



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES  
DE JEQUITINHONHA E MUCURI  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM BIOCOMBUSTÍVEIS**



**JEAN AGUSTIN VELÁSQUEZ PIÑAS**

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOCÉLULAS DE  
GLICOSE/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> USANDO FOTOANODOS À BASE DE  
W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> PARA GERAÇÃO DE ELETRICIDADE**

**UBERLÂNDIA**

**2020**

**JEAN AGUSTIN VELÁSQUEZ PIÑAS**

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOCÉLULAS DE  
GLICOSE/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> USANDO FOTOANODOS À BASE DE  
W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> PARA GERAÇÃO DE ELETRICIDADE**

**Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis, da Universidade Federal de Uberlândia, como exigência parcial para a obtenção do Título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis.**

**Área de Concentração/Linha de pesquisa: Biocombustíveis/Produtos e coprodutos.**

**Orientador: Prof. Dr. Márcio César Pereira**

**Coorientadores: Prof. Dr. José Domingos Fabris / Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado.**

**UBERLÂNDIA**

**2020**

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

P661 Piñas, Jean Agustin Velásquez, 1979-  
2020 Desenvolvimento de fotocélulas de glicose/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usando  
fotoanodos à base de W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para geração de eletricidade  
[recurso eletrônico] / Jean Agustin Velásquez Piñas. - 2020.

Orientador: Márcio César Pereira.

Coorientador: José Domingos Fabris.

Coorientador: Antonio Eduardo da Hora Machado.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-  
graduação em Biocombustíveis.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.502>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Biocombustível. I. Pereira, Márcio César, 1981-, (Orient.). II.  
Fabris, José Domingos, -, (Coorient.). III. Machado, Antonio  
Eduardo da Hora, -, (Coorient.). IV. Universidade Federal de  
Uberlândia. Pós-graduação em Biocombustíveis. V. Título.

CDU: 662.756

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em  
Biocombustíveis

Av. João Naves de Ávila, 2121 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902

Telefone: (34) 3239-4385 / 4208 - www.iq.ufu.br - ppbic@iqufu.ufu.br



## ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Biocombustíveis				
Defesa de:	Tese de Doutorado, 13, PPBIC				
Data:	30 de Junho de 2020	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	<b>18:00</b>
Matrícula do Discente:	11623PGB001				
Nome do Discente:	Jean Agustin Velásquez Piñas				
Título do Trabalho:	Desenvolvimento de fotocélulas de glicose/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> usando fotoanodos à base de W-BiVO <sub>4</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> para geração de eletricidade				
Área de concentração:	Biocombustíveis				
Linha de pesquisa:	Produtos e Coprodutos				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir da água e do glicerol coproduto da síntese de biodiesel				

Reuniu-se em ambiente virtual, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, assim composta: Professores Doutores: Francisco Guilherme Esteves Nogueira, Universidade Federal de São Carlos; Adilson Candido da Silva, Universidade Federal de Ouro Preto; Jáiro Lisboa Rodrigues e Douglas Santos Monteiro, da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri; e Márcio Cesar Pereira, orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). Márcio Cesar Pereira, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

**Aprovado(a).**

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Jairo Lisboa Rodrigues, Usuário Externo**, em 01/07/2020, às 22:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Márcio César Pereira, Usuário Externo**, em 02/07/2020, às 00:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **DOUGLAS SANTOS MONTEIRO, Usuário Externo**, em 02/07/2020, às 12:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Francisco Guilherme Esteves Nogueira, Usuário Externo**, em 02/07/2020, às 14:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **adilson candido da silva, Usuário Externo**, em 02/07/2020, às 21:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2113955** e o código CRC **396D0F64**.

Dedico este trabalho à minha esposa Orly e ao meu filho Gabriel, meus companheiros nesta aventura. Aos meus pais, Zacarias e Hilda, meus exemplos de perseverança e luta. Às minhas irmãs Kattia, Judith, Lilliam e Mayra, das quais sempre me lembro com muita alegria.

# AGRADECIMENTOS

A Deus e à Nossa Senhora de Aparecida por me darem valor e fortaleza nos momentos de maior fraqueza.

Ao professor Marcio Cesar Pereira, pela sua confiança e pelo seu apoio incondicional que facilitaram a realização deste trabalho.

Aos meus amigos, companheiros e colegas de luta, com os quais compartilhei momentos de minha vida, por todo apoio e amizade incondicionais.

A Christian e Leticia Belt, que me receberam e acolheram quando decidi empreender esta aventura maravilhosa na Uberlândia.

Aos meus professores da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e da Universidade Federal dos Vales de Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), pelos conselhos e conhecimentos transmitidos.

Ao grupo de pesquisa em Nanotecnologia e Novos Materiais (NaNoMat) e ao Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais (LAFOT-CM), pelo apoio material e imaterial no desenvolvimento desta pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento do Ensino Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Brasil, povo lutador e maravilhoso, sempre levarei em meu coração onde eu estiver.

*“As pessoas grandes aconselharam-me a deixar de lado os desenhos de jiboia abertas ou fechadas e a dedicar-me de preferência à geografia, à história, à matemática. Foi assim que abandonei, aos seis anos, uma promissora carreira de pintor. Fora desencorajado pelo insucesso do meu desenho número 1 e do meu desenho número 2. As pessoas grandes não compreendem nada sozinhas, e é cansativo, para as crianças, ficar toda hora explicando”.*

*“Todas as pessoas grandes foram um dia crianças, mas poucas se lembram disso”.*

(SAINT-EXUPÉRY, 2014)



## RESUMO

VELÁSQUEZ PIÑAS, Jean Agustin. Desenvolvimento de fotocélulas de glicose/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usando fotoanodos à base de W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para geração de eletricidade. 2020. 111 f. Tese (Doutorado em Biocombustíveis) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.502>.

A crescente preocupação sobre os impactos ambientais associados à utilização de combustíveis fósseis que, também em razão da crescente demanda energética global, vem ganhando escala e tem desafiado pesquisas ao desenvolvimento de fontes energéticas não convencionais. Nos últimos anos, pesquisas relacionadas ao aproveitamento de bagaço de cana-de-açúcar têm sido intensificadas, principalmente com enfoque na produção de etanol de segunda geração (E2G). Impõe-se, pois, a diversificação de opções energéticas para o aproveitamento da glicose proveniente do hidrolisado celulósico do bagaço de cana-de-açúcar. Por outro lado, as fotocélulas a combustível (PFC) têm atraído interesse especial pela sua capacidade de aproveitar a energia solar e a energia da biomassa simultaneamente para a geração de eletricidade. Assim, o emprego de fotoanodos à base do semicondutor W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tem recentemente se apresentado como uma alternativa em dispositivos fotoeletroquímicos. Diferentes estratégias foram utilizadas para conseguir a melhora física do material semicondutor e elevadas densidades de fotocorrente no dispositivo. Nesse sentido, a utilização de sequestradores de buracos que podem ser utilizados, por sua vez, como combustíveis em PFC, apresentam-se como uma alternativa, que, além de possíveis melhoras físicas do semicondutor, podem incrementar a fotocorrente e, conseqüentemente, melhorar os parâmetros de desempenho das PFC. A presente pesquisa tem por objetivo o desenvolvimento de uma PFC capaz de aproveitar glicose (Glc) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, com a finalidade de gerar eletricidade para ser aproveitada em dispositivos elétricos. Metodologicamente a pesquisa está baseada, num primeiro momento, na síntese e caracterização do semicondutor W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; posteriormente, os testes fotoeletroquímicos buscam atingir parâmetros ótimos de geração de fotocorrente. Finalmente, os melhores sistemas baseados na utilização da Glc e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram testados para avaliar os parâmetros de desempenho da PFC, a partir do qual pode ser realizado o teste robusto e pode-se propor um sistema em configurações de 1,5 V e 12 V, visando a geração de eletricidade. Para os experimentos foi utilizada lâmpada de Xe, 100 mW cm<sup>-2</sup>. Os resultados mostram que a utilização de Glc e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de forma isolada incrementou notavelmente a geração de fotocorrente em 103% e 46%, respectivamente, em referência à utilização da amostra que serve de referência (branco). Por outro lado, o uso simultâneo de Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> revela uma sinergia que permite potencializar a geração de fotocorrente, devido ao sequestro de buracos, oxidação da Glc e, conseqüentemente, injeção de elétrons ao sistema, permitindo um incremento da fotocorrente de 1700%. Baseado nestes resultados foram alcançados parâmetros de desempenho numa PFC de voltagem de circuito aberto,  $V_{oc}$  de 0,48 V, corrente de curto circuito,  $J_{sc}$  de 9,28 mA cm<sup>-2</sup>, potência da fotocélula,  $P_{max}$  de 1,16 mW cm<sup>-2</sup>, com uma eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica,  $\eta$  de 1,16%, sendo estes resultados muito superiores às pesquisas que envolvem a utilização de glicose como combustível.

**Palavras-chave:** Fotocélulas a combustível; Energia da biomassa; Glicose para energia; Energia solar; Energias Renováveis; Eficiência de conversão solar 1,16%.

## ABSTRACT

VELÁSQUEZ PIÑAS, Jean Agustin. Development of glucose/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photocells using W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based photoanodes for electricity generation. 2020. 111 p. Thesis (PhD. Program in Biofuels) - Federal University of Uberlândia, Uberlândia, 2020. Available at: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.502>.

Currently, there is a growing concern about the environmental impacts associated with the use of fossil fuels, which added to the energy crisis that has been increasing has challenged researchers in the development of unconventional energy sources. In this context, in recent years, researches related to the use of sugarcane bagasse have increased mainly focused on the production of second-generation ethanol (E2G). However, it is interesting to diversify energy options for the use of glucose from the sugarcane bagasse hydrolysate. In this sense, photofuel cells (PFC) have attracted interest due to their ability to harness solar energy and biomass energy simultaneously to generate electricity. Thus, the use of photoanodes based on the W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> semiconductor has recently been presented as an alternative in photoelectrochemical devices. Different strategies were used to achieve the physical improvement of the semiconductor material and high density of photocurrent in the device. In this sense, the use of hole scavengers that can be used as fuel in PFCs are an alternative, which in addition to the physical improvements of the semiconductor, can increase the photocurrent and, consequently, improve the performance parameters of the PFCs. This research aims to develop a PFC, capable of harnessing glucose (Glc) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, with the purpose of generating electricity to be used in electrical devices. The research methodology is based initially on the synthesis and characterization of the W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> semiconductor, subsequently, photoelectrochemical tests seek to achieve optimal photocurrent generation parameters. Finally, the best systems based on the use of Glc and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were tested to evaluate the performance parameters of the PFC, from which the robust test can be performed and propose a system in configurations of 1.5 V and 12 V, aiming at the generation of electricity. Xe lamp, 100 mW cm<sup>-2</sup>, was used for the experiments. The results show that the use of Glc and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alone significantly increased the photocurrent generation by 103% and 46% respectively in reference to the use of the blank sample. On the other hand, when Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is used simultaneously, a synergy is achieved that allows the photocurrent generation to be potentiated due to cleaning holes, oxidation of Glc and consequently electron injection to the system, allowing an increase in the photocurrent of 1700%. Based on these results, performance parameters of a PFC, open circuit voltage,  $V_{oc}$  of 0.48 V, short circuit current,  $J_{sc}$  of 9.28 mA cm<sup>-2</sup>, PFC power,  $P_{max}$  of 1.16 mW cm<sup>-2</sup>, with an efficient conversion of solar energy into electric energy,  $\eta$  of 1.16%, which is much higher than the research involving the use of glucose as a fuel.

**Keywords:** Photofuel cells; Biomass energy; Glucose to energy; Solar Energy; Renewable Energies; Solar conversion efficiency 1.16%.

## RESUMEN

VELÁSQUEZ PIÑAS, Jean Agustin. Desarrollo de fotocélulas de glucosa/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizando fotoánodos basados en W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para la generación de electricidad. 2020. 111 p. Tesis (Doctorado en Biocombustibles) - Universidad Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. Disponible en: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.502>.

La creciente preocupación por los impactos ambientales asociados con el uso de combustibles fósiles, que, también debido a la creciente demanda mundial de energía, ha ido aumentando y ha desafiado la investigación sobre el desarrollo de fuentes de energía no convencionales. En los últimos años, la investigación relacionada con el uso del bagazo de caña de azúcar se ha intensificado, principalmente con un enfoque en la producción de etanol de segunda generación (E2G). Es necesario, por lo tanto, diversificar las opciones de energía para el uso de glucosa proveniente del hidrolizado celulósico del bagazo de caña de azúcar. Por otro lado, las fotocélulas de combustible (PFC) han atraído un interés especial por su capacidad de aprovechar tanto la energía solar como la energía de biomasa para la generación de electricidad. Por lo tanto, el uso de fotoánodos basados en el semiconductor W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se ha presentado recientemente como una alternativa en dispositivos fotoelectroquímicos. Diferentes estrategias fueron utilizadas para lograr la mejora física del material semiconductor y elevadas densidades de fotocorriente en el dispositivo. En este sentido, el uso de secuestradores de agujeros que pueden utilizarse, a su vez, como combustibles en PFC, se presentan como una alternativa, que, además de las posibles mejoras físicas del semiconductor, puede aumentar la fotocorriente y, en consecuencia, mejorar los parámetros de desempeño de las PFC. Esta investigación tiene como objetivo desarrollar una PFC capaz de aprovechar la glucosa (Glc) y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a fin de generar electricidad para ser aprovechada en dispositivos eléctricos. Metodológicamente, la investigación se basa, al principio, en la síntesis y caracterización del semiconductor W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; posteriormente, las pruebas fotoelectroquímicas buscan alcanzar parámetros óptimos de generación de fotocorriente. Finalmente, se probaron los mejores sistemas basados en el uso de Glc y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para evaluar los parámetros de rendimiento de la PFC, a partir del cual puede ser realizado una prueba robusta y proponer un sistema en configuraciones de 1.5 V y 12 V destinado a generar electricidad. Para los experimentos fue utilizada una lámpara de Xe, 100 mW cm<sup>-2</sup>. Los resultados muestran que el uso de Glc y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de forma individual aumentó significativamente la generación de fotocorriente en un 103% y 46%, respectivamente, en referencia al uso de la muestra que sirve como referencia (blanco). Por otro lado, el uso simultáneo de Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> revela una sinergia que permite mejorar la generación de fotocorriente, debido al secuestro de agujeros, la oxidación de Glc y, en consecuencia, la inyección de electrones al sistema, lo que permite un aumento en la fotocorriente del 1700%. En base a estos resultados fueron conseguidos parámetros de desempeño en una PFC de voltaje de circuito abierto,  $V_{oc}$  de 0,48 V, corriente de corto circuito,  $J_{sc}$  de 9,28 mA cm<sup>-2</sup>, potencia de la fotocélula,  $P_{max}$  de 1,16 mW cm<sup>-2</sup>, con una eficiencia de conversión de energía solar en energía eléctrica,  $\eta$  de 1,16%, siendo estos resultados muy superiores a las investigaciones que involucran el uso de glucosa como combustible.

**Palabras clave:** Fotocélulas de combustible; Energía de biomasa; Glucosa para energía; Energía solar; Energías renovables; Eficiencia de conversión solar 1.16%.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Oferta mundial de energia primária dos anos 1973 e 2017.....	21
Figura 1.2 – Esquema da fotossíntese da biomassa.....	23
Figura 1.3 – Bioconversão do bagaço de cana-de-açúcar em etanol de segunda geração (E2G). .....	25
Figura 1.4 – Célula de combustível de hidrogênio com membrana trocadora de prótons (PEM, <i>Proton Exchange Membrane</i> ).....	27
Figura 1.5 – Fotocélula de combustível de biomassa (a); representação esquemática do processo de separação de cargas no semicondutor sob irradiação de fótons (b).....	28
Figura 1.6 – Publicações nos últimos 10 anos relacionadas ao termo “BiVO <sub>4</sub> e Photo” nas duas principais bases de dados, Scopus e Web of Science. ....	30
Figura 3.1 – Deposição dos materiais sobre a superfície do FTO: (a) dimensões do FTO utilizado em todos os experimentos; (b) deposição do W-BiVO <sub>4</sub> ; (c) deposição do V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (c) deposição W-BiVO <sub>4</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	41
Figura 3.2 – Equipamentos utilizados na caracterização dos materiais depositados nos fotoanodos: (a) Difratorômetro de raios X Shimadzu XRD-6000; (b) Microscópio eletrônico de varredura TESCAN Vega 3; (c) Espectrofluorímetro Horiba FluoroMax-4C_1493D-2516-FM e (d) Espectrofotômetro Shimadzu UVPC 2501PC. ....	42
Figura 3.3 – Esquema de montagem do sistema de 3 eletrodos: (WE), eletrodo de trabalho; (RE) eletrodo de referência e (CE) contra eletrodo.....	46
Figura 4.1 – Padrão de difração de raios X das amostras sintetizadas e depositadas sobre o substrato utilizado. (▲) BiVO <sub>4</sub> ; (●) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; (*) FTO. ....	50
Figura 4.2 – Padrão de difração de raios X do W-BiVO <sub>4</sub> e W-BiVO <sub>4</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> identificando: (a) picos relacionados ao Bi <sub>14</sub> W <sub>2</sub> O <sub>27</sub> e (b) dopagem com W.....	51
Figura 4.3 – Microscopia eletrônica de varredura: vista superior: (a) W-BiVO <sub>4</sub> , (b) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (c) W-BiVO <sub>4</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; vista lateral: (d) W-BiVO <sub>4</sub> , (e) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (f) W-BiVO <sub>4</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; histogramas de distribuição de tamanho de partículas: (g) W-BiVO <sub>4</sub> , (h) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (i) W-BiVO <sub>4</sub> (*) na heterojunção. ....	53
Figura 4.4 – Microscopia eletrônica de varredura acoplado com espectroscopia por dispersão de energia mostrando a presença de tungstênio no W-BiVO <sub>4</sub> .....	54
Figura 4.5 – (a) Espectros de fotoluminescência das mostras de W-BiVO <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e a heterojunção W-BiVO <sub>4</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . (b) Mapeamento dos espectros de fotoluminescência no diagrama de cromaticidade CIE 1931xy para as amostras W-BiVO <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e a heterojunção W-BiVO <sub>4</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	56

Figura 4.6 – Espectro de refletância difusa na região UV-Vis e gráfico da energia de *bandgap* do W-BiVO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calculada a partir do gráfico de Tauc. ... 57

Figura 4.7 – (a) Curvas de densidade de fotocorrente e potencial para W-BiVO<sub>4</sub> e heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em escuro e luz; (b) densidade de fotocorrente sob iluminação e em escuro a diferentes potenciais para W-BiVO<sub>4</sub> e heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Eletrólito utilizado: solução de borato 0,5 M (pH = 9,20)..... 59

Figura 4.8 – Curvas de densidade de fotocorrente e potencial para a heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a diferentes concentrações: (a) diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em escuro e luz, (b) diferentes concentrações de Glc em escuro e luz..... 61

Figura 4.9 – Curvas de densidade de fotocorrente e potencial para a heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para concentrações mistas de 1000 mM de Glc e 100 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em solução de borato 0,5 M (pH = 9,20)..... 64

Figura 4.10 – Curvas de fotocorrente em função do tempo para a heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em soluções eletrolíticas de: borato 0,50 M: (a) sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (b) sistema Glc; (c) sistema Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (d) curvas  $\ln D$  vs tempo para sistemas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Glc e Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. ..... 66

Figura 4.11 – Diagramas de Nyquist para em diferentes configurações dos eletrólitos utilizando como fotoanodo W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: (a) global; (b) escuro e (c) sob iluminação ..... 69

Figura 4.12 – (a) Curvas de densidade de fotocorrente em função do potencial em escuro e sob iluminação; (b) Cronoamperometria; (c) Diagrama de Nyquist em escuro e sob iluminação e (d) Teste de estabilidade do fotoanodo na PFC..... 72

Figura 4.13 – Desempenho de uma PFC de compartimento único para os diferentes combustíveis avaliados, utilizando W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como fotoanodo e Pt como cátodo..... 74

Figura 4.14 – Mecanismo de fotoconversão de glicose em eletricidade em uma PFC ..... 77

Figura 4.15 – Esquema de montagem para o acionamento de uma lâmpada LED utilizando uma PFC acionada por luz solar artificial e semicondutores de W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. ..... 79

Figura 4.16 – Curva IV de uma célula solar baseada no W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sob iluminação solar. .... 80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Trabalhos relevantes relacionados ao uso de diferentes semicondutores e combustíveis orgânicos nas PFCs. ....	33
Tabela 4.1 – Parâmetros da taxa de decaimento de fotocorrente nos 3 sistemas avaliados .....	67
Tabela 4.2 – Resistência à transferência de carga nos diferentes sistemas empregados para a heterojunção W-BiVO <sub>4</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	70
Tabela 4.3 – Parâmetros da fotocélula a combustível utilizando diferentes configurações de combustíveis adicionados. ....	75
Tabela 4.4 – Comparação com pesquisas que utilizaram glicose como combustível em PFC e fotoanodos baseados em BiVO <sub>4</sub> . ....	76
Tabela 4.5 – Configurações de módulos solares de 1 m <sup>2</sup> baseados em W-BiVO <sub>4</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	80

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento do Ensino Superior
CE	Conta eletrodo ( <i>Counter Electrode</i> )
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
e <sup>-</sup>	Elétron
e <sup>-</sup> /h <sup>+</sup>	Par elétron/buraco (e <sup>-</sup> /h <sup>+</sup> )
E2G	Etanol de Segunda Geração (E2G)
EUA	Estados Unidos da América
FAPEMIG	Fundação de Apoio da Pesquisa do Estado de Minas Gerais
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor ( <i>Fluorine-doped Tin Oxide</i> )
GEE	Gases de Efeito Estufa
Glc	Glicose
RHE	Eletrodo Reversível de Hidrogênio ( <i>Reversible Hydrogen Electrode</i> )
h <sup>+</sup>	Buraco
IEA	Agência internacional de energia ( <i>International Energy Agency</i> )
IPCC	Painel Intergovernamental Sobre Mudanças do Clima ( <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> )
JCPDS	Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó ( <i>Joint Committee of Powder Diffraction Standards</i> )
LAFOT-CM	Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais
LASFAR	Laboratório de Síntese de Fármacos
LMIQ	Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química
NaNoMat	Grupo de pesquisa em Nanotecnologia e Novos Materiais ( <i>Nanotechnology and Novel Materials Research Group</i> )
PEC	Célula fotoeletroquímica ( <i>Photo Electrochemical Cell</i> )
	Fotocélula a combustível ( <i>Photo Fuel Cell</i> )
PFC	Célula de combustível fotocatalítica ( <i>Photocatalytic Fuel Cell</i> ). Célula de combustível fotoativada ( <i>Photoactivated Fuel Cell</i> )
PNUD	Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento
RE	Eletrodo de referencia ( <i>Reference Electrode</i> )

tep	Toneladas Equivalentes de Petróleo
ton	Toneladas
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
UFVJM	Universidade Federal dos Vales de Jequitinhonha e Mucuri
WE	Eletrodo de trabalho ( <i>Work Electrode</i> )



## LISTA DE SÍMBOLOS: LETRAS LATINAS E GREGAS

<i>Símbolo</i>	<i>Unidades</i>	<i>Descrição</i>
$c$	$\text{m s}^{-1}$	Velocidade da luz no vácuo (299.792.458 $\text{m s}^{-1}$ )
$FF$	-	Fator de preenchimento
$h$	$\text{eV s}$	Constante de plank (4,135667662 E-15 $\text{eV s}$ )
$I$	A	Corrente elétrica
$J_{sc}$	$\text{mA cm}^{-2}$	Densidade de corrente de curto-circuito
M	$\text{mol L}^{-1}$	Concentração molar
MM	$\text{g/mol}$	Massa molar
$P_{hv}$	$\text{mW cm}^{-2}$	Energia fornecida pelos fótons irradiados
$P_{in}$	$\text{mW cm}^{-2}$	Potência elétrica fornecida à PFC
$P_{max}$	$\text{mW cm}^{-2}$	Potência elétrica máxima
$P_{out}$	$\text{mW cm}^{-2}$	Potência elétrica de saída
$\nu$	Hz	Frequência da radiação
$V_{oc}$	V	Potencial de circuito aberto
$\eta$	%	Eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica
$\lambda$	nm	Comprimento de onda
$\Omega$	ohm	Resistência elétrica
$\tau$	s	Tempo transiente

# SUMÁRIO

RESUMO .....	8
ABSTRACT .....	9
RESUMEN .....	10
ESTRUTURA DO TRABALHO .....	19
<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
1.1 Biomassa para energia .....	22
1.2 Fotocélulas a combustível (PFC).....	26
1.3 Semicondutores como fotoanodos.....	29
<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>36</b>
2.1.1 Objetivo geral .....	36
2.1.2 Objetivos específicos.....	36
2.2 Escopo e limitações .....	37
<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>39</b>
3.1 Síntese dos materiais .....	39
3.1.1 Síntese do W-BiVO <sub>4</sub> .....	39
3.1.2 Síntese do V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	40
3.1.3 Preparação da superfície do FTO .....	40
3.1.4 Deposição dos materiais sobre a superfície de FTO.....	41
3.2 Caracterizações dos materiais.....	42
3.2.1 Difractometria de raios X (DRX).....	43
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS).....	43
3.2.3 Espectroscopia de fotoluminescência (PL).....	43
3.2.4 Espectroscopia de refletância difusa na região ultravioleta e visível (UV-Vis DRS).....	44
3.3 Ensaio fotoeletroquímico.....	45
3.3.1 Montagem da célula fotoeletroquímica .....	45
3.3.2 Solução eletrolítica .....	47
3.3.3 Medidas fotoeletroquímicas .....	47

3.3.3.1 Voltametria linear .....	47
3.3.3.2 Cronoamperometria .....	48
3.3.3.3 Impedância potenciostática.....	48
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>49</b>
4.1 Caracterização dos fotoanodos .....	49
4.1.1 Difratoimetria de raios X (DRX).....	49
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS).....	52
4.1.3 Espectroscopia de fotoluminescência (PL).....	55
4.1.4 Espectroscopia de refletância difusa na região ultravioleta e visível (UV-Vis DRS).....	57
4.2 Testes fotoeletroquímicos.....	58
4.2.1 Curvas de fotocorrente em função do potencial vs. RHE.....	58
4.2.2 -Medidas transientes de fotocorrente (TPC).....	65
4.2.3 Resistência à transferência de carga (Rct).....	68
4.3 Fotocélula a combustível de Glc/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de compartimento único .....	71
4.3.1 Testes fotoeletroquímicos.....	71
4.3.2 Desempenho da PFC de Glc/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	73
4.3.3 Teste robusto ( <i>Hard test</i> ).....	78
4.3.3.1 Acionamento de uma lâmpada LED.....	78
4.3.3.2 Dimensionamento de uma fotocélula 1,5 V e 12 V.....	79
<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>82</b>
5.1 Conclusões.....	82
5.2 Recomendações e perspectivas futuras.....	84
<b>APÊNDICE A. Difratoograma do FTO .....</b>	<b>86</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>87</b>
<b>ANEXO A. Espectro de irradiação do simulador solar com lâmpada de Xe e espectro solar padrão AM 1.5G.....</b>	<b>107</b>
<b>ANEXO B. Fichas cristalográfica JCPDS.....</b>	<b>108</b>
B1. BiVO <sub>4</sub> .....	108
B2. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	109
B3. Bi <sub>14</sub> W <sub>2</sub> O <sub>27</sub> .....	110
B4. SnO <sub>2</sub> .....	111

# ESTRUTURA DO TRABALHO

No CAPÍTULO 1 será apresentada uma introdução acerca do tema. Visamos explicitar ao leitor a situação energética a nível mundial e a utilização da biomassa para energia focada no aproveitamento de glicose proveniente do hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar, fotocélulas de combustível, semicondutores mais promissores que se encontram em desenvolvimento e utilizados atualmente, bem como a descrição das vantagens e limitações do W-BiVO<sub>4</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Além disso, apresenta-se um resumo de trabalhos relevantes correlatos à temática da pesquisa.

No CAPÍTULO 2 será explicado os objetivos gerais e específicos, assim como o escopo e delimitações da pesquisa. Também é apresentada a estrutura do trabalho desenvolvido, tentando resumir a organização da pesquisa, assim como sua abrangência e suas limitações.

Já no CAPÍTULO 3 serão mostrados os materiais e métodos utilizados e a metodologia empregada para o desenvolvimento da pesquisa. Foram descritos a metodologia da síntese dos materiais, caracterizações feitas tanto no Universidade Federal de Uberlândia (UFU) quanto na Universidade dos Vales de Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), e a metodologia dos testes fotoeletroquímicos.

No CAPÍTULO 4 serão apresentados os resultados e discussão das caracterizações, DRX, MEV-EDS, PL, e UV-vis DRS. Também serão apresentados os resultados dos testes fotoeletroquímicos, assim como também o teste robusto realizado e o dimensionamento de um sistema a nível de protótipo para fornecimento de energia elétrica baseado em sistemas similares para fornecimento de eletricidade.

Finalmente, no CAPÍTULO 5, serão apresentadas as conclusões e recomendações de propostas para futuras pesquisas a partir da experiência obtida no desenvolvimento da presente pesquisa. No Apêndice são mostradas informações adicionais geradas nesta pesquisa para complementar e compreender o trabalho desenvolvido. Além disso, nos anexos se apresentam informações adicionais que podem ajudar como fonte de informação e base de dados para o tema em contexto.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética<sup>1</sup>, em virtude, sobretudo, do aumento populacional, tem levado ao uso indiscriminado de combustíveis fósseis e, conseqüentemente, a mudanças climáticas drásticas, que induzem o aquecimento global<sup>2</sup>, devido principalmente às emissões antropogênicas de gases de efeito estufa (GEE). O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, *Intergovernmental Panel on Climate Change*) tem alertado no relatório “Aquecimento Global de 1,5 °C”, que se a taxa de emissões de GEE continuar mantendo-se no ritmo atual, é provável que a temperatura média do globo terrestre alcance 1,5 °C, acima dos níveis pré-industriais para os anos 2030 – 2052, com conseqüências ambientais e econômicas catastróficas a nível mundial, que poderiam pôr em risco a subsistência da humanidade (INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE - IPCC, 2018).

Além disso, muitos países já têm dificuldade de atender a demanda de energia, uma vez que os recursos fósseis endógenos não são suficientes (ATILGAN; AZAPAGIC, 2015). Somado a isso, a preocupação pelos impactos ambientais decorrentes da utilização de combustíveis fósseis coloca em discussão novamente o desenvolvimento e a utilização de novas

---

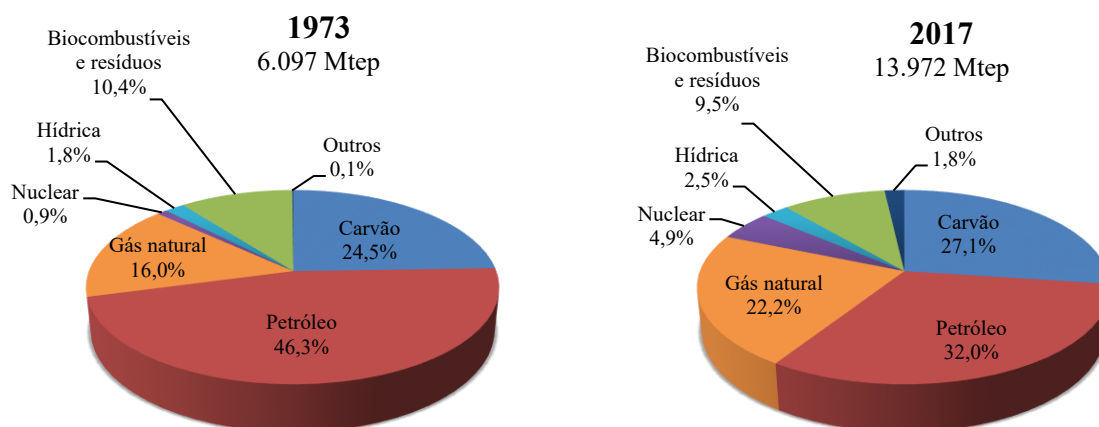
<sup>1</sup> O consumo energético em nível mundial se duplicou nos últimos 44 anos, de 4.659 Mtep em 1973 a 9.717 Mtep em 2017 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA, 2019).

<sup>2</sup> Projeções feitas pelo Painel Intergovernamental Sobre Mudanças do Clima indica que o aquecimento induzido pelo dióxido de carbono permanecerá aproximadamente constante durante muitos séculos, mesmo depois cessar completamente as emissões antropogênicas (STOCKER et al., 2013).

fontes energéticas alternativas renováveis que possam garantir a segurança energética e o equilíbrio do meio ambiente (NANAKI; KORONEOS, 2012).

Por sua vez, a Agência Internacional de Energia (IEA, *International Energy Agency*), no relatório anual de energia 2019 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA, 2019), alertou que a matriz energética global encontra-se baseada principalmente em fontes energéticas não renováveis, e nas últimas quatro décadas a participação global das energias renováveis<sup>3</sup> aumentou apenas 1,5% (vide Figura 1.1). A crise energética tende a agravar os efeitos das mudanças climáticas existentes, ligadas ao acréscimo na emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> etc., tendendo a aumentar caso não sejam tomadas medidas efetivas para sua redução, principalmente pela falta de planejamento e vontade política (RESTREPO, 2013).

Figura 1.1 – Oferta mundial de energia primária dos anos 1973 e 2017.



Fonte: (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA, 2019).

Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentáveis (ODS)<sup>4</sup>, do Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD), propõem medidas referentes ao uso sustentável da energia e ao combate à mudança do clima e aos seus impactos, ODS 7 e 13, (PNUD, 2015). Estas medidas têm, nos últimos anos, estimulado agências internacionais de proteção do meio ambiente e desafiado a comunidade científica internacional a melhorar as alternativas renováveis existentes para os combustíveis derivados do petróleo e explorar a busca de novas fontes de combustíveis renováveis que, além de melhorar a situação ambiental e energética,

<sup>3</sup> Refere-se a hídrica, biocombustíveis, resíduos e outros (geotérmica, solar, vento, maremotriz, calor e outros).

<sup>4</sup> Documento “Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável” aprovado em setembro de 2015.

poderiam converter-se, a médio prazo, em importantes oportunidades às economias dos países (BERGMANN et al., 2013).

O uso racional da energia e o desenvolvimento de processos de conversão mais eficientes poderiam ser o caminho para atender adequadamente a demanda crescente de energia; no entanto, o desenvolvimento e o uso de fontes de energias renováveis, tais como a solar, eólica, maremotriz, geotérmica, hídrica, biomassa, biodiesel, bioetanol e biogás poderiam ser a solução ao atual problema energético e ambiental existente (CAMPOS RODRÍGUEZ et al., 2013; ELUM; MOMODU, 2017; SIMS, 2004). Alguns cenários mostram que as fontes renováveis de energia, incluindo a biomassa para energia, tem um papel importante na mitigação das mudanças climáticas. Por outro lado, a biomassa mostra-se como a única fonte de energia que, além de fornecer eletricidade, pode proporcionar um subministro de energia não elétrica, por exemplo, os biocombustíveis (LUDERER et al., 2014).

Nos últimos anos a energia produzida da biomassa e a energia solar têm sido utilizadas amplamente de forma isolada. Enquanto a energia da biomassa pode ser aproveitada através de processos de conversão em biodiesel (BERGMANN et al., 2013; SAMNIANG; TIPACHAN; KAJORNCHAPPUN-NGAM, 2014), etanol combustível (MANOCHIO et al., 2017), biogás (VELÁSQUEZ PIÑAS et al., 2018, 2019), dentre outros, a energia solar é utilizada principalmente para a conversão direta em energia elétrica através de painéis fotovoltaicos<sup>5</sup> (PENG; LU; YANG, 2013; SHERWANI; USMANI; VARUN, 2010), e para produção de hidrogênio pela clivagem da água (BADEA et al., 2017; JOSHI; DINCER; REDDY, 2011; KOUMI NGOH; NJOMO, 2012). No entanto, processos conjuntos, como a utilização de fotocélulas a combustível (PFC, *Photo Fuel Cells*) alimentadas por biomassa, têm sido a única rota capaz de converter as duas mais abundantes fontes de energia renovável, biomassa e solar, em energia elétrica (ZHANG et al., 2017).

## 1.1 Biomassa para energia

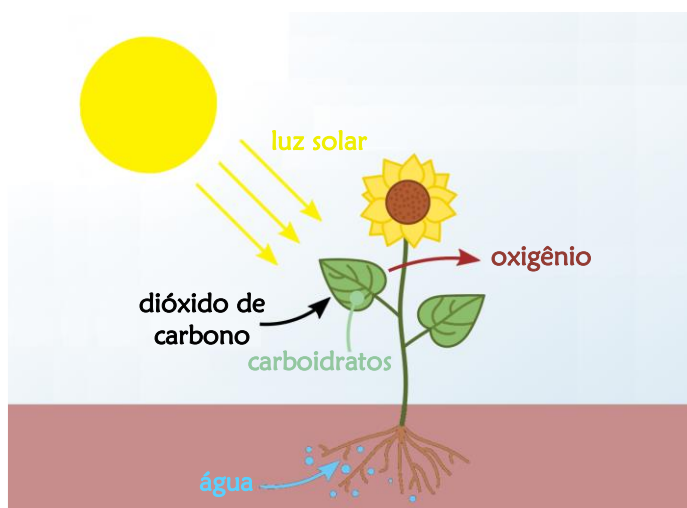
A biomassa é produto da fotossíntese (Figura 1.2) entre o CO<sub>2</sub> do ar, água e luz solar resultando na formação de carboidratos (Equação 1.1). Geralmente, a fotossíntese converte

---

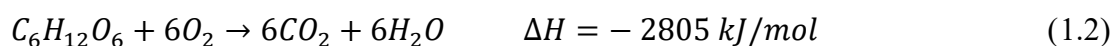
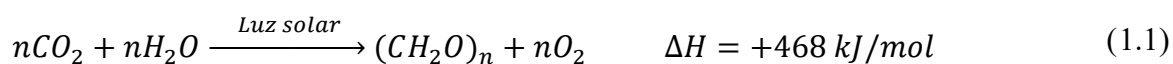
<sup>5</sup> Uma das formas mais comuns na atualidade de conversão de energia solar em energia elétrica (SFAELOU; LIANOS, 2016).

menos de 1% da luz solar disponível em energia química armazenada (MCKENDRY, 2002). Por outro lado, têm-se registros de que a biomassa foi utilizada durante milênios em todo o planeta como fonte energética, devido à sua capacidade de armazenar energia química sendo aproveitável principalmente para a geração de calor (Equação 1.2). A biomassa pode ser aproveitada através de diferentes processos de transformação, física, química ou biológica, como energia elétrica, térmica ou mecânica. Sendo que a energia da biomassa pode ser novamente armazenada em combustíveis, sólidos, líquidos ou gasosos, tendo que os denominados combustíveis líquidos ou biocombustíveis têm sido amplamente utilizados a nível global, principalmente o biodiesel e o etanol para veículos de combustão interna.

Figura 1.2 – Esquema da fotossíntese da biomassa.



Fonte: O autor, 2020.



O Brasil destaca-se como um dos maiores produtores de biocombustíveis, principalmente etanol combustível, que além de ter uma longa tradição na produção<sup>6</sup> é o segundo país com maior produção a nível mundial, somente superado pelos Estados Unidos da América (EUA). A produção de etanol na atualidade é uma parte importante da matriz

<sup>6</sup> 45 anos desde a criação do PROÁLCOOL.



energética Brasileira, considerando que os produtos da cana e derivados representam aproximadamente 17,4 % da oferta interna de energia (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE, 2019). Por outro lado, a produção de etanol no Brasil para o ano 2019 foi estimada em 34,45 bilhões de litros (FLAKE; BARROS, 2019), existindo mais de 400 usinas sucroalcooleiras, concentradas principalmente no Centro-Sul e no Nordeste, tendo o estado de São Paulo como produtor de aproximadamente 60% de cana, açúcar e etanol do país (FOODCHAIN ID, 2020). No entanto existem novos investimentos sendo transferidos para Minas Gerais e a região dos Cerrados (WILKINSON, 2015).

Desde a última década, tem havido uma maior preocupação com os impactos ambientais, sociais e econômicos da produção de biocombustíveis, principalmente biodiesel e etanol (BINDRABAN; BULTE; CONIJN, 2009; CHANG; HWANG; WU, 2017; ESCOBAR et al., 2009; JANSSEN; RUTZ, 2011; NOGUEIRA; CAPAZ, 2013). Questões como “sustentabilidade” foram abordadas para garantir que a produção de biocombustíveis seja econômica, ambiental e socialmente sustentável (BONSUCRO, 2016). Indicadores voluntários de sustentabilidade para bioenergia “*GBEP Sustainability Indicators for Bioenergy*” também foram desenvolvidos com o intuito de orientar qualquer análise sobre bioenergia realizada a nível local, a fim de informar a tomada de decisões e facilitar o desenvolvimento sustentável da bioenergia de maneira consistente com as obrigações comerciais multilaterais (GLOBAL BIOENERGY PARTNERSHIP - GBEP, 2011).

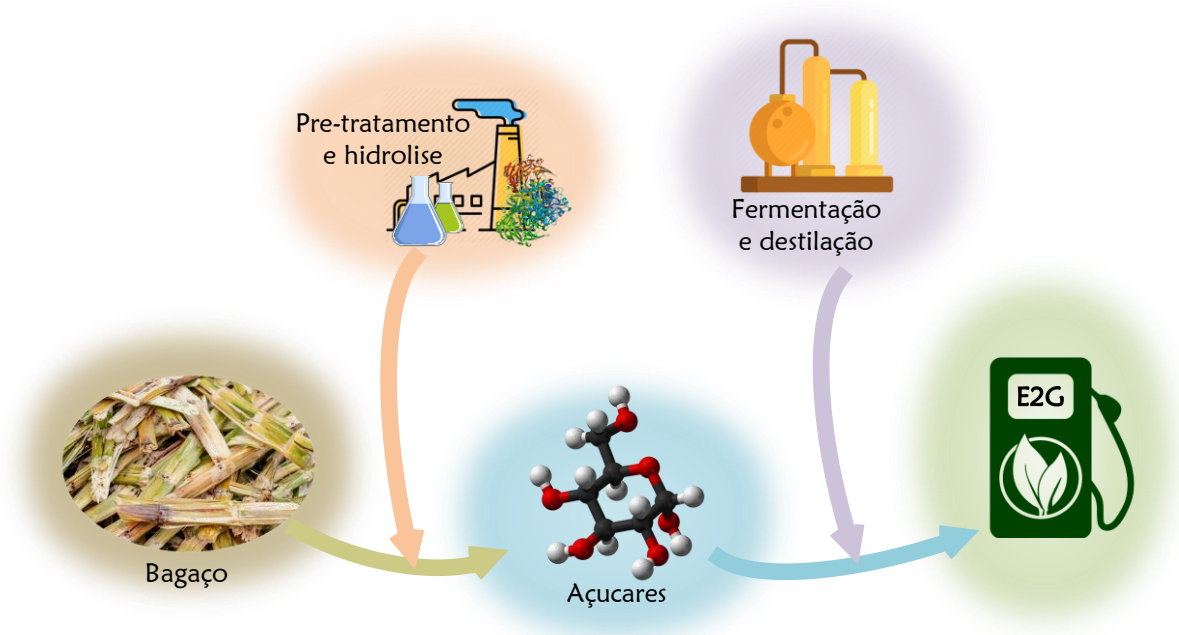
Nesse contexto, as biorrefinarias<sup>7</sup> podem ter um papel importante, à medida que sejam projetadas para alcançar sustentabilidade ambiental, social e econômica, impactando toda a cadeia de valor do produto. (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA, 2020). Para alcançar sustentabilidade as biorrefinarias vinculam seus processos de forma que se possa agregar valor aos coprodutos, subprodutos e inclusive aos resíduos para produzir materiais ou energia como produtos finais (RENÓ et al., 2014). No caso de usinas de bioetanol, trata-se principalmente do aproveitamento do bagaço da cana-de-açúcar, por ser parte importante do volume geral de produção destas usinas: tipicamente 1 tonelada de cana-de-açúcar pode chegar a produzir entre 250-280 kg de bagaço, que, por sua vez, produz entre 10-20 kWh de energia elétrica (BIRRU; ERLICH; MARTIN, 2019; RABELO et al., 2011).

---

<sup>7</sup> A biorrefinaria é o processamento sustentável da biomassa em um espectro de produtos comercializáveis (alimentos, rações, materiais, produtos químicos) e energia (combustíveis, energia, calor) (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA, 2020).

Embora existam processos para o aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar principalmente para a geração de eletricidade e calor através da cogeração (ARSHAD; AHMED, 2016; DE SOUZA et al., 2018; GONGORA; VILLAFRANCO, 2018), nos últimos anos tem havido um crescente interesse na produção de etanol de segunda geração (E2G) a partir de resíduos lignocelulósicos (ADITIYA et al., 2016; ZHANG, 2020), sobretudo a partir de bagaço de cana-de-açúcar. Os materiais lignocelulósicos, um tipo de biopolímeros, são os mais abundantes e disponíveis no planeta na forma de biomassa residual (CHANDRA; MADAKKA, 2019; NUNES; KUNAMNENI, 2018). Segundo o informe da Dovetail Partners, Inc, das 24 usinas em escala comercial que produzem E2G a nível global, 3 usinas encontram-se no Brasil (NGUYEN; BOWYER, 2017).

Figura 1.3 – Bioconversão do bagaço de cana-de-açúcar em etanol de segunda geração (E2G).



Fonte: O autor, 2020.

A ideia de utilizar bagaço de cana para produção de E2G consiste basicamente na liberação dos componentes que se encontram no interior da estrutura recalcitrante da biomassa, principalmente hemicelulose e celulose, e transforma-os em açúcares fermentáveis (Figura 1.3), sendo a celulose o maior componente no interior dos resíduos lignocelulósicos como o bagaço de cana (LIMA et al., 2013). Para conseguir a liberação dos componentes do interior do bagaço de cana-de-açúcar são necessários processos de pré-tratamento físicos, químicos e biológicos, além da hidrólise, que pode ser ácida e/ou enzimática (DEN et al., 2018; KUCHARSKA et al.,

2020; LÁINEZ et al., 2018). No caso da hidrólise enzimática, as enzimas que degradam a lignocelulose, celulasas, hemicelulasas e ligninasas, desempenham um papel crucial na conversão da lignocelulose em açúcares (CHANDRA; MADAKKA, 2019). Os açúcares fermentáveis constituídos principalmente de glicose (Glc) podem ser fermentados e destilados por métodos tradicionais para a produção de E2G (BARUAH et al., 2018; MICHELIN et al., 2015).

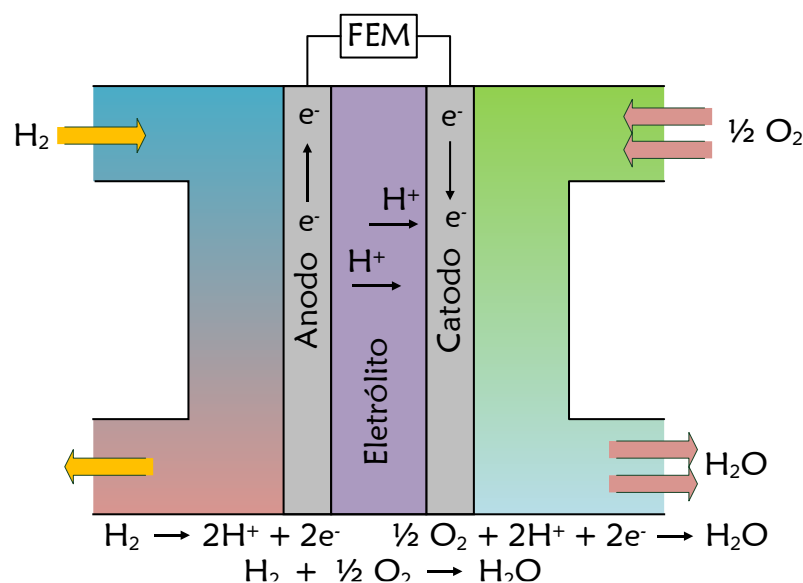
Nesse sentido, é importante a diversificação de tecnologias para o aproveitamento dos resíduos lignocelulósicos do bagaço de cana-de-açúcar, através do desenvolvimento de novos processos que permitam a produção de materiais de valor agregado, assim como também da geração de energia elétrica (LIU et al., 2019). Existem experiências para o aproveitamento do hidrolisado de bagaço de cana, além da produção do E2G, particularmente a produção de biogás utilizando tecnologias de digestão anaeróbia (ABRAHAM et al., 2020; KAINTHOLA; KALAMDHAD; GOUD, 2019). Por outro lado, também é possível o aproveitamento de substâncias orgânicas, como os hidrolisados celulósicos, mediante a oxidação em PFC, dispositivos que não apenas funcionam para substâncias químicas puras, mas também com suas misturas, sendo, em termos gerais, os combustíveis orgânicos de composição de  $C_xH_yO_z$ , os mais eficientes, ou seja, álcoois, ácidos orgânicos e carboidratos, produtos ou subprodutos da biomassa (SFAELOU; LIANOS, 2016).

## 1.2 Fotocélulas a combustível (PFC)

O advento das células fotoeletroquímicas (PEC, *Photo Electrochemical Cell*) surgiu há quase 200 anos, em 1839, iniciada por Edmond Becquerel, com os estudos sobre os efeitos elétricos produzidos sob a influência dos raios solares e os efeitos da radiação solar usando correntes elétricas (BECQUEREL, 1839a, 1839b), com interesse principal na utilização desses conhecimentos na técnica da fotografia. No entanto, os trabalhos desenvolvidos por Honda e Fujishima na clivagem da água em uma PEC sob radiação eletromagnética, com o intuito de obter um vetor energético, como o hidrogênio – que permitiria dar solução à crise energética dos anos 70s -, foram os trabalhos que conseguiram estabelecer as bases da fotoeletroquímica moderna (FUJISHIMA; HONDA, 1972), criando um dos campos de pesquisa mais populares e que tem um número cada vez maior de adeptos (SFAELOU; LIANOS, 2016). Contudo, foi

somente no início do século XXI que o termo PFC começou a ser utilizado para referir-se à oxidação de produtos da biomassa para incrementar a corrente elétrica em PECs (KANEKO et al., 2006).

Figura 1.4 – Célula de combustível de hidrogênio com membrana trocadora de prótons (PEM, *Proton Exchange Membrane*).



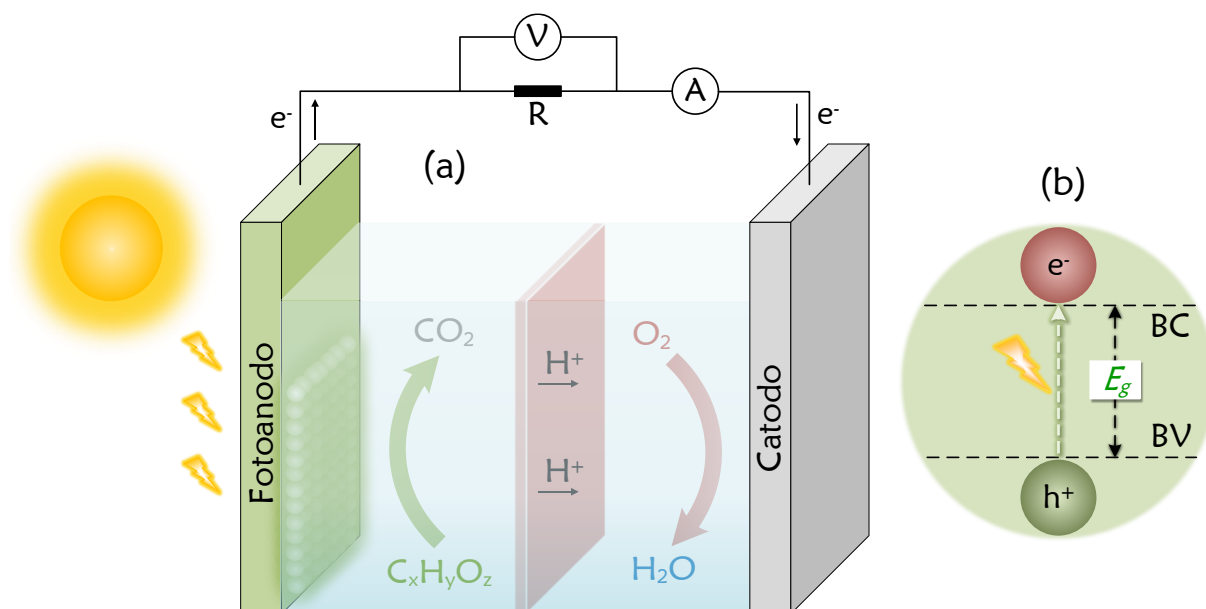
Fonte: O autor, 2020.

Por outro lado, diferente das células de combustíveis tradicionais, tais como a célula de hidrogênio (Figura 1.4), a PFC é um dispositivo que converte a energia solar e bioenergia em eletricidade pela oxidação da biomassa no fotoanodo induzida pela radiação solar (ZHANG et al., 2015). A fotocélula a combustível (PFC, *Photo Fuel cells*) (ANTONIADOU et al., 2013b; ANTONIADOU; LIANOS, 2010; LI et al., 2019; LIANOS, 2011), também chamada de célula de combustível fotoativada (*Photoactivated Fuel Cells*) (BALIS et al., 2012; SFAELOU et al., 2012; SFAELOU; LIANOS, 2016) ou célula de combustível fotocatalítica (*Photocatalytic Fuel Cells*) (KEE et al., 2018; LEE et al., 2017; XIE; OUYANG, 2017; ZENG et al., 2018), é um dispositivo onde se degrada ou oxida fotocataliticamente substâncias orgânicas ou biomassa (combustível) para produzir energia elétrica de forma espontânea ( $\Delta G < 0$ ) no eletrólito (BHUNIA; DUTTA, 2020).

Os componentes de uma PFC (Figura 1.5a) consistem de uma solução eletrolítica capaz de transportar a corrente elétrica, podendo ser uma solução aquosa de sal neutro, ácido ou base, dependendo do pH desejado (SFAELOU; LIANOS, 2016), dois eletrodos, neste caso

geralmente um material semicondutor como fotoanodo para oxidação do combustível e um cátodo (contra eletrodo) para reações de redução (ANTONIADOU; KONNDARIDES; LIANOS, 2009; ZHANG et al., 2017), sendo necessário a radiação de fótons de luz para que possam existir as reações; caso contrário, é possível que a velocidade de reação seja tão pequena que a geração de eletricidade seja imperceptível. Os elétrons fotogerados são conduzidos através do circuito externo e promovem reações de redução no cátodo, enquanto os buracos fotogerados são consumidos por reações de oxidação no anodo (LIANOS, 2017). O anodo, onde é depositado o material semicondutor (fotocatalisador), recebe o nome de fotoanodo (SFAELOU; LIANOS, 2016).

Figura 1.5 – Fotocélula de combustível de biomassa (a); representação esquemática do processo de separação de cargas no semicondutor sob irradiação de fótons (b).



Fonte: O autor, 2020.

Nas PFC, além do fotoanodo, cátodo, luz e solução eletrolítica, é necessário o combustível para o seu funcionamento (ANTONIADOU et al., 2013a). Os combustíveis utilizados em PFC podem ser substâncias orgânicas ou inorgânicas, incluindo a própria água, as quais se oxidam no anodo, gerando elétrons que, posteriormente, são enviados através do circuito externo ao dispositivo eletroquímico para a produção de corrente elétrica (SFAELOU; LIANOS, 2016). Existem diferentes experiências na utilização de substâncias orgânicas, onde é demonstrado que muitas destas substâncias, incluindo resíduos e poluentes, podem ser utilizadas como combustíveis (LIANOS, 2011; PAPAGIANNIS et al., 2020).

### 1.3 Semicondutores como fotoanodos

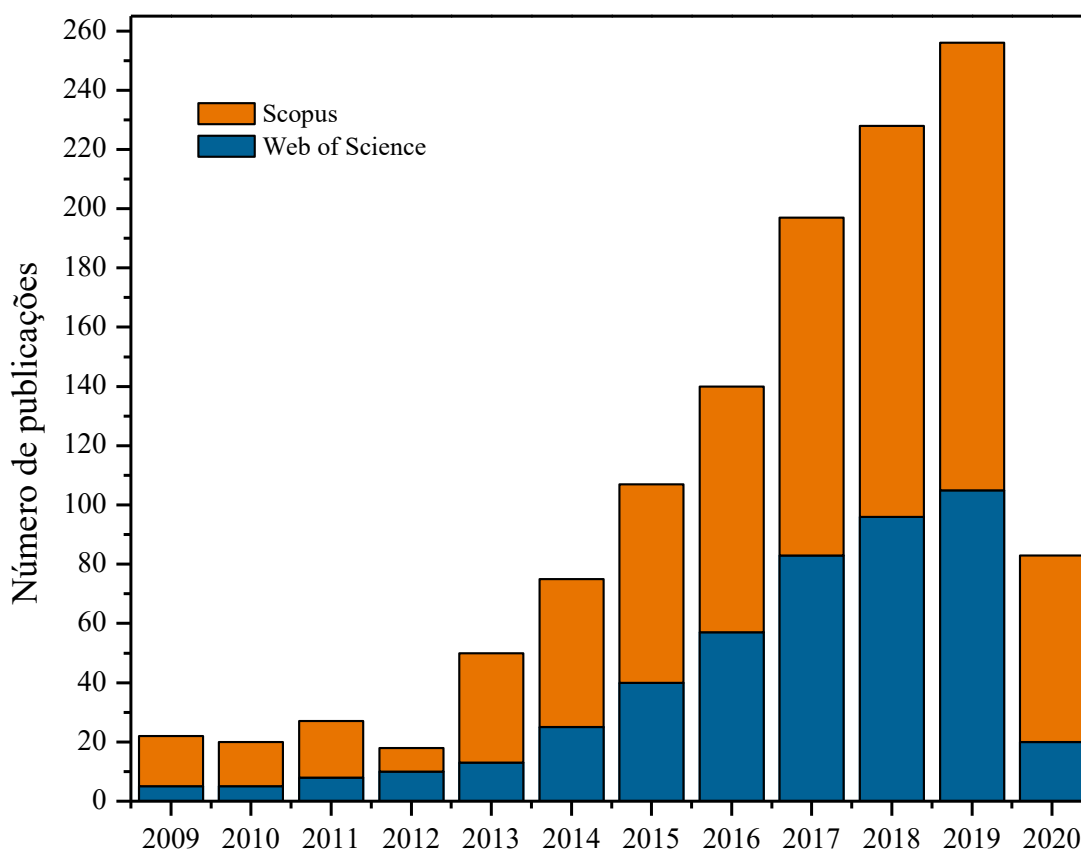
As PFCs são dispositivos cuja funcionalidade é baseada no comportamento da interface semicondutor/eletrólito (LIANOS, 2017). Os semicondutores são materiais fotocataliticamente inativos quando a energia para ativá-los é menor que a energia do *bandgap* ( $E_g$ ) do mesmo material. Contudo, podem ter atividade fotoeletrocatalítica dependendo de suas propriedades, assim como da ausência ou presença de luz e de potencial aplicado (BHUNIA; DUTTA, 2020). A excitação dos elétrons no semicondutor toma lugar quando a luz é irradiada com energia igual ou superior à energia de *bandgap* de forma que se gera uma separação dos pares elétron/buraco ( $e^-/h^+$ ) e os elétrons se deslocam da banda de valência (BV) na direção da banda de condução (BC) (Figura 1.5b). Nas PFC os pares  $e^-/h^+$  fotogerados são eficientemente conduzidos em sentidos opostos pelo campo elétrico existente na interface eletrodo/eletrólito (BHUNIA; DUTTA, 2020). Os elétrons fotogerados são coletados pelo fotoanodo e deslocados através do circuito externo em direção ao cátodo, onde ocorrem reações de redução, enquanto os buracos fotogerados são consumidos por reações de oxidação. Os eletrodos estão em contato direto com a solução eletrolítica, onde o combustível e diversas espécies iônicas foram adicionadas; a natureza dessas espécies iônicas, depende, entre outros fatores, do pH (LIANOS, 2017).

Desde que Honda e Fujishima demonstraram a clivagem da água em hidrogênio e oxigênio utilizando dióxido de titânio como fotoanodo em uma PEC sob radiação eletromagnética (FUJISHIMA; HONDA, 1972), diferentes semicondutores, como CdS, com *bandgap*  $\sim 2,42$  (YANG et al., 2019);  $WO_3$  com *bandgap*  $\sim 2,7$  (KOOHESTANI, 2019; PARTHIBAVARMAN; KARTHIK; PRABHAKARAN, 2018), e inclusive o mesmo  $TiO_2$ , com *bandgap*  $\sim 3,2$  eV (KUMAR VISHWAKARMA; MAJID; YADAVA, 2019; OBREGÓN; COLÓN, 2014), foram testados e modificados para diferentes aplicações, incluindo a geração de corrente elétrica com o aproveitamento de biomassas disponíveis utilizadas como combustíveis em fotocélulas eletroquímicas (AN et al., 2014; LIANOS, 2011).

É de todo importante destacar o uso do semicondutor tipo-n  $BiVO_4$ , que, nos últimos anos, tem atraído muita atenção por diferentes pesquisadores (MALASHCHONAK et al., 2017; USAI et al., 2013; YE et al., 2015; ZHANG et al., 2015), devido à expressiva absorção de luz no comprimento de onda visível  $420\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$  (LI et al., 2016), à relativamente baixa energia de *bandgap*  $\sim 2,4 - 2,5$  eV (ABDI; BERGLUND, 2017; MALATHI et al., 2018), à posição adequada dos níveis de energia das BV e BC, que facilita as reações de oxidação,

podendo ser utilizado como fotoanodo tal qual os semicondutores  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , com a diferença de que estes últimos tem a maior absorção de luz na faixa de comprimento de onda UV. Além disso, o  $\text{BiVO}_4$  é um material de baixo custo e não é tóxico (MARTINEZ SUAREZ; HERNÁNDEZ; RUSSO, 2015). Tudo isso é evidenciado no crescimento significativo de publicações relacionadas ao  $\text{BiVO}_4$ , que, na última década, superou 1223 (Figura 1.6) e manifesta um exponencial interesse no desenvolvimento e estudo do material no sentido de melhorar suas propriedades e/ou processos de aplicação, principalmente na área ambiental e de energia solar (FAN et al., 2012).

Figura 1.6 – Publicações nos últimos 10 anos relacionadas ao termo “ $\text{BiVO}_4$  e Photo” nas duas principais bases de dados, Scopus e Web of Science.



Fonte: (SCOPUS, 2020; WEB OF SCIENCE, 2020)

No entanto, o  $\text{BiVO}_4$  tem sido relatado como um material que tem algumas limitações, como a baixa eficiência de separação de cargas e baixa transferência de cargas fotogeradas na interface eletrodo/eletrólito, que leva a perdas substanciais na geração de fotocorrente, devido à recombinação que limita seu desempenho bem abaixo de seu máximo teórico (TRZEŚNIEWSKI; SMITH, 2016). Para contornar essas limitações algumas estratégias de

desenvolvimento devem estar focadas, (i) na absorção de luz, (ii) na separação de cargas e (iii) no incremento da injeção de cargas superficiais (HU et al., 2019). Pesquisas recentes relatam diferentes estratégias para se atingir e/ou superar a barreira teórica de geração de fotocorrente,  $7 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $1,23 \text{ V vs. RHE}$  (COOPER et al., 2015; LAMM et al., 2018; MA et al., 2014). Essas estratégias para aumentar o desempenho do  $\text{BiVO}_4$  podem ser conduzidas (i) pela melhoria do *bandgap* do semiconductor (LI et al., 2016), (ii) emprego de dopantes (GUTKOWSKI; PEETERS; SCHUHMANN, 2016; LOPES et al., 2016), (iii) pela formação de heterojunções (SHAN et al., 2017), e (iv) pela utilização de catalisadores (ZACHÄUS et al., 2017).

A partir disto, pesquisas recentes têm delineado algumas estratégias como iluminação na parte posterior do eletrodo (*backside illumination*), com a finalidade de minimizar a recombinação de cargas por conta do lento transporte de elétrons para o contato posterior do substrato (DITTMER et al., 2016), dopagem com tungstênio para melhorar a atividade fotoquímica, diminuição do *bandgap*, assim como uma melhor eficiência na separação de cargas fotogeradas (SHAN; LIU; WANG, 2015). Por outro lado, a utilização de  $\text{V}_2\text{O}_5$  acoplado ao  $\text{BiVO}_4$  tem sido de especial interesse, principalmente por aumentar a densidade de fotocorrente, ampliar a faixa de absorção de luz no comprimento de onda visível, melhora na mobilidade de elétrons, separação efetiva dos portadores de cargas fotogeradas e a vida útil das cargas fotogeradas (SU et al., 2011; YAW, 2017). Do mesmo modo, recentes pesquisas desenvolvidas pelo Grupo de Pesquisa em Nanotecnologia e Novos Materiais (NaNoMat, *Nanotechnology and Novel Materials Research Group*) tem relatado os benefícios da utilização do  $\text{BiVO}_4$  dopado com tungstênio e acoplado com  $\text{V}_2\text{O}_5$ , formando a heterojunção W- $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ , utilizada para a oxidação da água no comprimento de onda visível, relatando uma melhora eficiente na separação de cargas fotogeradas, com consequente incremento da fotocorrente (OLIVEIRA et al., 2018), de forma que tem superado os valores de fotocorrente máximos anteriormente reportados na literatura de  $6,56 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $1,23 \text{ V vs. RHE}$  (PIHOSH et al., 2015).

Diferentes compostos orgânicos, muitas vezes chamados de combustíveis ou sequestradores de buracos (ADAMOPOULOS et al., 2019), foram testados em dispositivos fotoeletroquímicos (ANTHONY BYRNE et al., 1998), com a finalidade de limitar a recombinação dos pares  $e^-/h^+$  e consequentemente incrementar a fotogeração de corrente. Nas PFC isto se observa na melhoria dos parâmetros de desempenho (LIU et al., 2013) graças ao



efeito de duplicação de corrente. O fenômeno de duplicação de corrente é observado durante a oxidação fotoeletrocatalítica de agentes de sacrifício (combustíveis). Na presença de um combustível orgânico, como a Glc, os buracos fotogerados são eliminados com mais eficácia, levando a um aumento da corrente que flui através da célula, em razão da injeção de elétrons na banda de condução (KALAMARAS; LIANOS, 2015; LIANOS, 2017).

Compostos orgânicos, tais como o metanol, etanol e glicerol, foram estudados como combustíveis para serem oxidados em PFC (LIANOS, 2011). Por outro lado, é relatado que os efeitos da utilização de açúcares, como a glicose, nas PFC ainda não são claros em comparação ao metanol, etanol e glicerol, que são os combustíveis mais comuns utilizados nos experimentos (BHUNIA; DUTTA, 2020). Estudos recentes têm relatado também a utilização de glicose em células eletroquímicas foto e termocatalisadas, utilizando polioxometalatos como eletrólitos, eletrodos de grafite em operação sob temperaturas de até 60 °C (LIU et al., 2018). Outras pesquisas recentes têm utilizado Glc como combustível e BiVO<sub>4</sub> como fotoanodo em PFC, com resultados promissores (ZHANG et al., 2015, 2017), conseguindo aumento da fotocorrente e, em consequência, uma melhora dos parâmetros de desempenho das PFC devido ao efeito de duplicação de corrente.

Desta forma resulta de grande interesse a utilização de Glc, principalmente proveniente da hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar em PFC para a geração de energia elétrica, o que permitiria o aumento da diversificação de tecnologias para que usinas de álcool se acerquem mais ao conceito de biorrefinaria. Assim, a utilização de fotoanodos à base de BiVO<sub>4</sub> também resulta de interesse para a oxidação da Glc e geração de energia elétrica em células eletroquímicas que possam utilizar a energia solar para a ativação do material semicondutor.

Tabela 1.1 – Trabalhos relevantes relacionados ao uso de diferentes semicondutores e combustíveis orgânicos nas PFCs.

Fotocatalisador	Cátodo	Combustível	Eletrólito	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$P_{max}$ (mW cm <sup>-2</sup> )	$FF$	$\eta$ (%)	Referências
[T] Tandem; [P] Paralelo; [1] Compartimento único; [2] Compartimento duplo; [E] Temperatura ambiente; [S] 25-60 °C; [Q] 40 °C; [R] Disco rotativo; [H] Híbrido; [U] 10 mW cm <sup>-2</sup> (UV-Vis); [V] AM 1.5G 100 mW cm <sup>-2</sup> ; [W] 6,0 mW cm <sup>-2</sup> (UV-A); [X] 350 mW cm <sup>-2</sup> (>420 nm); [Y] 13 mW cm <sup>-2</sup> (<400 nm); [Z] 50 mW cm <sup>-2</sup> (>400 nm); [Ø] Sem iluminação; [TNT] Nanotubos de titânio; [MV] Metil viologênio; [CC] Pano de carbono; [AC] Carvão ativado; [PBS] Tampão fosfato-salino; [pTTh] politertiofeno; [LDH] Hidróxidos duplos em camadas; [POM] Polioxometalatos; [POM I] Ácido fosfomolibdico; [POM II] Polioxometalato de vanádio; [GOD] Glicose oxidase; [TTF] Tetratiafulvaleno; [OMC] Carbono mesoporoso ordenado; [CP] Papel-carbono; [FTO] Óxido de estanho dopado com flúor; [BJS] Junção enterrada de silício; [CNT] Nanotubos de carbono.									
W-BiVO <sub>4</sub> /FTO <sup>[1T]</sup>	pTTh/CP	-	Borato 0,2 M	0,29	0,413	0,008	0,07	0,01	(ZHANG et al., 2017)
W-BiVO <sub>4</sub> /FTO <sup>[1T]</sup>	pTTh/CP	Glicose 0,1 M	Borato 0,2 M	0,62	0,775	0,082	0,17	0,08	(ZHANG et al., 2017)
W-BiVO <sub>4</sub> /FTO <sup>[1P]</sup>	pTTh/CP	Glicose 0,1 M	Borato 0,2 M	0,67	0,276	0,033	0,18	0,03	(ZHANG et al., 2017)
BiVO <sub>4</sub> /FTO <sup>[2X]</sup>	Pt/CP	Glicose 0,1 M	Borato 0,2 M	0,76	2,28	0,28	0,16	0,08	(ZHANG et al., 2015)
W-BiVO <sub>4</sub> /FTO <sup>[2X]</sup>	Pt/CP	Glicose 0,1 M	Borato 0,2 M	0,95	3,52	0,68	0,20	0,19	(ZHANG et al., 2015)
BiVO <sub>4</sub> /FTO <sup>[2EV]</sup>	Pt/CP	Glicose 0,1 M	Borato 0,2 M	0,74	0,46	0,05	0,15	0,05	(ZHANG et al., 2015)
W-BiVO <sub>4</sub> /FTO <sup>[2EV]</sup>	Pt/CP	Glicose 0,1 M	Borato 0,2 M	0,92	1,62	0,38	0,25	0,38	(ZHANG et al., 2015)
Grafite <sup>[2HSV]</sup>	Grafite	Glicose 0,1 M	POM I/POM II	0,55	300	40	0,24	40,0	(LIU et al., 2018)
BiVO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> /FTO <sup>[2EV]</sup>	ZnO/CuO	Glicose 0,2 M	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	0,53	0,43	0,116	0,51	0,12	(BAI et al., 2016)
BiVO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> /FTO <sup>[2EV]</sup>	ZnO/CuO	Fenol 0,2 M	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	0,51	0,39	0,093	0,47	0,09	(BAI et al., 2016)
GOD/TTF-OMC <sup>[1EU]</sup>	pTTh	Glicose 50 mM	PBS 0,1 M	0,53	0,21	0,0237	0,21	0,24	(ZHANG et al., 2014)
BiOBr/Ti Y <sup>[1REY]</sup>	Pt	Glicose 5 mM	NaBr 0,05 M	0,78	0,024	0,0043	0,23	0,03	(LI et al., 2015a)
BiOBr/Ti Y <sup>[1REY]</sup>	Pt	Etanol 0,05%	NaBr 0,05 M	0,78	0,025	0,0046	0,24	0,04	(LI et al., 2015a)
BiOBr/Ti <sup>[1REZ]</sup>	Pt	Glucose 5 mM	NaBr 0,05 M	0,75	0,007	0,0021	0,40	0,004	(LI et al., 2015a)
BiOBr/Ti <sup>[1REZ]</sup>	Pt	Etanol 0,05%	NaBr 0,05 M	0,75	0,007	0,0023	0,44	0,005	(LI et al., 2015a)

Fotocatalisador	Cátodo	Combustível	Eletrólito	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$P_{max}$ (mW cm <sup>-2</sup> )	$FF$	$\eta$ (%)	Referências
[T] Tandem; [P] Paralelo; [1] Compartimento único; [2] Compartimento duplo; [E] Temperatura ambiente; [S] 25-60 °C; [Q] 40 °C; [R] Disco rotativo; [H] Híbrido; [U] 10 mW cm <sup>-2</sup> (UV-Vis); [V] AM 1.5G 100 mW cm <sup>-2</sup> ; [W] 6,0 mW cm <sup>-2</sup> (UV-A); [X] 350 mW cm <sup>-2</sup> (>420 nm); [Y] 13 mW cm <sup>-2</sup> (<400 nm); [Z] 50 mW cm <sup>-2</sup> (>400 nm); [Ø] Sem iluminação; [TNT] Nanotubos de titânio; [MV] Metil viologênio; [CC] Pano de carbono; [AC] Carvão ativado; [PBS] Tampão fosfato-salino; [pTTh] politertiofeno; [LDH] Hidróxidos duplos em camadas; [POM] Polioxometalatos; [POM I] Ácido fosfomolibdico; [POM II] Polioxometalato de vanádio; [GOD] Glicose oxidase; [TTF] Tetratrafalvaleno; [OMC] Carbono mesoporoso ordenado; [CP] Papel-carbono; [FTO] Óxido de estanho dopado com flúor; [BJS] Junção enterrada de silício; [CNT] Nanotubos de carbono.									
BiVO <sub>4</sub> /FTO [1PEV]	Cu <sub>2</sub> O/Cu	Glicose 0,2 M	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 1 M / PBS	0,71	0,146	0,055	0,53	0,06	(HE et al., 2019)
BiVO <sub>4</sub> /NiFe-LDH/FTO [1PEV]	Cu <sub>2</sub> O/Cu	Glicose 0,2 M	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 1 M / PBS	0,65	0,196	0,074	0,58	0,07	(HE et al., 2019)
BiVO <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /W [1EV]	Pt/BJS	Fenol 0,05 M	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	0,81	0,43	-	-	-	(XIA et al., 2016)
BiVO <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /W [1EV]	Pt/BJS	Glicose 0,05 M	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	0,81	0,35	-	-	-	(XIA et al., 2016)
BiVO <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /FTO [1EV]	Pt/C	Glicose 20 mM	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	0,40	0,092	0,0086	0,23	0,0086	(XIE; OUYANG; YE, 2018)
AgBr/BiVO <sub>4</sub> /FTO [1PEV]	Cu <sub>2</sub> O/Cu	Glicose 0,2 M	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,57	0,157	0,040	0,45	0,040	(HE; YUAN; LEUNG, 2019)
TNT [1EW]	Grafite	Glicose 0,1 M	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	0,70	0,15	-	-	-	(YING et al., 2016)
TiO <sub>2</sub> /FTO [2EV]	Pt/FTO	Glicose 0,5 M	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2 M	1,07	0,17	0,040	0,22	0,040	(HU et al., 2015)
WO <sub>3</sub> /FTO [1EV]	Pt/C	Glicose 2 mM	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	0,35	0,28	0,018	0,18	0,018	(XIE; OUYANG, 2017)
CdS-ZnS-TiO <sub>2</sub> /FTO [1EV]	Pt/C	Glicose 227 ppm	KOH 0,2 M	1,16	9,00	3,92	0,38	3,92	(LI et al., 2015b)
PtRu/C [1QØ]	AC	Glicose 0,2 M	KOH 1 M	0,87	4,20	1,390	0,38	-	(BASU; BASU, 2010)
Ni [1EØ]	CC	Glicose 1 M	KOH 3 M	0,75	-	0,52	-	-	(YANG et al., 2015)
Al/Au/ZnO [1EØ]	Pt	Glicose 5 mM	PBS	0,84	0,09	0,0162	0,21	-	(SLAUGHTER; SUNDAY, 2014)
Pt [2EØ]	CNT	Glicose 10 mM	Nafion	0,192	1,85	0,180	0,51	-	(RAPOPORT; KEDZIERSKI; SARPESHKAR, 2012)
Ni [1EØ]	Pt/C	Glicose 1 M	KOH 3 M	0,625	1,00	0,110	0,18	-	(LIU et al., 2013)
Ni [1EØ]	Pt/C	Glicose 1 M	KOH 3 M/MV	0,644	5,03	0,620	0,19	-	(LIU et al., 2013)

Neste contexto, o presente trabalho de pesquisa busca desenvolver uma fotocélula solar capaz de foto-oxidar a Glc e transformá-la em energia elétrica a partir do emprego de fotoanodos à base de W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sob a incidência de luz solar simulada no comprimento de onda na faixa de luz visível. A estratégia busca primeiro incrementar a geração de fotocorrente em diferentes concentrações da Glc e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionados ao eletrólito para, em seguida, obter parâmetros de desempenho da PFC que permitam gerar eletricidade suficiente para ativar dispositivos elétricos. Assim, na Tabela 1.1, é apresentado um resumo dos principais trabalhos relacionados à utilização de diferentes semicondutores, incluindo fotoanodos baseados no BiVO<sub>4</sub>, e combustíveis orgânicos incluindo a Glc nas PFCs.

## **CAPÍTULO 2**

### **OBJETIVOS**

#### **2.1.1 Objetivo geral**

O presente trabalho de pesquisa experimental tem como objetivo principal o desenvolvimento de uma fotocélula de combustível utilizando glicose/peróxido de hidrogênio (Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para gerar eletricidade a partir da utilização de fotoanodos a base de W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que sejam ativados por luz solar simulada.

#### **2.1.2 Objetivos específicos**

Constituem-se em objetivos específicos:

- ▶ Sintetizar compósitos a base de W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para uso como fotoanodos em fotocélulas com aproveitamento da glicose como combustível;
- ▶ Caracterizar os materiais sintetizados por diferentes técnicas, tais como: difratometria de raios X (DRX), refletância difusa (UV-Vis), fotoluminescência (PL) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);

- ▶ Realizar testes fotoeletroquímicos para monitorar a fotocorrente como efeito da adição da glicose e  $\text{H}_2\text{O}_2$  na solução eletrolítica, utilizando  $\text{W-BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$  como fotoanodo;
- ▶ Montar uma fotocélula de combustível de compartimento único e avaliar a atividade fotoeletroquímica na geração de fotocorrente da mistura  $\text{Glc}/\text{H}_2\text{O}_2$ , visando a produção de energia elétrica;
- ▶ Avaliar a estabilidade dos fotoanodos e determinar os parâmetros de desempenho, potencial de circuito aberto, densidade de corrente de curto-circuito e potência máxima obtida da fotocélula a combustível  $\text{Glc}/\text{H}_2\text{O}_2$ ;
- ▶ Realizar o teste robusto para o acionamento de um circuito e iluminação de uma lâmpada tipo LED, utilizando uma montagem de fotocélula a combustível  $\text{Glc}/\text{H}_2\text{O}_2$ , com  $\text{W-BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$  como fotoanodo e Pt como cátodo. Além disso, fazer a proposta para o dimensionamento de um sistema para a geração de corrente elétrica, a partir de uma fotocélula com configurações de 1,5 V e 12 V.

## 2.2 Escopo e limitações

O presente trabalho de pesquisa foi desenvolvido tendo em consideração o escopo do Programa de Pós-graduação em biocombustíveis, baseado na linha de pesquisa “aproveitamento de produtos e coprodutos”. Para isto, a proposta consiste na utilização da glicose oriunda da biomassa, principalmente proveniente do pré-tratamento e hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar com a finalidade de servir como combustível em células fotoeletroquímicas que, por sua vez, sejam ativadas por energia solar. No entanto, para o caso da presente pesquisa, foi utilizado Glicose anidra P.A. (Alphatec  $\geq 99,5\%$ ), visando a consistência de dados nas avaliações fotoeletroquímicas. Assim, também foi utilizada uma lâmpada de Xe com comprimento de onda similar à radiação solar AM 1.5G  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  para realizar os experimentos.

Os dados obtidos na presente pesquisa, na sua maior parte, são dados experimentais que podem servir como ponto de partida para o desenvolvimento de trabalhos futuros na temática de células fotoeletroquímicas. Assim, os fenômenos abordados e explicados aqui se realizam

desde uma ótica mais abrangente que permita o desenvolvimento de futuras pesquisas, para levar do estágio inicial onde se encontra atualmente até estágios avançados. Para isto, é necessário, além de pesquisa experimental, a criação de protótipos a maior escala, avaliações econômicas, ambientais e até energéticas que possam contribuir para o avanço ou para o redirecionamento.

As sínteses dos materiais, assim como as caracterizações fotoeletroquímicas, foram feitas na Universidade dos Vales de Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM). Já as caracterizações dos materiais sintetizados foram feitas na Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Síntese dos materiais

##### 3.1.1 Síntese do W-BiVO<sub>4</sub>

A síntese dos fotoanodos foi realizada de acordo a metodologia descrita por (OLIVEIRA et al., 2018; ZHANG; CHEN; JIAO, 2006), para o qual foram preparados separadamente os materiais em pó de W-BiVO<sub>4</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para depois serem depositados nas placas de óxido de estanho dopado com flúor (FTO, *Fluorine-doped Tin Oxide*).

A preparação de W-BiVO<sub>4</sub> foi feita a partir da reação de duas soluções preparadas da seguinte forma:

- ▶ Solução A: 4,90 mmol de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O (Neon, ≥98,0%) e 9,20 mmol de dodecil sulfato de sódio, SDS (Vetec, ≥90,0%) foram dissolvidos em 50 mL de uma solução 4 M de HNO<sub>3</sub> (Neon, ≥65,0%) e agitados até completa dissolução por um tempo de 5 min.
- ▶ Solução B: 4,80 mmol de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (Isofar, ≥99,0%) e 0,15 mmol de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (Isofar, ≥99,0%) foram dissolvidos em 50 mL de uma solução 2 M de NaOH (Synth, ≥98,0%) e agitados até completa dissolução por um tempo de 5 min.



Posteriormente, as duas soluções (solução A e solução B) foram misturadas e agitadas a temperatura ambiente por 30 min. Em seguida, a solução resultante de coloração amarelada com pH ácido ( $\sim 0,5$ ) foi neutralizada até pH  $\sim 7,0$  utilizando uma solução 5 M de NaOH (Synth,  $\geq 98,0\%$ ). A solução obtida foi aquecida até  $80\text{ }^\circ\text{C}$  e agitada lentamente durante um intervalo de tempo de 1 h. Logo em seguida a solução foi resfriada até temperatura ambiente e deixada em repouso por um tempo de 24 horas para depois ser lavado 3 vezes com água destilada e mais uma vez com álcool isopropílico (Neon,  $\geq 99,5\%$ ) e centrifugada a 3600 rpm por 15 min. Finalmente o precipitado obtido foi coletado e secado a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  e posteriormente triturado e armazenado para posterior utilização.

### 3.1.2 Síntese do $\text{V}_2\text{O}_5$

O  $\text{V}_2\text{O}_5$  foi sintetizado por aquecimento térmico do  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  em mufla a temperatura de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 horas a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Para isto,  $8,46\text{ mmol}$  de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Isofar,  $\geq 99,0\%$ ) foram aquecidos em mufla e cadinho fechado. O material resultante após a síntese térmica, de coloração característica laranja-amarelo, foi triturado e armazenado para posterior utilização.

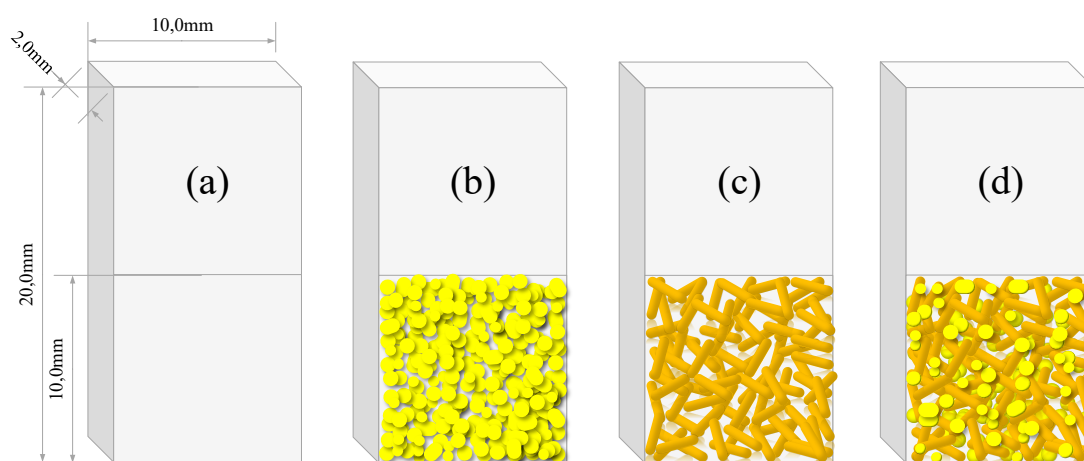
### 3.1.3 Preparação da superfície do FTO

Os fotoanodos foram preparados sobre a superfície de placas de FTO, utilizados tradicionalmente como substratos em pesquisas fotoeletroquímicas (DIAS et al., 2018; HODES, 2012; PATEL; KIM, 2018; PINHASSI et al., 2016), onde foram depositados os materiais sintetizados para serem realizados os posteriores testes fotoeletroquímicos. Para isto utilizou-se placas de FTO (Sigma-Aldrich,  $\sim 7\ \Omega/\text{sq}$ ) com dimensões  $20\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ , nas quais tinham uma área efetiva para a deposição do material de  $100\text{ mm}^2$ . As placas de FTO foram inicialmente preparadas para realizar a deposição, lavando e colocando no ultrassom por 15 minutos, duas vezes com água destilada e mais uma vez com álcool comercial.

### 3.1.4 Deposição dos materiais sobre a superfície de FTO

A deposição dos materiais W-BiVO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre as superfície do FTO (Figura 3.1) foi realizada pelo método de revestimento por gotejamento (*drop coating*) (ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY - RSC, 2020), para o qual 4 mg de material foram dispersados em 400  $\mu$ L álcool isopropílico (Neon,  $\geq 99,5\%$ ) e levado a sonicação em banho de ultrassom por 30 min seguido de sonicação em ultrassom tipo sonda por mais 5 min. Posteriormente, o material foi depositado nas placas de FTO em camadas de 25  $\mu$ L em um área de 100 mm<sup>2</sup> utilizando micropipeta e mantendo a homogeneidade de cada uma das camadas, sempre aplicando a camada seguinte depois que a camada anterior esteja completamente seca (~15 camadas). A seguir, uma vez finalizada a deposição, as placas de FTO contendo os materiais depositados foram colocados na mufla em cadinho fechado a uma temperatura de 500 °C por 2 horas a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. No caso da heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram misturados e depositadas 2 mg W-BiVO<sub>4</sub> e 2 mg de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de material sobre a superfície do FTO, seguindo o mesmo procedimento descrito acima.

Figura 3.1 – Deposição dos materiais sobre a superfície do FTO: (a) dimensões do FTO utilizado em todos os experimentos; (b) deposição do W-BiVO<sub>4</sub>; (c) deposição do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (c) deposição W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

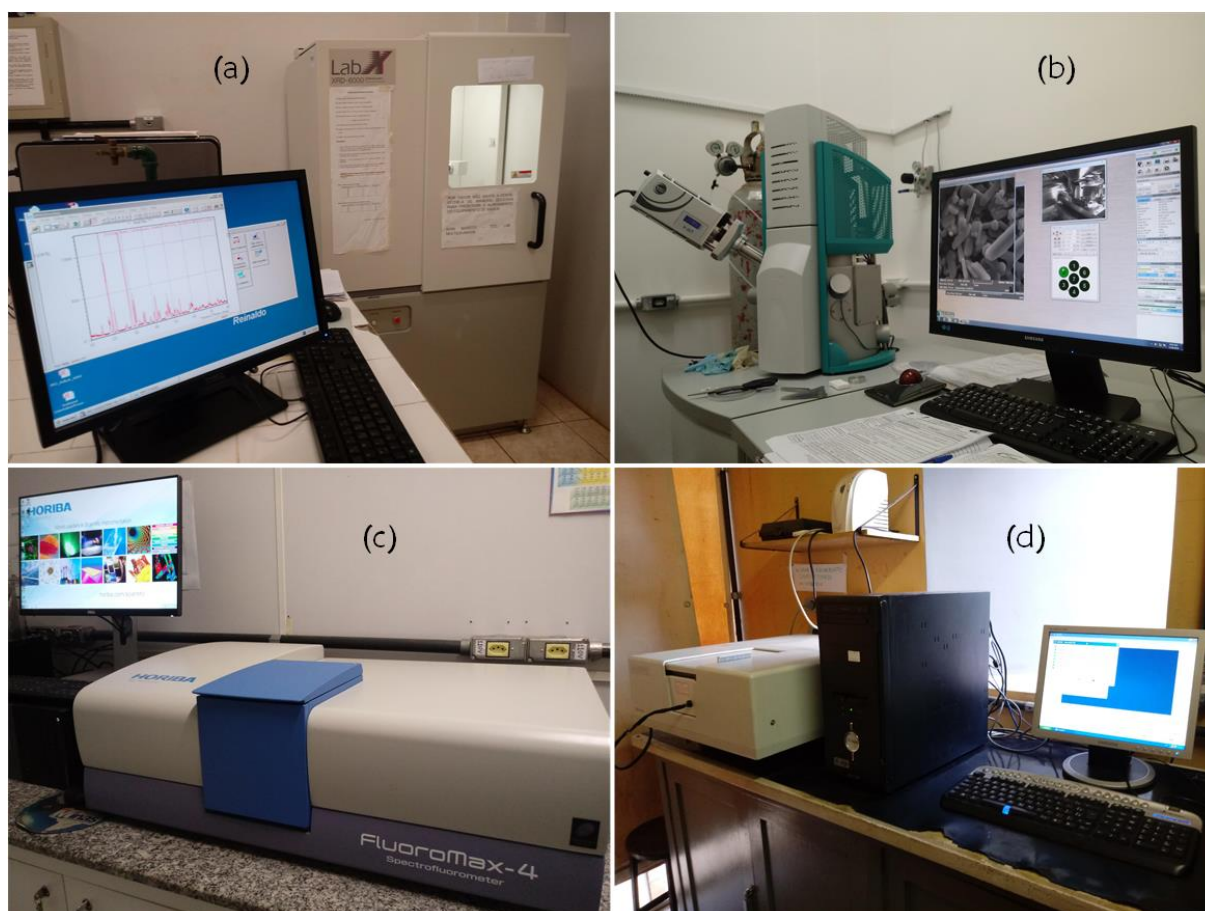


Fonte: O autor, 2020.

## 3.2 Caracterizações dos materiais

Os materiais sintetizados e depositados nas placas de FTO foram caracterizados por diferentes técnicas que permitiram a confirmação e a descrição das propriedades inerentes do material, tais como difratometria de raios X (DRX) (Figura 3.2a), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS) (Figura 3.2b), espectroscopia de fotoluminescência (PL) (Figura 3.2c) e espectroscopia de refletância difusa (UV-Vis DRS) (Figura 3.2d). Todas as medições foram feitas a partir das amostras sintetizadas e depositadas diretamente nas placas de FTO.

Figura 3.2 – Equipamentos utilizados na caracterização dos materiais depositados nos fotoanodos: (a) Difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000; (b) Microscópio eletrônico de varredura TESCAN Vega 3; (c) Espectrofluorímetro Horiba FluoroMax-4C\_1493D-2516-FM e (d) Espectrofotômetro Shimadzu UVPC 2501PC.



Fonte: O autor, 2020.

### 3.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X foi realizada no laboratório de multiusuários do Instituto de Química (LMIQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Para obter os difratogramas foi utilizado um equipamento Shimadzu XRD-6000 (software v5.21) com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ), nas condições de 40 kV de tensão e 30 mA de corrente. Os difratogramas foram coletados a uma velocidade de passo de  $0,02^\circ$ , no intervalo angular  $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  e uma velocidade de varredura de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ . Todos os difratogramas foram obtidos a partir das amostras sintetizadas e depositadas diretamente nas placas de FTO. Finalmente as fases cristalinas identificadas nos difratogramas foram comparadas com os padrões existentes na base de dados do Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó (JCPDS, *Joint Committee of Powder Diffraction Standards*).

### 3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS)

As micrografias foram obtidas no laboratório de multiusuários da UFU, onde foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura marca TESCAN modelo Vega 3 com detector de elétron secundário e tensão de aceleração 20 kV. As ampliações realizadas para todas as amostras foram de  $2\text{E}+03$  e  $10\text{E}+3$  vezes o tamanho original da amostra. Todas as amostras sintetizadas e depositadas diretamente nas placas de FTO foram previamente identificadas e revestidas com uma camada de ouro antes de realizar as medições.

### 3.2.3 Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

Os espectros emissão de fotoluminescência foram realizados no laboratório de fotoquímica e ciência dos materiais (LAFOT-CM) da UFU, para o qual se utilizou um Espectrofluorímetro Horiba FluoroMax-4C\_1493D-2516-FM, com lâmpada de Xe. Foi utilizado também fendas de  $2/2 \text{ nm}$  no monocromador de excitação/emissão em função da intensidade do sinal. Os materiais foram excitados a 400 nm utilizando o filtro GG420. Os espectros de emissão foram obtidos a uma velocidade de varredura de  $240 \text{ nm min}^{-1}$  em um comprimento de onda no intervalo de 400-700 nm.

### 3.2.4 Espectroscopia de refletância difusa na região ultravioleta e visível (UV-Vis DRS)

As propriedades ópticas dos materiais foram avaliadas por espectroscopia de refletância difusa na região ultravioleta e visível (UV-Vis DRS), na qual é possível observar a região de absorção dos materiais, bem como a energia para promover os elétrons da banda de valência à banda de condução do semicondutor. Estas medidas foram realizadas com o objetivo de estimar o valor da energia do *bandgap* ( $E_g$ ) das amostras sintetizadas a fim de possibilitar a construção do diagrama de energia, para o qual os espectros refletância foram convertidos com a finalidade de expressar em função da Equação 3.1, apresentada por TAUC e colaboradores (TAUC, 1974; TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966). Isto é possível devido ao coeficiente de espalhamento da amostra que varia de forma muito lenta e independente do comprimento de onda, fazendo com que a função Kubelka-Munk (Equação 3.2) seja aproximadamente proporcional ao coeficiente de absorção da amostra (PATTERSON; SHELDEN; STOCKTON, 1977; ZIMNYAKOV et al., 2016). A partir disso é possível plotar  $[F(R)hv]^{1/n}$  contra a energia incidente  $hv$ , obtida a partir da equação de Plank (Equação 3.3) que corresponde ao comprimento de onda (nm) da radiação absorvida pelo material para, desta forma, poder estimar o *bandgap* dos materiais semicondutores pela extrapolação de uma reta tangencial à curva até conseguir a interseção de energia do fóton no eixo (CHANGSHI; FENG, 2012; LIU; ZHU, 2014; ZIMNYAKOV et al., 2016).

$$\alpha hv = K(hv - E_g)^n \quad (3.1)$$

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \approx \frac{\alpha}{s} \quad (3.2)$$

$$E = hv; \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad (3.3)$$

Onde:  $F(R)$  é a função de Kubelka-Munk;  $R$  é a refletância difusa absoluta do feixe;  $E$  é a energia do fóton, também conhecida como quantum de energia;  $h$  é a constante de Planck (6,626070040 E-34 J s; 4,135667662 E-15 eV s);  $\nu$  é a frequência da radiação;  $c$  é a velocidade da luz no vácuo (299.792.458 m s<sup>-1</sup>);  $\lambda$  é o comprimento de onda;  $\alpha$  e  $s$  são os coeficientes de

absorção e espalhamento da amostra;  $K$  é a constante de proporcionalidade e;  $E_g$  é o *bandgap* do material semiconductor. O expoente  $n$  denota a natureza da transição do material, sendo  $n=1/2$  para transições permitidas diretas,  $n=3/2$  para transições proibidas diretas,  $n=2$  para transições permitidas indiretas  $n=3$  para transições proibidas indiretas.

Os testes foram realizados no laboratório de síntese de fármacos (LASFAR) da UFU, onde foi utilizado um espectrofotômetro marca Shimadzu modelo UVPC 2501PC com esfera de refletância difusa acoplada. Os espectros de refletância difusa foram obtidos a temperatura ambiente a um intervalo de amostragem de 0,5 nm e em um comprimento de onda no intervalo de 300-800 nm. O material de referência utilizado durante as análises foi o sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ).

### 3.3 Ensaios fotoeletroquímicos

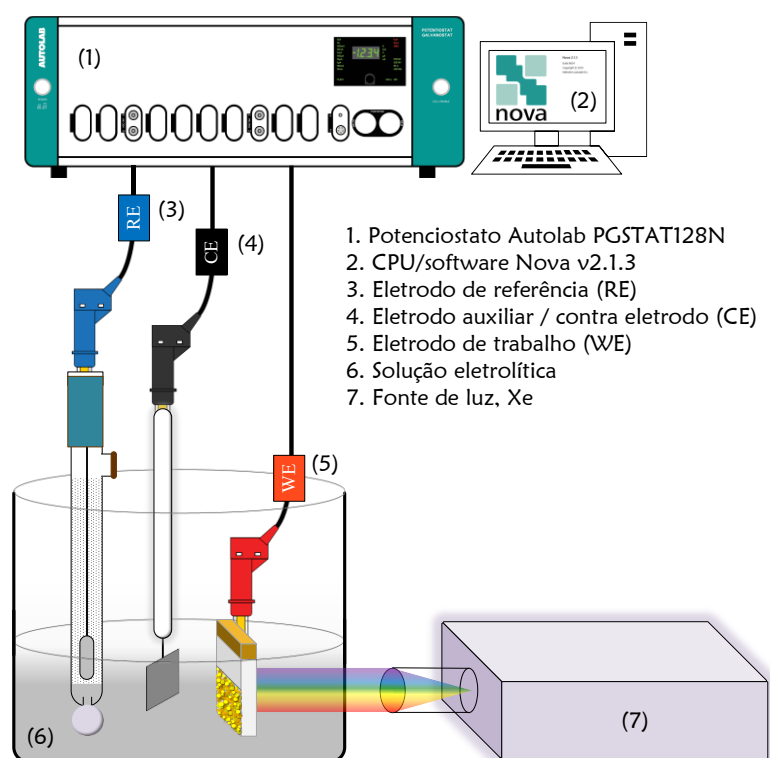
#### 3.3.1 Montagem da célula fotoeletroquímica

A montagem da célula fotoeletroquímica foi realizada de acordo com a Figura 3.3, na qual, para a realização das medidas fotoeletroquímicas, foi disposto um sistema de 3 eletrodos, eletrodo de trabalho (WE - *Work Electrode*), eletrodo de referência (RE - *Reference Electrode*) e contra eletrodo (CE - *Counter Electrode*). Inicialmente a superfície de contato dos eletrodos com os materiais depositados foram limpos com álcool isopropílico e preparados de forma que tenham uma máxima condutividade. Para isto uma fita de cobre foi adicionada na superfície de contato do eletrodo – sempre realizando um teste de continuidade antes de serem colocados na fotocélula.

As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas a temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ), para isto foi utilizado potenciostato Autolab PGSTAT128N (AUT-85087), acoplado ao Software NOVA v2.1.3 Build 6634 Copyright © 2018, Metrohm Autolab B.V. Utilizou-se, como fonte para excitação dos fotoanodos, uma lâmpada de Xe (Xenolux 300, 100 mW  $\text{cm}^{-2}$ , AM 1,5G). No sistema de 3 eletrodos foi utilizado como eletrodo de referência Ag/AgCl (3,0 M KCl);  $E_{\text{Ag/AgCl}}^\circ = 0,197\text{ V}$  a  $25^\circ\text{C}$ , e como contra-eletrodo platina (Pt). Para todos os sistemas o eletrodo de trabalho foi o fotoanodo com o material depositado. As medidas foram realizadas

com a placa de costas para luz (*backside*), de forma que a luz passasse primeiro pelo FTO e depois pelo material. Para a montagem da fotocélula a combustível com o objetivo de avaliar a geração de energia elétrica, foi empregado uma configuração de dois eletrodos (anodo e cátodo), onde o fotoanodo foi o eletrodo com o material depositado no FTO e o cátodo foi o eletrodo de Pt.

Figura 3.3 – Esquema de montagem do sistema de 3 eletrodos: (WE), eletrodo de trabalho; (RE) eletrodo de referência e (CE) contra eletrodo



Fonte: O autor, 2020

O eletrodo de trabalho (WE) é o eletrodo onde se realiza o evento eletroquímico de interesse e onde se estuda o comportamento do analito no eletrodo, ou seja, na interface eletrodo/eletrolito. Para isto é necessário perturbar o sistema, ou seja, tirar o sistema de seu equilíbrio, o que pode ser feito aplicando potencial ou corrente ao WE. Para aplicar potencial no WE é necessário um eletrodo de referência (RE) que possua um potencial de equilíbrio bem definido e estável, que é utilizado como um ponto de referência contra o qual o potencial de outros eletrodos pode ser medido em uma célula eletroquímica. Para registrar o efeito da perturbação que se desenvolveu no WE é necessário outro eletrodo, que poderia ser o mesmo RE, mas sob o risco de alterar a medição de potencial. Diante disto, para solucionar este inconveniente, um terceiro eletrodo, chamado de eletrodo auxiliar ou contra eletrodo (CE), é

utilizado para transportar a corrente. O objetivo do CE é completar o circuito com a medição de corrente (ELGRISHI et al., 2018).

### **3.3.2 Solução eletrolítica**

Visando o desenvolvimento de uma fotocélula a combustível de glicose/peróxido de hidrogênio (Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), utilizou-se como solução eletrolítica para todas as avaliações uma solução tampão de borato 0,5 M, na qual ajustou-se o pH até 9,20 utilizando solução de NaOH concentrado. Foram testadas diferentes concentrações individuais de Glc e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para avaliar o comportamento da fotocélula com referência a geração de fotocorrente e outras medições conforme parâmetros pré-estabelecidos na literatura, visando a padronização dos dados (LOPES et al., 2010; SHI et al., 2015). As concentrações de Glc e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avaliadas foram de 1 mM, 50 mM, 100 mM e 1000 mM, avaliadas tanto no escuro quanto sob iluminação. Glicose anidra P.A. (Neon, ≥99,5%) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Alphatec, ≥35,0%, 130 vol.) foram utilizadas para os ensaios.

### **3.3.3 Medidas fotoeletroquímicas**

As medições eletroquímicas foram realizadas no laboratório do grupo de pesquisa em nanotecnologia e novos materiais (NaNoMat) do instituto de ciência e tecnologia (ICT), na Universidade Federal dos Vales de Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM). As avaliações realizadas foram baseadas em métodos de caracterização padrão para células fotoeletroquímicas (SHI et al., 2015), e foram realizadas medições de voltametria linear, cronoamperometria e impedância potencioestática.

#### ***3.3.3.1 Voltametria linear***

As medições de voltametria linear foram realizadas em escuro e sob iluminação, a uma velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup> no intervalo do potencial de -1,0 V a +1,0 V. Com a finalidade de obter dados representativos das medições, os resultados de fotocorrente foram padronizados para 5 varreduras. Depois, os potenciais foram convertidos para a escala do



eletrodo reversível de hidrogênio (RHE, *Reversible Hydrogen Electrode*), de acordo a equação de Nernst (Equação 3.4).

$$E_{RHE} = E + 0,059 \times pH + E_{Ag/AgCl}^{\circ} \quad (3.4)$$

### 3.3.3.2 *Cronoamperometria*

As medidas de cronoamperometria foram feitas no escuro e sob incidência de luz, em intervalos intercalados. O tempo total de teste foi de 800 segundos, divididos alternadamente em 200 segundos no escuro e 200 segundos na luz. Dessa forma, houve a formação de 2 picos de 200 segundos na presença de luz. O potencial aplicado foi de 1,0 V.

### 3.3.3.3 *Impedância potencioestática*

Os testes de impedância potencioestática foram realizados na presença de luz e em escuro, com o intuito de avaliar a ocorrência de mudanças nas propriedades elétricas como resistência à transferência de carga. Os espectros foram obtidos no escuro e sob iluminação, polarizados a 1,0 V, aplicando frequências no intervalo de 0,1 Hz até 1E+05 Hz.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 Caracterização dos fotoanodos

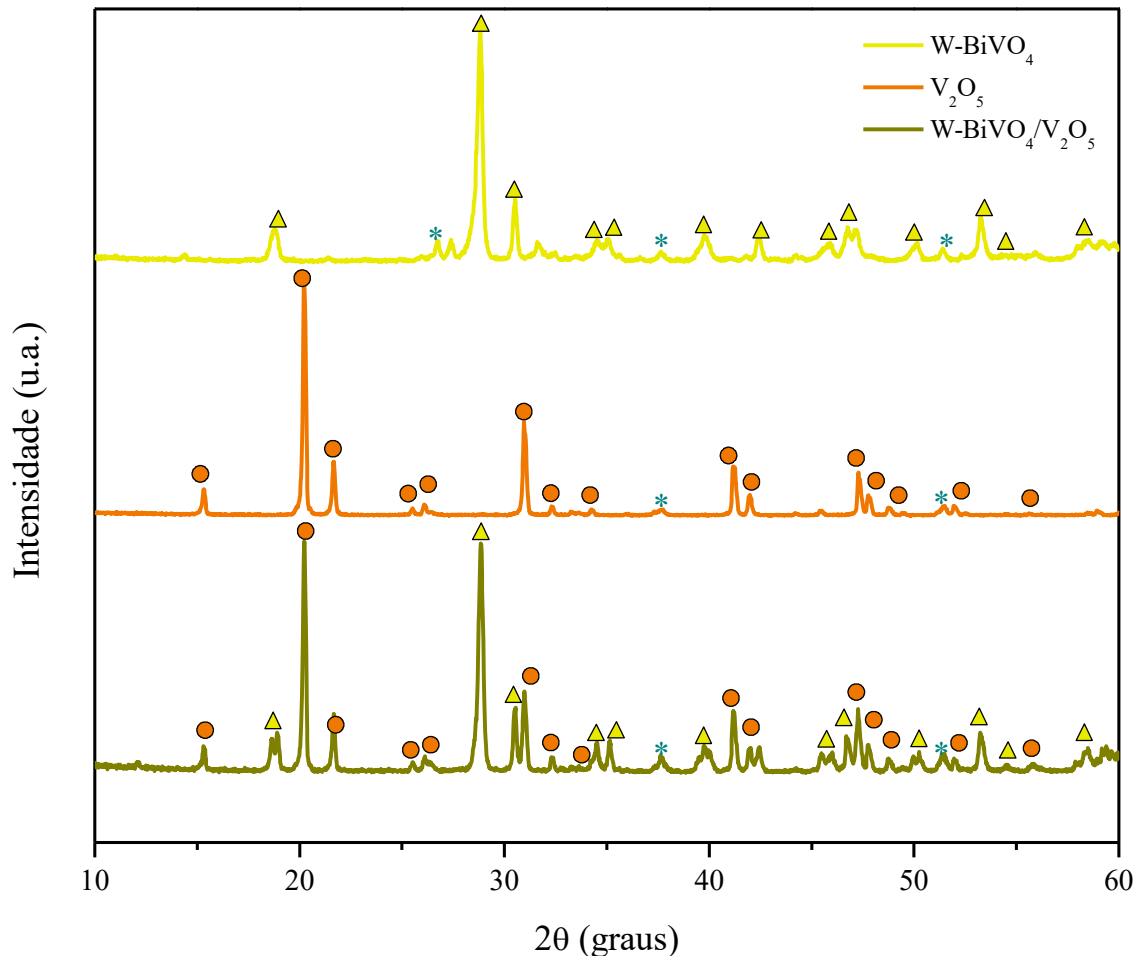
##### 4.1.1 Difractometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X para os materiais sintetizados e depositados nas placas de FTO foram analisadas e comparadas com os respectivos padrões cristalográficos das fichas JCPDS. Na Figura 4.1 é possível ver os difratogramas das amostras W-BiVO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e a heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, todas depositadas sobre a superfície do FTO. No caso da difratometria feita no W-BiVO<sub>4</sub>, a ficha cristalográfica associada ao difratograma obtido está relacionada principalmente com a JCPDS 14-0688, que demonstra que a fase cristalina predominante é a monoclinica, no caso do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a ficha cristalográfica associada está relacionada ao JCPDS 72-0433, com fase cristalina ortorrômbica; ambas fases foram as detectadas pela DRX. No entanto, existem alguns picos relacionados ao FTO utilizado como substrato nos ângulos 2 $\theta$  correspondente a 26,43°; 37,67° e 51,44° (vide APÊNDICE A).

Nos difratogramas é possível constatar que o BiVO<sub>4</sub> sintetizado e depositado nos substratos tem a estrutura scheelita monoclinica (s-m). Isto porque, na temperatura de 500 °C, na qual foram sinterizados no FTO, as fases cristalinas zircônia tetragonal (z-t) e scheelita tetragonal (s-t) são convertidas irreversivelmente em scheelita monoclinica

(BHATTACHARYA; MALLICK; HARTRIDGE, 1997; FAN et al., 2012), com a vantagem de que a fase cristalina monoclinica é a fase que mostra maior atividade fotocatalítica no espectro de radiação visível comparado com a fase tetragonal, devido à melhora do transporte e separação das cargas fotoinduzidas (FAN et al., 2012; ZHANG et al., 2007).

Figura 4.1 – Padrão de difração de raios X das amostras sintetizadas e depositadas sobre o substrato utilizado. ( $\Delta$ )  $\text{BiVO}_4$ ; ( $\circ$ )  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; (\*) FTO.

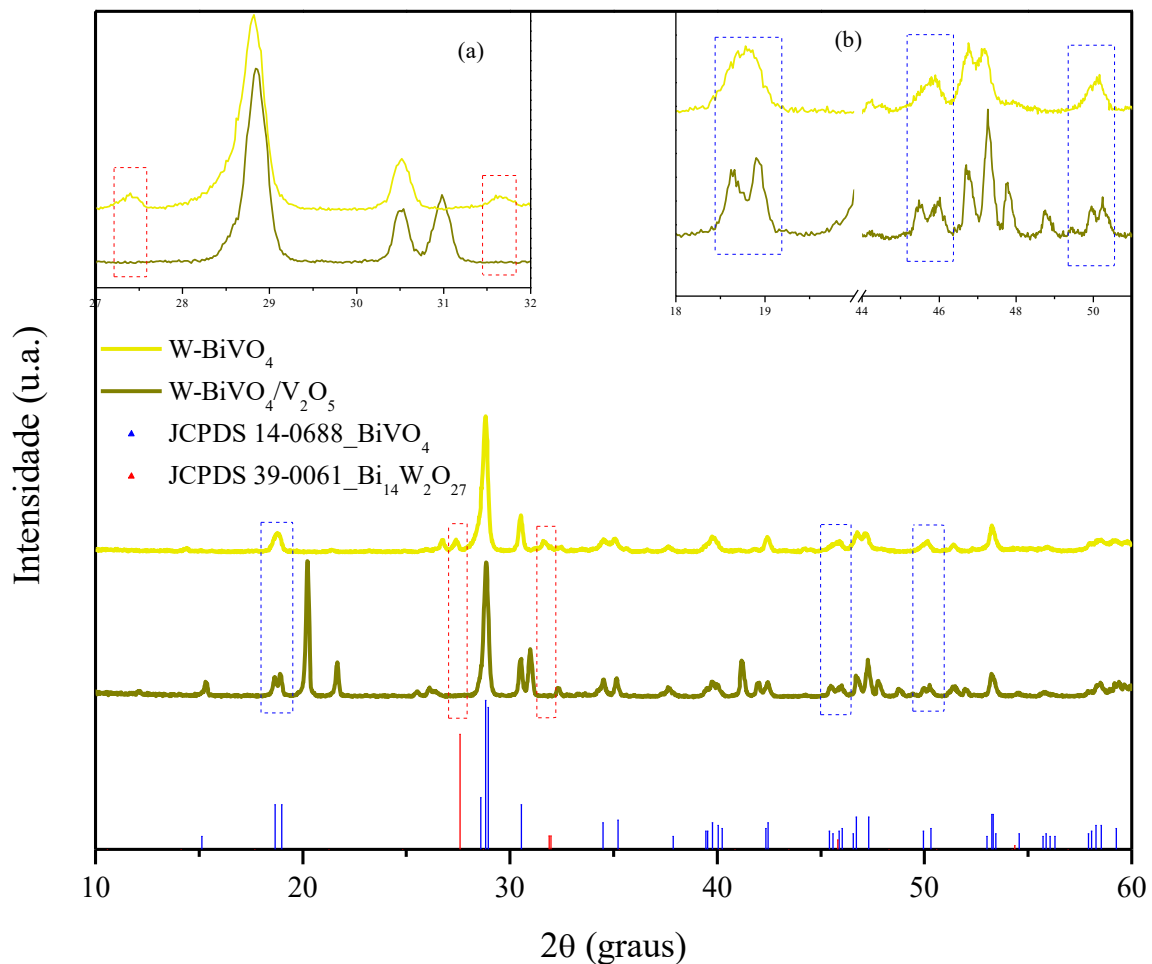


Fonte: O autor, 2020.

Por outro lado, os difratogramas realizados no W-BiVO<sub>4</sub>, mostrados na Figura 4.2a, indicam algumas reflexões de baixa intensidade nos ângulos  $2\theta$  correspondentes a 27,50 e 31,80 que podem ser atribuídas à formação de um composto oxidado de tungstênio e bismuto de estrutura cristalina tetragonal (JCPDS 39-0061\_Bi<sub>14</sub>W<sub>2</sub>O<sub>27</sub>), similar ao reportado por (DITTMER et al., 2016). A baixa intensidade destes picos no difratograma pode estar associado, também, à baixa quantidade Bi<sub>14</sub>W<sub>2</sub>O<sub>27</sub> formado na síntese, sendo que o W foi adicionado diretamente na síntese com uma quantidade de 3 mol%. Já na heterojunção W-

$\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$  estes picos relacionados ao  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  não são detectados nos difratogramas, sendo que nesta heterojunção a percentagem de moles do W tem diminuído à metade pelos parâmetros de deposição assumidos na parte metodológica. Além disso, na Figura 4.2b pode ser observado que os picos dos ângulos  $2\theta$  próximos a  $19^\circ$ ,  $46^\circ$  e  $50^\circ$  da amostra W- $\text{BiVO}_4$  mudam ligeiramente para um ângulo mais baixo e se tornam mais alargados, o que poderia significar a dopagem de tungstênio na estrutura do  $\text{BiVO}_4$ , em concordância com os dados obtidos por (ZHANG et al., 2015).

Figura 4.2 – Padrão de difração de raios X do W- $\text{BiVO}_4$  e W- $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$  identificando: (a) picos relacionados ao  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  e (b) dopagem com W.



Fonte: O autor, 2020.

A partir da equação de Scherrer, Equação 4.1 (SCHERRER, 1918), a qual relaciona o tamanho do cristalito com variáveis que podem ser medidas diretamente e dependem da característica de cada material, se pode estimar os diâmetros médios do cristalito dos diferentes materiais sintetizados, tanto para W- $\text{BiVO}_4$  quanto para  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Esta regra se aplica sempre que

os tamanhos dos cristais sejam menores que 100 nm ou 1000 Å (LANGFORD; WILSON, 1978; MONSHI; FOROUGH; MONSHI, 2012; PATTERSON, 1939).

$$L = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

Onde:  $L$  é o diâmetro do cristalito em nanômetros;  $k$  é uma constante relacionada com a forma do cristalito, com um valor de 0,90 considerando uma forma esférica;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada (Cu-K $\alpha$   $\lambda = 0,154184$  nm);  $\beta$  é a largura à meia altura do pico de maior intensidade em radianos (FWHM, *Full width at half maximum*); e  $\theta$  é o ângulo de difração do plano cristalino em radianos.

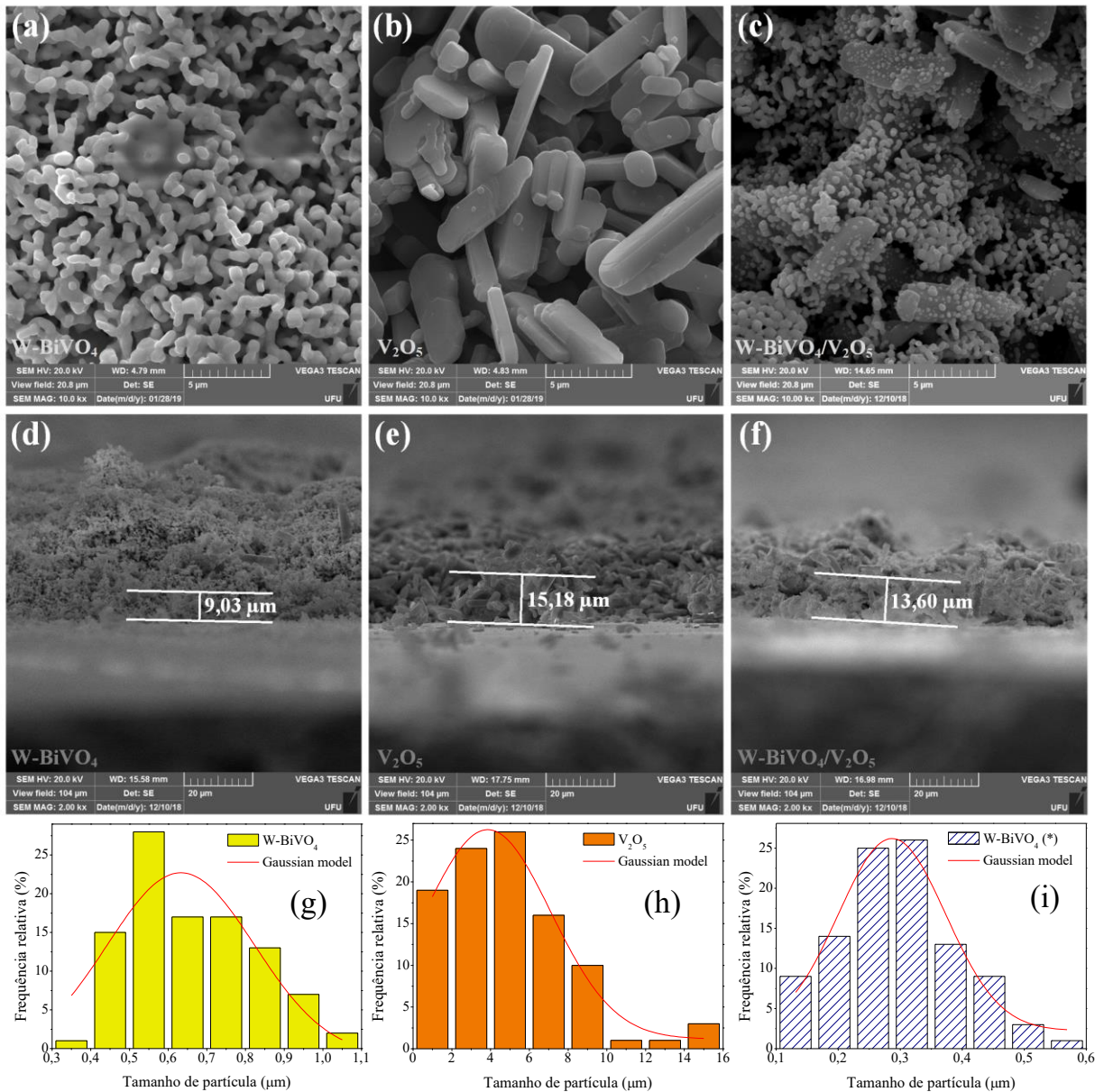
Os resultados dos diâmetros médios dos cristalitos para os diferentes materiais a partir da equação de Scherrer dão como resultado que os diâmetros médios dos cristalitos para W-BiVO<sub>4</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são de 24 nm e 49 nm, respectivamente. Estudos realizados por (MERUPO et al., 2015) mostram que o diâmetro médio de cristalito para BiVO<sub>4</sub> monoclinico estimado foi de 37,78 nm, um pouco superior ao estimado nesta pesquisa. O V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode mudar seu diâmetro médio de cristalito dependendo da temperatura de síntese, tendo valores de 14,89-18,2 nm para temperaturas de síntese de 400 °C (AMORIN; MARTINS; URBANO, 2018; GOYAL et al., 2018) e podendo incrementar entre 300-350 nm para temperatura de síntese de 500-600 °C (PRZEŚNIAK-WELENC et al., 2015). É possível que o tamanho de cristalito do BiVO<sub>4</sub> possa dever-se principalmente ao tipo de surfactante utilizado na síntese. Na presente pesquisa foi utilizado dodecil sulfato de sódio.

#### **4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS)**

A morfologia, assim como o tamanho das partículas dos materiais, foi estudada utilizando imagens MEV-EDS. Na Figura 4.3a, pode-se observar a formação de partículas esféricas irregulares correspondentes ao W-BiVO<sub>4</sub>, que tem uma moderada tendência à agregação, podendo dar origem a aglomerados maiores. Este formato arredondado pode ser característico do método empregado para sínteses e deposição por *drop coating* nas placas de

FTO, diferente do método de eletrodeposição, onde são formados micropartículas que tem a forma de botão em rosa (ZHANG et al., 2017).

Figura 4.3 – Microscopia eletrônica de varredura: vista superior: (a) W-BiVO<sub>4</sub>, (b) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (c) W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; vista lateral: (d) W-BiVO<sub>4</sub>, (e) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (f) W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; histogramas de distribuição de tamanho de partículas: (g) W-BiVO<sub>4</sub>, (h) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (i) W-BiVO<sub>4</sub>(\*) na heterojunção.



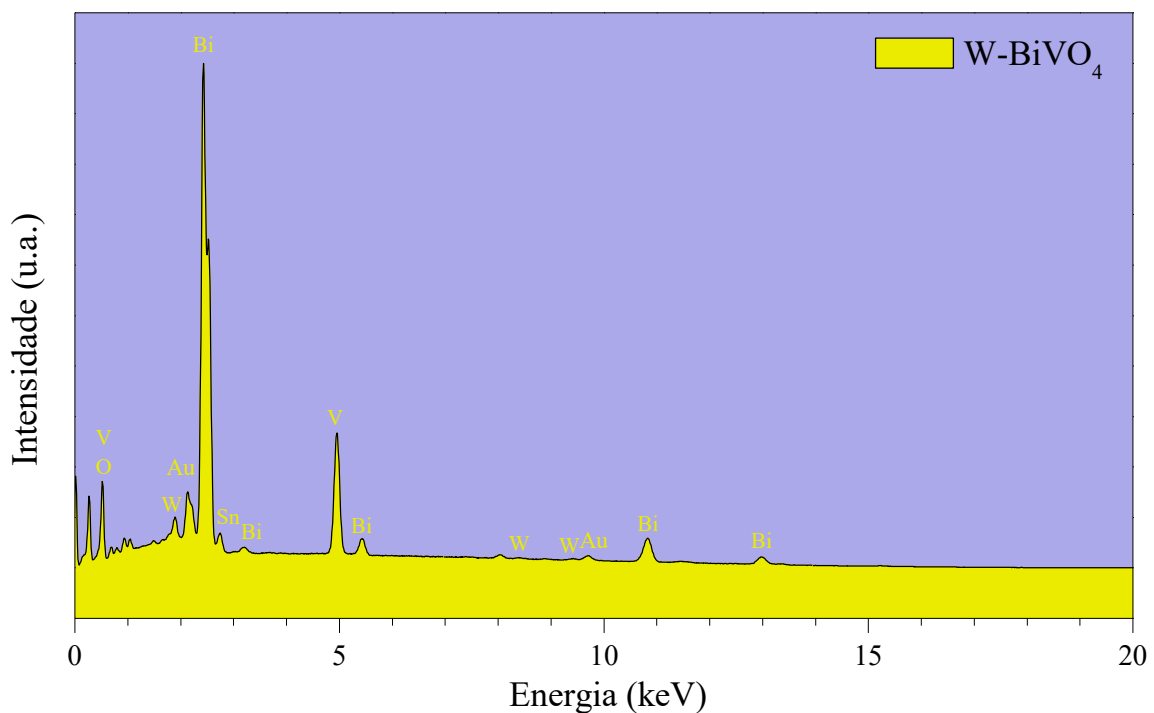
Fonte: O autor, 2020.

O material V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figura 4.3b) apresenta uma forma tipo bastonetes irregulares de comprimento e largura desiguais com tamanho superior ao W-BiVO<sub>4</sub>. Já na heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figura 4.3c) pode-se observar que o W-BiVO<sub>4</sub> se encontra uniformemente

disperso na superfície dos bastões do  $V_2O_5$ . A diferença é que o tamanho das partículas do material  $W-BiVO_4$  na heterojunção diminuiu ligeiramente para valores médios de  $0,30 \pm 0,08 \mu m$  (Figura 4.3i).

Na Figura 4.3d, Figura 4.3e e Figura 4.3f, são mostradas as imagens laterais das espessuras dos filmes de  $W-BiVO_4$ ,  $V_2O_5$  e a heterojunção  $W-BiVO_4/V_2O_5$  depositados no FTO. A espessura do filme de  $W-BiVO_4$  foi de  $9,03 \mu m$ , a de  $V_2O_5$  foi de  $15,18 \mu m$ , enquanto a heterojunção  $W-BiVO_4/V_2O_5$  apresentou uma espessura de  $13,60 \mu m$ . Esta variação nas espessuras para uma deposição da mesma quantidade de material ocorre devido às diferentes configurações de deposição dos materiais. O fato do  $W-BiVO_4$  apresentar uma configuração mais densa e compacta pelo menor tamanho das partículas na média  $0,67 \pm 0,14 \mu m$  (Figura 4.3g) pode acontecer por conta da utilização de surfactante dodecil sulfato de sódio no processo de síntese que desempenha um papel importante no controle do tamanho e forma do material (KHAN et al., 2017). Por outro lado, o  $V_2O_5$  apresentou uma configuração com maiores espaços devido principalmente ao tamanho das partículas com médias de  $4,87 \pm 2,34 \mu m$  de comprimento (Figura 4.3h) e  $2,08 \pm 0,51 \mu m$  de largura. Esta hipótese tem concordância em relação à heterojunção  $W-BiVO_4/V_2O_5$  que apresentou um valor intermédio de espessura do filme.

Figura 4.4 – Microscopia eletrônica de varredura acoplado com espectroscopia por dispersão de energia mostrando a presença de tungstênio no  $W-BiVO_4$ .



Fonte: O autor, 2020.

A presença de tungstênio, assim como dos outros elementos que conformam os materiais, é também confirmada pela análise de MEV-EDS (Figura 4.4). Baseado na análise de EDS, a partir das percentagens de cada elemento presente nas amostras, é possível conhecer a quantidade de tungstênio presente na dopagem do W-BiVO<sub>4</sub>. No início do processo de sínteses do W-BiVO<sub>4</sub> foi adicionada uma quantidade de 3 mol% de tungstênio. No entanto, nas análises de EDS, demonstra-se que a quantidade de dopagem de tungstênio presente na W-BiVO<sub>4</sub> foi de 1,3 mol%. Esta diminuição da quantidade de tungstênio pode estar relacionada principalmente ao tungstênio que não conseguiu fixar-se ao material e que foi removido no processo de lavagem. Por outro lado, a análise de MEV-EDS é uma técnica que não consegue quantificar completamente os materiais presentes na amostra por conta de sua limitação, sendo que o feixe de luz incidente não atravessa completamente todas as camadas do material, sendo uma técnica majoritariamente superficial.

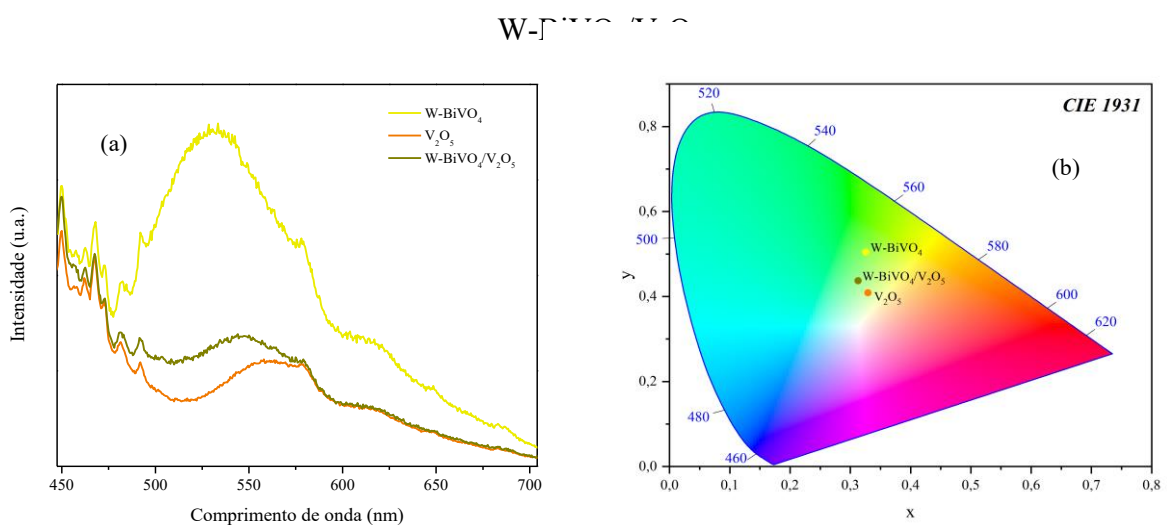
### 4.1.3 Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

Uma forma de avaliar a separação de pares elétron/buraco fotoinduzidos em semicondutores é através da técnica de fotoluminescência, resultante da recombinação dos portadores livres de carga ou recombinação de pares  $e^-/h^+$  (SHAN; LIU; WANG, 2015). Na fotoluminescência, o feixe incidente de luz penetra a superfície da amostra onde é parcialmente absorvido em comprimentos de onda característicos que correspondem a transições eletrônicas da amostra. Posteriormente o feixe de luz incidente realiza a excitação na superfície da amostra, onde pares de elétrons e buracos são gerados. A fotoluminescência foi realizada à temperatura ambiente, já que sua temperatura pode ter influência direta na separação de cargas (KANG et al., 2013). Na Figura 4.5a, mostra-se os espectros de fotoluminescência para as amostras de W-BiVO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e a heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, onde ambas foram excitadas a 400 nm. Nelas é possível observar que os picos de emissão mais fortes se encontram a 531 nm para a amostra W-BiVO<sub>4</sub>, 562 nm para a amostra V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 546 nm para a heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Isto pode ser atribuído à luminescência intrínseca entre a banda de valência ( $h^+$ ) e a banda de condução ( $e^-$ ) correspondente à recombinação dos pares elétron/buraco (SHAN; LIU, 2016). Pode-se ver também que a intensidade de emissão de fotoluminescência da heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é muito menor comparada com a intensidade do W-BiVO<sub>4</sub>, o que significa que a heterojunção realizada entre W-BiVO<sub>4</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> melhorou notavelmente a separação de cargas nos fotoeletrodos e, conseqüentemente, uma menor recombinação de pares fotoinduzidos



(OLIVEIRA et al., 2018). Isto demonstra que uma alta intensidade de emissão na fotoluminescência implica uma baixa eficiência de separação dos elétrons e buracos fotoinduzidos (CHEN; FENG, 2019). O  $V_2O_5$  também apresenta uma boa separação de cargas. No entanto, o  $V_2O_5$ , por conta de suas características inerentes, dificulta a aderência nos fotoeletrodos no momento de realizar os ensaios fotoeletroquímicos quando é utilizado individualmente (vide secção 4.2.1).

Figura 4.5 – (a) Espectros de fotoluminescência das mostras de  $W-BiVO_4$ ,  $V_2O_5$  e a heterojunção  $W-BiVO_4/V_2O_5$ . (b) Mapeamento dos espectros de fotoluminescência no diagrama de cromaticidade CIE 1931xy para as amostras  $W-BiVO_4$ ,  $V_2O_5$  e a heterojunção



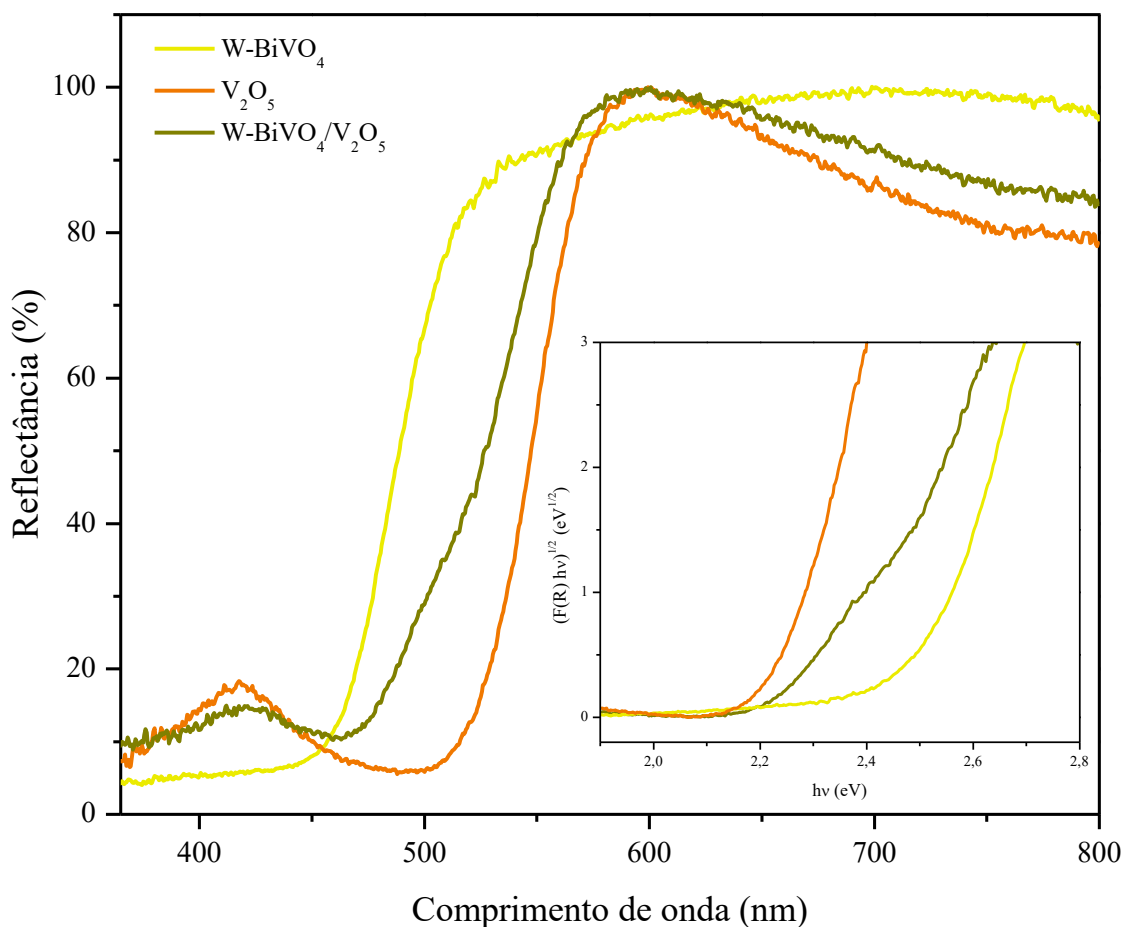
Fonte: O autor, 2020.

Na Figura 4.5b podemos observar o mapeamento dos espectros de fotoluminescência no diagrama de cromaticidade CIE 1931xy, para o qual utilizamos transformações colorimétricas lineares com a finalidade de mapear os espectros de fotoluminescência alocando-os dentro de um único ponto no diagrama de cromaticidade CIE 1931xy (SHAN; LIU; WANG, 2015). Como observado, a heterojunção  $W-BiVO_4/V_2O_5$  mostra um ligeiro deslocamento à região do espectro vermelho que se encontra em concordância com o ligeiro deslocamento dos espectros de fotoluminescência.

#### 4.1.4 Espectroscopia de refletância difusa na região ultravioleta e visível (UV-Vis DRS)

Os cálculos realizados das energias do *bandgap*, a partir da extrapolação linear da Figura 4.6, tendo em consideração a metodologia de Tauc, estimaram valores de *bandgap* indireto de 2,49 eV para o W-BiVO<sub>4</sub>, 2,23 eV para o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 2,33 eV para a heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, confirmando que uma heterojunção entre os materiais individuais provocou mudanças no *bandgap* da heterojunção. Os valores de *bandgap* dos semicondutores podem variar dependendo do tipo de substrato utilizado para a deposição dos semicondutores, (THIAGARAJAN; THAIYAN; GANESAN, 2016) ou do método utilizado para deposição. Por exemplo, caso se utilize a deposição por spray pirólises os valores de *bandgap* podem incrementar-se com a temperatura de deposição (MARGONI et al., 2017).

Figura 4.6 – Espectro de refletância difusa na região UV-Vis e gráfico da energia de *bandgap* do W-BiVO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calculada a partir do gráfico de Tauc.



Fonte: O autor, 2020.

Cálculos teóricos para o  $V_2O_5$  tem estimado valores de *bandgap* indireto próximos a 2,6 eV (BULLETT, 1980). No entanto, estudos experimentais confirmaram que para o  $V_2O_5$  ortorrômbico existem duas transições com *bandgap* direto e indireto, mostrando que para temperaturas de análises entre 20-300 K tem valores de *bandgap* entre 2,67-2,64 eV para *bandgap* direto e valores entre 2,26-2,16 eV para *bandgap* indireto (KANG et al., 2013).

Em contrapartida, no caso do  $BiVO_4$ , muitos estudos atribuíram a este material transições permitidas diretas, *bandgap* direto (SHAN; LIU; WANG, 2015; ZHANG et al., 2007). Todavia, estudos recentes demonstram conclusivamente que o  $BiVO_4$  monoclinico tem transições permitidas indiretas, *bandgap* indireto (COOPER et al., 2015; LIU et al., 2017; LOPES et al., 2016), com valores de *bandgap* próximos a 2,52 eV.

Por outro lado, Fan e colaboradores demonstraram que o *bandgap* para as duas fases cristalinas do  $BiVO_4$  variam significativamente, tendo um *bandgap* de 2,9 eV para fase tetragonal e 2,4 eV para a fase monoclinica (FAN et al., 2012). Malashchonak e colaboradores determinaram *bandgap* direto e indireto para o  $BiVO_4$  monoclinico com valores de 2,63 para transições ópticas diretas e 2,44 eV para transições ópticas indiretas (MALASHCHONAK et al., 2017), confirmando, assim, que W- $BiVO_4$  sintetizado tem fase cristalina monoclinica e *bandgap* indireto comparado com o valor de *bandgap* obtivo de 2,49 eV.

## 4.2 Testes fotoeletroquímicos

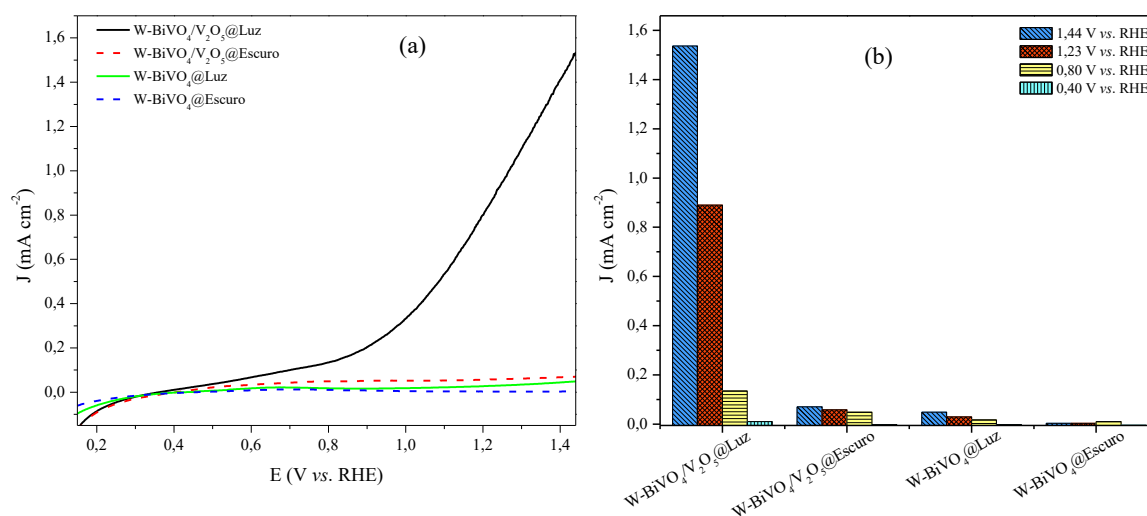
### 4.2.1 Curvas de fotocorrente em função do potencial vs. RHE

Foram realizadas curvas de densidade de corrente em função do potencial aplicado com a finalidade de avaliar a fotoatividade e o desempenho dos eletrodos de W- $BiVO_4$ ,  $V_2O_5$  e a heterojunção W- $BiVO_4/V_2O_5$ . Estes ensaios foram realizados tanto no escuro quanto na luz, utilizando como eletrólito solução tampão de borato 0,5 M (pH = 9,20) a uma velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>. Como em trabalhos prévios (DITTMER et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2018; ZHANG et al., 2015), todos os fotoeletrodos utilizados foram irradiados de costas para a luz (*backside*), já que desta forma os elétrons precisam percorrer um caminho mais curto até chegar ao circuito externo.

Os resultados da Figura 4.7a para os fotoanodos conformados por W-BiVO<sub>4</sub> e W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> salientam a baixa fotoatividade no escuro comparado com os mesmos materiais sob iluminação, demonstrando que tanto o W-BiVO<sub>4</sub> e a heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentam fotoatividade sob radiação de luz no comprimento visível. No entanto, a heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sob iluminação apresenta uma fotoatividade consideravelmente superior que os outros sistemas avaliados. Na ausência de Glc, a fotocorrente é resultado da oxidação da água (ZHANG et al., 2015), tendo uma densidade de fotocorrente de 0,89 mA cm<sup>-2</sup> a 1,23 V vs. RHE (Figura 4.7b) para a utilização do W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como eletrodo de trabalho. Para o eletrodo W-BiVO<sub>4</sub> a fotocorrente gerada foi muito baixa na ausência de Glc, o que sugere uma baixa atividade para a oxidação da água da mesma forma que o reportado em estudos anteriores de Oliveira e colaboradores (OLIVEIRA et al., 2018).

Isto evidencia que as heterojunções de semicondutores podem melhorar notavelmente a atividade fotoeletroquímica dos materiais individuais (YE et al., 2015), incrementando a absorção de luz e melhorando a separação de cargas. Além disso, o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ao ser a forma mais estável dos óxidos de vanádio, garante um adequado desempenho devido às suas inerentes propriedades eletroquímicas e fotoeletroquímicas quando utilizadas em heterojunção com outros semicondutores (YAW, 2017).

Figura 4.7 – (a) Curvas de densidade de fotocorrente e potencial para W-BiVO<sub>4</sub> e heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em escuro e luz; (b) densidade de fotocorrente sob iluminação e em escuro a diferentes potenciais para W-BiVO<sub>4</sub> e heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Eletrólito utilizado: solução de borato 0,5 M (pH = 9,20).



Fonte: O autor, 2020.

A melhora na densidade de fotocorrente da heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode ser explicada em virtude da separação de cargas nos fotoeletrodos, que é incrementada pelo acoplamento de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, no BiVO<sub>4</sub>, podendo ser verificado pela diminuição da intensidade de emissão no espectro de fotoluminescência (Figura 4.5a). Além disso, tem-se reportado que o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, quando utilizado como fotoanodo, além de melhorar a absorção de luz no comprimento visível por ter um *bandgap* menor que o W-BiVO<sub>4</sub> (Figura 4.6), é também um excelente transportador de cargas, que maximiza o transporte de buracos ao longo dos eletrodos, melhora a separação de cargas e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> e conseqüentemente incrementa a atividade fotoeletroquímica e a densidade de fotocorrente produzida pela heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (OLIVEIRA et al., 2018).

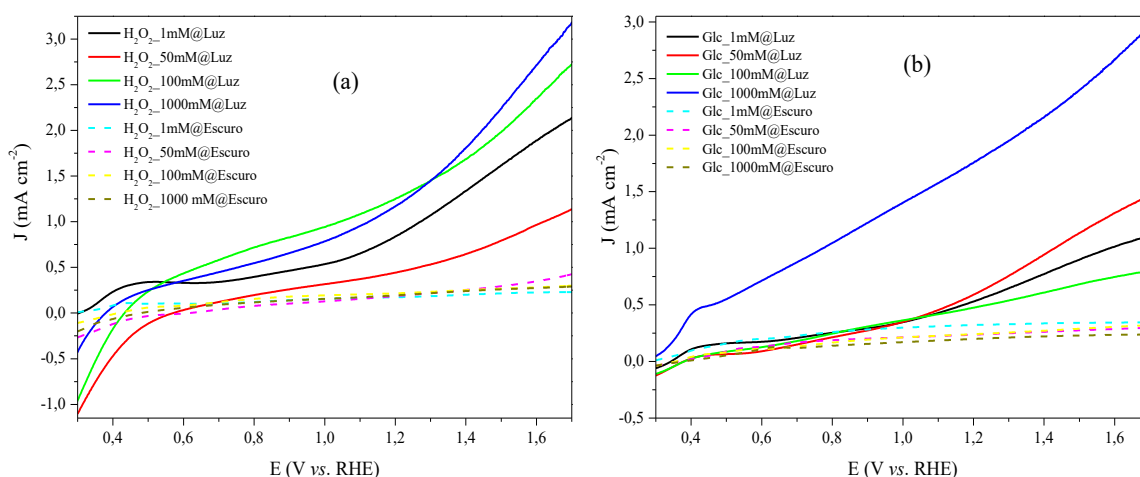
No caso dos fotoeletrodos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puros, tanto em escuro quanto sob iluminação, não apresentaram bom desempenho na fotogeração de corrente, devido à baixa capacidade de aderência do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nas placas de FTO, provocando o descascamento e perda total do material em poucos segundos, o que não favorece a realização dos testes fotoeletroquímicos. Isto pode se dar por causa da configuração das partículas mostradas nas análises de MEV (Figura 4.3b), com muitos espaços vazios nos quais pode ocasionar baixa aderência nos filmes de FTO quando utilizado de forma pura. Além disso, estudos similares mostram que o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se dissolve rapidamente em solução eletrolítica de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, evidenciando que o pH básico dos eletrólitos pode surtir um efeito na aderência deste material na superfície do FTO (BERGLUND et al., 2011).

A partir dos dados obtidos anteriormente, evidencia-se que o acoplamento de W-BiVO<sub>4</sub> com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta melhor um desempenho e uma melhor produção de fotocorrente em comparação com os semicondutores utilizados individualmente. Desta forma, o W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi testado com diferentes concentrações de agentes de sacrifício, Glc tanto quanto do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, com a finalidade de conhecer o desempenho na geração de fotocorrente visando o desenvolvimento de uma fotocélula de combustível.

Os resultados da Figura 4.8a e Figura 4.8b mostram as curvas de densidade de fotocorrente em relação ao potencial para a heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nas diferentes concentrações de Glc e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no escuro e sob iluminação. Os resultados indicam que a fotocorrente gerada sob iluminação é significativamente superior comparada com a fotocorrente gerada em escuro, demonstrando que o W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é um semicondutor que tem fotoatividade sob irradiação solar gerando pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> e melhorando a cinética das reações

fotoquímicas. Na presença de Glc e  $\text{H}_2\text{O}_2$  o aumento da fotocorrente é atribuível à oxidação destas substâncias. As melhores condições na fotogeração de corrente foram para a adição de concentrações de 1000 mM de Glc e 1000 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com uma densidade de fotocorrente de  $1,81 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $1,30 \text{ mA cm}^{-2}$  para  $1,23 \text{ V vs. RHE}$ , respectivamente, tendo um incremento de fotocorrente com referência à utilização de solução eletrolítica de borato em meio básico de 103% para a adição de Glc e 46% para a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . É importante destacar que no caso da utilização de soluções com concentrações de 1000 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  existem problemas de descascamento do material depositado nos semicondutores, o que limita a realização de testes com esta configuração.

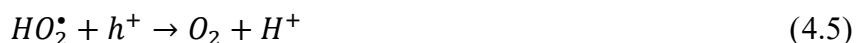
Figura 4.8 – Curvas de densidade de fotocorrente e potencial para a heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a diferentes concentrações: (a) diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em escuro e luz, (b) diferentes concentrações de Glc em escuro e luz.



Fonte: O autor, 2020.

O incremento na geração de fotocorrente quando utilizado  $\text{H}_2\text{O}_2$  na solução eletrolítica pode significar, como foi reportado anteriormente, que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é um excelente sequestrador de buracos (GONG et al., 2016), permitindo a separação de cargas fotogeradas, facilitando e melhorando a migração dos elétrons do fotoanodo até o cátodo e consequentemente incrementando a fotogeração de corrente elétrica (ROSSETTI, 2012). Chitrada e colaboradores relatam que a utilização de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como sequestrador de buracos em meio básico pode incrementar a geração de fotocorrente devido à formação de radicais Hidroperoxila  $\text{HO}_2^\bullet$  na superfície do fotoanodo (Equação 4.3), permitindo, assim, a injeção de elétrons na banda de condução do fotoanodo, causando um efeito de duplicação de fotocorrente (Equação 4.4). Além do mais, alternativamente, o radical  $\text{HO}_2^\bullet$  pode capturar outro buraco da superfície do fotoanodo

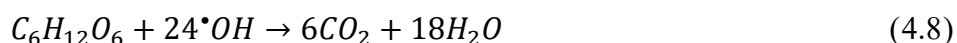
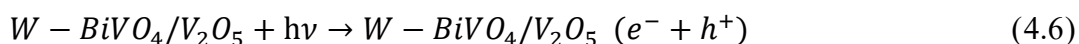
(Equação 4.5) e minimizar a perda por recombinação de cargas, que por sua vez resulta no incremento da fotocorrente (CHITRADA et al., 2016). Todavia, alguns estudos que utilizam o TiO<sub>2</sub> como fotoanodo demonstram o oposto aos resultados obtidos, sob hipótese de que o papel de sequestrador de buracos do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é limitado, já que os elétrons fotogerados ficam retidos na superfície dos fotoeletrodos, reduzindo o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e diminuindo os elétrons fotogerados, existindo um processo de competição para liberar os elétrons que dependeria da cinética de redução do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ZHU et al., 2017).



No caso da utilização da Glc utilizada como aditivo de forma individual no eletrólito o incremento da fotocorrente se encontra associado à oxidação desta. Tem-se relatado que os compostos orgânicos são agentes de sacrifício que podem remover buracos nos processos fotocatalíticos, sendo capazes de combinar-se com os buracos fotogerados na banda de valência de forma mais eficiente que a água (ROSSETTI, 2012). Estudos anteriores tem demonstrado a Glc como sequestrador eficiente de buracos para processos fotocatalíticos utilizando TiO<sub>2</sub> (DU; FENG; ZHANG, 2007; FU et al., 2008). No entanto, estudos mais recentes como os de Zhang e colaboradores têm relatado o uso do semicondutor W-BiVO<sub>4</sub> juntamente com a glicose, mostrando resultados para a fotogeração de corrente com valores próximos a 2 mA cm<sup>-2</sup> a 0,8 V vs. SCE (1,59 V vs. RHE) sob iluminação simulada com AM 1.5G 100 mW cm<sup>-2</sup> (ZHANG et al., 2017). Estes valores reportados se encontram abaixo dos valores obtidos nos ensaios para utilização de Glc, alcançando valores de 2,64 cm<sup>-2</sup> a 1,59 V vs. RHE (Figura 4.8b). O fato da Glc gerar maior quantidade de fotocorrente (efeito de duplicação de corrente) pode estar relacionado às características inerentes dos compostos orgânicos, que são mais susceptíveis à oxidação, tendo como regra que a atividade fotocatalítica poderia ser na ordem de MeOH> EtOH> D-glicose> 2-PrOH> Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (ROSSETTI, 2012).

A oxidação da Glc em fotocélulas a combustível pode envolver múltiplos estágios com reações intermediárias. No entanto, o processo de oxidação da Glc em meio básico pode ocorrer, com os seguintes estágios principais:

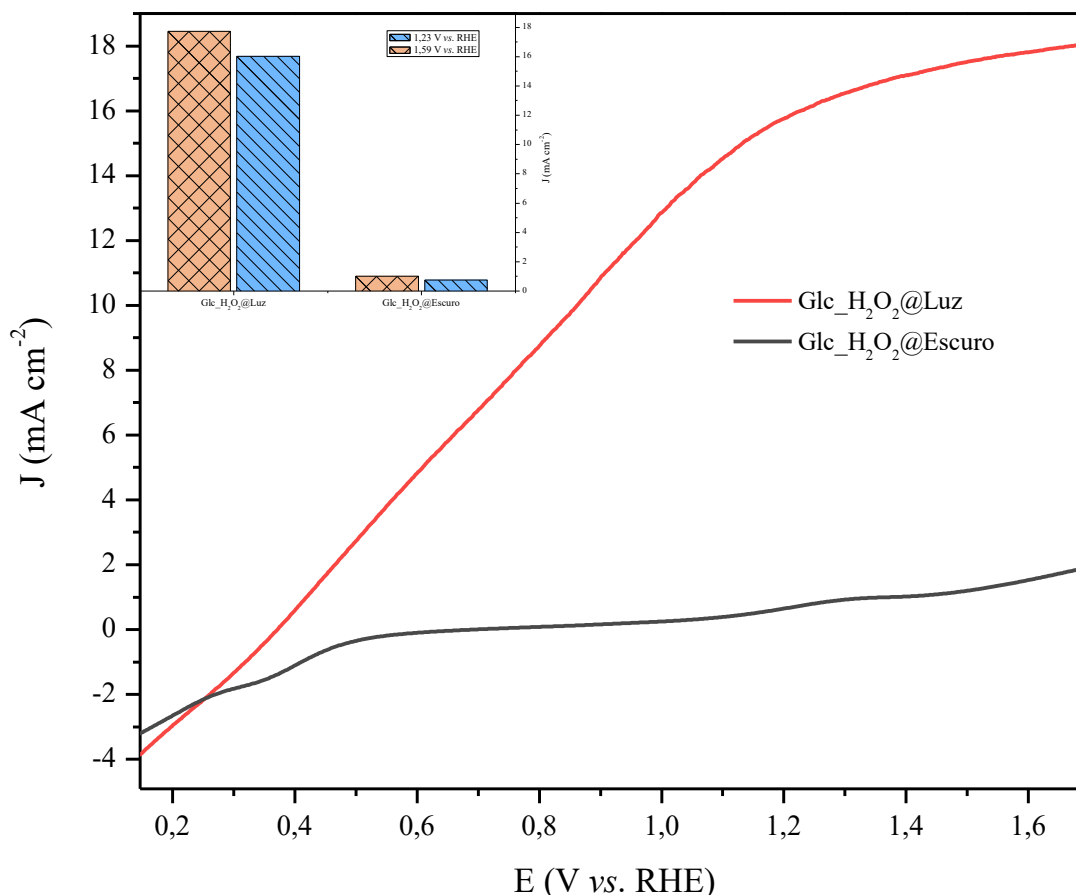
- ▶ O semicondutor  $W-BiVO_4/V_2O_5$  entra em contato com o eletrólito, seguidamente absorve os fótons e gera a separação dos pares  $e^-/h^+$  (Equação 4.6).
- ▶ Os buracos fotogerados ( $h^+$ ), que escapam da recombinação, interagem com os íons hidroxila ( $OH^-$ ) de acordo à Equação 4.7 produzindo a formação de radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ) que são produzidos em meio básico para, posteriormente, estes radicais oxidarem a Glc, tendo como produtos finais água e dióxido de carbono (Equação 4.8).
- ▶ Os elétrons fotogerados ( $e^-$ ), que escapam da recombinação, ingressam no circuito externo incrementando a fotocorrente e/ou produzindo eletricidade.



Em relação à oxidação da glicose as rotas de oxidação têm no geral como primeiro produto de oxidação o ácido glucónico. Trabalhos de DA VIÀ e colaboradores relatam que, para utilização de glicose em fotocélulas a combustível utilizando  $TiO_2$  em meio básico, a oxidação para ácido glucónico foi mais seletiva com menos mineralização a  $CO_2$  sob luz visível em comparação com luz UVA (DA VIÀ et al., 2017). Outros trabalhos envolvendo a utilização de glicose em células de combustível alcalinas relatam também que os produtos de oxidação são principalmente Glucono Delta-Lactona (GDL) e ácido glucónico (BASU; BASU, 2010). Estudos de Liu e colaboradores em células de combustíveis de compartimento único em meio básico, utilizando glicose e metil viologênio como mediador de elétrons, mostraram que a glicose foi parcialmente oxidada, produzindo reações intermediárias de acordo à seguinte rota: Glucose > Ácido glucónico > Ácido glicurônico > Ácido glucárico (LIU et al., 2013).



Figura 4.9 – Curvas de densidade de fotocorrente e potencial para a heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para concentrações mistas de 1000 mM de Glc e 100 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em solução de borato 0,5 M (pH = 9,20).



Fonte: O autor, 2020.

Posteriormente os testes feitos para avaliar a geração de fotocorrente de concentrações mistas de Glc 1000 mM e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 100 mM com fotoanodo de W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, utilizando como eletrólito solução de borato 0,5 M (Figura 4.9), mostraram valores de densidade de fotocorrente de 16,02 mA cm<sup>-2</sup> a 1,23 vs. RHE. Oliveira e colaboradores tem relatado a máxima geração de fotocorrente utilizando eletrodos de W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, obtendo valores de 7,80 mA cm<sup>-2</sup> a 1,23 vs. RHE, e quando utilizaram fotoanodo com a adição do co-catalisador de FeNi, conseguiram incrementar a fotocorrente para valores de 10,90 mA cm<sup>-2</sup> a 1,23 vs. RHE (OLIVEIRA et al., 2018). É importante destacar que a máxima densidade de fotocorrente teórica para o BiVO<sub>4</sub> se encontra próximo a valores de ~7 mA cm<sup>-2</sup> a 1,23 vs. RHE (COOPER et al., 2015; LAMM et al., 2018). Quando comparado com outras pesquisas para a utilização de fotoanodos à base do fotoanodo W-BiVO<sub>4</sub> e utilizando glicose como sequestrador de buracos em fotocélulas de combustível para um potencial de 1,59 V vs. RHE, obtivemos em nossos experimentos

densidades de fotocorrente de  $17,73 \text{ mA cm}^{-2}$ , sendo muito superiores às obtidas por Zhang e colaboradores, os quais obtiveram valores de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  no mesmo potencial aplicado utilizando eletrodos de W-BiVO<sub>4</sub> suportados em FTO e solução eletrolítica de borato de sódio 0,5 M contendo Glc 100 mM (ZHANG et al., 2017).

Este aumento da densidade de fotocorrente mostra a sinergia da utilização de Glc e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de forma conjunta, na qual pode ser explicada devido à migração dos buracos para a superfície do fotoanodo (W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), que oxidam as moléculas orgânicas, como a glicose, diminuindo a taxa de recombinação dos pares  $e^-/h^+$ . Além disso, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, por ser um poderoso oxidante de moléculas orgânicas, pode acelerar a cinética de oxidação da Glc (MONFARED; AMOUEI, 2004). Tem-se relatado que compostos inorgânicos como o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podem ser empregados exclusivamente como oxidante em combinação com outros combustíveis em células eletroquímicas (PAPAGIANNIS et al., 2019). Por outro lado, a Glc também atua de forma conjunta como o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como sequestradores de buracos, incrementando de forma significativa a geração de fotocorrente, evitando a acumulação de buracos na superfície dos fotoanodos (KROL, 2012) e maximizando, assim, a liberação de elétrons para o circuito externo e consequentemente a produção incrementada de fotocorrente.

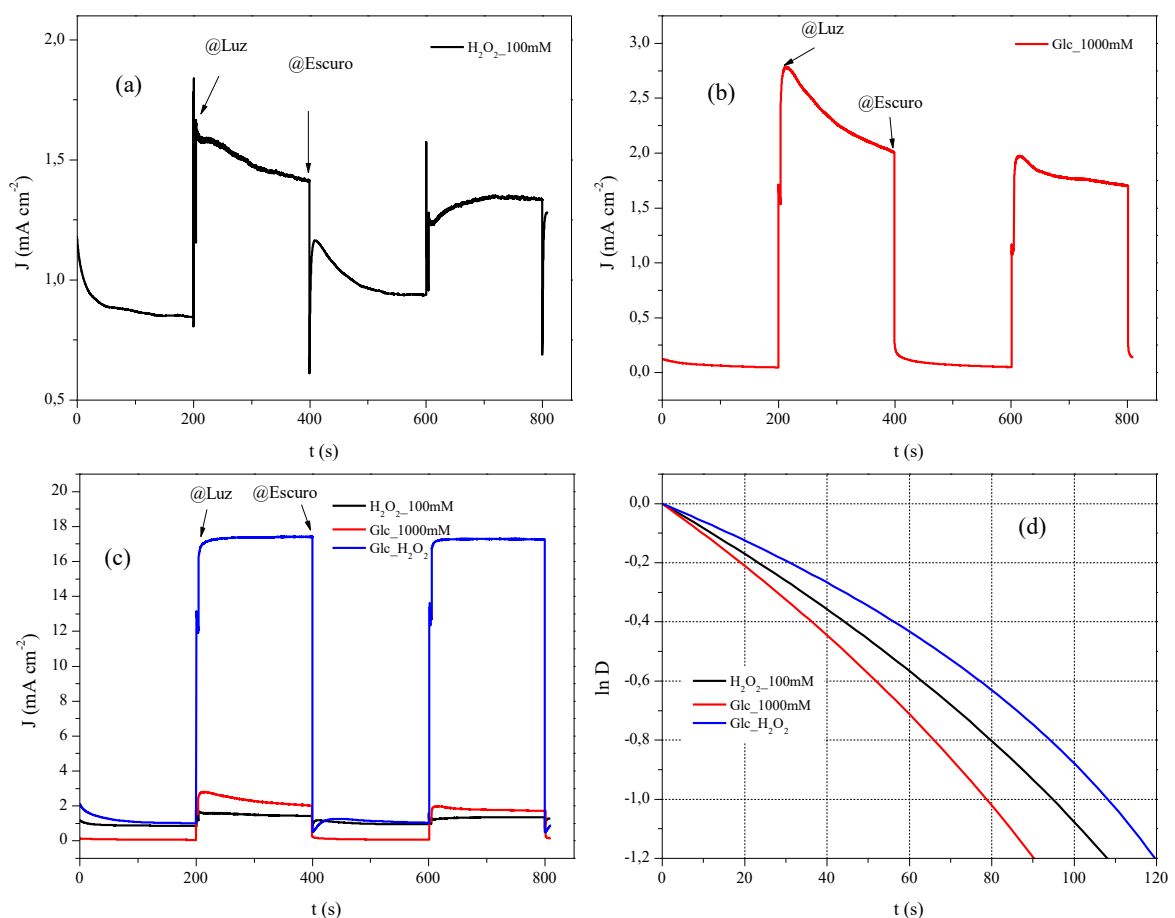
#### 4.2.2 -Medidas transientes de fotocorrente (TPC)

As medidas transientes de fotocorrente (TPC, *Transient photocurrent*) foram realizadas através da cronoamperometria que nos ajuda para uma compreensão qualitativa do comportamento da recombinação de cargas e o mecanismo de transferência de cargas na interface eletrodo/eletrólito (ANTHONY BYRNE et al., 1998). Foi avaliado o decaimento da fotocorrente, assim como o tempo transiente que ocorre entre o período que começa a iluminação e imediatamente logo após desligada a iluminação. Para melhor entendimento, a partir desta parte, o sistema que utilizou como eletrólito solução de borato 0,5 M e Glc 1000 mM foi denominado “sistema Glc” e o sistema que utilizou como eletrólito solução de borato 0,5 M e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 100 mM foi denominado “sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”, assim o sistema misto que utilizam borato 0,5 M, Glc 1000 mM e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 100 mM foi denominado “sistema Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”. Todos os sistemas utilizaram como fotoanodo uma heterojunção de W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Os resultados mostrados na Figura 4.10a e Figura 4.10b podem constatar que quando a luz foi ligada se forma um pico de fotocorrente por causa da rápida formação de pares  $e^-/h^+$ ,

onde estes, após continuada a iluminação, começaram o decaimento da fotocorrente. Este decaimento da fotocorrente está diretamente ligado aos processos de recombinação das cargas fotogeradas que podem ocorrer antes de serem transferidos para o eletrólito. Estes resultados, para a utilização de soluções eletrolíticas contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$ , quanto Glc demonstram que existe uma taxa de decaimento, que para o sistema  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode chegar até  $1,28 \text{ E-}03 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , equivalente a um 15% de decaimento, e para o sistema Glc pode chegar até um  $4,18 \text{ E-}03 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  equivalente a 28% de decaimento (Tabela 4.1). No caso destes sistemas a recombinação dos pares  $e^-/h^+$  acontece de forma que os buracos alcançam a superfície do semiconductor e se recombinam com os elétrons da banda de condução em lugar de reagir com a solução contida no eletrólito.

Figura 4.10 – Curvas de fotocorrente em função do tempo para a heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em soluções eletrolíticas de: borato 0,50 M: (a) sistema  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (b) sistema Glc; (c) sistema Glc/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (d) curvas  $\ln D$  vs tempo para sistemas  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Glc e Glc/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .



Fonte: O autor, 2020.

Como mostrado anteriormente, a sinergia que ocasiona a mistura de Glc e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> incrementam significativamente a fotocorrente gerada no sistema (Figura 4.9). Desta forma, pode-se observar na Figura 4.10c que para o sistema Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quando é ligado à luz existe um incremento significativo na fotocorrente produto da separação de cargas. Pode-se ver que o incremento de fotocorrente continua mantendo-se durante o primeiro ciclo a uma taxa de 5,74 E-03 mA cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> equivalente a um incremento de 7%. Depois, já no segundo ciclo, começa a recombinação dos pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> formados a uma taxa de decaimento de 2,50 E-05 mA cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, equivalente a um 0,02% de decaimento, sendo este valor não significativo em relação à corrente gerada. Este valor baixo da taxa decaimento de fotocorrente em comparação às configurações que utilizam individualmente Glc ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é devido à sinergia ocasionada ao misturar Glc e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que permitiria melhorar a limpeza de buracos na superfície do fotoanodo.

Tabela 4.1 – Parâmetros da taxa de decaimento de fotocorrente nos 3 sistemas avaliados

Sistema	J <sub>i</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	J <sub>f</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	J <sub>d</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	T <sub>d</sub> (mA cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Decaimento (%)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,66524	1,41545	0,24979	1,28 E-03	15,00%
Glc	2,78205	2,00509	0,77696	4,18 E-03	27,93%
Glc/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	17,2817	17,27741	4,29E-03	2,50 E-05	0,02%

Fonte: O autor, 2020.

Outra análise importante para avaliar a capacidade de transporte de carga antes da recombinação é referente ao tempo transiente, onde se quantifica o transporte de carga com o tempo (SHI et al., 2015). O tempo transiente pode ser obtido a partir das Equações 4.9 e 4.10, plotando  $\ln D$  em função do tempo  $t$ . O valor da coordenada  $x$  do ponto de intersecção entre  $\ln D = -1$  é considerado o tempo transiente.

$$\ln D = -\tau/t \quad (4.9)$$

$$D = \frac{(J_t - J_f)}{(J_i - J_f)} \quad (4.10)$$

Onde:  $t$  é o tempo;  $\tau$  é a constante de tempo transiente em que  $\ln D = -1$ ;  $D$  é o decaimento da fotocorrente,  $J_i$  e  $J_f$  são as correntes inicial e final, respectivamente, quando

começa a iluminação e após o desligamento da luz e  $J_t$  é a corrente medida em função do tempo  $t$ . Como se pode observar na Figura 4.10d quando os sistemas são plotados com  $\ln D$  em função do tempo se obtém o tempo transiente, que possui valores de  $\tau = 78s$ ,  $\tau = 94s$  e  $\tau = 108s$  para os sistemas Glc, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente. Os gráficos do  $\ln D$  em função do tempo não mostraram comportamento linear, indicando que o mecanismo de decaimento é complexo, já que uma linearidade poderia acontecer caso o decaimento ocorresse devido apenas à recombinação de superfície (HAGFELDT et al., 2003). No entanto, o maior tempo transiente, Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>Glc, provaria que o sistema Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é muito mais eficiente para melhorar a separação de cargas e conseqüentemente o transporte de elétrons incrementando de forma significativa a fotocorrente (LIN et al., 2009), significando que uma taxa de recombinação mais lenta mostraria tempos de decaimento de transientes mais longos.

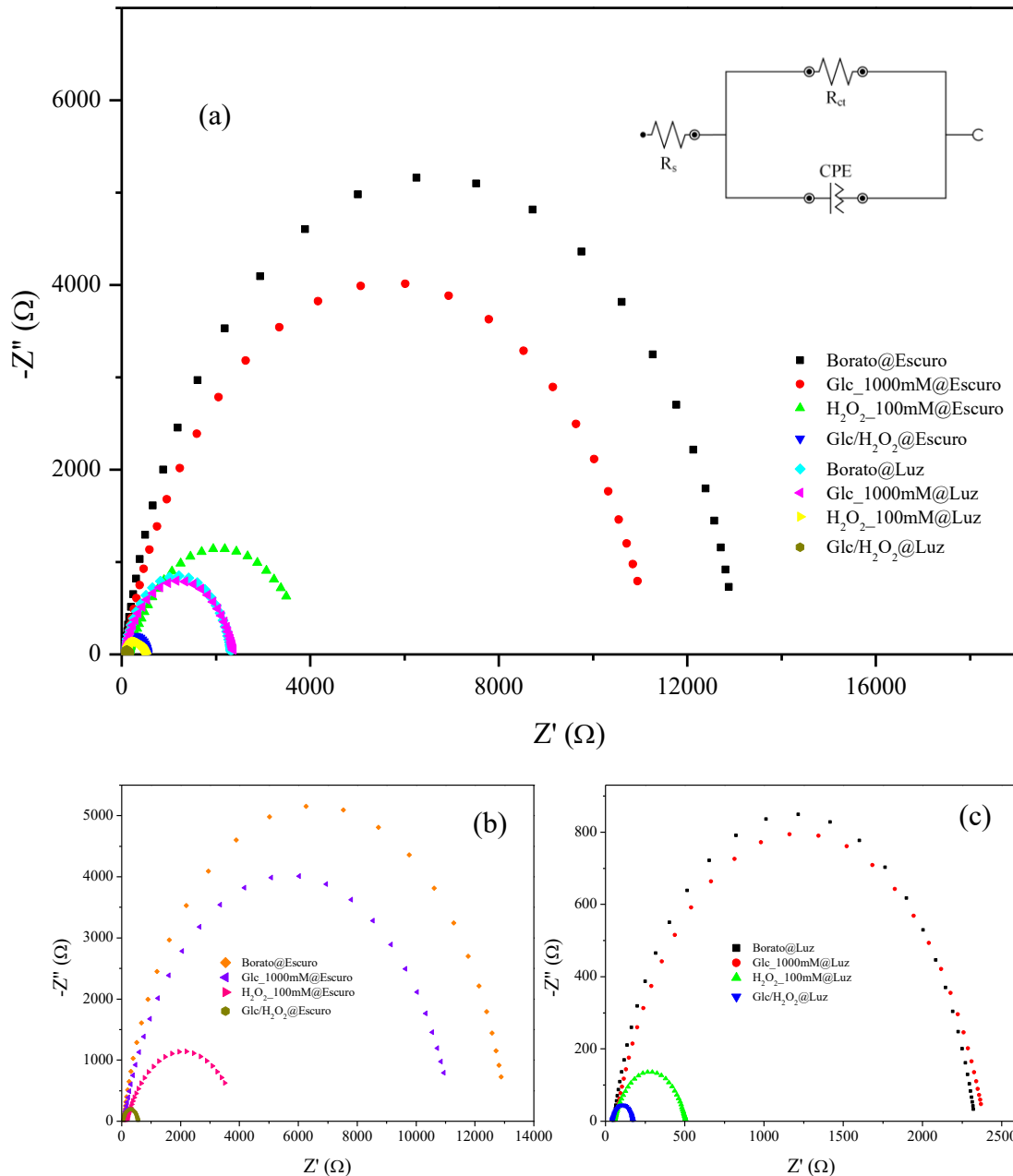
### 4.2.3 Resistência à transferência de carga (R<sub>ct</sub>)

A resistência à transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito pode ser avaliada mediante Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*). Foram realizadas, então, medidas experimentais de impedância em um sistema eletroquímico para múltiplas frequências, as quais podem ser plotadas de acordo com o diagrama de Argand comumente chamado de gráfico de Nyquist (LASIA, 2014), sendo plotados a impedância imaginária negativa (-Z'') versus a impedância real dos sistemas eletroquímicos (Z'). Logo, os gráficos de Nyquist são representados através do circuito equivalente proposto por Randles (RANDLES, 1947), sendo um dos modelos mais utilizados para células de combustível e um ponto de partida para outros modelos complexos (RAMARAJA P RAMASAMY, 2013).

No circuito equivalente de Randles, CPE é o elemento de fase constante (*constant phase element*) que modela o comportamento de uma camada dupla elétrica; R<sub>s</sub> é a resistência da solução eletrolítica e R<sub>ct</sub> é a resistência de transferência de carga na interface do eletrodo de trabalho/eletrólito. Assim, as impedâncias para os diferentes sistemas foram avaliadas sob a afirmação de que as características semicirculares dos diagramas de Nyquist definem o processo de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito, considerando que a resistência de transferência de carga na interface do eletrodo/eletrólito (R<sub>ct</sub>) é igual ao diâmetro do semicírculo (ALLISON; ANDREAS, 2019). Os resultados da EIS na presente pesquisa são mostrados na

Figura 4.11a, onde é possível observar que os sistemas sob iluminação, tanto para Glc quanto para  $H_2O_2$ , tem menor resistência à transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito e consequentemente uma melhor produção de fotocorrente como foi confirmado na secção 4.2.1.

Figura 4.11 – Diagramas de Nyquist para em diferentes configurações dos eletrólitos utilizando como fotoanodo W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: (a) global; (b) escuro e (c) sob iluminação



Fonte: O autor, 2020.

Por outro lado o sistema Glc/ $H_2O_2$  foi o sistema que mostrou uma menor resistência à transferência de carga, tanto em escuro quanto sob iluminação, quando comparados com os

outros sistemas (Figura 4.11b e Figura 4.11c). Valores de  $R_{ct}$  de 0,51 k $\Omega$  foram obtidos para o sistema Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em escuridão e  $R_{ct}$  de 0,13 k $\Omega$  foram obtidos para o sistema Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sob iluminação (Tabela 4.2). Em estudos realizados por Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2015) foram constatados valores de impedância próximos a 0,19 k $\Omega$  para o experimentos com o W-BiVO<sub>4</sub> como fotoanodo em solução eletrolítica de borato contendo Glc 0,1 M, utilizando-se lâmpada de Xe sob irradiação de 350 mW cm<sup>-2</sup>. Já em ausência de Glc relatam uma impedância próxima a 1,04 k $\Omega$  sob a mesma radiação.

Tabela 4.2 – Resistência à transferência de carga nos diferentes sistemas empregados para a heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Sistema	$R_{ct}$ (k $\Omega$ )	J (mA cm <sup>-2</sup> )	$R_{ct}$ (k $\Omega$ )	J (mA cm <sup>-2</sup> )
	Escuro		Luz	
Borato	13,00	0,06	2,28	0,89
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,85	0,22	0,45	1,80
Glc	11,20	0,20	2,33	2,13
Glc/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,51	0,74	0,13	17,07

Fonte: O autor, 2020.

Quando o sistema Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, composto por solução de borato 0,5 M contendo Glc 1000 mM e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 100 mM se encontra em escuridão, o fotoeletrodo W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não tem separação eficiente dos pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, refletindo na baixa geração de fotocorrente do sistema. Este decaimento da fotocorrente está diretamente ligado aos processos de recombinação de cargas por conta do acúmulo de buracos na superfície do eletrodo causados pela alta impedância que poderia existir em relação ao eletrólito (KHAN et al., 2017). Por outro lado, no momento que o fotoeletrodo de W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> recebe os fótons de luz, começa a separação dos pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> em quantidade que seria limitada ao semicondutor. A geração de fotocorrente duplicada que foi relatada por diferentes autores (ANTHONY BYRNE et al., 1998; CHITRADA et al., 2016; DE TACCONI et al., 1998; KALAMARAS; LIANOS, 2015), aconteceria quando se adicionasse alguma solução, Glc ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de forma individual, com capacidade de sequestrar um buraco (h<sup>+</sup>) e de gerar um elétron (e<sup>-</sup>) que seria direcionado do fotoanodo até o circuito. No entanto, como foi demonstrado nos testes de cronoamperometria, quando se adiciona Glc ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de forma individual na solução eletrolítica sob irradiação de luz, existe inicialmente separação dos pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>. Mas logo após iniciada a irradiação há um decaimento da fotocorrente causando a diminuição da separação de cargas fotogeradas, que poderia ocorrer por conta da Glc e do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

de forma individual não estarem sequestrando de forma efetiva todos os buracos fotogerados, permitindo que estes se recombinem mais rapidamente antes de serem capturados.

A sinergia existente de adicionar Glc e  $H_2O_2$  na solução eletrolítica ocorreria pelo incremento da velocidade de oxidação da glicose pelo peróxido de hidrogênio, que permite sequestrar uma maior quantidade de buracos fotogerados no W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quando é iluminado, o que foi demonstrado através da cronoamperometria que teve um decaimento menor ao 0,02%. De forma geral, como explicado nas Equações 4.7 e 4.8, quando é utilizado Glc em meio básico os íons  $OH^-$  podem capturar os buracos fotogerados em uma proporção de  $24 h^+$  por cada molécula de Glc (ANTONIADOU; LIANOS, 2014; LIANOS, 2011). Por outro lado, o incremento da velocidade de oxidação da glicose, pela sinergia com  $H_2O_2$ , permitiria injetar uma maior quantidade de elétrons desde a interface eletrodo/eletrólito passando pelo fotoanodo até o circuito externo, desta forma criando um efeito potenciador que incrementa a geração de fotocorrente de forma exponencial “*Powered Current*”, que dependeria da oxidação constante de Glc, para formas mais oxidadas, e que uma incrementada fotocorrente somente poderia manter-se até o esgotamento da Glc como combustível.

## 4.3 Fotocélula a combustível de Glc/ $H_2O_2$ de compartimento único

### 4.3.1 Testes fotoeletroquímicos

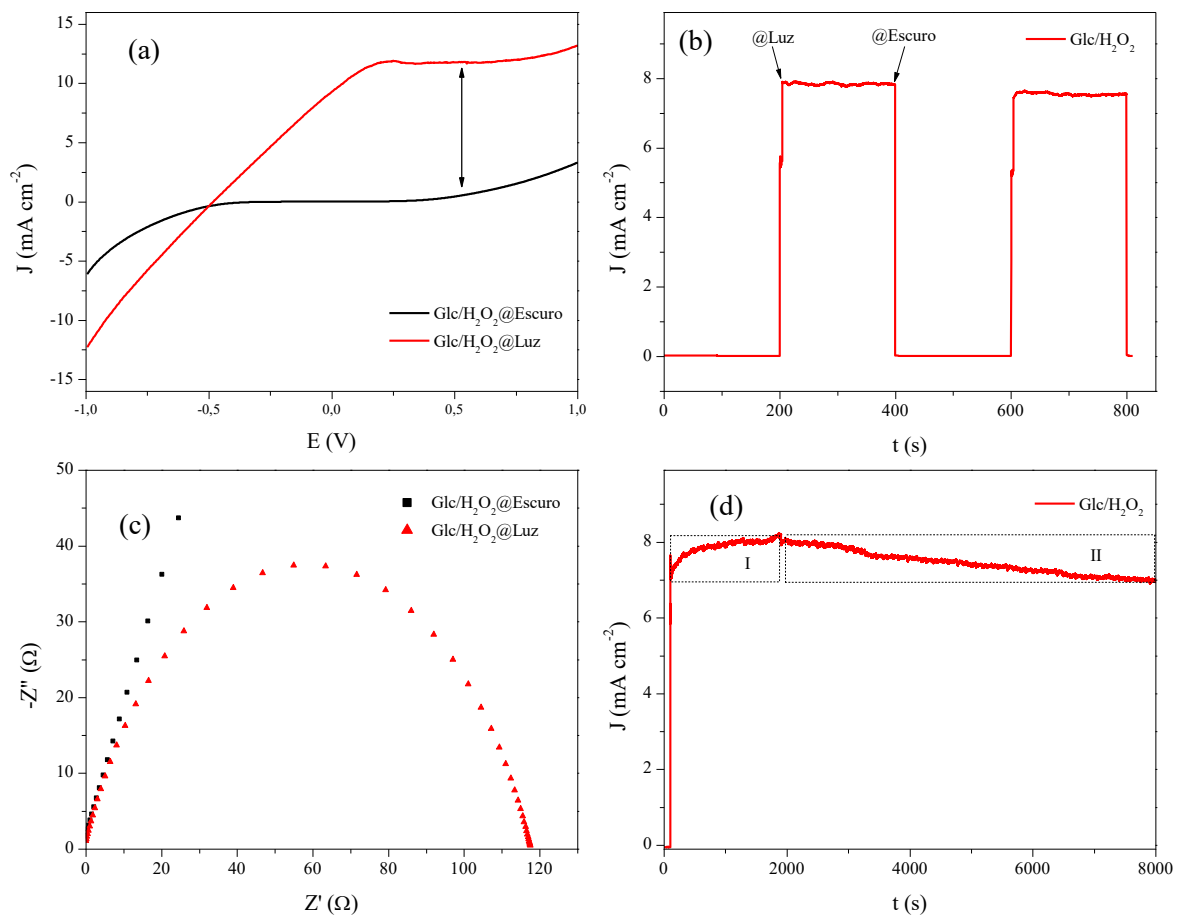
A partir dos resultados anteriores considerando o sistema composto por fotoanodo de W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e solução eletrolítica de borato 0,5 M, foram realizadas provas para conhecer o desempenho de uma célula de combustível de compartimento único baseada na utilização de soluções de Glc 1000 mM e  $H_2O_2$  100 mM adicionadas na forma de combustível. Nestes experimentos foi utilizado o eletrodo de Pt como catodo para completar a célula eletroquímica.

Os resultados exibidos na Figura 4.12a mostram a fotogeração de corrente em relação ao potencial aplicado à fotocélula Glc/ $H_2O_2$ . Como era esperado, a geração de fotocorrente para um máximo potencial aplicado foi de  $13,24 \text{ mA cm}^{-2}$  sob irradiação, enquanto a fotocorrente em escuro foi de  $3,3 \text{ mA cm}^{-2}$ . Isto pode confirmar que a PFC Glc/ $H_2O_2$ , utilizando como fotoanodo heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e cátodo Pt, tem melhor desempenho sob irradiação



solar por conta das características inerentes do W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que o tornam um material com alta capacidade de absorver energia no comprimento visível e de realizar a separação dos pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> de forma mais eficiente que os materiais individuais (OLIVEIRA et al., 2018). Somado a isto, a utilização de Glc e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de forma conjunta, geram uma sinergia permitindo o incremento significativo de fotocorrente.

Figura 4.12 – (a) Curvas de densidade de fotocorrente em função do potencial em escuro e sob iluminação; (b) Cronoamperometria; (c) Diagrama de Nyquist em escuro e sob iluminação e (d) Teste de estabilidade do fotoanodo na PFC.



Fonte: O autor, 2020.

Por outro lado, as medidas de cronoamperometria (Figura 4.12b) feitas para  $V=0$  podem constatar que quando a PFC é acionada pela irradiação de fótons de luz no comprimento visível, logo após existe um incremento da fotocorrente onde se mantém de forma estável tendo somente uma taxa de decaimento de fotocorrente de  $1,38 \text{ E-}04 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  equivalente a 0,34% de decaimento. Isto indica um processo lento de recombinação dos pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, e pode estar

vinculado também à baixa resistência existente na interface eletrodo/eletrólito que, sob iluminação, tem uma resistência à transferência de carga de 0,12 k $\Omega$  (Figura 4.12c).

Com a finalidade de testar a estabilidade do W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi feito o teste de estabilidade por 8000 s, em potencial de 0 V, sob iluminação de luz Xe (100 mW cm<sup>2</sup>). O teste de estabilidade feito pode auxiliar no entendimento da estabilidade do fotoanodo, composto pela heterojunção W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, na PFC e pode também fornecer uma aproximação com referência ao esgotamento do combustível. Como é mostrado na Figura 4.12d, em termos gerais, a fotogeração de corrente é estável durante todo o tempo do teste. Nos primeiros 2000 s (parte I) existe um incremento de fotocorrente de 6,85% atribuível à boa separação de cargas, limpeza de buracos fotogerados e à injeção de elétrons pela Glc e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, assim como a estabilidade do material depositado no fotoanodo. Logo após dos 2000 s até os 8000 s (parte II) começa um processo de diminuição da fotocorrente a uma taxa de 1,77 E-04 mA cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Isto pode ser explicado por causa da deterioração do fotoanodo, bem como pelo esgotamento da Glc como combustível na PFC. Testes de estabilidade para PFC utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como combustível e TiO<sub>2</sub> como fotoanodo foram feitos por Fujiwara e colaboradores, onde estes conseguiram manter estável geração de fotocorrente por 500 s (FUJIWARA et al., 2017). No teste de estabilidade feito por Zhang e colaboradores utilizando Glc como combustível e W-BiVO<sub>4</sub> como fotoanodo, houve um decaimento de 11% para 14400 s (ZHANG et al., 2015). Nesta pesquisa, utilizando como fotoanodo W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para um total de 8000 s, obteve-se apenas um decaimento total de 4,56%.

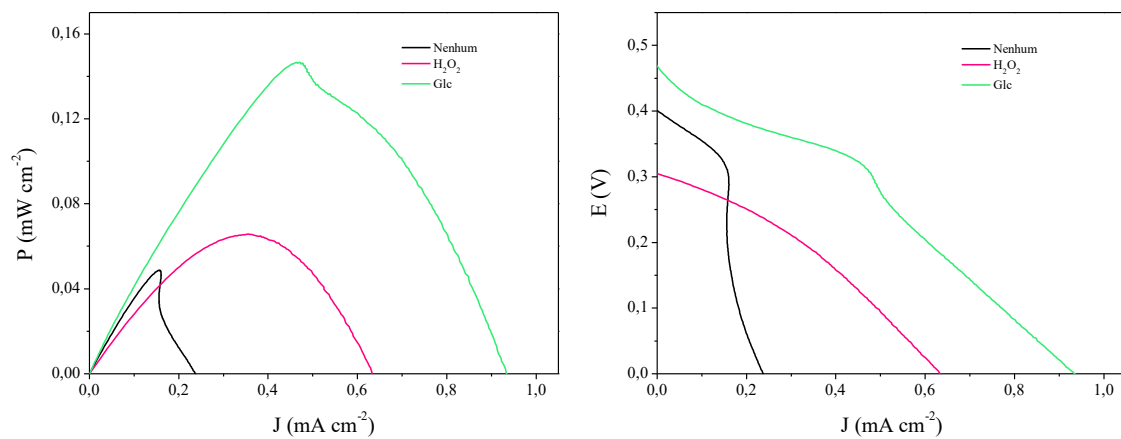
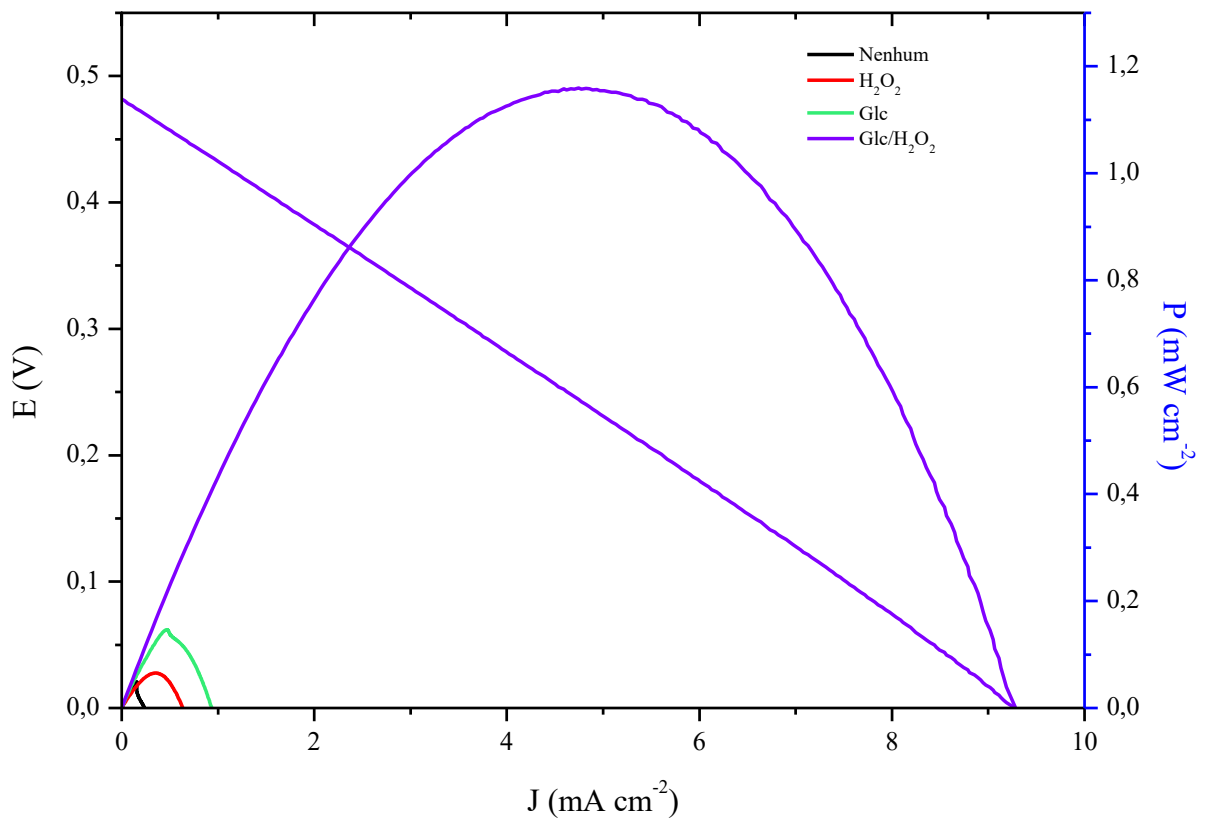
### 4.3.2 Desempenho da PFC de Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A avaliação do desempenho da PFC foi realizada sob iluminação artificial com lâmpada de Xe (100 mW cm<sup>-2</sup>), tendo em consideração a iluminação em modo tandem na fotocélula de combustível de compartimento único utilizando como fotoanodo W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os parâmetros avaliados foram: potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), densidade de corrente em curto circuito ( $J_{sc}$ ) e potência elétrica de saída ( $P_{max}$ ). Além disso, a qualidade de um dispositivo para converter energia solar em eletricidade (Equação 4.12) foi avaliada a partir do fator de preenchimento ( $FF$ , *Fill Factor*). A eficiência de conversão de energia solar em eletricidade ( $\eta$ ) foi avaliada utilizando a Equação 4.11, onde  $P_{out}$ ,  $P_{max}$  são as potências elétricas de saída do dispositivo;  $P_{in}$ , é a potência elétrica fornecida à PFC, neste caso seria equivalente à potência fornecida pelos fótons do equipamento de iluminação ( $P_{hv}$ ).

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{oc}}{P_{hv}} \quad (4.11)$$

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (4.12)$$

Figura 4.13 – Desempenho de uma PFC de compartimento único para os diferentes combustíveis avaliados, utilizando W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como fotoanodo e Pt como cátodo



Fonte: O autor, 2020.

Os resultados do desempenho da fotocélula de combustível de compartimento único sob iluminação artificial utilizando Glc e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> individualmente mostram que os parâmetros de desempenho da PFC para estes combustíveis são muito menores se comparados com a utilização de Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> misturados (Tabela 4.3), com eficiências de conversão em energia solar em eletricidade ( $\eta$ ) de 0,05% e potências  $P_{max}$  de 0,05 mW cm<sup>-2</sup> quando não é empregado nenhum combustível, ( $\eta$ ) de 0,07% e  $P_{max}$  de 0,07 mW cm<sup>-2</sup> quando é utilizado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como combustível e ( $\eta$ ) de 0,15% e  $P_{max}$  de 0,15 mW cm<sup>-2</sup> quando é utilizado Glc como combustível. Desta forma, quando foi utilizado como combustível Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o desempenho da PFC foi incrementado devido à sinergia existente entre estes dois combustíveis tendo ( $\eta$ ) de 1,16% e  $P_{max}$  de 1,16 mW cm<sup>-2</sup> (Figura 4.13).

Os resultados dos cálculos de fator de preenchimento dos diferentes sistemas mostram que para a célula de compartimento único que não utiliza combustível, mas apenas solução eletrolítica de borato,  $FF$  foi igual a 0,52, o que demonstraria que o dispositivo avaliado pode ter melhor desempenho para a utilização de eletrólitos, mas não para combustíveis. Os resultados de  $FF$  para o sistema que utilizou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como combustível foi de 0,34; para o sistema que utiliza Glc como combustível foi de 0,34; e para o sistema que utiliza Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como combustível foi de 0,26. Idealmente fatores de preenchimento  $FF$  iguais a 1,00 teriam um melhor desempenho nas PFC (LIANOS, 2011).

Tabela 4.3 – Parâmetros da fotocélula a combustível utilizando diferentes configurações de combustíveis adicionados.

Combustível	Fotoanodo	Cátodo	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$P_{max}$ (mW cm <sup>-2</sup> )	$FF$	$\eta$ (%)
Nenhum	W-BiVO <sub>4</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pt	0,40	0,24	0,05	0,52	0,05
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	W-BiVO <sub>4</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pt	0,30	0,63	0,07	0,34	0,07
Glc	W-BiVO <sub>4</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pt	0,47	0,93	0,15	0,34	0,15
Glc/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	W-BiVO <sub>4</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pt	0,48	9,28	1,16	0,26	1,16

Fonte: O autor, 2020

A avaliação do desempenho da fotocélula de combustível foi feita também sob iluminação e em escuridão, salientando e confirmando que a PFC tem uma atividade e um maior desempenho quando é iluminado. Isto pode ocorrer pelas características inerentes do fotoanodo, por ter fotoatividade sob radiação eletromagnética. Nesta pesquisa se obtiveram parâmetros da

PFC em escuridão de  $V_{oc}$  de 0,21 V,  $J_{sc}$  de 11,81  $\mu\text{A cm}^{-2}$  e  $P_{max}$  de 0,81  $\mu\text{W cm}^{-2}$ , com uma eficiência de conversão de energia solar em eletricidade ( $\eta$ ) de 0,00081%.

Os resultados obtidos na presente pesquisa, para as PFC Glc/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , superam os resultados de outros trabalhos que utilizaram glicose como combustível e fotoanodos baseado em  $\text{BiVO}_4$  (Tabela 4.4). O resultado que mais se destaca foi o obtido por Zhang e colaboradores, que avaliaram o desempenho de PFC com fotoanodo de W- $\text{BiVO}_4$ , utilizando glicose e modificando a radiação eletromagnética, obtendo uma potência  $P_{max}$  de 0,68  $\text{mW cm}^{-2}$  com iluminação de lâmpada de Xe (350  $\text{mW cm}^{-2}$ ), com um rendimento de conversão de energia solar em eletricidade ( $\eta$ ) de 0,19%; e para o mesmo sistema com iluminação AM 1,5 G (100  $\text{mW cm}^{-2}$ ) obtiveram uma potência  $P_{max}$  de 0,38  $\text{mW cm}^{-2}$  e eficiência ( $\eta$ ) de 0,38% (ZHANG et al., 2015). Nesta pesquisa foi obtida uma eficiência para a conversão de energia solar em eletricidade ( $\eta$ ) de 1,16%.

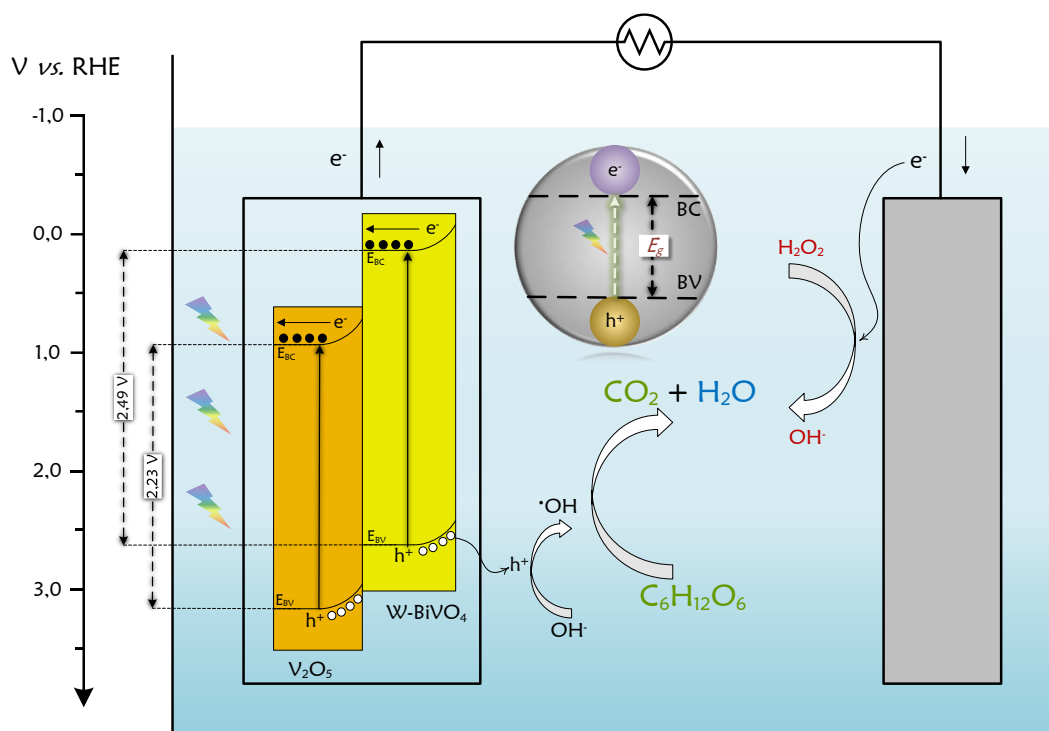
Tabela 4.4 – Comparação com pesquisas que utilizaram glicose como combustível em PFC e fotoanodos baseados em  $\text{BiVO}_4$ .

Fotocatalisador	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$P_{max}$ ( $\text{mW cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)	Referências
[T] Tandem; [P] Paralelo; [1] Compartimento único; [2] Compartimento duplo; [E] Temperatura ambiente; [R] Disco rotativo; [V] AM 1.5G 100 $\text{mW cm}^{-2}$ ; [X] 350 $\text{mW cm}^{-2}$ (>420 nm); [Y] 13 $\text{mW cm}^{-2}$ (<400 nm); [Z] 50 $\text{mW cm}^{-2}$ (>400 nm); [LDH] Hidróxidos duplos em camadas; [FTO] Óxido de estanho dopado com flúor.					
W- $\text{BiVO}_4$ /FTO <sup>[1T]</sup>	0,62	0,775	0,082	0,08	(ZHANG et al., 2017)
W- $\text{BiVO}_4$ /FTO <sup>[1P]</sup>	0,67	0,276	0,033	0,03	(ZHANG et al., 2017)
W- $\text{BiVO}_4$ /FTO <sup>[2X]</sup>	0,95	3,52	0,68	0,19	(ZHANG et al., 2015)
W- $\text{BiVO}_4$ /FTO <sup>[2EV]</sup>	0,92	1,62	0,38	0,38	(ZHANG et al., 2015)
$\text{BiVO}_4$ /TiO <sub>2</sub> /FTO <sup>[2EV]</sup>	0,53	0,43	0,116	0,12	(BAI et al., 2016)
BiOBr/Ti Y <sup>[1REY]</sup>	0,78	0,024	0,0043	0,03	(LI et al., 2015a)
BiOBr/Ti <sup>[1REZ]</sup>	0,75	0,007	0,0021	0,004	(LI et al., 2015a)
$\text{BiVO}_4$ /NiFe-LDH <sup>[1PEV]</sup>	0,65	0,196	0,074	0,07	(HE et al., 2019)
$\text{BiVO}_4$ /WO <sub>3</sub> /W <sup>[1EV]</sup>	0,81	0,35	-	-	(XIA et al., 2016)
$\text{BiVO}_4$ /WO <sub>3</sub> /FTO <sup>[1EV]</sup>	0,40	0,092	0,0086	0,0086	(XIE; OUYANG; YE, 2018)
AgBr/ $\text{BiVO}_4$ /FTO <sup>[1PEV]</sup>	0,57	0,157	0,040	0,040	(HE; YUAN; LEUNG, 2019)
W- $\text{BiVO}_4$ /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,48	9,28	1,16	1,16	Esta pesquisa

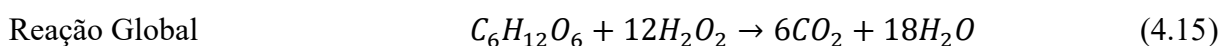
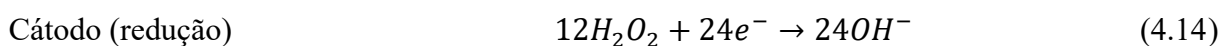
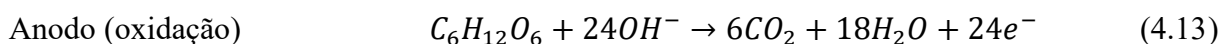
Fonte: adaptado de (BAI et al., 2016; HE et al., 2019; HE; YUAN; LEUNG, 2019; LI et al., 2015a; XIA et al., 2016; XIE; OUYANG; YE, 2018; ZHANG et al., 2015, 2017).

Este incremento da potência elétrica gerada pela PFC, como também o incremento da eficiência de conversão de energia solar em eletricidade, foi devido, em parte, à melhora das propriedades da célula pelo acoplamento do  $V_2O_5$  no semiconductor W-BiVO<sub>4</sub>, que melhorou a transferência de cargas no fotoanodo. Mas, por outro lado, a sinergia existente entre a Glc e  $H_2O_2$  permitiu que existam processos de oxidação eficientes incrementado os valores da  $P_{max}$ ,  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$  que são indicativos de que os processos de recombinação foram minimizados, maximizando os processos de transferência eletrônica que ocorrem na interface dos eletrodos e que favorecem a separação de cargas para uma maior eficiência na injeção de elétrons (DIAS et al., 2018).

Figura 4.14 – Mecanismo de fotoconversão de glicose em eletricidade em uma PFC



Fonte: O autor, 2020.



De acordo com os espectros de refletância difusa que permitiram determinar os valores de *bandgap* dos semicondutores W-BiVO<sub>4</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (secção 4.1.4), assim como dos níveis de energia reportados para os semicondutores estudados (OLIVEIRA et al., 2018), é possível construir o diagrama de energia que possa explicar como é o mecanismo de fotoconversão da glicose em eletricidade em uma PFC. Assim, o processo na PFC começa quando o semiconductor é excitado pela radiação eletromagnética no comprimento de onda visível gerando pares  $e^-/h^+$ . Devido à posição energética dos semicondutores, os buracos fotogerados na BV do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> podem fluir na direção da BV do W-BiVO<sub>4</sub> devido ao nível mais positivo da BV de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em comparação com a BV do W-BiVO<sub>4</sub>. Isto permite que os buracos fotogerados sejam sequestrados e possam interagir com os íons  $OH^-$  do meio básico para formar os radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ) que, conseqüentemente, oxidara a  $C_6H_{12}O_6$  até espécies mais oxidadas e finalmente até  $CO_2$  (Equação 4.13). Os elétrons liberados do processo anterior fluíram na direção do cátodo permitindo que o  $H_2O_2$  possa ser reduzido, produzindo íons  $OH^-$  (Equação 4.14), que poderão, por sua vez, sequestrar maior quantidade de buracos, permitindo uma maior liberação de elétrons fotogerados na BC do W-BiVO<sub>4</sub> que migram em direção da BC do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e que posteriormente se deslocam para o circuito elétrico (Figura 4.14).

### 4.3.3 Teste robusto (*Hard test*)

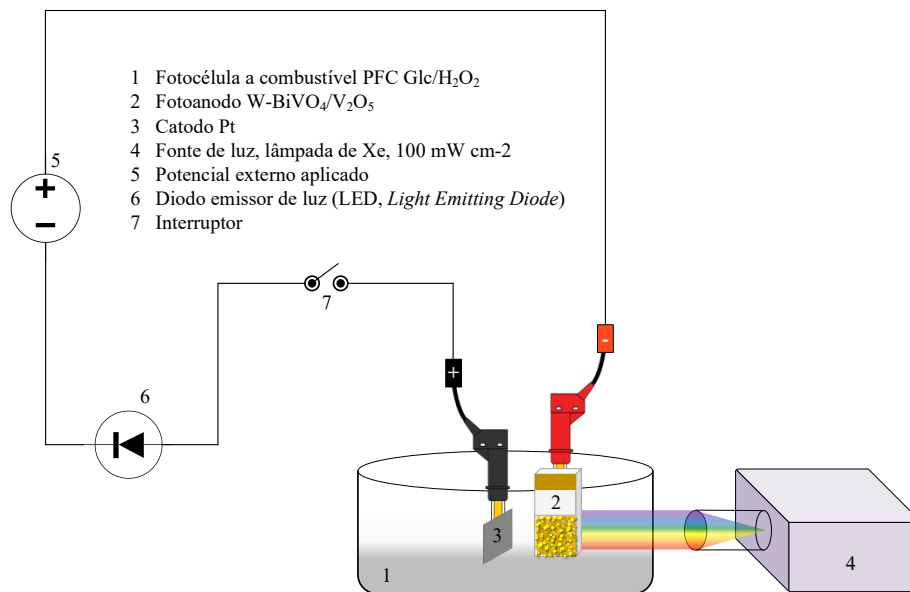
#### 4.3.3.1 Acionamento de uma lâmpada LED

Realizou-se um teste robusto de aplicabilidade do PFC para a geração de energia elétrica e acionamento de uma lâmpada LED (diodo emissor de luz, *Light Emitting Diode*) de 2,1 V e 20 mA. Para isto foi construído um sistema de apoio que permitiu o fornecimento do potencial faltante para o acionamento do sistema. Tendo em consideração que nossa PFC produz 0,48 V, foi utilizada uma pilha AAA 1,5 V que foi seriada com nossa PFC a fim de atingir a voltagem necessária para o acionamento da lâmpada LED.

Este teste detalha o acionamento de um dispositivo elétrico (lâmpada LED) utilizando uma fotocélula alimentada por glicose e peróxido de hidrogênio. O combustível é oxidado através da utilização de semicondutores depositados no anodo e que são ativados por luz solar artificial que se encontra no comprimento visível. O esquema de montagem é detalhado na Figura 4.15, e o vídeo demonstrativo pode ser acessado na internet o solicitado caso seja

necessário. Como pode ser visto no vídeo, a lâmpada LED é acendida pelo potencial adicional fornecido pela PFC, que se encontra em série com uma pilha tradicional, e, assim, conseguem somar as voltagens para a ativação do LED. É possível ver também que a ativação do semicondutor para gerar o potencial é realizada através da iluminação do material para que este possa gerar os pares  $e^-/h^+$ .

Figura 4.15 – Esquema de montagem para o acionamento de uma lâmpada LED utilizando uma PFC acionada por luz solar artificial e semicondutores de W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



Fonte: O autor, 2020.



O acesso ao vídeo pode ser feito:

- Escaneando o código QR.
- Mediante o link de youtube.
- Solicitação por E-mail.

Youtube: <https://youtu.be/2pUh6-dJiqU>

E-mail: [jean.velasquezp@gmail.com](mailto:jean.velasquezp@gmail.com)

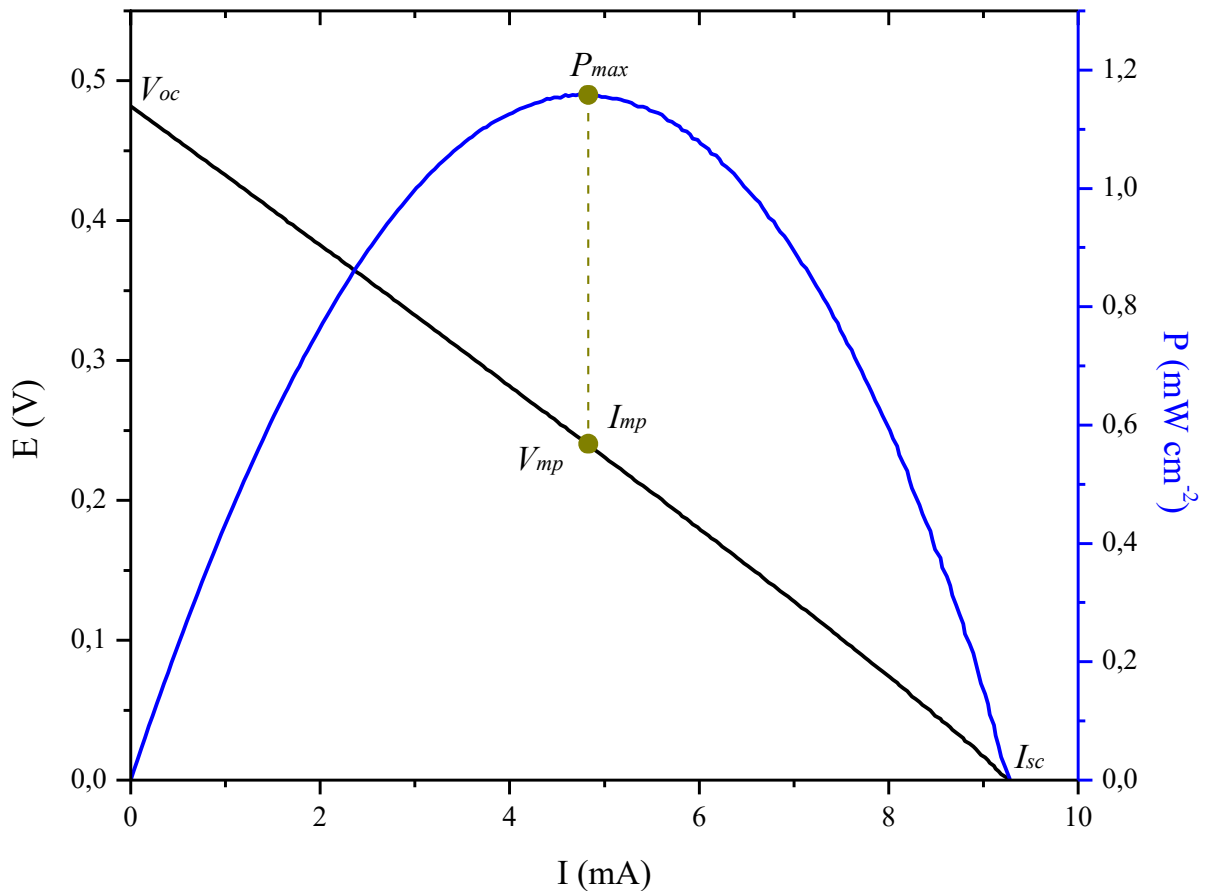
#### 4.3.3.2 Dimensionamento de uma fotocélula 1,5 V e 12 V

Finalmente, a partir dos dados do desempenho da fotocélula a combustível  $V_{oc}$  de 0,48 V,  $J_{sc}$  de 9,28 mA cm<sup>-2</sup> e  $P_{max}$  de 1,16 mW cm<sup>-2</sup>, pode-se fazer uma aproximação para o dimensionamento de uma fotocélula de combustível que utilize como material semicondutor



W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e que seja acionada por luz solar visível. Como base se estabeleceu que cada célula solar tem 1 cm<sup>2</sup> e cada módulo solar tem 1 m<sup>2</sup> de área. Desta forma, baseado na Figura 4.16, determinamos os valores do Voltagem em Máxima Potência ( $V_{pm}$ ) e da Corrente em Máxima Potência ( $I_{mp}$ ), tendo valores de 0,25 V e 4,61 mA para  $V_{pm}$  e  $I_{mp}$  respectivamente. A partir destes dados é possível estabelecer a configuração do módulo (série e/ou paralelo) para diferentes voltagens requeridas.

Figura 4.16 – Curva IV de uma célula solar baseada no W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sob iluminação solar.



Fonte: O autor, 2020.

Tabela 4.5 – Configurações de módulos solares de 1 m<sup>2</sup> baseados em W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Tensão requerida (V)	Configuração		Corrente fornecida (A)
	Serie N°	Paralelo N°	
1,50	6	1655	7,72
3,85	16	645	3,01
12	48	207	0,97
24	97	103	0,48

Fonte: O autor, 2020.

Dos valores calculados na Tabela 4.5 pode-se ver que um módulo solar de  $1 \text{ m}^2$  para fornecer  $12 \text{ V}$  de tensão deveria ter uma configuração de 48 células em série e 207 células em paralelo, que forneceria uma corrente de  $0,97 \text{ A}$ . Como caso prático podemos considerar a alimentação de uma bateria de celular tradicional com os seguintes parâmetros: tensão:  $3,85 \text{ V}$ , corrente:  $2700 \text{ mAh}$  e potência:  $10,4 \text{ Wh}$ . Considerando o diagrama de estabilidade para a PFC Glc/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , mostrado na Figura 4.12, onde o fornecimento de potencial para um tempo de 8000 segundos é quase constante, com apenas  $4,56\%$  de decaimento, pode-se considerar que sobre aplicação de carga o tempo de estabilidade pode ser reduzido. Assim, estabelecemos um tempo máximo de 4000 segundos de estabilidade a partir do qual seria necessário a adição de combustível no interior da célula. Baseado nestas considerações, um módulo solar de  $1 \text{ m}^2$  de área com uma configuração de 16 células em série e 645 células em paralelo pode realizar a recarga de 1,24 baterias de celular com as características mencionadas.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

#### 5.1 Conclusões

Os semicondutores utilizados na presente pesquisa foram sintetizados com sucesso. As posteriores caracterizações permitiram confirmar que estes materiais foram o  $\text{BiVO}_4$  de fase scheelita monoclinica e o  $\text{V}_2\text{O}_5$  de fase cristalina ortorrômbica. Além disso, nas caracterizações realizadas tanto de DRX bem como de MEV-EDS foi possível a detecção da dopagem de tungstênio realizada na síntese do W- $\text{BiVO}_4$ .

As características relacionadas à separação de cargas fotogeradas dos semicondutores foi melhorada pelo acoplamento do  $\text{V}_2\text{O}_5$  conjuntamente com o W- $\text{BiVO}_4$ , formando a heterojunção W- $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$  que tem melhor separação de cargas fotogeradas, demonstrado nos testes de fotoluminescência e nas curvas de fotocorrente em relação aos materiais individuais. O  $\text{V}_2\text{O}_5$  também apresenta boa aptidão na separação de cargas fotogeradas nos testes de fotoluminescência, no entanto, problemas de aderência nos fotoeletrodos precisam ser superados para que se consiga realizar testes fotoeletroquímicos de forma experimental. Por outro lado, a heterojunção W- $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$  apresenta boas características para aplicações fotoquímicas no comprimento visível pelas suas propriedades inerentes para absorver fótons de luz em intervalos similares aos da radiação solar, demonstrado pelo valor baixo de *bandgap* 2,33 eV e fotoatividade quando é irradiado com luz solar simulada.

A utilização de Glc e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, adicionados como combustíveis de forma individual na solução eletrolítica, incrementa a geração de fotocorrente devido principalmente ao sequestro dos buracos (h<sup>+</sup>) fotogerados, permitindo o efeito de duplicação de corrente e potencializando em 46% a fotogeração de corrente para a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 103% para a adição de Glc. Quando foram adicionados de forma conjunta Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no eletrólito foram obtidos valores de fotocorrente de 16,02 mA cm<sup>-2</sup> a 1,23 vs. RHE e 17,73 mA cm<sup>-2</sup> a 1,59 V vs. RHE, muito superiores a outros estudos que envolvem agentes de sacrifício (combustíveis), demonstrando uma sinergia existente entre as duas substâncias que, além de sequestrar buracos, também realizam uma injeção de elétrons até o circuito externo, aprimorando de forma significativa a fotocorrente gerada, representando um dos valores mais elevados já reportados na literatura nessas condições.

Na avaliação dos parâmetros da fotocélula combustível de Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizando W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como fotoanodo e Pt como cátodo foi possível confirmar que a separação de cargas no sistema se realiza de forma efetiva como confirmado na cronoamperometria, assim como a baixa resistência à transferência de cargas na interface eletrodo/eletrólito demonstrada no diagrama de Nyquist para o circuito equivalente de Randles quando o sistema recebe iluminação. Por outro lado, o teste de estabilidade nos deu uma melhor compreensão da estabilidade do eletrodo e do esgotamento de combustível, pela oxidação de Glc que começa a ter um decaimento moderado a partir dos 2000 s.

Valores de desempenho da PFC, utilizando como combustível Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> baseados em eletrodos de W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de  $V_{oc}$ , de 0,48 V,  $J_{sc}$  de 9,28 mA cm<sup>-2</sup> e  $P_{max}$  de 1,16 mW cm<sup>-2</sup>, assim como alta eficiência para a conversão de energia solar em eletricidade ( $\eta$ ) de 1,16%, foram obtidos para a PFC de Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que indicam que os processos de recombinação foram minimizados favorecendo a separação de cargas, maximizando a eficiência na injeção de elétrons como consequência da oxidação da Glc, gerada pelos radicais (<sup>•</sup>OH), que são formados em meio básico a partir dos íons OH<sup>-</sup>, que sequestram 24 h<sup>+</sup> por cada molécula de Glc, somando-se a isto a geração de maior quantidade de íons OH<sup>-</sup> no cátodo pela redução do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que pode incrementar significativamente o processo de oxidação da Glc e, conseqüentemente, incrementar a eficiência de conversão de energia solar em eletricidade.

O teste robusto de acionamento de uma lâmpada LED também pode dar uma maior compreensão da utilização de uma PFC que utiliza como combustível Glc e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e, que pode acionar uma lâmpada LED caso seja colocada em serie com outras PFC das mesmas

características. Por outro lado, a criação de módulos solares em série para incrementar a voltagem e paralelo para incrementar a corrente, pode dar uma aproximação de que sistemas deste tipo, podem ter uma aplicação real caso pesquisas dentro desta perspectiva sejam continuadas.

Finalmente, a partir dos resultados obtidos é possível inferir que a utilização da Glc proveniente da biomassa, principalmente do bagaço de cana-de-açúcar, prévio pré-tratamento e hidrólise, pode ser aproveitada como combustível em PFC. Desta forma, pode contribuir na diversificação das opções energéticas das usinas sucroalcooleiras e na posterior consolidação das biorrefinarias.

## 5.2 Recomendações e perspectivas futuras

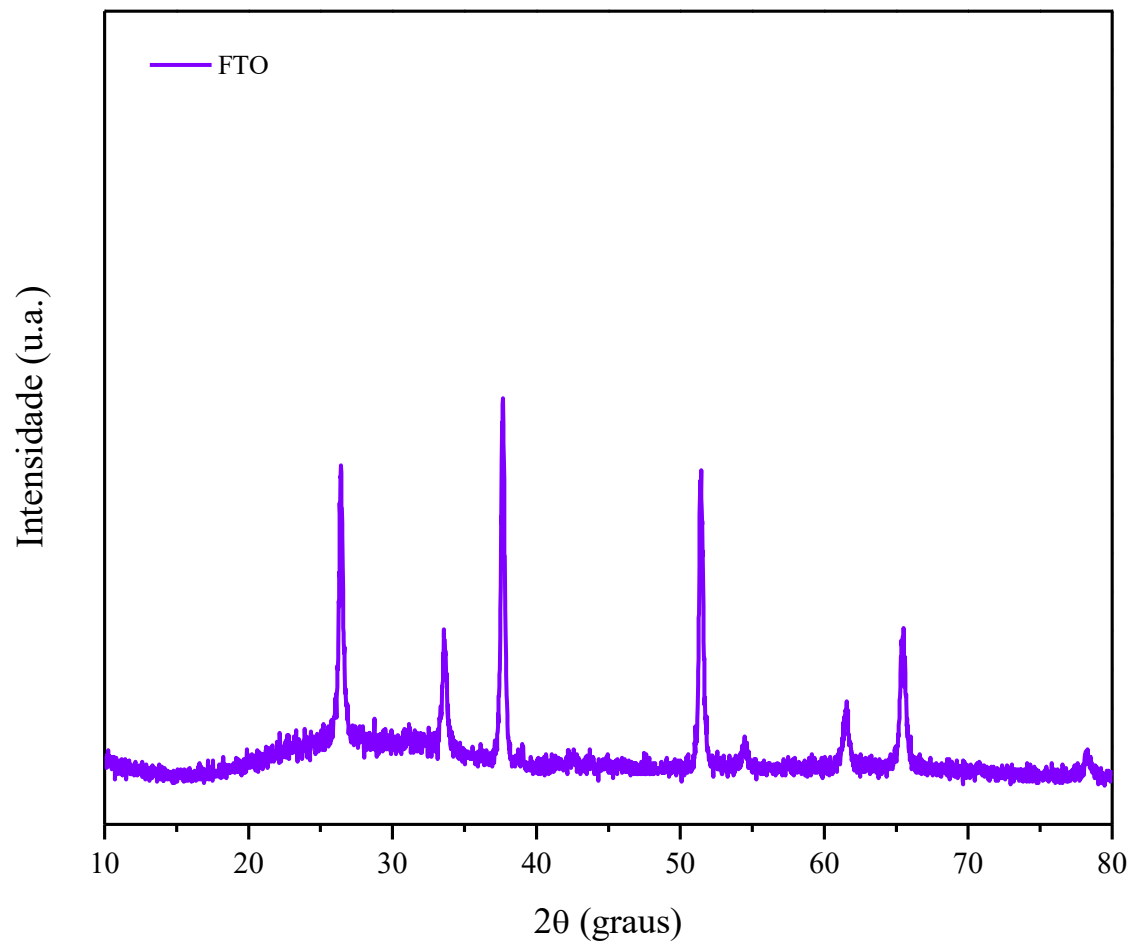
Estudos posteriores devem ser realizados para permitir o desenvolvimento de dispositivos em escala piloto, a fim de realizar estudos técnicos, econômicos e ambientais que levem a definir a aplicabilidade real da fotocélula Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Neste sentido, é importante vincular este trabalho a análises multicritérios contemplando estes três aspectos, principalmente avaliações de ciclo de vida (ACV) que permita ter um ponto de partida para avaliações ambientais e energéticas de PFC baseadas na utilização de Glc.

Por outro lado, para fotoanodos de maior tamanho é importante definir um sistema diferente ao revestimento por gotejamento (*drop coating*) que permita uma cobertura dos materiais empregados de forma mais eficiente. Além do mais, melhoras na aderência do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no FTO poderiam surpreender no referente à geração de fotocorrente e eletricidade numa PFC. Para isso é necessário que estratégias na área da engenharia de materiais e química dos materiais sejam enfocadas.

Também é importante que os sistemas possam ser testados em diferentes configurações, como, por exemplo, a diferentes temperaturas, que, teoricamente, incrementaria a geração de fotocorrente e eletricidade. No entanto, o gasto energético associado ao incremento de temperatura poderia não ser viável nem energética, nem economicamente, precisando de uma análise prévia que permita conhecer algumas variáveis nesse sentido.

Finalmente, o desenvolvimento de uma fotocélula baseada em glicose pode abrir as portas e brindar ideias para novas aplicações, tais como as de implantes cerebrais para o diagnóstico, gerenciamento e tratamento de doenças humanas, onde células de combustível, baseadas em glicose e oxigênio disponível como uma mistura no ambiente fisiológico, poderiam fornecer o potencial necessário para o funcionamento de dispositivos eletrônicos (RAPOPORT; KEDZIERSKI; SARPESHKAR, 2012). Da mesma forma, fotocélulas de combustível e Glc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que utilizam bio-eletrodos em dispositivos como nano-robôs, micro bombas, marca-passos, podem ser desenvolvidos e aplicados em organismos vivos (PIZZARIELLO; STRED'ANSKY; MIERTUŠ, 2002).

## APÊNDICE A. Difratoograma do FTO



## REFERÊNCIAS

ABDI, F. F.; BERGLUND, S. P. Recent developments in complex metal oxide photoelectrodes. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 19, p. 193002, mai. 2017. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa6738>.

ABRAHAM, A. et al. Pretreatment strategies for enhanced biogas production from lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 301, n. January, p. 122725, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122725>.

ADAMOPOULOS, P. M. et al. Photoelectrocatalytic hydrogen production using a TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> bilayer photocatalyst in the presence of ethanol as a fuel. **Catalysts**, v. 9, n. 12, p. 1–12, 2019. <https://doi.org/10.3390/catal9120976>.

ADITIYA, H. B. et al. Second generation bioethanol production: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, p. 631–653, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.015>.

ALLISON, A.; ANDREAS, H. A. Minimizing the Nyquist-plot semi-circle of pseudocapacitive manganese oxides through modification of the oxide-substrate interface resistance. **Journal of Power Sources**, v. 426, n. January, p. 93–96, jun. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.029>.

AMORIN, L. H. C.; MARTINS, L. DA S.; URBANO, A. Commitment Between Roughness and Crystallite Size in the Vanadium Oxide Thin Film opto-electrochemical Properties. **Materials Research**, v. 22, n. 1, p. 1–6, nov. 2018. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0245>.

AN, L. et al. A high-performance ethanol–hydrogen peroxide fuel cell. **RSC Adv.**, v. 4, n. 110,



p. 65031–65034, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4RA10196K>.

ANTHONY BYRNE, J. et al. The effect of hole acceptors on the photocurrent response of particulate TiO<sub>2</sub> anodes†. **The Analyst**, v. 123, n. 10, p. 2007–2012, 1998. <https://doi.org/10.1039/a803885f>.

ANTONIADOU, M. et al. Photocatalytic oxidation of ethanol using undoped and Ru-doped titania: Acetaldehyde, hydrogen or electricity generation. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, n. 1, p. 144–148, 2013a. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.104>.

ANTONIADOU, M. et al. Solar Energy Conversion Using Photo-Fuel-Cells. **Science of Advanced Materials**, v. 5, n. 11, p. 1756–1763, nov. 2013b. <https://doi.org/10.1166/sam.2013.1628>.

ANTONIADOU, M.; KONDARIDES, D. I.; LIANOS, P. Photooxidation products of ethanol during photoelectrochemical operation using a nanocrystalline titania anode and a two compartment chemically biased cell. **Catalysis Letters**, v. 129, n. 3–4, p. 344–349, 2009. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-9863-8>.

ANTONIADOU, M.; LIANOS, P. Production of electricity by photoelectrochemical oxidation of ethanol in a PhotoFuelCell. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1–2, p. 307–313, ago. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.037>.

ANTONIADOU, M.; LIANOS, P. Photo-Fuel-Cells: An Alternative Route for Solar Energy Conversion. In: VISWANATHAN, B.; SUBRAMANIAN, V.; LEE, J. S. (Org.). **Materials and Processes for Solar Fuel Production**. Nanostructure Science and Technology. New York, NY: Springer New York, 2014. p. 135–152. [https://doi.org/10.1007/978-1-4939-1628-3\\_7](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-1628-3_7).

ARSHAD, M.; AHMED, S. Cogeneration through bagasse: A renewable strategy to meet the future energy needs. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 732–737, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.145>.

ATILGAN, B.; AZAPAGIC, A. Life cycle environmental impacts of electricity from fossil fuels in Turkey. **Journal of Cleaner Production**, v. 106, p. 555–564, nov. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.07.046>.

BADEA, G. et al. Hydrogen Production Using Solar Energy - Technical Analysis. **Energy**

**Procedia**, v. 112, p. 418–425, mar. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1097>.

BAI, J. et al. A solar light driven dual photoelectrode photocatalytic fuel cell (PFC) for simultaneous wastewater treatment and electricity generation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 311, p. 51–62, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.052>.

BALIS, N. et al. One-step electrodeposition of polypyrrole applied as oxygen reduction electrocatalyst in Photoactivated Fuel Cells. **Electrochimica Acta**, v. 70, p. 338–343, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.086>.

BARUAH, J. et al. Recent Trends in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Value-Added Products. **Frontiers in Energy Research**, v. 6, n. DEC, p. 1–19, dez. 2018. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2018.00141>.

BASU, D.; BASU, S. A study on direct glucose and fructose alkaline fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 20, p. 5775–5779, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.016>.

BECQUEREL, E. Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques. **Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences**, v. 9, n. 5, p. 145–149, 1839a.

BECQUEREL, E. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. **Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences**, v. 9, n. 19, p. 561–567, 1839b.

BERGLUND, S. P. et al. Photoelectrochemical Oxidation of Water Using Nanostructured BiVO<sub>4</sub> Films. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 9, p. 3794–3802, mar. 2011. <https://doi.org/10.1021/jp1109459>.

BERGMANN, J. . et al. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411–420, mai. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.058>.

BHATTACHARYA, A. K.; MALLICK, K. K.; HARTRIDGE, A. Phase transition in BiVO<sub>4</sub>. **Materials Letters**, v. 30, n. 1, p. 7–13, jan. 1997. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(96\)00162-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(96)00162-0).

BHUNIA, P.; DUTTA, K. Photocatalysts and Photoelectrocatalysts in Fuel Cells and Photofuel

Cells. In: **Green Photocatalysts for Energy and Environmental Process**. 2020. p. 19–55. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-17638-9\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-17638-9_2).

BINDRABAN, P. S.; BULTE, E. H.; CONIJN, S. G. Can large-scale biofuels production be sustainable by 2020? **Agricultural Systems**, v. 101, n. 3, p. 197–199, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2009.06.005>.

BIRRU, E.; ERLICH, C.; MARTIN, A. Energy performance comparisons and enhancements in the sugar cane industry. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 9, n. 2, p. 267–282, 2019. <https://doi.org/10.1007/s13399-018-0349-z>.

BONSUCRO. **Production standard Bonsucro version 4.2**. Londres: , 2016.

BULLETT, D. W. The energy band structure of  $V_2O_5$ : a simpler theoretical approach. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 13, n. 23, p. L595–L599, ago. 1980. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/23/006>.

CAMPOS RODRÍGUEZ, C. E. et al. Exergetic and economic comparison of ORC and Kalina cycle for low temperature enhanced geothermal system in Brazil. **Applied Thermal Engineering**, v. 52, n. 1, p. 109–119, abr. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.11.012>.

CHANDRA, M. R. G. S.; MADAKKA, M. Comparative Biochemistry and Kinetics of Microbial Lignocellulolytic Enzymes. In: **Recent Developments in Applied Microbiology and Biochemistry**. Elsevier, 2019. p. 147–159. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816328-3.00011-8>.

CHANG, W. R.; HWANG, J. J.; WU, W. Environmental impact and sustainability study on biofuels for transportation applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 277–288, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.020>.

CHANGSHI, L.; FENG, L. Natural path for more precise determination of band gap by optical spectra. **Optics Communications**, v. 285, n. 12, p. 2868–2873, jun. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2012.02.049>.

CHEN, L.; FENG, X. Synthesis and characterization of  $V_2O_5/BiVO_4$  cake-like microstructures. **Journal of the Australian Ceramic Society**, fev. 2019.

<https://doi.org/10.1007/s41779-019-00319-5>.

CHITRADA, K. C. et al. Enhanced Performance of  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by In-Situ Photo-Conversion to Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BiO<sub>2-x</sub> Composite Photoanode for Solar Water Splitting. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 7, p. H546–H558, 2016. <https://doi.org/10.1149/2.0721607jes>.

COOPER, J. K. et al. Indirect Bandgap and Optical Properties of Monoclinic Bismuth Vanadate. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 6, p. 2969–2974, fev. 2015. <https://doi.org/10.1021/jp512169w>.

DA VIÀ, L. et al. Visible light selective photocatalytic conversion of glucose by TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 281–288, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.035>.

DE SOUZA, C. C. et al. Cogeneration of electricity in sugar-alcohol plant: Perspectives and viability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 91, n. April, p. 832–837, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.047>.

DE TACCONI, N. R. et al. Photoelectrochemical Oxidation of Formate Ions on Nickel–Titanium Dioxide Nanocomposite Electrodes: Unusually High “Current Doubling” Yields and Manifestation of a Site Proximity Effect. **Langmuir**, v. 14, n. 11, p. 2933–2935, mai. 1998. <https://doi.org/10.1021/la9709305>.

DEN, W. et al. Lignocellulosic Biomass Transformations via Greener Oxidative Pretreatment Processes: Access to Energy and Value-Added Chemicals. **Frontiers in Chemistry**, v. 6, n. APR, p. 1–23, abr. 2018. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00141>.

DIAS, B. V. et al. Photoelectrochemical Behavior of the Cell FTO/TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/N719 Obtained from the Pechini and Precipitation of Cerium Oxide Methods. **Journal of Electronic Materials**, v. 47, n. 9, p. 5556–5563, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6465-5>.

DITTMER, A. et al. Surface Structure and Photocatalytic Properties of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanoplatelets Modified by Molybdena Islands from Chemical Vapor Deposition. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 32, p. 18191–18200, ago. 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07007>.

DU, M. H.; FENG, J.; ZHANG, S. B. Photo-oxidation of polyhydroxyl molecules on TiO<sub>2</sub> surfaces: From hole scavenging to light-induced self-assembly of TiO<sub>2</sub>-cyclodextrin wires. **Physical Review Letters**, v. 98, n. 6, p. 2–5, 2007. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.066102>.

ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.

ELUM, Z. A.; MOMODU, A. S. Climate change mitigation and renewable energy for sustainable development in Nigeria: A discourse approach. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, n. August 2015, p. 72–80, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.040>.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. **Balanco energético nacional**. , 2019.

ESCOBAR, J. C. et al. Biofuels: Environment, technology and food security. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6–7, p. 1275–1287, ago. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.08.014>.

FAN, H. et al. Effect of BiVO<sub>4</sub> Crystalline Phases on the Photoinduced Carriers Behavior and Photocatalytic Activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 3, p. 2425–2430, jan. 2012. <https://doi.org/10.1021/jp206798d>.

FLAKE, O.; BARROS, S. **Biofuels Annual: Global Agricultural Information Network**. , 2019. Disponível em: <[http://gain.fas.usda.gov/Recent\\_GAIN\\_Publications/Biofuels\\_Annual\\_Ottawa\\_Canada\\_11-24-2014.pdf](http://gain.fas.usda.gov/Recent_GAIN_Publications/Biofuels_Annual_Ottawa_Canada_11-24-2014.pdf)>

FOODCHAIN ID. **Confira o panorama das usinas do Brasil**. Disponível em: <<https://www.foodchainid.com/pt-br/usinas-do-brasil/>>. Acesso em: 6 fev. 2020.

FU, X. et al. Photocatalytic reforming of biomass: A systematic study of hydrogen evolution from glucose solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 22, p. 6484–6491, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.068>.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, jul. 1972. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.

FUJIWARA, K. et al. Hydrogen peroxide-photofuel cell using TiO<sub>2</sub> photoanode. **Electrochemistry Communications**, v. 84, n. October, p. 71–74, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.10.008>.

GLOBAL BIOENERGY PARTNERSHIP - GBEP. **Sustainability indicators for bioenergy**. , 2011. ISBN:9789251072493.

GONG, H. et al. BiVO<sub>4</sub> photoanodes for water splitting with high injection efficiency, deposited by reactive magnetron co-sputtering. **AIP Advances**, v. 6, n. 4, p. 045108, abr. 2016. <https://doi.org/10.1063/1.4947121>.

GONGORA, A.; VILLAFRANCO, D. Sugarcane bagasse cogeneration in Belize: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 96, n. August, p. 58–63, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.034>.

GOYAL, V. et al. Structural, Morphological, and Optical Transitions in Pulsed Laser deposited V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–TiO<sub>2</sub> Transition Metal Oxide Nanocomposite Thin Films. **Madridge Journal of Nanotechnology & Nanoscience**, v. 3, n. 1, p. 90–95, 2018. <https://doi.org/10.18689/mjnn-1000117>.

GUTKOWSKI, R.; PEETERS, D.; SCHUHMANN, W. Improved photoelectrochemical performance of electrodeposited metal-doped BiVO<sub>4</sub> on Pt-nanoparticle modified FTO surfaces. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 20, p. 7875–7882, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6TA01340F>.

HAGFELDT, A. et al. Photoelectrochemical studies of colloidal TiO<sub>2</sub> films: The effect of oxygen studied by photocurrent transients. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 381, n. 1–2, p. 39–46, 2003. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03622-a](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03622-a).

HE, Y. et al. NiFe layered double hydroxide/BiVO<sub>4</sub> photoanode based dual-photoelectrode photocatalytic fuel cell for enhancing degradation of azo dye and electricity generation. **Energy Procedia**, v. 158, p. 2188–2195, fev. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.619>.

HE, Y.; YUAN, R.; LEUNG, M. K. H. Highly efficient AgBr/BiVO<sub>4</sub> photoanode for photocatalytic fuel cell. **Materials Letters**, v. 236, p. 394–397, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.096>.

HODES, G. Photoelectrochemical Cell Measurements: Getting the Basics Right. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 9, p. 1208–1213, mai. 2012. <https://doi.org/10.1021/jz300220b>.

HU, C. et al. Designing Photoelectrodes for Photocatalytic Fuel Cells and Elucidating the Effects of Organic Substrates. **ChemSusChem**, v. 8, n. 23, p. 4005–4015, 2015. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500793>.

HU, J. et al. Strategies of Anode Materials Design towards Improved Photoelectrochemical Water Splitting Efficiency. **Coatings**, v. 9, n. 5, p. 309, mai. 2019. <https://doi.org/10.3390/coatings9050309>.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE - IPCC. Summary for Policymakers. In: MASSON-DELMOTTE, V. et al. (Org.). **Global Warming of 1.5°C**. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland: In Press, 2018. p. 24.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA. **Key World Energy Statistics 2019**. OECD, 2019. 81 p. <https://doi.org/10.1787/71b3ce84-en>.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA. **Task 42: Biobased Chemicals - a 2020 update**. 2020. 79 p. ISBN:9781910154694.

JANSSEN, R.; RUTZ, D. D. Sustainability of biofuels in Latin America: Risks and opportunities. **Energy Policy**, v. 39, n. 10, p. 5717–5725, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2011.01.047>.

JOSHI, A. S.; DINCER, I.; REDDY, B. V. Solar hydrogen production: A comparative performance assessment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 17, p. 11246–11257, ago. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.122>.

KAINTHOLA, J.; KALAMDHAD, A. S.; GOUD, V. V. A review on enhanced biogas production from anaerobic digestion of lignocellulosic biomass by different enhancement techniques. **Process Biochemistry**, v. 84, n. January, p. 81–90, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.05.023>.

KALAMARAS, E.; LIANOS, P. Current Doubling effect revisited: Current multiplication in a PhotoFuelCell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 751, p. 37–42, ago. 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.05.029>.

KANEKO, M. et al. Photoelectrochemical reaction of biomass and bio-related compounds with nanoporous TiO<sub>2</sub> film photoanode and O<sub>2</sub>-reducing cathode. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 2, p. 336–340, fev. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.12.004>.

KANG, M. et al. Temperature dependence of the interband transition in a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film. **AIP Advances**, v. 3, n. 5, 2013. <https://doi.org/10.1063/1.4808021>.

KEE, M. W. et al. Evaluation of photocatalytic fuel cell (PFC) for electricity production and simultaneous degradation of methyl green in synthetic and real greywater effluents. **Journal of Environmental Management**, v. 228, n. April, p. 383–392, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.038>.

KHAN, I. et al. Sonochemical assisted hydrothermal synthesis of pseudo-flower shaped Bismuth vanadate (BiVO<sub>4</sub>) and their solar-driven water splitting application. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 36, p. 386–392, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.12.014>.

KOOHESTANI, H. Characterization of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> composite produced with recycled WO<sub>3</sub> nanoparticles from W Ni Fe alloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 229, n. March, p. 251–256, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.027>.

KOUMI NGOH, S.; NJOMO, D. An overview of hydrogen gas production from solar energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 9, p. 6782–6792, dez. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.07.027>.

KROL, R. Photoelectrochemical Measurements. In: **Hydrogen Energy System**. 2012. p. 69–117. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1380-6\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1380-6_3).

KUCHARSKA, K. et al. Advantageous conditions of saccharification of lignocellulosic biomass for biofuels generation via fermentation processes. **Chemical Papers**, v. 74, n. 4, p. 1199–1209, abr. 2020. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00960-1>.

KUMAR VISHWAKARMA, A.; MAJID, S. S.; YADAVA, L. XANES analysis and structural properties of CdS-doped TiO<sub>2</sub>. **Vacuum**, v. 165, p. 239–245, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.04.040>.



LÁINEZ, M. et al. Release of simple sugars from lignocellulosic biomass of *Agave salmiana* leaves subject to sequential pretreatment and enzymatic saccharification. **Biomass and Bioenergy**, v. 118, n. July, p. 133–140, nov. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.08.012>.

LAMM, B. et al. Emerging Postsynthetic Improvements of BiVO<sub>4</sub> Photoanodes for Solar Water Splitting. **ACS Energy Letters**, v. 3, n. 1, p. 112–124, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00834>.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102–113, abr. 1978. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>.

LASIA, A. Definition of Impedance and Impedance of Electrical Circuits. In: **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. New York, NY: Springer New York, 2014. v. 9781461489p. 7–66. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7_2).

LEE, S. L. et al. A highly efficient immobilized ZnO/Zn photoanode for degradation of azo dye Reactive Green 19 in a photocatalytic fuel cell. **Chemosphere**, v. 166, p. 118–125, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.082>.

LI, K. et al. Photocatalytic degradation and electricity generation in a rotating disk photoelectrochemical cell over hierarchical structured BiOBr film. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 82–91, 2015a. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.017>.

LI, L. et al. Performance characteristics of a membraneless solar responsive photocatalytic fuel cell with an air-breathing cathode under different fuels and electrolytes and air conditions. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 280–288, 2015b. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.090>.

LI, M. et al. Recent advances on photocatalytic fuel cell for environmental applications—The marriage of photocatalysis and fuel cells. **Science of the Total Environment**, v. 668, p. 966–978, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.071>.

LI, W. et al. Relationship between crystalline phases and photocatalytic activities of BiVO<sub>4</sub>. **Materials Research Bulletin**, v. 83, p. 259–267, nov. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.06.021>.

LIANOS, P. Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2–3, p. 575–590, jan. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.083>.

LIANOS, P. Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 210, p. 235–254, ago. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.067>.

LIMA, R. B. et al. Direct lignin fuel cell for power generation. **RSC Advances**, v. 3, n. 15, p. 5083, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3ra23418e>.

LIN, C.-J. et al. Surface modification of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for efficient photoelectrocatalytic water splitting. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 11, p. 113102, mar. 2009. <https://doi.org/10.1063/1.3099338>.

LIU, R. et al. Band-gap engineering of porous BiVO<sub>4</sub> nanoshuttles by Fe and Mo co-doping for efficient photocatalytic water oxidation. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 4, n. 12, p. 2045–2054, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7QI00588A>.

LIU, W. et al. Efficient Biomass Fuel Cell Powered by Sugar with Photo- and Thermal-Catalysis by Solar Irradiation. **ChemSusChem**, v. 11, n. 13, p. 2229–2238, jul. 2018. <https://doi.org/10.1002/cssc.201800719>.

LIU, X. et al. A One-compartment direct glucose alkaline fuel cell with methyl viologen as electron mediator. **Applied Energy**, v. 106, p. 176–183, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.01.073>.

LIU, Y. et al. Cascade utilization of lignocellulosic biomass to high-value products. **Green Chemistry**, v. 21, n. 13, p. 3499–3535, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9GC00473D>.

LIU, Y. J.; ZHU, N. Precise Determination of Band Gap Naturally via Absorption/Reflectance/Transmission Spectra. **Applied Mechanics and Materials**, v. 509, p. 3–8, fev. 2014. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.509.3>.

LOPES, O. F. et al. Controlled synthesis of BiVO<sub>4</sub> photocatalysts: Evidence of the role of heterojunctions in their catalytic performance driven by visible-light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 188, p. 87–97, jul. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.065>.

LOPES, T. et al. Characterization of photoelectrochemical cells for water splitting by electrochemical impedance spectroscopy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 20, p. 11601–11608, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.001>.

LUDERER, G. et al. The role of renewable energy in climate stabilization: Results from the EMF27 scenarios. **Climatic Change**, v. 123, n. 3–4, p. 427–441, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10584-013-0924-z>.

MA, Y. et al. Dynamics of photogenerated holes in undoped BiVO<sub>4</sub> photoanodes for solar water oxidation. **Chem. Sci.**, v. 5, n. 8, p. 2964–2973, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4SC00469H>.

MALASHCHONAK, M. V. et al. Monoclinic bismuth vanadate band gap determination by photoelectrochemical spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 201, p. 189–193, nov. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.053>.

MALATHI, A. et al. A review on BiVO<sub>4</sub> photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 555, n. February, p. 47–74, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.02.010>.

MANOCHIO, C. et al. Ethanol from biomass: A comparative overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, n. February, p. 743–755, dez. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.063>.

MARGONI, M. M. et al. Sprayed vanadium pentoxide thin films: Influence of substrate temperature and role of HNO<sub>3</sub> on the structural, optical, morphological and electrical properties. **Applied Surface Science**, v. 418, p. 280–290, out. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.039>.

MARTINEZ SUAREZ, C.; HERNÁNDEZ, 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, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.044>.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 37–46, mai. 2002. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3).

MERUPO, V.-I. et al. Structural and optical characterization of ball-milled copper-doped

bismuth vanadium oxide (BiVO<sub>4</sub>). **CrystEngComm**, v. 17, n. 17, p. 3366–3375, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5CE00173K>.

MICHELIN, M. et al. Cellulose from Lignocellulosic Waste. In: RAMAWAT, K. G.; MÉRILLON, J.-M. (Org.). **Polysaccharides**. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 475–511. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-16298-0\\_52](https://doi.org/10.1007/978-3-319-16298-0_52).

MONFARED, H. H.; AMOUEI, Z. Hydrogen peroxide oxidation of aromatic hydrocarbons by immobilized iron(III). **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 217, n. 1–2, p. 161–164, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.03.020>.

MONSHI, A.; FOROUGHI, M. R.; MONSHI, M. R. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 02, n. 03, p. 154–160, abr. 2012. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>.

NANAKI, E. A.; KORONEOS, C. J. Comparative LCA of the use of biodiesel, diesel and gasoline for transportation. **Journal of Cleaner Production**, v. 20, n. 1, p. 14–19, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.07.026>.

NGUYEN, Q.; BOWYER, J. **Global production of second generation biofuels: trends and influences**. Minneapolis, USA: Dovetail Partners, INC., 2017. Disponível em: <[www.dovetailinc.org](http://www.dovetailinc.org)>

NOGUEIRA, L. A. H.; CAPAZ, R. S. Biofuels in Brazil: Evolution, achievements and perspectives on food security. **Global Food Security**, v. 2, n. 2, p. 117–125, jul. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.gfs.2013.04.001>.

NUNES, C. S.; KUNAMNENI, A. Laccases—properties and applications. In: **Enzymes in Human and Animal Nutrition**. Elsevier, 2018. p. 133–161. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805419-2.00007-1>.

OBREGÓN, S.; COLÓN, G. Excellent photocatalytic activity of Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> co-doped BiVO<sub>4</sub> photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152–153, n. 1, p. 328–334, jun. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.054>.

OLIVEIRA, A. T. et al. High Water Oxidation Performance of W-Doped BiVO<sub>4</sub> Photoanodes Coupled to V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Rods as a Photoabsorber and Hole Carrier. **Solar RRL**, v. 2, n. 8, p. 1800089,

ago. 2018. <https://doi.org/10.1002/solr.201800089>.

PAPAGIANNIS, I. et al. Photoelectrocatalytic Hydrogen Peroxide Production Using Nanoparticulate WO<sub>3</sub> as Photocatalyst and Glycerol or Ethanol as Sacrificial Agents. **Processes**, v. 8, n. 1, p. 37, dez. 2019. <https://doi.org/10.3390/pr8010037>.

PAPAGIANNIS, I. et al. Photoelectrocatalytic production of hydrogen peroxide using a photo(catalytic) fuel cell. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 389, n. November 2019, p. 112210, fev. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112210>.

PARTHIBAVARMAN, M.; KARTHIK, M.; PRABHAKARAN, S. Facile and one step synthesis of WO<sub>3</sub> nanorods and nanosheets as an efficient photocatalyst and humidity sensing material. **Vacuum**, v. 155, n. May, p. 224–232, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.06.021>.

PATEL, M.; KIM, J. Optical and electrical features of semitransparent CuO photoelectrochemical cell. **Data in Brief**, v. 17, p. 681–688, abr. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.01.074>.

PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978–982, nov. 1939. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.

PATTERSON, E. M.; SHELDEN, C. E.; STOCKTON, B. H. Kubelka-Munk optical properties of a barium sulfate white reflectance standard. **Applied Optics**, v. 16, n. 3, p. 729, mar. 1977. <https://doi.org/10.1364/AO.16.000729>.

PENG, J.; LU, L.; YANG, H. Review on life cycle assessment of energy payback and greenhouse gas emission of solar photovoltaic systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 255–274, mar. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.035>.

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, n. 1, p. 11141, set. 2015. <https://doi.org/10.1038/srep11141>.

PINHASSI, R. I. et al. Hybrid bio-photo-electro-chemical cells for solar water splitting. **Nature Communications**, v. 7, p. 1–10, 2016. <https://doi.org/10.1038/ncomms12552>.

PIZZARIELLO, A.; STRED'ANSKY, M.; MIERTUŠ, S. A glucose/hydrogen peroxide biofuel cell that uses oxidase and peroxidase as catalysts by composite bulk-modified bioelectrodes based on a solid binding matrix. **Bioelectrochemistry**, v. 56, n. 1–2, p. 99–105, 2002. [https://doi.org/10.1016/S1567-5394\(02\)00026-9](https://doi.org/10.1016/S1567-5394(02)00026-9).

PNUD. **Transformando Nosso Mundo: a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável**. Governo Federal do Brasil. 42p., 2015.

PRZEŠNIAK-WELENC, M. et al. The Influence of Thermal Conditions on V2O5 Nanostructures Prepared by Sol-Gel Method. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/418024>.

RABELO, S. C. et al. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 7887–7895, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.081>.

RAMARAJA P RAMASAMY, N. S. Electrochemical Impedance Spectroscopy for Microbial Fuel Cell Characterization. **Journal of Microbial & Biochemical Technology**, n. July, 2013. <https://doi.org/10.4172/1948-5948.S6-004>.

RANDLES, J. E. B. Kinetics of rapid electrode reactions. **Discussions of the Faraday Society**, v. 1, n. 13, p. 11, abr. 1947. <https://doi.org/10.1039/df9470100011>.

RAPOPORT, B. I.; KEDZIERSKI, J. T.; SARPESHKAR, R. A Glucose Fuel Cell for Implantable Brain–Machine Interfaces. **PLoS ONE**, v. 7, n. 6, p. e38436, jun. 2012. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0038436>.

RENÓ, M. L. G. et al. Sugarcane biorefineries: Case studies applied to the Brazilian sugar–alcohol industry. **Energy Conversion and Management**, v. 86, p. 981–991, out. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.06.031>.

RESTREPO, S. Y. G. **Avaliação de um Sistema de Limpeza integrado a um Conjunto Gaseificador de Biomassa/Célula SOFC**. 2013. 166 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Itajubá. 166p., Itajubá, 2013.

ROSSETTI, I. Hydrogen Production by Photoreforming of Renewable Substrates. **ISRN Chemical Engineering**, v. 2012, p. 1–21, 2012. <https://doi.org/10.5402/2012/964936>.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY - RSC. **Drop coating**. Disponível em: <<https://www.rsc.org/publishing/journals/prospect/ontology.asp?id=CMO:0002163&MSID=b9nr00004f>>. Acesso em: 27 abr. 2020.

SAINT-EXUPÉRY, A. DE. **O Pequeno Príncipe**. 2014. 66 p. ISBN:978-8595081512.

SAMNIANG, A.; TIPACHAN, C.; KAJORNCHAPPUN-NGAM, S. Comparison of biodiesel production from crude Jatropha oil and Krating oil by supercritical methanol transesterification. **Renewable Energy**, v. 68, p. 351–355, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.01.039>.

SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**, v. 1, n. 1, p. 98–100, 1918.

SCOPUS. **Document search: BiVO4 AND PHOTO**. Disponível em: <<https://www-scopus.ez34.periodicos.capes.gov.br/search/form.uri?display=basic>>. Acesso em: 11 mar. 2020.

SFAELOU, S. et al. Buckypaper as Pt-free cathode electrode in photoactivated fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 80, p. 399–404, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.046>.

SFAELOU, S.; LIANOS, P. Photoactivated Fuel Cells (PhotoFuelCells). An alternative source of renewable energy with environmental benefits. **AIMS Materials Science**, v. 3, n. 1, p. 270–288, 2016. <https://doi.org/10.3934/matserci.2016.1.270>.

SHAN, L. et al. Enhanced photocatalytic activity with a heterojunction between BiVO<sub>4</sub> and BiOI. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 721, p. 784–794, out. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.041>.

SHAN, L.; LIU, H.; WANG, G. Preparation of tungsten-doped BiVO<sub>4</sub> and enhanced photocatalytic activity. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 17, n. 4, p. 181, abr. 2015. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-2996-3>.

SHAN, L.; LIU, Y. Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> doping induced core-shell structured BiVO<sub>4</sub> and near-infrared photocatalytic properties. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 416, p. 1–9, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.02.013>.

SHERWANI, A. F.; USMANI, J. A.; VARUN. Life cycle assessment of solar PV based electricity generation systems: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 540–544, jan. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.08.003>.

SHI, X. et al. General Characterization Methods for Photoelectrochemical Cells for Solar Water Splitting. **ChemSusChem**, v. 8, n. 19, p. 3192–3203, oct. 2015. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500075>.

SIMS, R. E. H. Renewable energy: A response to climate change. **Solar Energy**, v. 76, n. 1–3, p. 9–17, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(03\)00101-4](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(03)00101-4).

SLAUGHTER, G.; SUNDAY, J. A membraneless single compartment abiotic glucose fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 261, p. 332–336, set. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.090>.

STOCKER, T. F. et al. Technical Summary. In: STOCKER, T.F., D. QIN, G.-K. PLATTNER, M. TIGNOR, S.K. ALLEN, J. BOSCHUNG, A. NAUELS, Y. XIA, V. B. AND P. M. M. (Org.). **Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge & New York: Cambridge University Press, 2013. p. 33–115. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.005>.

SU, J. et al. Macroporous  $V_2O_5$ - $BiVO_4$  Composites: Effect of Heterojunction on the Behavior of Photogenerated Charges. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 16, p. 8064–8071, abr. 2011. <https://doi.org/10.1021/jp200274k>.

TAUC, J. Optical Properties of Amorphous Semiconductors. In: TAUC, J. (Org.). **Amorphous and Liquid Semiconductors**. Boston, MA: Springer US, 1974. p. 159–220. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8705-7\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8705-7_4).

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **physica status solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627–637, jan. 1966. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.

THIAGARAJAN, S.; THAIYAN, M.; GANESAN, R. Physical vapor deposited highly oriented  $V_2O_5$  thin films for electrocatalytic oxidation of hydrazine. **RSC Advances**, v. 6, n. 86, p. 82581–82590, 2016. <https://doi.org/10.1039/c6ra09109a>.



TRZEŚNIEWSKI, B. J.; SMITH, W. A. Photocharged BiVO<sub>4</sub> photoanodes for improved solar water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 8, p. 2919–2926, 2016. <https://doi.org/10.1039/c5ta04716a>.

USAI, S. et al. Monoclinic-tetragonal heterostructured BiVO<sub>4</sub> by yttrium doping with improved photocatalytic activity. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 46, p. 24479–24484, 2013. <https://doi.org/10.1021/jp409170y>.

VELÁSQUEZ PIÑAS, J. A. et al. Technical assessment of mono-digestion and co-digestion systems for the production of biogas from anaerobic digestion in Brazil. **Renewable Energy**, v. 117, p. 447–458, mar. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.10.085>.

VELÁSQUEZ PIÑAS, J. A. et al. An economic holistic feasibility assessment of centralized and decentralized biogas plants with mono-digestion and co-digestion systems. **Renewable Energy**, v. 139, p. 40–51, ago. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.02.053>.

WEB OF SCIENCE. **Document search: BiVO<sub>4</sub> AND PHOTO**. Disponível em: <<http://apps-webofknowledge.ez34.periodicos.capes.gov.br/>>. Acesso em: 11 mar. 2020.

WILKINSON, J. **The Brazilian Sugar Alcohol Sector in the current national and international conjuncture**. , 2015.

XIA, L. et al. A highly efficient BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/W heterojunction photoanode for visible-light responsive dual photoelectrode photocatalytic fuel cell. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 183, p. 224–230, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.10.050>.

XIE, S.; OUYANG, K. Degradation of refractory organic compounds by photocatalytic fuel cell with solar responsive WO<sub>3</sub>/FTO photoanode and air-breathing cathode. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 500, p. 220–227, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.002>.

XIE, S.; OUYANG, K.; YE, X. A novel visible-light responsive photocatalytic fuel cell with a heterostructured BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> photoanode and a Pt/C air-breathing cathode. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 532, p. 758–766, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.032>.

YANG, Y. LOU et al. Performance of a low-cost direct glucose fuel cell with an anion-exchange membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, p. 10979–

10984, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.192>.

YANG, X. et al. Synthesis and photocatalytic property of cubic phase CdS. **Solid State Sciences**, v. 92, n. March, p. 31–35, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.04.004>.

YAW, C. 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**. In: 8TH INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION ON MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING. **Anais...**Osaka, Japan: Journal of Material Science and Engineering, v. 06, n. 03, p. 56, 2017. Disponível em: <<https://www.omicsgroup.org/journals/conference-proceedings/matscience-2017-scientifictracks-abstracts.digital>>. Acesso em: 2 jun. 2019. <https://doi.org/10.4172/2169-0022-C1-064>.

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. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.10.018>.

YING, D. et al. Study of the photocurrent in a photocatalytic fuel cell for wastewater treatment and the effects of TiO<sub>2</sub> surface morphology to the apportionment of the photocurrent. **Electrochimica Acta**, v. 192, p. 319–327, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.210>.

ZACHÄUS, C. et al. Photocurrent of BiVO<sub>4</sub> is limited by surface recombination, not surface catalysis. **Chemical Science**, v. 8, n. 5, p. 3712–3719, 2017. <https://doi.org/10.1039/c7sc00363c>.

ZENG, Q. et al. Highly-stable and efficient photocatalytic fuel cell based on an epitaxial TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/W nanothorn photoanode and enhanced radical reactions for simultaneous electricity production and wastewater treatment. **Applied Energy**, v. 220, n. 800, p. 127–137, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.03.042>.

ZHANG, B. et al. Conversion of Biomass Derivatives to Electricity in Photo Fuel Cells using Undoped and Tungsten-doped Bismuth Vanadate Photoanodes. **ChemSusChem**, v. 8, n. 23, p. 4049–4055, dez. 2015. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500942>.

ZHANG, B. et al. Design and Fabrication of a Dual-Photoelectrode Fuel Cell towards Cost-

Effective Electricity Production from Biomass. **ChemSusChem**, v. 10, n. 1, p. 99–105, 2017. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601422>.

ZHANG, C. Lignocellulosic Ethanol: Technology and Economics. **Alcohol Fuels - Current Technologies and Future Prospect**, p. 1–21, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.86701>.

ZHANG, L. et al. Visible-Light-Enhanced Electrocatalysis and Bioelectrocatalysis Coupled in a Miniature Glucose/Air Biofuel Cell. **ChemSusChem**, v. 7, n. 9, p. 2427–2431, 2014. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402325>.

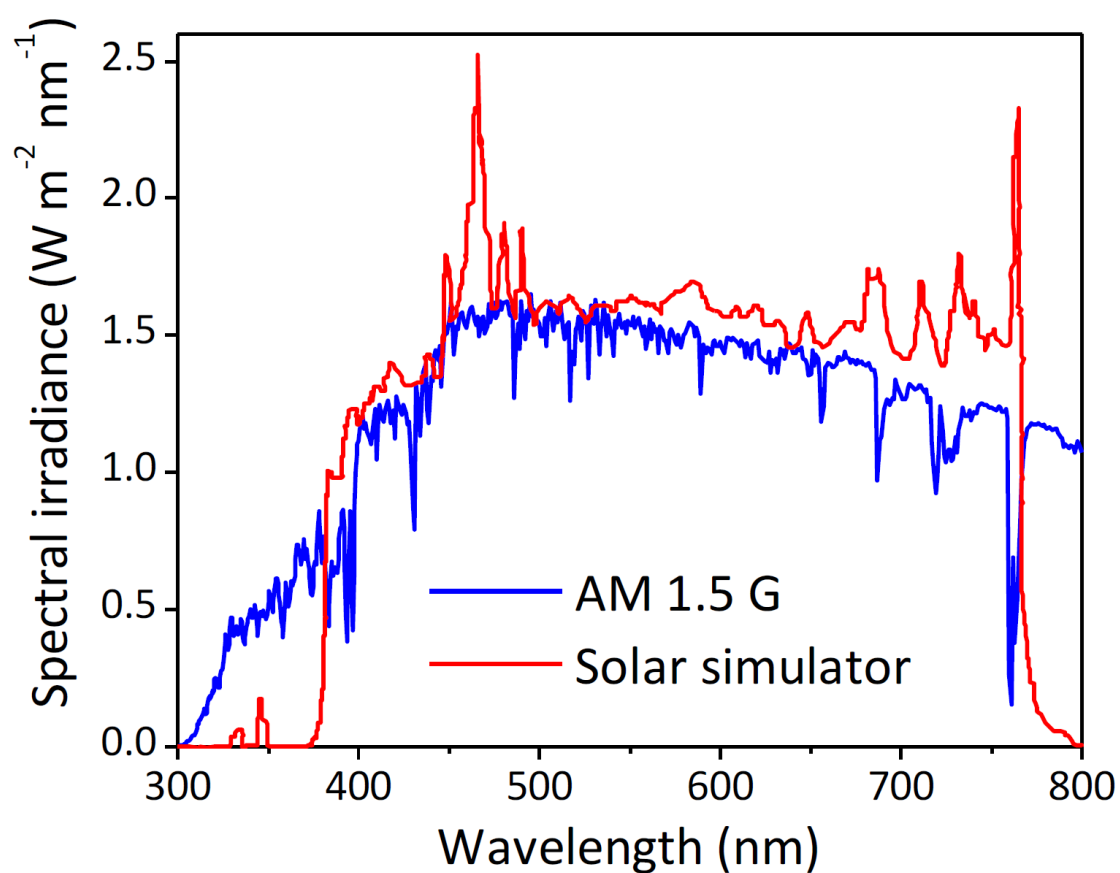
ZHANG, L.; CHEN, D.; JIAO, X. Monoclinic Structured BiVO<sub>4</sub> Nanosheets: Hydrothermal Preparation, Formation Mechanism, and Coloristic and Photocatalytic Properties. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 6, p. 2668–2673, fev. 2006. <https://doi.org/10.1021/jp056367d>.

ZHANG, X. et al. Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of BiVO<sub>4</sub> with different crystalline phases. **Materials Chemistry and Physics**, v. 103, n. 1, p. 162–167, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.008>.

ZHU, H. et al. Back electron transfer at TiO<sub>2</sub> nanotube photoanodes in the presence of a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hole scavenger. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 39, p. 33887–33895, 2017. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09827>.

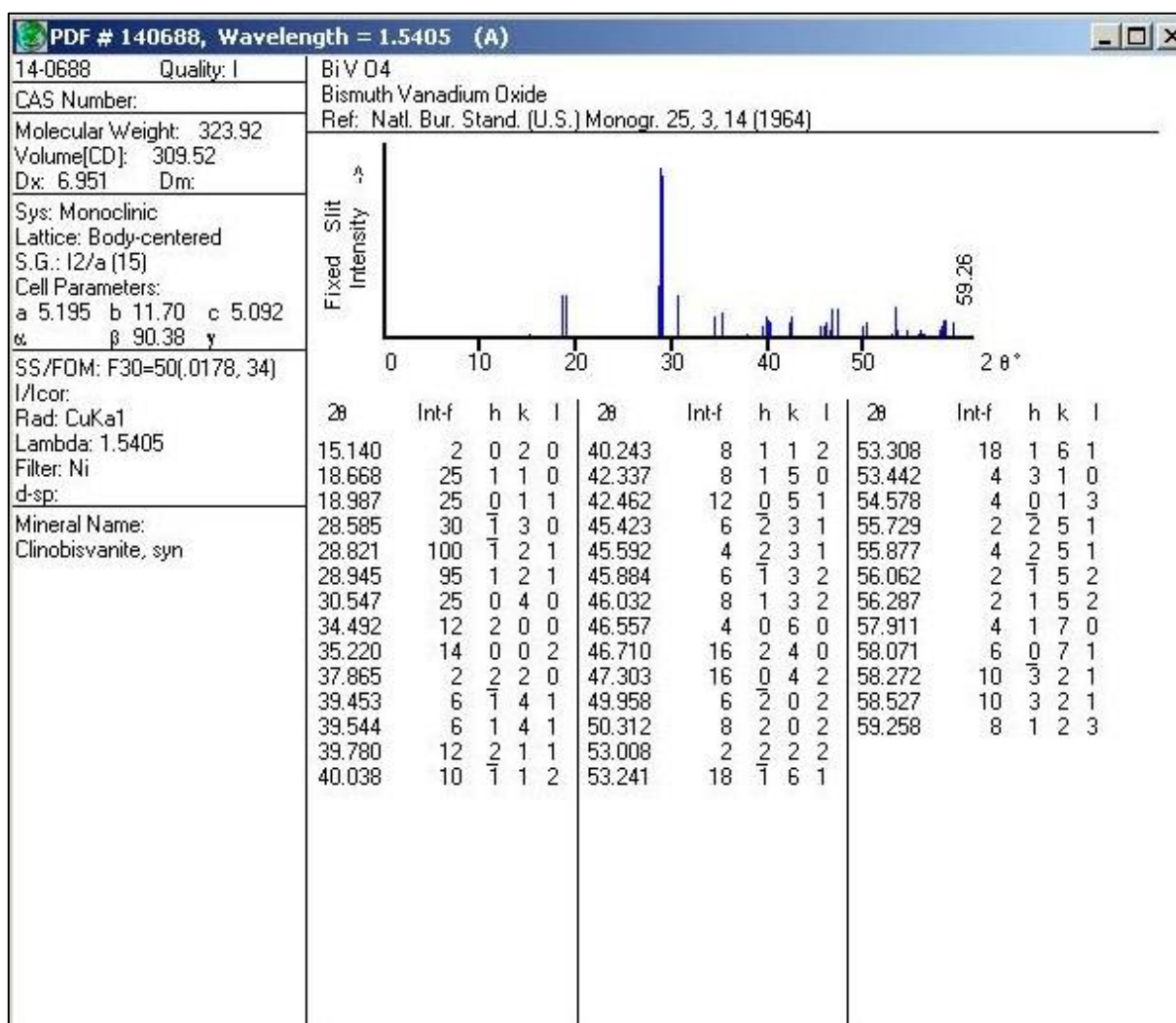
ZIMNYAKOV, D. A. et al. Data on energy-band-gap characteristics of composite nanoparticles obtained by modification of the amorphous potassium polytitanate in aqueous solutions of transition metal salts. **Data in Brief**, v. 7, p. 1383–1388, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2016.04.015>.

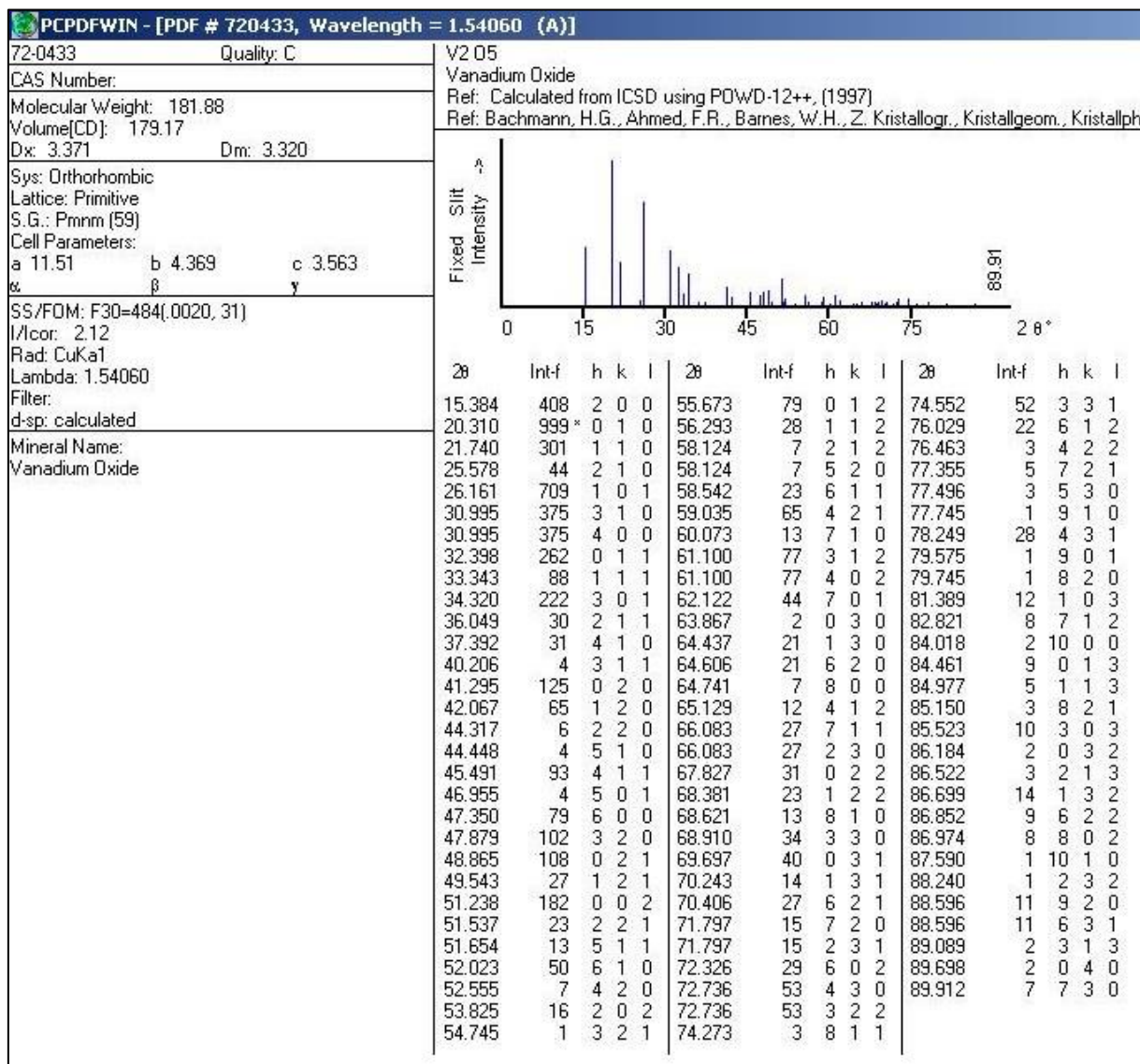
**ANEXO A. Espectro de irradiação do simulador solar com lâmpada de Xe e espectro solar padrão AM 1.5G.**



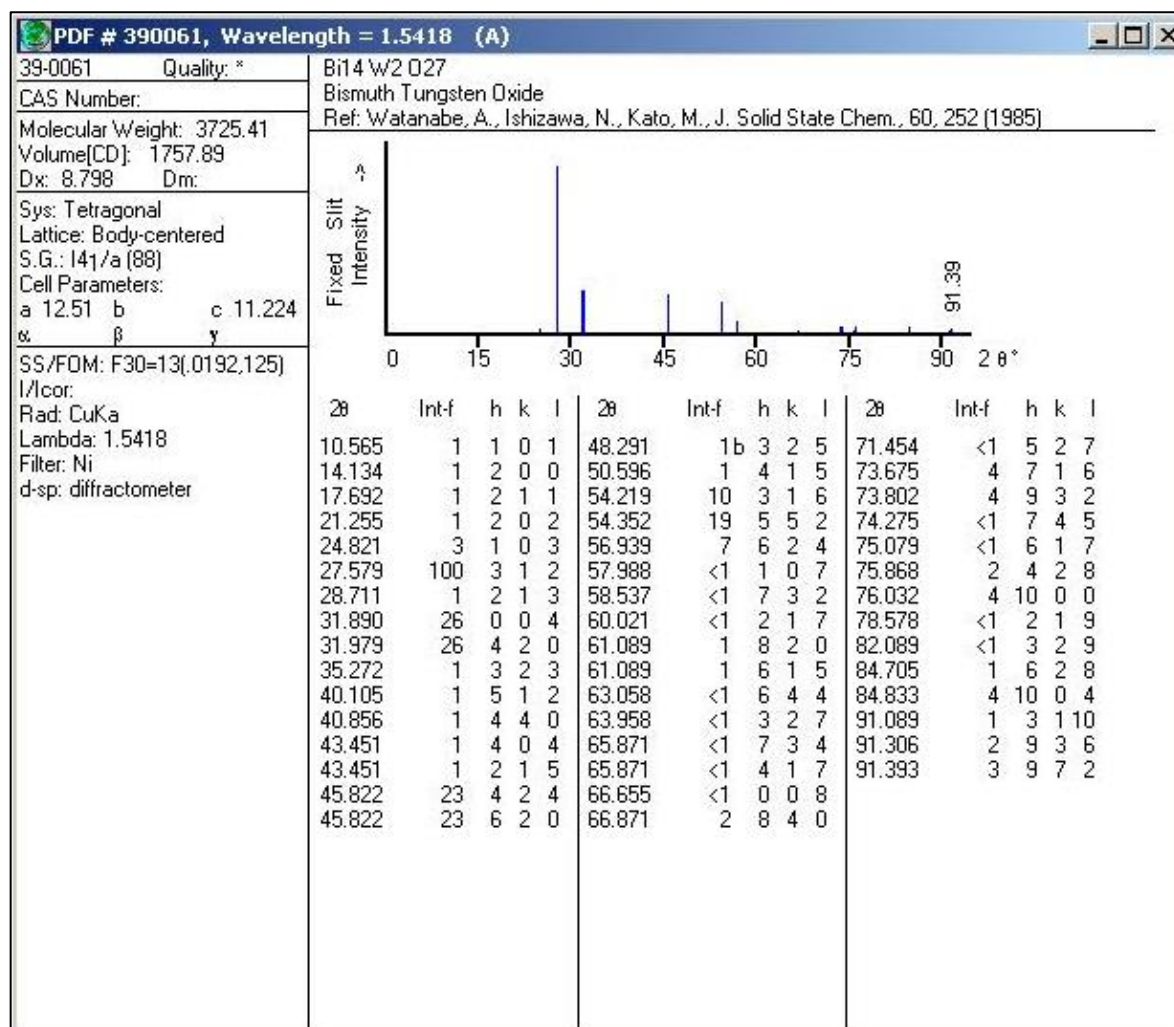
## ANEXO B. Fichas cristalográfica JCPDS

### B1. BiVO<sub>4</sub>



B2. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### B3. Bi<sub>14</sub>W<sub>2</sub>O<sub>27</sub>



## B4. SnO<sub>2</sub>

