contra-eletrodo CE, esse deve ser um material inerte e cineticamente eficiente para não limitar a corrente do circuito. Platina (Pt) e dióxido de rutilo ( $\text{RuO}_2$ ) são comumente empregados como CE (CHEN et al., 2013). Já no que concerne ao eletrólito, é pertinente que seja uma solução aquosa com boa condutividade e que não reaja com o eletrodo, por exemplo, soluções salinas neutras de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e sulfato de

potássio ( $K_2SO_4$ ). A aplicação do potencial externo necessário para o funcionamento da célula é feita pelo potenciostato (SHI et al., 2015).

### 2.7.1 Voltametria cíclica

A fim de avaliar a corrente fotovoltaica gerada em relação ao potencial aplicado, é empregado o teste de voltametria. Nesse teste, o potencial do WE é medido em relação ao RE em uma determinada taxa constante de varredura, na faixa de 10-100 mVs. A realização desse teste deve ser feita tanto na presença quanto na ausência de luz, de maneira a confirmar a capacidade de fotoresposta do material. Assim, a partir desse teste é possível mensurar a corrente fotovoltaica do semicondutor *versus* potencial aplicado. A faixa de potencial aplicada deve envolver os valores de potenciais de redução do hidrogênio e de oxidação da substância que será oxidada. Além disso, com esses dados e o valor do pH do eletrólito, pode-se obter os valores da corrente gerada por área do fotoeletrodo *versus* o potencial em relação ao padrão do eletrodo de hidrogênio (RHE). Para isso, utiliza-se a Equação 3 que relaciona o RHE com pH e o potencial conhecido do RE,  $E_{RE}$  (SHI et al., 2015).

$$E_{RHE} = (E_{aplicado} + E_{RE}) + (0,059 * pH) \quad (3)$$

### 2.7.2 Cronoamperometria

Outro teste fotoeletroquímico empregado é a cronoamperometria. Na cronoamperometria, um potencial fixo é aplicado no WE e a corrente fotovoltaica gerada é avaliada em função do tempo. Esse teste avalia a estabilidade do material, de maneira que um decaimento da corrente em função do tempo pode indicar característica de desestabilidade do material, ou até algum tipo de corrosão na amostra (SHI et al., 2015).

### 2.7.3 Medidas de potencial de circuito aberto

Os testes de avaliação do potencial de circuito aberto (OCP) são realizados com ausência de aplicação de potencial externo, e medem a fotovoltagem do semicondutor ( $V_{ph}$ ). O potencial V vs. RHE é medido em função do tempo e está relacionado com a voltagem criada pelas cargas do semicondutor. A fotovoltagem do semicondutor é uma medida da separação de cargas do material, e é dada pela diferença de potencial OCP na presença e ausência de iluminação. Visto que quando iluminação suficiente é incidida sob o semicondutor, as cargas fotogeradas são separadas até que o campo elétrico gerado por buracos e elétrons se iguale em magnitude. Além disso, as medidas de OCP também

permitem a identificação da reação que ocorre no fotoeletrodo, em outras palavras, avaliar se um fotoeletrodo é do tipo-n ou tipo-p. Assim, se a medida de OCP desloca-se para potenciais mais anódicos (positivos), a condutividade do semicondutor é do tipo-p, caso contrário a condutividade é do tipo-n (CHEN et al., 2013).

#### 2.7.4 Mott-Schottky

As medidas fotoeletroquímicas de Mott-Schottky avaliam propriedades de capacidade de transferência das cargas fotogeradas e permitem prever se o semicondutor se comporta como tipo-p ou tipo-n. A angulação positiva da reta de medida de Mott-Schottky é característica de semicondutores do tipo-n, ao passo que a inclinação negativa da reta diz respeito à condutividade tipo p (GAMBOA et al., 1999). Além disso, o teste de Mott-Schottky também permite identificar o potencial de *flat band* do material,  $E_{fb}$ . O  $E_{fb}$  do material corresponde ao potencial em que os efeitos de superfície se tornam negligenciáveis e por isso, cessa a mudança de potencial associada à carga do semicondutor (IUPAC, 2006). O valor do potencial de *flat band* pode ser utilizado para verificar se o material possui localização de banda adequada para a reação de quebra da água, e junto com o valor de *bandgap* permite a construção do diagrama de energia das heterojunções. A relação de Mott-Schottky envolve a medida de capacitância da camada de carregada do fotoeletrodo,  $C_{sc}$ , em função do potencial aplicado, de acordo com a Equação 4 (SHI et al., 2015).

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left( E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (4)$$

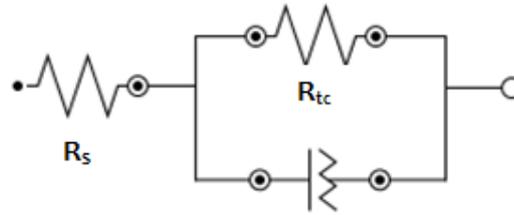
Em que,  $E$  é o potencial aplicado,  $\epsilon_0$  é a permissividade de um vácuo,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do material,  $N_D$  é a densidade de carga livre,  $e$  é a carga eletrônica,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $A$  é a área do eletrodo e  $T$  a temperatura absoluta.

#### 2.7.5 Impedância potencioestática

O teste de impedância potencioestática avalia a transferência de carga do material. O sistema fotoeletroquímico pode ser resumido como um circuito equivalente, a partir dos dados experimentais de impedância ( $Z$ ) em diferentes frequências, obtendo-se espectros de impedância conhecido como diagrama de Nyquist. Esse circuito equivalente é ilustrado na Figura 7, de forma que  $R_s$  é a resistência da solução e  $R_{tc}$  é a resistência à transferência de cargas do semicondutor para o eletrólito. Nos diagramas de Nyquist obtidos, um menor raio do espectro indica uma menor resistência à transferência de carga, enquanto que maiores raios

dos espectros estão associados a uma maior resistência à transferência de carga (BARSOUKOV & MACDONALD, 2005).

**Figura 7 - Representação de um circuito equivalente para um sistema fotoeletroquímico.**



Fonte: O autor



## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Síntese dos fotoanodos

#### 3.1.1 Síntese dos materiais em pó

Para a síntese dos fotoanodos, primeiramente, preparou-se os materiais utilizados,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ , em forma de pó, para que depois de preparados, pudessem ser depositados em placas de vidro contendo material condutor (FTO), por técnica de *drop coating*. Todos os reagentes utilizados tem procedência industrial brasileira.

O preparo do  $\text{BiVO}_4$  foi feito conforme reportado por Zhang et al. (2006), a partir da mistura de duas dissoluções: 1) dissolução de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Isofar, 99%) em solução 2 M de  $\text{NaOH}$  (Labsinth, 98%) com 3% em mol  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Isofar, 99%) e; 2) dissolução de nitrato de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Neon, 98,79%) em solução 4M de  $\text{HNO}_3$  (Neon, 65%), com 14% em mol do surfactante lauril sulfato de sódio,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ , (Vetec, 90%). Posteriormente, as duas dissoluções foram misturadas e agitadas a temperatura ambiente por 30 minutos. Depois da agitação, ajustou-se o pH da solução para 7 utilizando  $\text{NaOH}$  (2M), e agitou-se por mais 30 minutos. Em seguida, a solução resultante foi centrifugada a 4000 rpm por 3 vezes, lavando-se com água destilada. O sobrenadante foi descartado, e o material úmido amarelo obtido foi seco a temperatura ambiente por 24 horas.

O preparo do  $\text{WO}_3$  foi feito pela precipitação de solução de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em 200 mL de solução 2M de  $\text{HCl}$  (Alphatec, 37%). A solução resultante também foi centrifugada e lavada com água destilada 3 vezes por 3 minutos, de forma que o sobrenadante foi descartado. O material úmido obtido foi seco em mufla a  $100^\circ\text{C}$  por 15 minutos. Já o preparo do  $\text{V}_2\text{O}_5$  foi feito pesando-se 1g de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  e colocando-o em mufla a  $600^\circ\text{C}$  por um período de 6 horas.

#### 3.1.2 Síntese das placas por método *drop coating*

Para efeito comparativo entre os materiais puros e suas combinações, preparou-se sete placas com quantidades definidas conforme mostrado na Tabela 1. A quantidade em massa especificada na Tabela 1 para cada uma das amostras foi pesada em eppendorf, de forma que cada um dos filmes tivessem a mesma espessura. Cada uma das amostras foi diluída em 400  $\mu\text{L}$  de álcool isopropílico. Depois de diluídas, os eppendorfs foram vedados, misturados em vortex, e colocados em ultrassom por 1 hora.

**Tabela 1 - Identificação das amostras utilizadas e seus respectivos materiais e quantidades em massa.**

Amostra	Material	Massa (mg)
A	BiVO <sub>4</sub>	4
B	WO <sub>3</sub>	4
C	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4
D	WO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2/2
E	BiVO <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub>	2/2
F	BiVO <sub>4</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2/2
G	BiVO <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2/1/1

Depois de levadas em ultrassom, depositou-se cada uma das soluções resultantes em placas contendo FTO por método *drop coating*. Utilizando de pipeta volumétrica automática, as soluções foram depositadas em camadas de 25  $\mu$ L para uma área de 1cm<sup>2</sup>, de forma que cada uma das camadas foi depositada depois que a anterior estivesse seca.

Após depositadas as soluções, levou-se as placas em mufla a 500°C durante 2 horas para cristalização do material. Depois de sintetizados os materiais foram caracterizados morfologicamente por MEV para observação das estruturas formadas. Os materiais puros, amostras A, B e C, e a amostra G foram levados para caracterização por DRX e analisados qualitativamente em relação às fases formadas utilizando o programa *Search Match*. Além disso, os materiais puros, amostras A, B e C, foram levados para caracterização por espectroscopia UV-Vis (DRS) a fim de determinar o *bandgap* e possibilitar a construção do diagrama de energia.

### 3.2 Testes fotoeletroquímicos

Para realização dos testes fotoeletroquímicos, adicionou-se uma fita de cobre aos fotoanodos sintetizados, a fim de propiciar um contato metálico durante as medidas. Os testes foram realizados com potenciostato AUTOLAB PGSTAT 128 N, acoplado ao Software NOVA® 2.0.1 copyright 2016, Metrohm Autolab B.V. Os testes foram efetuados em uma configuração de 3 eletrodos. O eletrodo de referência utilizado foi de cloreto de prata Ag/AgCl (3,0 M KCl) e o contraeletrodo foi de Platina (Pt). Além disso, uma lâmpada de Xe (100 mW cm<sup>2</sup>,  $\lambda > 400$  nm, A.M 1,5G) foi usada como fonte de radiação para excitação do

fotoanodo. Como eletrólito, soluções salinas de sulfato e/ou sulfito de sódio 0,5 M,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  foram empregadas inicialmente.

Os fotoeletrodos produzidos foram testados por voltametria cíclica, cronopotenciometria (OCP), cronoamperometria, impedância eletroquímica e Mott-Schottky. As medidas para esses testes foram realizadas com a placa de costas para luz, de forma que a luz passasse primeiro pelo FTO e depois pelo material. Porém, testes de voltametria com as amostras de frente para a luz também foram efetuados para fins de comparação e avaliação da mobilidade eletrônica. Todos os testes foram praticados conforme parâmetros pré-estabelecidos na literatura, listados nos tópicos em sequência, visando padronização dos dados (SHI *et al.*, 2015).

Eletrodeposição de catalisador na amostra G também foi realizada constatada necessidade, descrito no item 3.2.6. Ademais, em conformidade com os objetivos do estudo de aproveitamento do glicerol na célula eletroquímica, o emprego da utilização da glicerina foi avaliado como descrito no item 3.2.7.

### 3.2.1 Voltametria cíclica

O teste de voltametria cíclica foi realizado a uma velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , no intervalo de potencial de -0,6 a 0,7 V. Para cada amostra realizou-se 10 varreduras.

### 3.2.2 Cronoamperometria

As medidas de cronoamperometria foram sucedidas no escuro e sob incidência de luz, em intervalos intercalados. O tempo total de teste foi de 1300 segundos, divididos em: 300 segundos no escuro; 200 segundos na luz; 50 no escuro; 200 na luz; 50 no escuro; 200 na luz; e os 300 segundos finais no escuro. Dessa forma, houve a formação de 3 picos de 200 segundos na presença de luz. O potencial aplicado foi de 0,64 V.

### 3.2.3 Potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential -OCP*)

As medidas de potencial de circuito aberto (OCP) foram realizadas na presença e ausência de luz. Os testes foram conduzidos por um período de 2700 segundos, divididos em: os primeiros 900 segundos no escuro, seguidos de 900 na luz e os últimos 900 segundos no escuro.

### 3.2.4 Mott-Schottky

As medidas de Mott-Schottky foram realizadas apenas para os materiais puros a fim de determinar o potencial de flatband das amostras A, B e C e permitir a construção do diagrama de energia. O teste de Mott-Schottky foi feito na frequências de 100 Hz em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 3.2.5 Impedância potencioestática

O teste de impedância potencioestática foi executado na presença de luz em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 3.2.6 Eletrodeposição de catalisador $\text{FeOOH}/\text{NiOOH}$

A fim de melhorar a estabilidade da amostra G,  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  realizou-se uma eletrodeposição do catalisador  $\text{FeOOH}/\text{NiOOH}$  na superfície do material conforme reportado por Kim & Choi (2014). Essa eletrodeposição foi feita com a configuração de 3 eletrodos, empregando cronoamperometria aplicando o potencial de 0,31 e 0,28 V para as soluções 0,1M de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  (Cromoline, 98,5%) e  $\text{NiSO}_4$  (Dinâmica, 98%) respectivamente por 20 min seguidos por uma eletrodeposição a 1,23 na solução de níquel. Testes de voltametria cíclica e cronoamperometria empregando os mesmos parâmetros adotados anteriormente foram empregados para avaliação do desempenho do novo material.

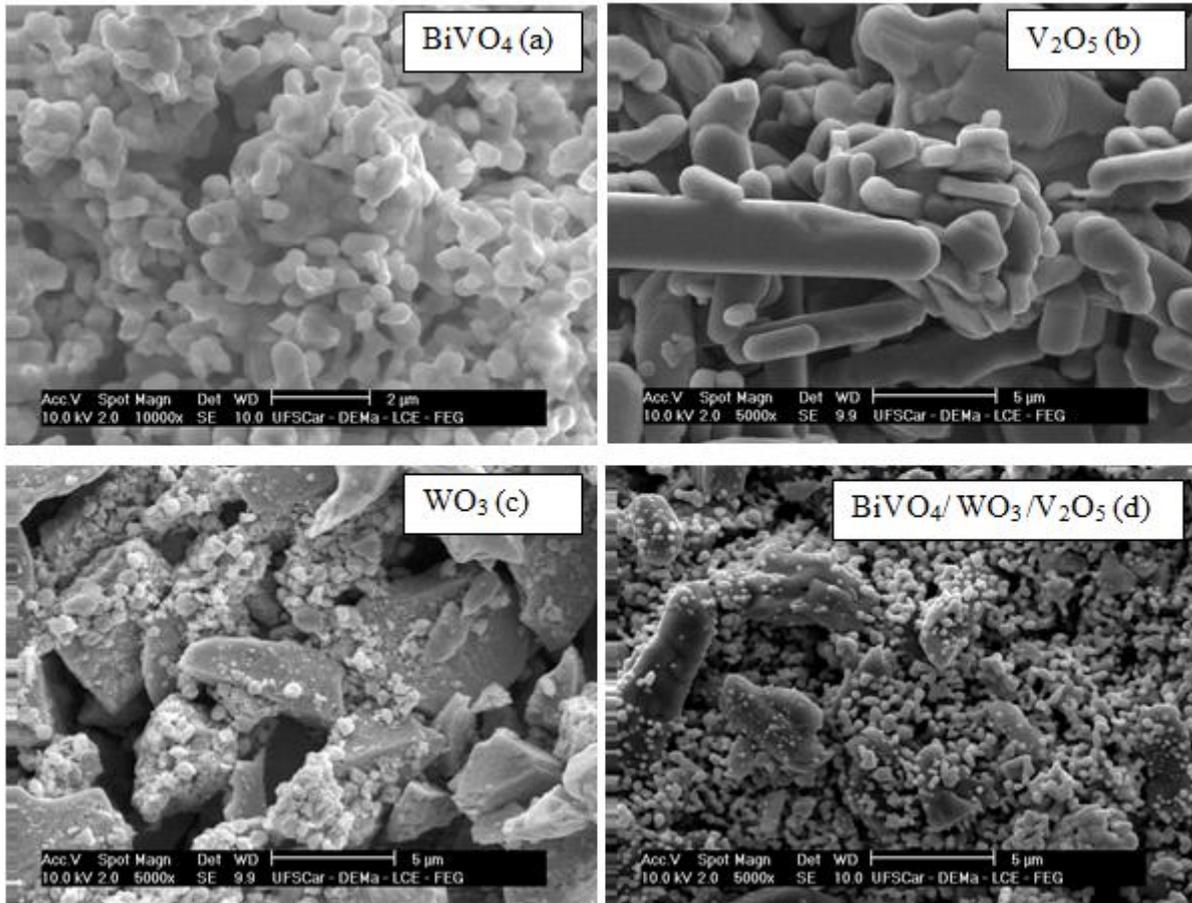
### 3.2.7 Testes no glicerol

Após a realização dos testes fotoeletroquímicos mencionados e avaliação do comportamento dos fotoeletrodos para clivagem da água, foi feita a análise do desempenho do fotoanodo G empregando glicerol como eletrólito. Para isso, a amostra G: heterojunção dos 3 materiais, foi testada por voltametria cíclica em solução de glicerina utilizando os parâmetros descritos no item 3.2.1. Os testes de voltametria em solução de glicerina foram realizados nas proporções de 2, 10 e 20 v/v de glicerina para  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

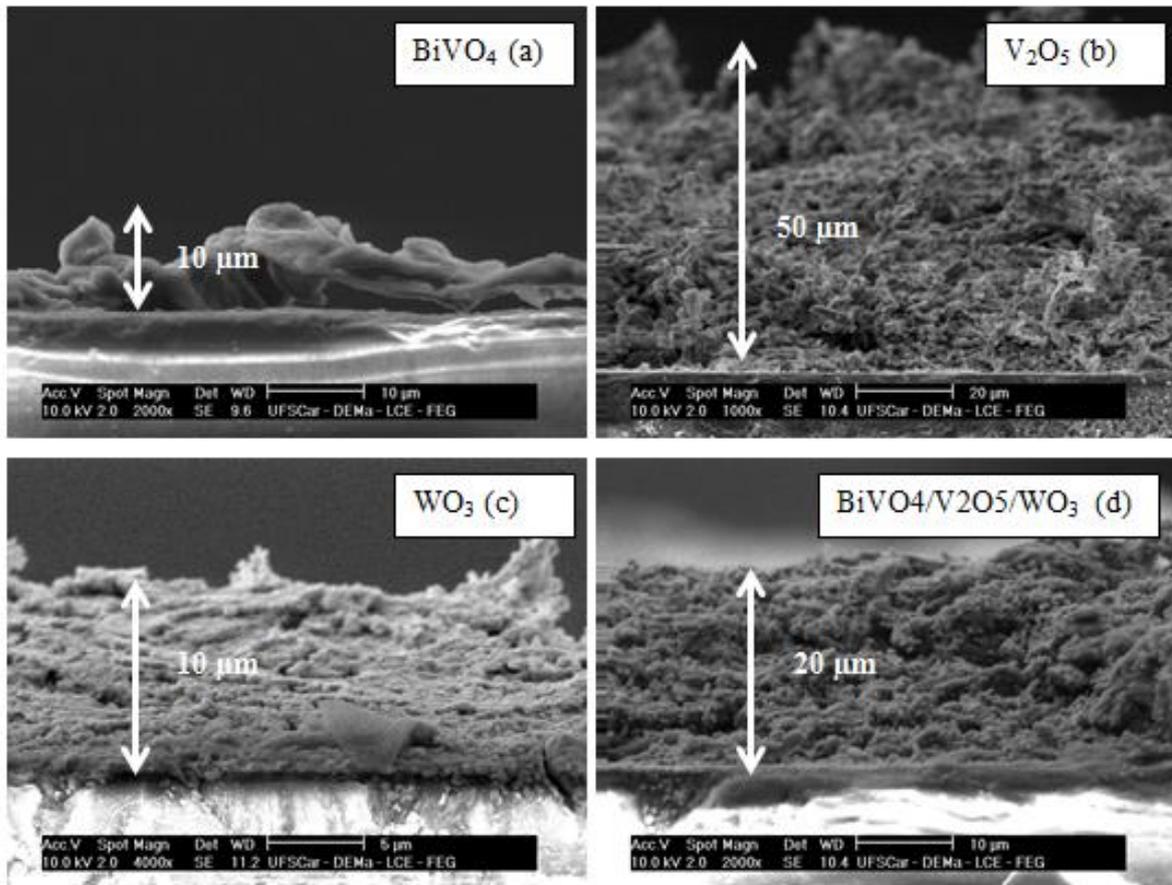
### 4.1 Microscopia de Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  e a heterojunção dos 3 materiais podem ser observadas nas figuras a seguir. A Figura 8 mostra os materiais  $\text{BiVO}_4$  (a),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (b),  $\text{WO}_3$  (c) e  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  (d) para um aumento de magnitude de 10000x para o  $\text{BiVO}_4$  e 5000x para os demais. Nota-se que a formação do  $\text{BiVO}_4$  ocorreu de maneira uniforme sob a placa com formato arredondado. Esse formato ocorreu similarmente reportado por Zhang et al (2006) cuja metodologia foi empregada, causada especialmente pela evaporação do surfactante durante a cristalização do material. O diâmetro da partícula está em torno de 300 nm com formação de aglomerados. Já o  $\text{V}_2\text{O}_5$ , Figura 8(b), apresenta forma de bastonetes, aspecto fibroso, com comprimento e largura desiguais, e superiores aos do  $\text{BiVO}_4$ , na faixa de 3-7  $\mu\text{m}$  em geral. Em relação ao  $\text{WO}_3$  este se apresenta com formatos e tamanhos não uniformes, desde tamanhos similares ao  $\text{BiVO}_4$  até 5  $\mu\text{m}$ . A Figura 8(d) mostra a formação da heterojunção de maneira essencialmente uniforme em que as partículas de  $\text{BiVO}_4$  e as pequenas partículas de  $\text{WO}_3$  se espalham sobre e entre as partículas maiores de  $\text{WO}_3$  e do  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

**Figura 8 - Imagens de MEV do  $\text{BiVO}_4$  (a),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (b),  $\text{WO}_3$  (c),  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  (d).**

A Figura 9 mostra a imagem de MEV lateral e as espessuras dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  (a),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (b),  $\text{WO}_3$  (c) e  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  (d). Apesar da metodologia empregada ter estabelecido a mesma quantidade de solvente e peso de substrato para todos os filmes, os filmes sintetizados apresentaram diferentes espessuras. Os filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{WO}_3$  apresentam espessura de 10  $\mu\text{m}$ , enquanto o de  $\text{V}_2\text{O}_5$  foi 50  $\mu\text{m}$  e a heterojunção, 20  $\mu\text{m}$ . As diferentes espessuras estão relacionada aos tamanhos das partículas formadas, como os filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{WO}_3$  tem valores de partículas médios menores, seus filmes são mais compactos, ao passo que os tamanhos maiores das partículas de  $\text{V}_2\text{O}_5$  deixam o filme mais espesso. Da mesma maneira, quando presente na heterojunção o  $\text{V}_2\text{O}_5$  reduz o compactamento do filme e a espessura da heterojunção é maior.

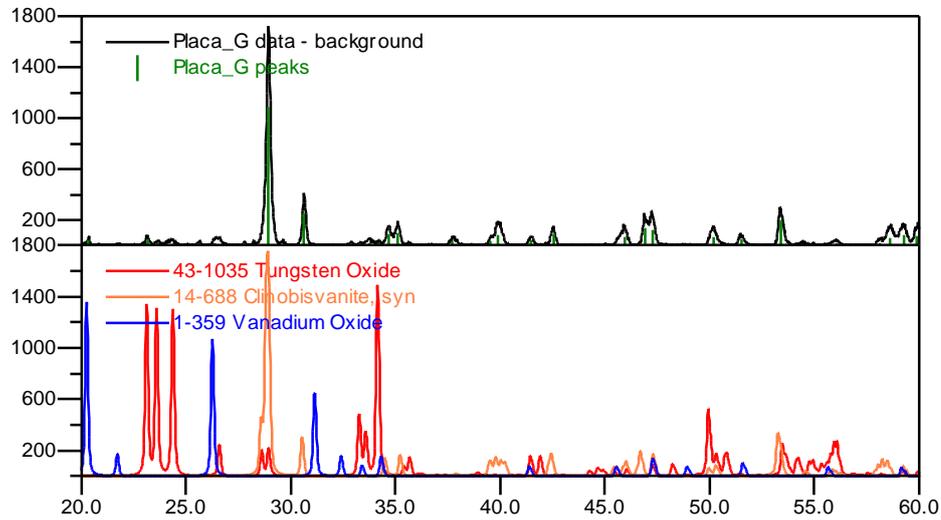
**Figura 9 - Imagem de MEV lateral das amostras de  $\text{BiVO}_4$  (a),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (b),  $\text{WO}_3$  (c) e  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  (d).**



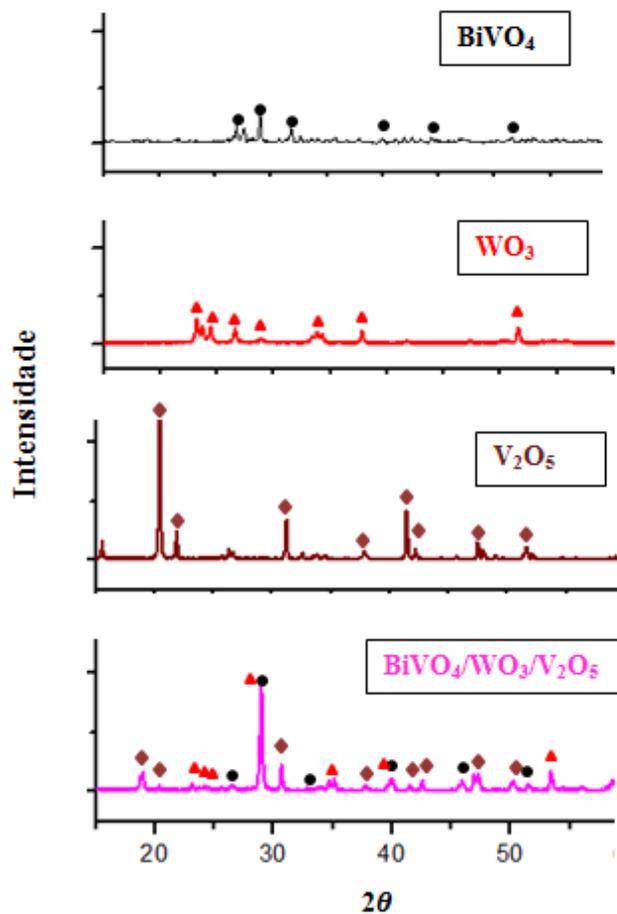
## 4.2 Difração de Raios-X

Os resultados das análises qualitativas das fases cristalinas formadas nas amostras A, B, C e G foram efetuadas através do *Search Match*. A amostra de  $\text{BiVO}_4$  indicou a formação do óxido cristalino monoclinico, a fase mais fotoativa do óxido de bismuto, como esperado pela temperatura de cristalização de  $500^\circ\text{C}$  (POOKMANEE, 2013), indexada JCPDS N°. 14-0688. Já a amostra de  $\text{V}_2\text{O}_5$  puro mostrou a formação de fase de  $\text{V}_2\text{O}_5$  ortorrômbico (indexada JCPDS N°. 1-359) e a amostra de  $\text{WO}_3$  puro indicou a formação de  $\text{WO}_3$  monoclinico (indexada JCPDS N°. 43-1035). Para a amostra da heterojunção tripla, foram identificadas a fase cristalina monoclinica do  $\text{BiVO}_4$  (indexada JCPDS N°. 14-0688),  $\text{V}_2\text{O}_5$  ortorrômbico (indexada JCPDS N°. 1-359) e  $\text{WO}_3$  monoclinico (indexada JCPDS N°. 43-1035). O difratograma da heterojunção e as fases determinadas pela *Search Match* são mostrados na Figura 10. Os padrões de difração de raios-X dos fotoanodos são mostrados na Figura 11.

**Figura 10 - Difratoograma da amostra de  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  sintetizada e identificação das fases formadas.**



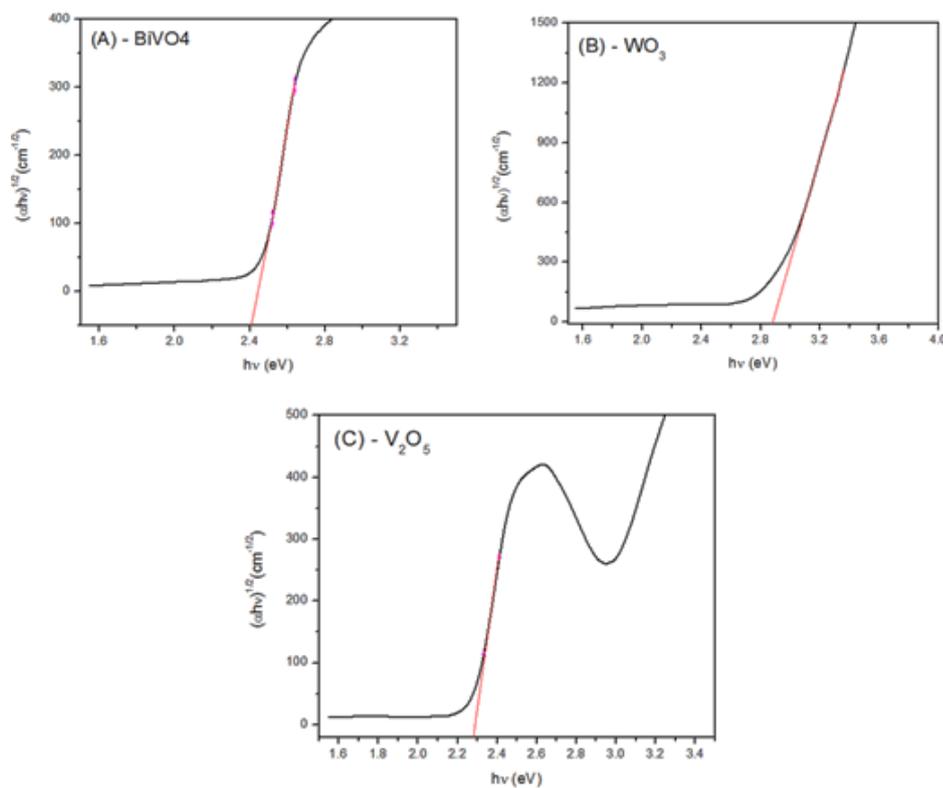
**Figura 11 - Padrão de difração de raios-X dos fotoanodos sintetizados.**



### 4.3 Reflectância difusa

Os gráficos de reflectância difusa (valores da relação de Tauc *versus* comprimento de onda) plotados e interpolados são mostrados no Gráfico 1. O Gráfico 1 refere-se aos materiais puros, amostras A, B e C, correspondentes ao  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ , respectivamente. Os valores encontrados pela interpolação no eixo x, ou seja, os resultados encontrados para seus valores de *bandgap* estão de acordo com os reportados na literatura. Para o  $\text{BiVO}_4$  encontrou-se o valor de 2,4 eV; para o  $\text{WO}_3$ , 2,9 eV; e para o  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 2,3 eV, como pode ser verificado nos gráficos e observado conforme disposto na Tabela 2.

**Gráfico 1 - Gráficos de Tauc com interpolação no eixo com o valor de bandgap, relativo aos materiais puros: amostras A, B e C.**



**Tabela 2 - Valores de *bandgap* encontrados pela interpolação dos gráfico de Tauc**

Amostra	Energia de <i>bandgap</i> (eV)
A	2,4
B	2,9
C	2,3

## 4.4 Voltametria cíclica

### 4.4.1 Fotoeletrodos de costas para luz (*backside*)

Os resultados obtidos para o teste de voltametria cíclica com 3 eletrodos de densidade de corrente *versus* potencial aplicado (V vs. RHE) são mostrados no Gráfico 2 para o sulfato de sódio e no Gráfico 3 para o sulfito de sódio. Para as condições analisadas os filmes C e D não ficaram estáveis, e saíram da placa de FTO. Portanto, suas medidas não foram plotadas. A maior espessura filme de  $V_2O_5$  mostrada pelo MEV pode explicar porque o filme puro de  $V_2O_5$  não se estabiliza na placa de FTO. Para todas as amostras estáveis, as medidas de voltametria realizadas na presença de luz apresentaram valores de densidade de corrente mais expressivos comparados às medidas realizadas na ausência de luz. Com isso, evidenciou-se a capacidade de fotoresposta dos materiais estudados. Como a fotocorrente no escuro apresentou valores insignificantes e próximos a 0 para todas as amostras, para efeitos ilustrativos apenas os valores no escuro realizados com a placa G foram plotados. Conforme mostra os Gráficos 2 e 3, todas as heterojunções (amostras E, F, G) apresentaram valores de densidade de corrente superiores aos materiais puros nos dois eletrólitos empregados, reafirmando a habilidade das heterojunções de melhorar a eficiência fotoeletroquímica (MARSCHALL, 2014).

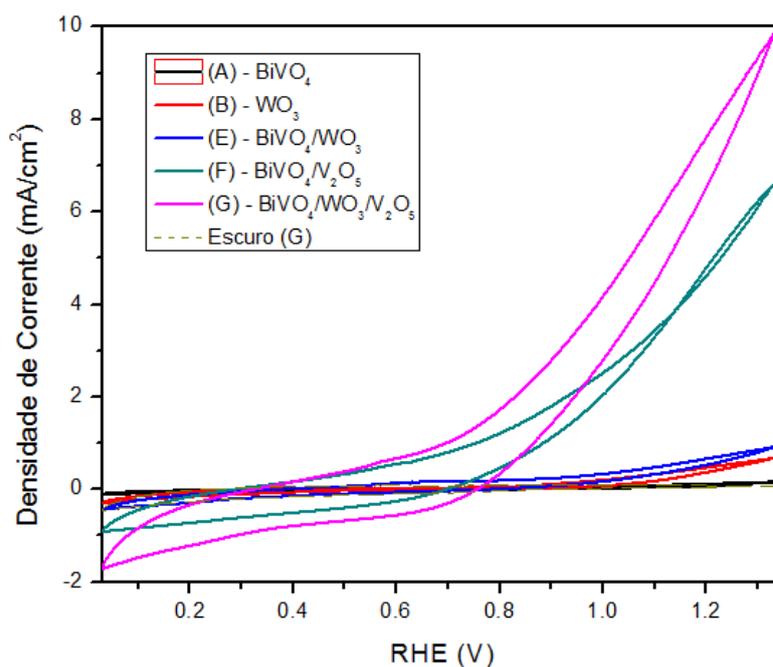
Os resultados obtidos tanto no sulfato como no sulfito mostram que a heterojunção de  $BiVO_4$ ,  $WO_3$  e  $V_2O_5$ , amostra G, produziu as maiores fotocorrentes com valores de 8,2 e 20,3 mA/cm<sup>2</sup> a 1,23 V vs. RHE, no sulfato e sulfito de sódio respectivamente. Enquanto que a amostra E, heterojunção de  $BiVO_4$  com  $WO_3$ , apresentou valores de 0,8 e 6,3 mA/cm<sup>2</sup>; e a amostra F, heterojunção de  $BiVO_4$  com  $V_2O_5$ , 5,1 e 15,8 mA/cm<sup>2</sup> respectivamente no sulfato e sulfito para o mesmo valor de potencial aplicado. Dessa forma, a hipótese que a junção dos 3 materiais poderia melhorar a fotoresposta foi satisfeita, com aumento de 30% em relação à heterojunção com  $V_2O_5$  para os dois eletrólitos. Já em relação à heterojunção com  $WO_3$  a corrente apresentou-se 10 vezes maior no sulfato e de aproximadamente 3 vezes maior no sulfito. O resultado de corrente obtido para a amostra G em  $Na_2SO_4$  supera o valor reportado por Pihosh et al. (2015), apontado como a maior fotocorrente registrada para a mesma intensidade de luz e potencial RHE (ABDI & BERDLUNG, 2017).

Como esperado, comparando os resultados mostrados nos Gráficos 2 e 3, as fotocorrentes geradas no sulfito de sódio apresentaram valores mais expressivos comparada aos valores de corrente gerados no sulfato. A diferença entre esses valores mostra que para

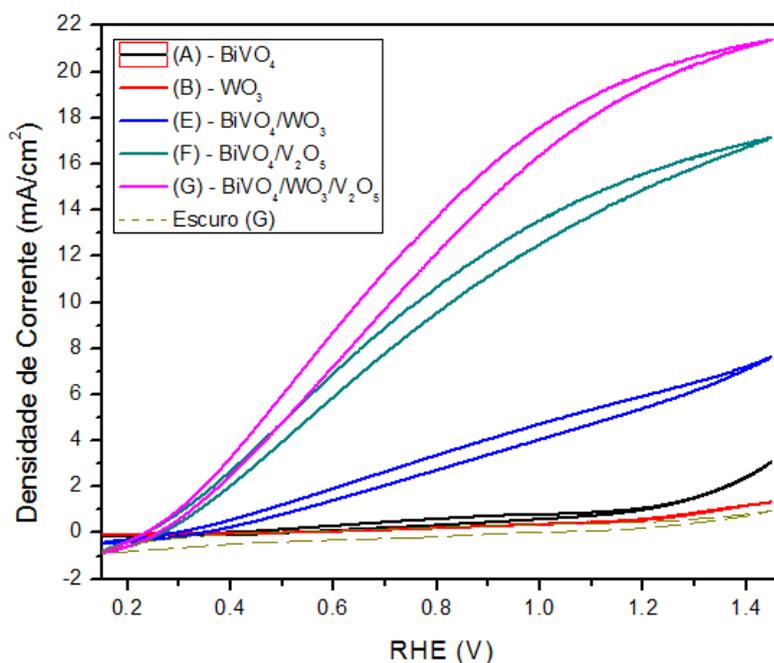
todas as amostras há uma significativa recombinação das cargas fotogeradas na superfície, o que é passível de melhora com aplicação de catalisadores na superfície dos materiais. Além disso, os resultados evidenciam essa limitação de baixa mobilidade de cargas superficial do  $\text{BiVO}_4$ , perceptível especialmente quando comparada ao  $\text{WO}_3$ , por exemplo. Visto que, quando desprezamos a recombinação superficial, a fotocorrente do  $\text{BiVO}_4$  consegue superar o valor de corrente do  $\text{WO}_3$ , mesmo que no sulfato tenha apresentado valores inferiores.

Outra observação importante é que a tendência de aumentar o valor da fotocorrente no sulfato diminui com as heterojunções da amostra F e G. Por exemplo, a heterojunção da amostra E tem um aumento de fotocorrente no sulfato de 7 vezes comparada à fotocorrente no sulfato. Isso mostra que, apesar de que em ambas as soluções há melhora na transferência de cargas fotogeradas, essa limitação, imposta principalmente devido ao  $\text{BiVO}_4$ , é ainda bastante relevante. Já nas heterojunções F e G, o aumento da corrente é menos significativo. Para a corrente F tem-se um aumento de 3 vezes em relação ao sulfato, e para a amostra G é ainda menor, de 2,5 vezes. Esse aumento da eficiência de oxidação aponta o efeito do  $\text{V}_2\text{O}_5$  na eficiência de separação e diminuição da recombinação das cargas fotogeradas, melhorando consideravelmente as propriedades do  $\text{BiVO}_4$ . Além disso, a menor diferença para a amostra G, corrobora o efeito positivo da junção dos 3 materiais, mostrando que mais cargas positivas participam das reações de oxidação.

**Gráfico 2 - Voltametria cíclica, valores de densidade de corrente *versus* RHE, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M, para as amostras A, B, E, F e G na presença de luz.**



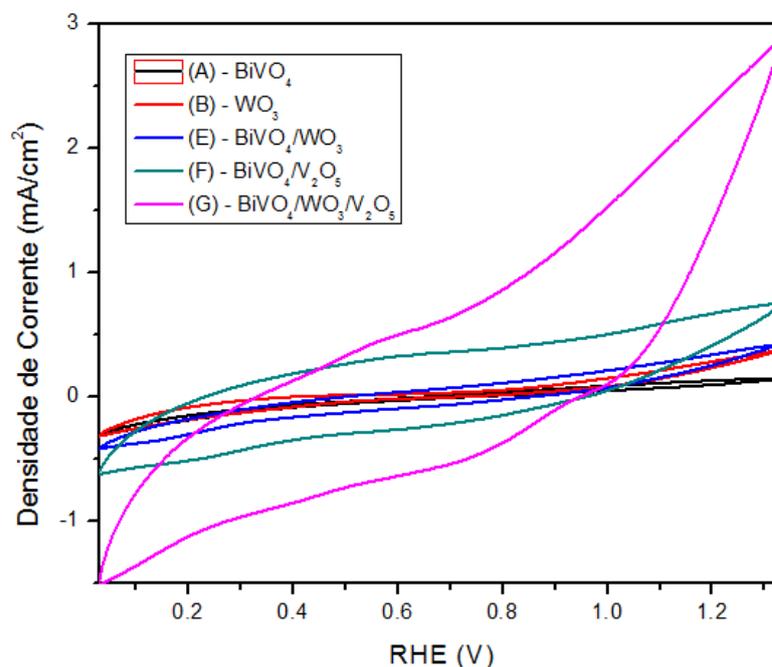
**Gráfico 3 - Voltametria cíclica, valores de densidade de corrente versus RHE, em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0,5 M, para as amostras A, B, E, F e G na presença de luz.**



#### 4.4.2 Fotoeletrodos de frente para luz (*frontside*)

Os resultados obtidos para as amostras A, B, E, F e G realizadas em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com os fotoeletrodos virados de frente para a luz podem ser visualizados no Gráfico 4. Como pode ser observado, os valores de fotocorrente obtidos para *frontside* apresentaram-se inferiores aos obtidos para *backside*. Por exemplo, o resultado da amostra G para *backside* foi de 8,2 mA/cm<sup>2</sup> a 1,23 V vs. RHE, enquanto para *frontside* foi de 2,5 mA/cm<sup>2</sup>. Já as amostras E e F apresentaram valores muito inferiores de 0,4 e 0,7 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Esses resultados sugerem que a mobilidade de elétrons nesses semicondutores é mais fraca que o transporte das cargas positivas (h<sup>+</sup>), já que quando iluminados pela frente o elétron gerado na superfície tem que percorrer o semicondutor para chegar no material condutivo e passar para o circuito externo. O contrário acontece quando o fotoeletrodo é iluminado de costas e os buracos que tem que percorrer o semicondutor. No entanto, apesar do menor transporte de elétrons observado para esses materiais, a heterojunção da amostra G também apresenta-se como o material de maior fotocorrente *frontside*. Dessa forma, o resultado reforça a premissa de que a junção dos 3 materiais promove uma geração de maior corrente fotovoltaica, e ainda um maior transporte de cargas negativas (e<sup>-</sup>) comparado às demais amostras analisadas.

**Gráfico 4 – Voltametria com fotoeletrodos de frente para a luz, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M, para as amostras A, B, E, F e G.**



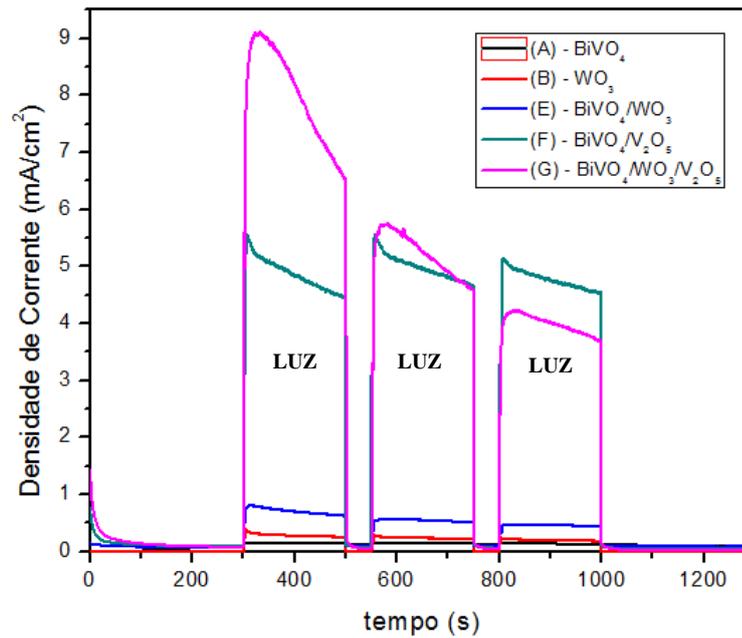
#### 4.5 Cronoamperometria

Os resultados para os testes de cronoamperometria são mostrados no Gráfico 5 para o eletrólito de sulfato de sódio e no Gráfico 6 para o sulfito. As regiões com incidência de luz são destacados nos gráficos. Dessa forma, os picos dos gráficos representam os momentos em houve incidência de luz enquanto as regiões com a corrente na parte inferior representam os períodos no escuro, confirmando mais uma vez a fotoatividade das amostras. Exceto para a amostra G, as heterojunções e os materiais puros apresentaram valores estáveis para as fotocorrentes nos dois fotoeletrodos para o tempo de teste empregado, indicando boa estabilidade e reafirmando os valores de corrente obtidos no teste de voltametria.

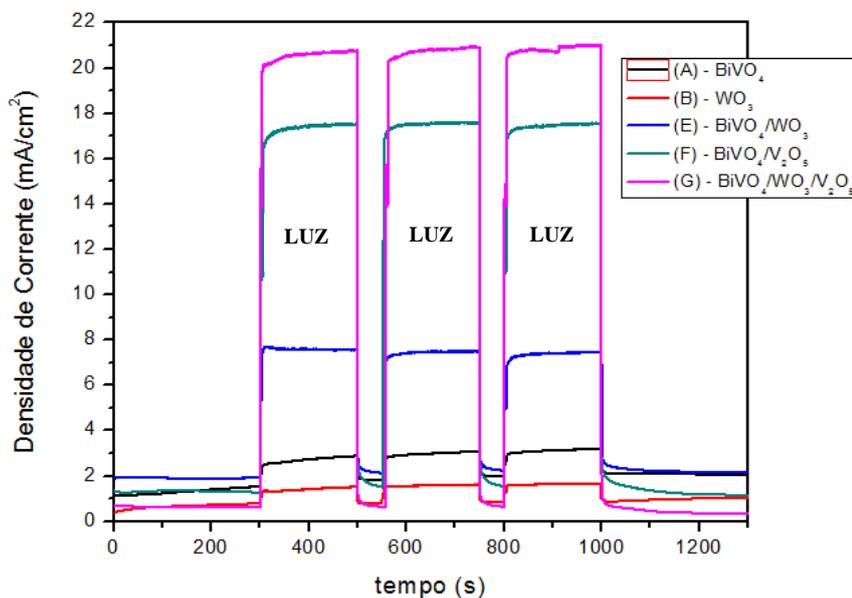
Dessa forma, para a amostra G, que é a heterojunção de  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ , houve um considerável decaimento da fotocorrente no decorrer dos picos no teste realizado no sulfato. Esse decaimento sugere que pode estar havendo formação de camada que prejudica a transferência de cargas na superfície. Em outras palavras, possivelmente parte das cargas geradas estão sendo oxidadas antes de serem transferidas para o eletrólito. Essa explicação concorda com o resultado obtido para essa amostra no teste do sulfito, em que a transferência de carga superficial é potencializada e o efeito de diminuição de corrente não é mais observado. Uma forma de amenizar esse problema é com o uso de camadas de passivação na

superfície do material. Apesar disso, mesmo com o declínio verificado, para o tempo de teste empregado, a fotocorrente ainda apresenta valores significativamente altos se comparados às amostras A, B e E.

**Gráfico 5 - Cronoamperometria para as amostras A, B, E, F e G realizadas em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aplicando potencial de 0,64 V.**



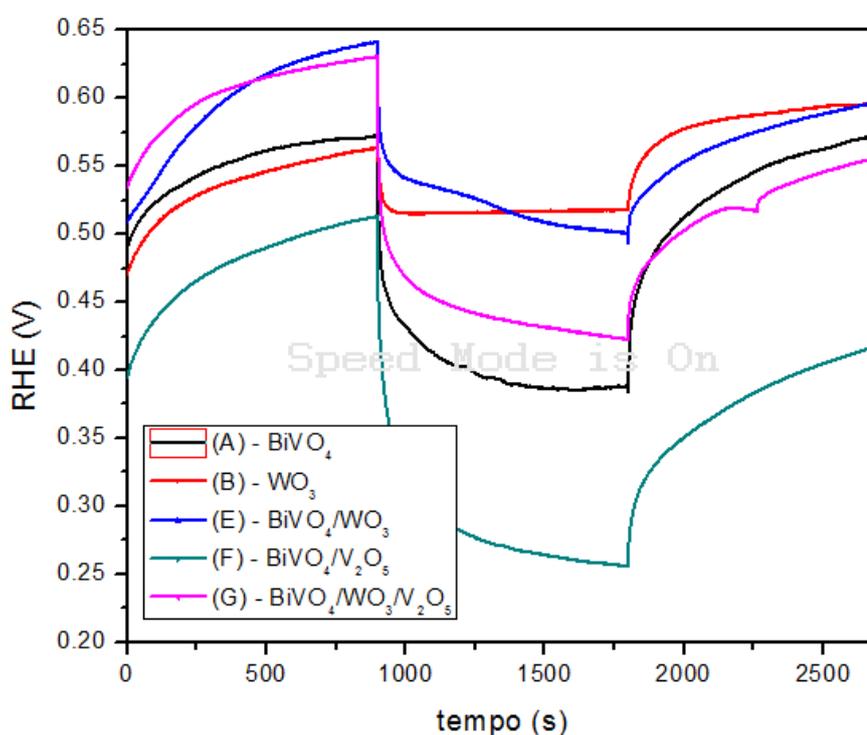
**Gráfico 6 - Cronoamperometria para as amostras A, B, E, F e G realizadas em  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  aplicando potencial de 0,64 V.**



#### 4.6 Medidas de Potencial de Circuito Aberto (OCP)

As medidas de OCP realizadas em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para as amostras A, B, E, F e G podem ser visualizadas no Gráfico 7. Todas as amostras testadas foram confirmadas como materiais do tipo-n visto que as medidas de OCP na presença de luz (faixa de 900 a 1800 segundos) apresentaram um deslocamento para potenciais mais negativos.

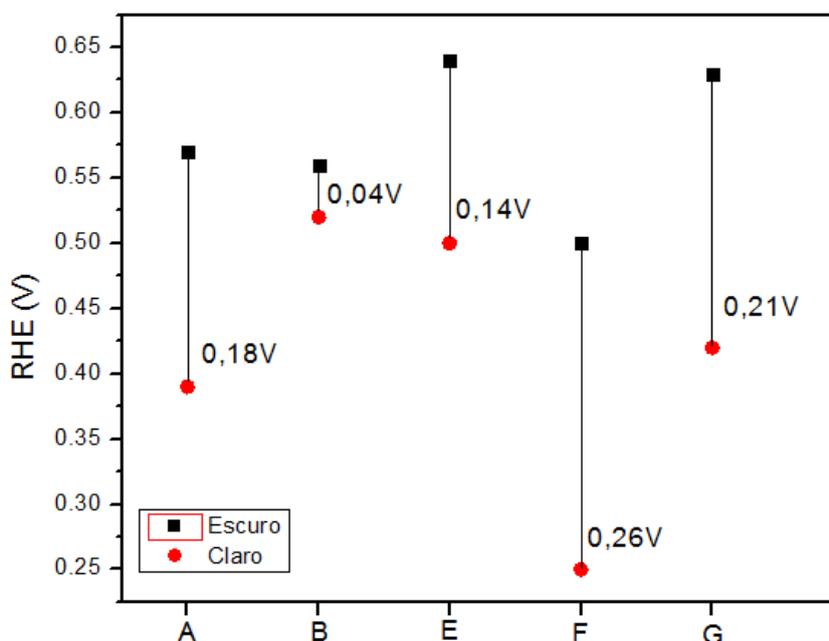
**Gráfico 7 - OCP para as amostras A, B, E, F e G, de potencial RHE em função do tempo em segundos.**



O Gráfico 8 mostra as diferenças de potencial no escuro no tempo de 900 segundos e o potencial na luz no tempo de 1800 segundos de cada amostra, ou seja, o  $V_{\text{ph}}$  do material. O  $\text{WO}_3$  apresenta a menor fotovoltagem, com valor de 0,04 V, e acarreta um prejuízo na separação de cargas nos materiais mesmo na formação de heterojunções. Assim, quando acoplado ao  $\text{BiVO}_4$  a fotovoltagem da heterojunção é menor, 0,14 V (amostra E), se comparado ao  $\text{BiVO}_4$  puro (amostra A), com  $V_{\text{ph}}$  de 0,18 V. O contrário acontece com o acoplamento do  $\text{V}_2\text{O}_5$  que melhora a separação de cargas do  $\text{BiVO}_4$ , mostrado pelas heterojunções F e G que apresentam os maiores valores de fotovoltagem. A baixa fotovoltagem do  $\text{WO}_3$  ocasiona uma menor fotovoltagem na amostra G comparada à amostra F. Apesar da diferença na separação de cargas comparada à amostra F, esse valor não é

expressivo para limitar o valor de sua densidade de corrente, mostrando que propriedades de transporte, injeção de cargas e absorção de luz são mais relevantes para seu desempenho.

**Gráfico 8 - Valores de  $V_{ph}$  para as amostras A, B, E, F e G.**



#### 4.7 Impedância Potenciostática

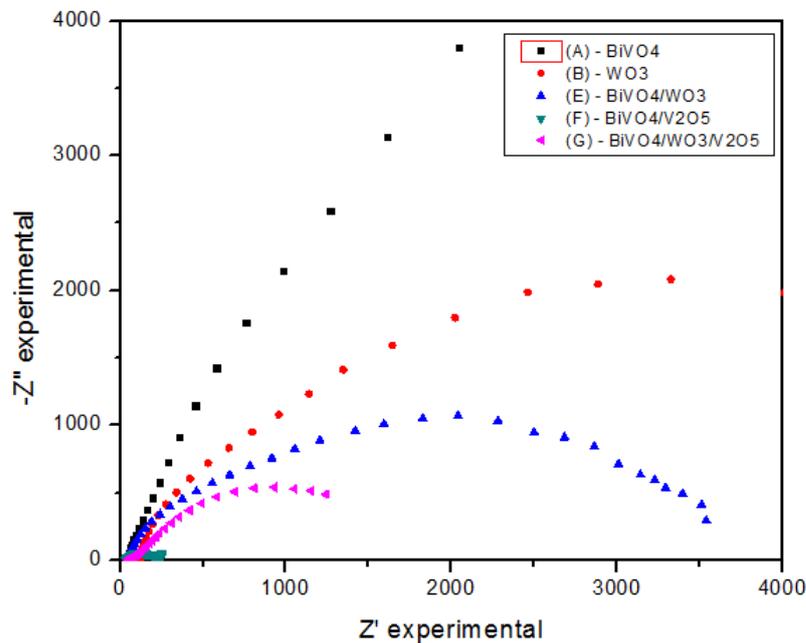
Os resultados de Impedância Potenciostática são mostrados nos Gráficos 9 e 10 para  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , respectivamente. Verifica-se que todas as heterojunções melhoraram a resistência de transferência de carga comparado aos materiais puros, originando-se valores de  $R_{tc}$  inferiores para as amostras E, F e G. Os valores de resistência à transferência de carga e de densidade de corrente obtidos na voltametria são listados na Tabela 3. De forma geral, nota-se uma relação entre o aumento de fotocorrente gerada com a diminuição da resistência à transferência de carga. Além disso, para todas as amostras houve diminuição da resistência à transferência de carga quando o teste foi realizado no sulfito. Esse resultado era esperado, conforme já mencionado anteriormente, devido à supressão da resistência à transferência de carga superficial.

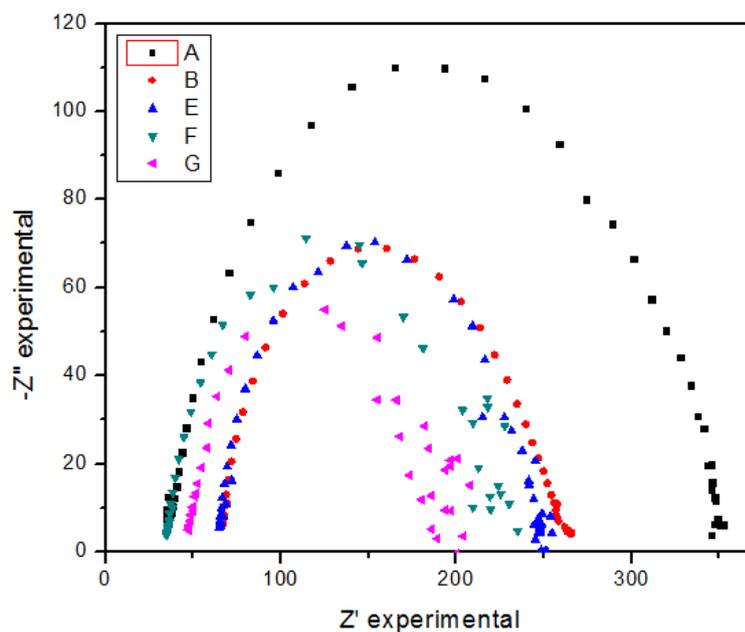
Os valores de  $R_{tc}$  para o  $\text{BiVO}_4$  puro, amostra A, confirma os problemas reportados em relação à baixa transferência das cargas fotogeradas desse material (HERNANDEZ *et al.*, 2015) com alta resistência de transferência de carga comparadas aos demais materiais mesmo na presença de sulfito. Já o  $\text{WO}_3$  manifesta uma maior mobilidade dos pares gerados, dessa

forma, valores inferiores de  $R_{tc}$  são observados para esse material puro (amostra B) comparado ao  $\text{BiVO}_4$ . Além disso, esse semiconductor favorece a transferência de carga para suas heterojunções (amostras E, F e G).

Os resultados obtidos para a amostra F indicam que o  $\text{V}_2\text{O}_5$  tem uma capacidade ainda maior que o  $\text{WO}_3$  de melhorar a transferência de carga do  $\text{BiVO}_4$ , conforme exposto Gráfico 9 e Tabela 3. No entanto, ao se desprezar a transferência de carga superficial, o  $R_{tc}$  da amostra G se torna o menor entre as amostras analisadas, como exibido no Gráfico 10 e Tabela 3. Esse resultado indica que a transferência de carga da amostra G é limitada pela transferência de carga superficial, ao passo que sua transferência de carga interna é a mais expressiva em comparação aos outros materiais. Possivelmente, em comparação à amostra F, a presença do  $\text{WO}_3$  limita a transferência de carga superficial mas favorece a transferência de carga interna. Esse efeito reforça a prática de deposição de catalisadores na superfície desse material como uma modificação promissora para otimizar suas propriedades.

**Gráfico 9 - Diagramas de Nyquist para as amostras A, B, E, F e G em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .**



**Gráfico 10 - Diagramas de Nyquist para as amostras A, B, E, F e G em Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.****Tabela 3 - Valores de resistência à transferência de carga ( $R_{tc}$ ) e densidade de corrente das amostras A, B, E, F e G nos eletrólitos empregados.**

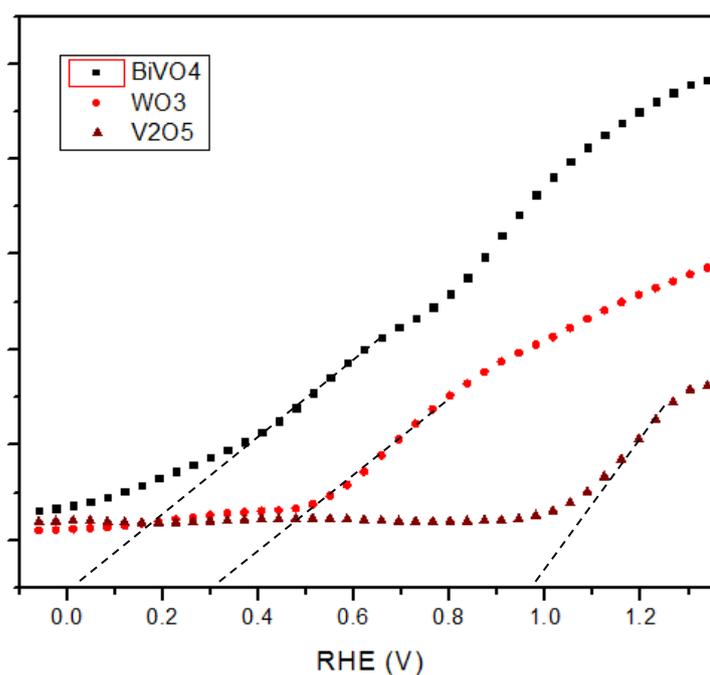
Amostra	$R_{tc}$ - Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$R_{tc}$ - Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Densidade de corrente - Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Densidade de corrente - Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
A	77 k $\Omega$	316 $\Omega$	0,1 mA/cm <sup>2</sup>	1,2 mA/cm <sup>2</sup>
B	6 k $\Omega$	195 $\Omega$	0,5 mA/cm <sup>2</sup>	0,7 mA/cm <sup>2</sup>
E	3 k $\Omega$	183 $\Omega$	0,8 mA/cm <sup>2</sup>	6,3 mA/cm <sup>2</sup>
F	206 $\Omega$	183 $\Omega$	5,1 mA/cm <sup>2</sup>	15,8 mA/cm <sup>2</sup>
G	378 $\Omega$	147 $\Omega$	8,2 mA/cm <sup>2</sup>	20,3 mA/cm <sup>2</sup>

#### 4.8 Mott-Schottky

Os resultados para os gráficos de Mott-Schottky obtidos para a frequências de 100 Hz das amostras puras, A, B e C, podem ser visualizados no Gráfico 11. Todas as amostras analisadas apresentaram curvas com inclinação positiva, correspondendo a regiões carregadas positivamente que são características de semicondutores do tipo-n. Dessa forma, esses semicondutores podem atuar como fotoanodos e promover reações de oxidação. Esses resultados confirmam os resultados já auferidos pela corrente positiva da voltametria cíclica e

cronoamperometria, e pela inclinação do OCP em presença de luz. Além disso, a interpolação do gráfico de Mott-Schottky no eixo x informa a energia de *flatband*, nesse caso a banda de condução do semiconductor. Para as amostras analisadas conforme mostrado pela interpolação realizada, encontram-se valores de +0,0 eV para o BiVO<sub>4</sub>, +0,3 eV para o WO<sub>3</sub> e +1,0 eV para o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Gráfico 11 - Mott-Schottky para as amostras A, B e C.**

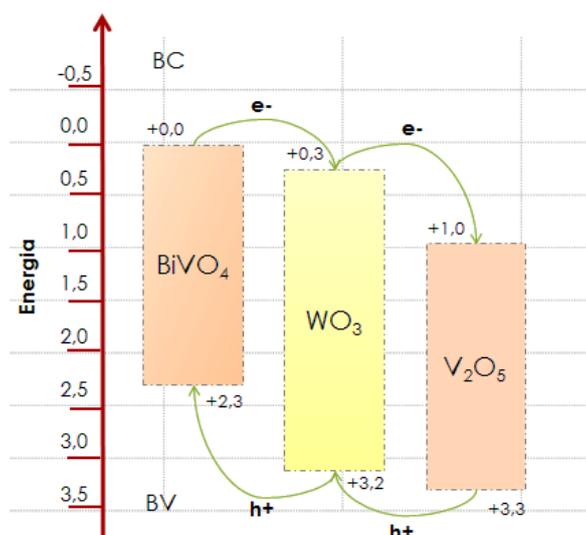


A partir dos valores de energia de *bandgap* obtidos pelos gráficos de Tauc e de energia de *flatband* dos testes de Mott-Schottky é possível elaborar o diagrama de energia para a heterojunção dos 3 materiais. Considerando que a energia de *bandgap* é a diferença entre BV e BC (valor obtido pelo Mott), podemos considerar os níveis de banda de cada um dos compostos conforme mostrado no diagrama de energia na Figura 12.

O diagrama de energia obtido explica alguns resultados dos testes fotoeletroquímicos. À exemplo, tanto o WO<sub>3</sub> quanto o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> facilitam o transporte e separação de cargas por permitirem uma diferença de potencial em relação às bandas do BiVO<sub>4</sub>. Dessa forma, as localizações de banda propiciam uma maior geração de corrente, e menor resistência à transferência de carga mostrado nos testes de voltametria e impedância para as heterojunções em relação aos outros materiais. Além disso, a posição da BV do WO<sub>3</sub> próxima a do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> intenta a uma maior recombinação e menor injeção de cargas superficial quando estes materiais estão presentes na heterojunção. Assim, a amostra F apresentou menor valor de resistência a transferência de carga quando comparada a amostra G (Tabela 3).

Ademais, a junção dos 3 materiais, amostra G, mostrado pelo teste de voltametria *frontside* (Gráfico 4), apresentou uma maior mobilidade eletrônica, e menor resistência à transferência de carga interna (Tabela 3, quando desprezados efeitos de superfície). Pelo diagrama pode-se inferir que a localização das bandas do  $\text{WO}_3$  em valores intermediários aos dois materiais facilita essa separação e mobilidade, e assume-se como determinante para a geração de corrente (Gráficos 2, 3 e 4).

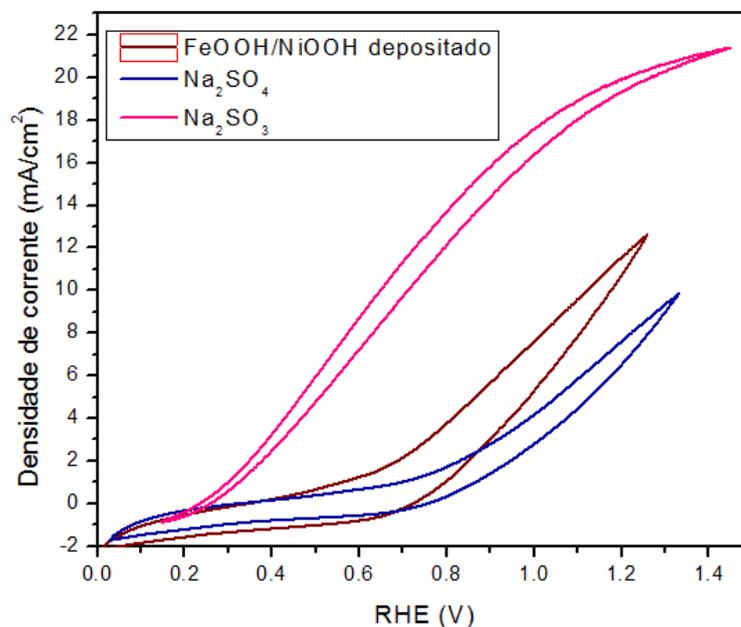
**Figura 12 - Diagrama de energia obtido a partir dos valores de *bandgap* e *flatband*.**



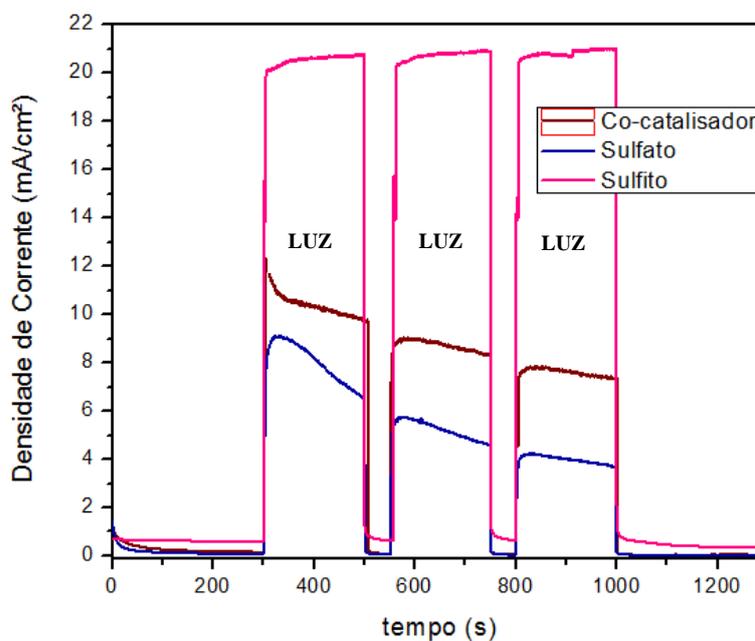
#### 4.9 Eletrodeposição de catalisador

Os resultados obtidos para a amostra G com catalisador  $\text{FeOOH}/\text{NiOOH}$  são mostrados no Gráfico 12 para a voltametria cíclica e no Gráfico 13 para a cronoamperometria. Os resultados mostram que o catalisador depositado teve efeito positivo na geração de corrente mostrado pelo teste de voltametria, aumentando significativamente a corrente em relação as medidas realizadas no sulfato, chegando a valores superiores a  $10 \text{ mA/cm}^2$  em 1,23 eV. Além disso, o Gráfico 13 mostra que o catalisador teve impacto favorável para melhoria de estabilidade em relação as medidas realizadas no sulfato, mantendo-se em valores de corrente acima de  $8 \text{ mA/cm}^2$  mesmo após 800 segundos de teste. Assim, os testes confirmam melhorias de estabilidade e indicam maior transferência de cargas superficial quando depositado o catalisador.

**Gráfico 12 - Voltametria cíclica para a amostra G em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  e com catalisador.**



**Gráfico 13 - Cronoamperometria para amostra G em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  e com catalisador.**



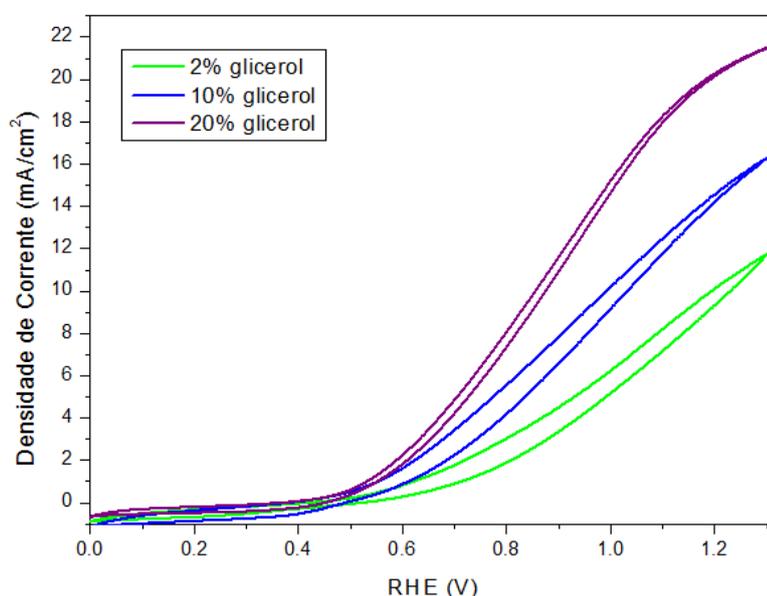
#### 4.10 Testes no glicerol

Os resultados para o teste de voltametria cíclica realizado em soluções de glicerol nas proporções de 2, 10 e 20% v/v são mostrados no Gráfico 14. Os valores de densidade de

corrente obtidos em todas as proporções analisadas apresentaram-se superiores ao valor obtido em sulfato sem glicerol (Gráfico 2). Dessa forma, mostra-se que a glicerina comporta-se como um arrestador de buraco facilitando a geração de corrente. Assim, a quebra da substância orgânica, como esperado (LIANOS, 2017), acontece mais facilmente do que a clivagem da água aumentando o fluxo de corrente e conseqüentemente a produção de hidrogênio. Assume-se, portanto, que a voltagem necessária para a quebra do glicerol é menor do que 1,23 V propiciando uma célula fotoeletroquímica mais eficiente quando empregado a heterojunção de  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  sintetizada nesse estudo.

Os valores de densidade obtidos em 1,23 V para o sulfato, sulfito e soluções de glicerol são mostrados na Tabela 4. Observa-se que para proporções de 20% em volume de glicerina o valor de densidade de corrente chega a superar o valor obtido no sulfato, podendo-se desconsiderar a resistência à transferência de carga superficial apontada como um limitante do fotoanodo estudado.

**Gráfico 14 - Voltametria cíclica para a amostra G realizada nas soluções aquosas de glicerol a 2, 10 e 20% em volume.**



**Tabela 4 - Valores de densidade de corrente em  $\text{mA}/\text{cm}^2$  obtidos em diferente soluções**

$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	2% glicerol	10% glicerol	20% glicerol
8,2	20,3	10,7	15,2	20,7

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos mostram que junção dos materiais  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  permitiu acoplar propriedades de cada um dos semicondutores de forma a sintetizar um fotoanodo com propriedades ímpares e excelentes para aplicação em células fotoeletroquímicas para geração de eletricidade e consequente produção de hidrogênio. Esse novo semicondutor quando empregado como fotoanodo para clivagem da água proporcionou a geração de densidade de corrente fotovoltaica em valores inatingíveis pela literatura até então reportada para heterojunções compostas por  $\text{BiVO}_4$ . Alcançando-se valor de  $8,2 \text{ mA/cm}^2$  contra o valor máximo registrado de  $6,7$  em  $1,23 \text{ V vs. RHE}$ , o que expressa um melhoramento superior a 20%.

Além da promessa do emprego desse novo semicondutor para produção de eletricidade e hidrogênio a partir da água, a eficiência desses dispositivos utilizando-se glicerol como agente de sacrifício foi ainda mais promissora. A densidade de corrente atingida para todas as proporções empregadas desse composto orgânico superaram os valores já eloquentes obtidos para água, chegando a valores 250% maiores com 20% em volume de glicerol. Esses resultados inéditos representam uma discrepância expressiva em relação aos valores de densidade atingidos previamente na literatura, e evidenciam a notável propensão para o aproveitamento do glicerol em células fotoeletroquímicas. Assim, fornece-se subsídio de relevante alternativa para o problema de excesso de glicerol promovida pela indústria do biodiesel e consequente fortalecimento da área dos biocombustíveis. Além do ponto de vista comercial, os resultados ainda propiciam possibilidade atrativa para o consumo de rejeitos industriais e conversão de energia solar, provocando impacto ambiental positivo com geração de energia limpa e sustentável.

Perspectivas futuras do trabalho incluem otimização da proporção de glicerol empregada e análise da influência do pH. Ademais, em vista dos excelentes resultados empregando glicerol, investigações utilizando compostos orgânicos oriundos de outros processos industriais a partir da biomassa, como vinhaça e hidroximetilfurfural, também são pertinentes. Além disso, avaliação da eficiência da célula e busca por fotocátodos eficientes também devem ser efetuados visando melhor avaliação e maior consolidação a cerca da performance dessas células fotoeletroquímicas.



## REFERÊNCIAS

- ABDI, F. F.; BERGLUND, S. P. Recent Developments in Complex Metal Oxide Photoelectrodes. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, p.193002-193024, 2017.
- ABDI, F. F et al. Efficient Solar Water Splitting By Enhanced Charge Separation In A Bismuth Vanadate-Silicon Tandem Photoelectrode. **Nature Communications**, v. 4, p. 2195, 2013.
- ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, v.295, p. 119–130, 2016.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Dados estatísticos. Produção de Biocombustíveis/ Produção de Biodiesel.** 2016.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications.** 2. ed. John Wiley & Sons, 2001.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy Theory, experimental, and Applications,** 2, ed. John Wiley, New Jersey, 2005.
- BASHIRI, R. et al. Optimization hydrogen production over visible light-driven titania supported bimetallic photocatalyst from water photosplitting in tandem photoelectrochemical cell. **Renewable Energy**, v. 99, p. 960–970, 2016.
- BERNAT, K.; D. KULIKOWSKA, D.; ZUCHNIEWSKI, K. Glycerine as a carbon source in nitrite removal and sludge production. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 324–331, 2015.
- BOTT, A. W.; PH, D. Electrochemistry of Semiconductors. **Solar Energy**, v. 8, p. 136, 1964.
- BOWKER, M.; DAVIES, P.R.; AL-MAZROAI, L.S. Photocatalytic reforming of glycerol over gold and palladium as an alternative fuel source. **Catalysis Letters**, v. 128, p. 253–255, 2009.
- BRASIL. **Lei nº 11.097**, de 13 de Janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências.
- BUENO, L.; TORO, C.; MARTÍN, M. Techno-economic evaluation of the production of polyesters from glycerol and adipic acid. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 93, p. 424–440, 2015.
- CHEN, M.; SMITH P. M.; WOLCOTT M. P. U.S. Biofuels Industry: A Critical Review of Opportunities and Challenges. **BioProducts Business**, v. 4, p. 42–59, 2016.
- CHEN, Z.; DIHN, H. N.; MILLER, E. **Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols**, Springer, New York, 2013.
- EBSHISH, A. et al. Review of hydrogen production via glycerol reforming. Proc IMechE Part A: **Journal of Power and Energy**, v. 226, p. 1060–1075, 2012.

ESLAMIAN, M., & ZABIHI, F. Ultrasonic Substrate Vibration-Assisted Drop Casting (SVADC) for the Fabrication of Photovoltaic Solar Cell Arrays and Thin-Film Devices. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, p. 462, 2015.

FRUSTERI, F. et al. Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. **Applied Catalysis A**, v. 367, p. 77–83, 2009.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

GAMBOA, S. A, SABASTIAN, P. J, MATHEW, X, *et al.* A CdTe/PMeT photovoltaic structure formed by electrodeposition and processing. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 59, p. 115- 124, 1999.

GAN, J.; LU, X.; TONG, Y. Towards highly efficient photoanodes: boosting sunlight-Driven semiconductor nanomaterials for water oxidation. **Nanoscale**, v. 6, p. 7142–7164, 2014.

GIMÉNEZ, S.; BISQUERT, J. **Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices**. Springer; 1st ed., 2016.

GIROTTO, C. et al. High-Performance Organic Solar Cells with Spray-Coated Hole-Transport and Active Layers. **Advanced Functional Materials**, v. 21, p. 64–72, 2011.

GOMBAC, V. et al. CuOxTiO2 Photocatalysts for H2 production from ethanol and glycerol solutions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 14(11), p. 3916–3925, 2009.

GRANQVIST, C. G. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 60, p.201-262, 2000.

HARON, R. et al. Overview of Biodiesel Wastes Utilization for Hydrogen Production. **Chemical Engineering Transactions**, v. 56, p. 391-396, 2017.

HERNANDEZ, S. et al. Considerations on oxygen bubbles formation and evolution on BiVO4 porous anodes used in water splitting photoelectrochemical cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 9916–9925, 2015.

HONG, S. et al. Heterojunction BiVO4/WO3 electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation. **Energy and Environmental Science**, v. 4, p. 1781-1787, 2011.

ILIE, A. et al. Influence of operational parameters and of catalytic materials on electrical performance of Direct Glycerol Solid Alkaline Membrane Fuel Cells, **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 4965–4971, 2011.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins.

JUN CHOI, Y. et al. Metabolic engineering of Escherichia coli for the production of 1-propanol, **Metabolic Engineering**, v.14, p. 477–486, 2012.

KATO, M. et al. Protein film photoelectrochemistry of the water oxidation enzyme photosystem II. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 6485-6497, 2014.

KIM, T. W.; CHOI, K-S. Nanoporous BiVO<sub>4</sub> Photoanodes with Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting. **Science**, v. 343, p. 990-994, 2014.

KUDO, A.; OMORI, K.; KATO, H. A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO<sub>4</sub> 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.

LAMMERS, P. J. et al. Digestible and metabolizable energy of crude glycerol for growing pigs. **Journal of Animal Science**, v. 86, p. 602-608, 2008.

LI, J. et al. Preparation of p-n junction BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>2</sub>O heterogeneous nanostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 151, p. 75-78, 2015.

LI, J.; WU, N. Semiconductor-Based Photocatalysts and Photoelectrochemical Cells for Solar Fuel Generation: A Review. **Catalysis Science and Technology**, v. 5, p. 1360-1384, 2015.

LIANG, Y. et al. Highly Improved Quantum Efficiencies for Thin Film BiVO<sub>4</sub> Photoanodes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 17594-17598, 2011.

LIANOS, P. Environmental Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen. **Applied Catalysis B**, v. 210, p. 235-254, 2017.

LIU, X.; WANG, F.; WANG, Q. Nanostructure-based WO<sub>3</sub> photoanodes for photoelectrochemical water splitting, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.14, p. 7894-7911, 2012.

MARSCHALL, R. Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity. **Advanced Functional Materials**, v. 24, p. 2421-2440, 2014.

MELO, M. O.; SILVA, L. A. Photocatalytic Production of Hydrogen: an Innovative Use for Biomass Derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 1399-1406, 2011.

PARMAR, K. P. S. et al, Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Oxidation over Metal-Doped Monoclinic BiVO<sub>4</sub> Photoanodes. **ChemSusChem**, v. 5, p. 1926-1934, 2012.

PIHOSH, Y. et al. Photocatalytic generation of hydrogen by core-shell WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> nanorods with ultimate water splitting efficiency. **Scientific Reports** , v. 5, 2015.

POOKMANEE, P. et al. Preparation and Characterization of BiVO<sub>4</sub> Powder by the Sol-gel Method. **Ferroelectrics**, v. 456, p. 45-54, 2013.

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A.Z.; MOHAMED, A.R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 987-1000, 2010.

RAO, P. et al. Simultaneously Efficient Light Absorption and Charge Separation in WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> Core/Shell Nanowire Photoanode for Photoelectrochemical Water Oxidation. **Nano Letters**, v. 14, p. 1099–1105, 2014.

REIMER, L. **Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis**. 1st ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. New York, Tokyo. 1984.

RINALDI, R. et al. Synthesis of biodiesel: a contextualized experiment proposal for the general chemistry laboratory. **Química Nova**, v. 30, 2007.

SFAELOU, S. et al. Mesoporous WO<sub>3</sub> photoanodes for hydrogen production by water splitting and PhotoFuelCell operation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 5902–5907, 2016.

SHEN, L. et al. Liquid phase catalytic dehydration of glycerol to acrolein over Brønsted acidic ionic liquid catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.20, p. 759-766, 2014.

SHI, X. et al. General Characterization Methods for Photoelectrochemical Cells for Solar Water Splitting. **ChemSusChem**, v. 8, p.3192 – 3203, 2015.

SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 32, p. 510–519, 1961.

SU, J. et al. Macroporous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/BiVO<sub>4</sub> Composites: Effect of Heterojunction on the Behavior of Photogenerated Charges. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 8064–8071, 2011.

SUAREZ, C. M.; HERNANDEZ, S.; RUSSO, N. BiVO<sub>4</sub> as photocatalyst for solar fuels production through water splitting: A short review. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 158-170, 2014.

WANG W. et al. . Preparation of p-n junction Cu<sub>2</sub>O/BiVO<sub>4</sub> heterogeneous nanostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134–135, p. 293–301, 2013.

WARREN, B. E. **X-Ray Diffraction**. 2nd. ed. Dover Publications, Inc., New York. 1990.

WEN, Z. New Uses for Crude Glycerin From Biodiesel Production. **Farm Energy**, 2012.

XIE S. et al. NiO decorated Mo:BiVO<sub>4</sub> photoanode with enhanced visible-light photoelectrochemical activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 4820–4827, 2014.

YAW, J. S. Fabrication of a Heterojunction V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/BiVO<sub>4</sub> Photoanode with Improved Photoelectrochemical Performance for Water Splitting Reaction. **Materials Science and Engineering**, 2017.

YE, K-H, et al. BiOI–BiVO<sub>4</sub> photoanodes with significantly improved solar water splitting capability: p–n junction to expand solar adsorption range and facilitate charge carrier dynamics. **Nano Energy**, v. 18, p.222–231, 2015.

YU, X.; MARKS, T. J.; FACCHETTI, A. Metal oxides for optoelectronic applications. **Nature Materials**, v. 15, p. 383–396, 2016.

ZHANG, L., HERRMANN, L. O.; BAUMBERG, J. J. Size Dependent Plasmonic Effect on BiVO<sub>4</sub> Photoanodes for Solar Water Splitting. **Scientific Reports**, v. 5, p. 16660, 2015.

ZHANG, L.; CHEN, D.; JIAO, X. Monoclinic Structured BiVO<sub>4</sub> Nanosheets: Hydrothermal Preparation, Formation Mechanism, and Coloristic and Photocatalytic Properties. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 2668-2673, 2006.

ZHONG, D. K.; CHOI, S.; GAMELIN, D. R. Near-Complete Suppression of Surface Recombination in Solar Photoelectrolysis by “Co-Pi” Catalyst-Modified W:BiVO<sub>4</sub>. **Journal of the American Chemical Society** v. 133, p. 18370-18377, 2011.