



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais (LAFOT-CM)

LUCAS LEÃO NASCIMENTO

**Foto(eleto)reforma do glicerol empregando filmes de
 Bi_2WO_6 como fotoanodos seletivos**

Uberlândia - MG

2021

LUCAS LEÃO NASCIMENTO

**Foto(eleto)reforma do glicerol empregando filmes de
 Bi_2WO_6 como fotoanodos seletivos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, na área de concentração Química Inorgânica, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio

Uberlândia - MG

2021

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

N244 2021	<p>Nascimento, Lucas Leão, 1994- Foto(eleto)reforma do glicerol empregando filmes de Bi₂WO₆ como fotoanodos seletivos [recurso eletrônico] / Lucas Leão Nascimento. - 2021.</p> <p>Orientador: Antonio Otavio de Toledo Patrocinio. Coorientadora: Juliane Zacour Marinho. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.364 Inclui bibliografia.</p> <p>1. Química. I. Patrocinio, Antonio Otavio de Toledo, 1983-, (Orient.). II. Marinho, Juliane Zacour, 1987-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. IV. Título.</p> <p>CDU: 54</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 324, PPGQUI				
Data:	quinze de julho de dois mil e vinte e um	Hora de início:	9:00	Hora de encerramento:	11:58
Matrícula do Discente:	11912QMI007				
Nome do Discente:	Lucas Leão Nascimento				
Título do Trabalho:	Foto(eleto)reforma do glicerol empregando filmes de Bi ₂ WO ₆ como fotoanodos seletivos				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Filmes finos de óxidos metálicos semicondutores associados a compostos de coordenação para aplicações fotoeletroquímicas				

Reuniu-se por meio de webconferência, Plataforma Microsoft Teams, link <https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3a6V4Vpf-SwYAt9lGBwv0XOnvgU9WjiqCLiEEMuBzqrk1%40thread.tacv2/1625606030259?context=%7b%22Tid%22%3a%22cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451%22%2c%22Oid%22%3a%22244beae2-a3e1-4a65-8320-88b2e06d3952%22%7d>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Osmando Ferreira Lopes, da Universidade Federal de Uberlândia; Heberton Wender Luiz dos Santos, da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul e Antonio Otavio de Toledo Patrocinio, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, 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.

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

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



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Otavio de Toledo Patrocínio, Professor(a) do Magistério Superior**, em 15/07/2021, às 11:55, 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 **Osmando Ferreira Lopes, Professor(a) do Magistério Superior**, em 15/07/2021, às 11:56, 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 **Heberton Wender Luiz dos Santos, Usuário Externo**, em 15/07/2021, às 12:00, 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, informando o código verificador **2858319** e o código CRC **B7764D00**.

Aos meus pais, Stela e Luiz

À minha namorada, Mariana

Agradecimentos

Aos meus pais, Luiz e Stela, acima de tudo, pelo suporte, amor e exemplo de honestidade e perseverança que sempre me deram. Pelos sacrifícios que fizeram para que eu pudesse chegar até aqui.

À minha namorada, Mariana, por todo amor, carinho e atenção dedicados a mim. Pela compreensão e apoio incondicionais, e pelos momentos de felicidade que vivemos juntos.

Ao meu sogro, Eli, por sempre ter me apoiado, pelo respeito e pela confiança em mim depositados.

Ao querido Professor Dr. Antonio Otavio, pela oportunidade, paciência, dedicação e confiança que me foram concedidas para a realização desse trabalho. Por ter se tornado o exemplo de cientista e profissional que eu vislumbro para a minha carreira.

Aos caros amigos Lucão, Ramon, Igor, Diguin, Bibils, Bruna, Julião, Saulo, Trooper, Heron, Caio e Mari pela amizade e pelos momentos de descontração.

À Ju pela confiança e pela parceria que pavimentou a realização desse trabalho. Pela bela amizade que foi construída ao longo desse período.

Ao Leandro, pela amizade, apoio e companheirismo. Pelos cafés e momentos de descontração no laboratório.

Aos membros da banca por aceitarem o convite e pelas contribuições a serem concedidas.

Ao GMIT e ao LAFOT pelo apoio estrutural e intelectual.

À CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Resumo

A crescente demanda por energia pela sociedade moderna tem intensificado a busca por fontes energéticas alternativas. Nesse aspecto, o uso de biocombustíveis aumentou drasticamente nas últimas décadas, o que levou a uma produção de glicerol muito acima do que o mercado atual é capaz de absorver. Nesse contexto, a reforma do glicerol faz-se importante, tanto pela possibilidade de se obter H_2 junto a compostos de elevado valor agregado, quanto pelo apelo ambiental. Assim, o presente trabalho teve como objetivo investigar o Bi_2WO_6 como fotocatalisador para a oxidação seletiva do glicerol, com concomitante geração de H_2 . Bi_2WO_6 nanoparticulado foi sintetizado por via hidrotermal em diferentes condições de pH. Os materiais obtidos tiveram sua performance fotocatalítica avaliada por meio da fotorreforma do metanol, de modo que o Bi_2WO_6 obtido em pH = 0 foi escolhido para sequência do estudo. O Bi_2WO_6 foi então, imobilizado sobre substratos vítreos condutores pela técnica “*Doctor Blade*” e os filmes obtidos foram empregados como fotoanodos e avaliados frente a reforma fotoeletrocatalítica do glicerol. Os dispositivos fotoeletrocatalíticos formados com os fotoanodos de Bi_2WO_6 atingiram uma produção de H_2 de $20,0 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-1}$ a partir de soluções 10% v/v de glicerol a 0,8 V vs Ag/AgCl, enquanto que as células compostas com os fotoanodos de TiO_2 P25 produziram $5,3 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-1}$ nas mesmas condições. Os filmes de Bi_2WO_6 apresentam fotorresposta até 420 nm com eficiência de conversão de luz incidente em eletricidade máxima de 53% em 330 nm. Quando células fotoeletroquímicas contendo os fotoanodos de Bi_2WO_6 foram submetidas a irradiação UV-Vis (120 mW cm^{-2}) por 6 h e potenciais de 0,8 V vs Ag/AgCl atingiu-se uma conversão de 43% do glicerol com 88% de seletividade para o ácido fórmico em solução aquosa de K_2SO_4 0,1M contendo 10% v/v de glicerol com pH = 3,6. Em pH = 6,4, foi observada uma conversão de 65% com 41% de seletividade para o ácido fórmico. Em ambos os casos, a eficiência faradaica para a produção de H_2 foi de 100%. Os resultados encontrados confirmam que filmes de Bi_2WO_6 podem ser aplicados com sucesso na conversão de energia solar em combustíveis com concomitante valorização de derivados de biomassa.

Palavras-chave: Bi_2WO_6 , fotoanodos, glicerol, fotoeletrocatalise, fotorreforma, PEC, conversão de energia, hidrogênio.

Abstract

The growing demand for energy by the modern society has intensified the search for alternative energy sources. In this way, the use of biofuels has increased dramatically in recent decades, which led to the co-production of glycerol far above what the current market capability. In this context, the reform of glycerol is important, both for the possibility of obtaining high value compounds in addition to H₂ production, and for the associated environmental benefits. Hence, the present work aimed to investigate Bi₂WO₆ as a photocatalyst for the selective oxidation of glycerol, with concomitant H₂ evolution. Nano Bi₂WO₆ was synthesized by the hydrothermal method under different pH conditions. The materials were evaluated in terms of the photocatalytic performance by methanol photoreform, so that the Bi₂WO₆ obtained at pH = 0 exhibited the best results and, therefore, was chosen for the further experiments. The powder was then immobilized on conductive vitreous substrates using the Doctor Blade technique. The films obtained were used as photoanodes and evaluated against photoelectrocatalytic reforming of glycerol. The devices based on Bi₂WO₆ photoanodes reached an H₂ production of 20.0 μmol h⁻¹ cm⁻¹ from 10% v/v glycerol solutions at 0.8 V vs Ag/AgCl, while the devices formed by TiO₂ P25 photoanodes produced 5,3 μmol h⁻¹ cm⁻¹ at the same conditions. Bi₂WO₆ photoanodes exhibited photoresponse up to 420 nm with maximum incident-light to current efficiency of 53% at 330 nm. When photoelectrochemical cells containing the Bi₂WO₆ photoanodes were submitted to UV-Vis irradiation (120 mW cm⁻²) for 6 h and 0.8 V vs Ag/AgCl external bias, a conversion of 43% of glycerol was achieved with 88% selectivity towards formic acid production in 0.1M aqueous K₂SO₄ solution containing 10% v/v of glycerol with pH = 3.6. At pH = 6.4, 65% conversion with 41% of selectivity to formic acid formation was achieved. In both cases, the faradaic efficiency for the production of H₂ was 100%. The results confirmed the Bi₂WO₆ thin films can be successfully applied in the solar energy conversion to fuels with simultaneous valorization of biomass derivatives.

Keywords: Bi₂WO₆, photoanodes, glycerol, photoelectrocatalysis, photoreforming, PEC, energy conversion, hydrogen.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1. Considerações gerais	1
1.2. Produção de H ₂ a partir da degradação de derivados de biomassa	5
1.3. Fotocatálise	8
1.4. Catálise eletroquímica	11
1.5. Catálise fotoeletroquímica	13
1.5.1. Materiais empregados na foto(eleto)catálise	16
1.6. Considerações Finais	19
2. Objetivos	20
3. Metodologia Experimental	21
3.2. Obtenção do Bi ₂ WO ₆ pelo método hidrotermal	21
3.3. Preparação e limpeza dos substratos de vítreos	21
3.4. Preparação dos filmes	22
3.5. Técnicas de caracterização	22
3.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	22
3.5.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	22
3.5.3. Análises de área superficial e porosidade	23
3.5.4. Difratometria de Raios X (DRX)	23
3.5.5. Espectroscopia Raman	23
3.5.6. Espectroscopia de reflectância difusa	23
3.5.7. Ensaio fotocatalítico em suspensão	24
3.5.8. Ensaio fotoeletroquímico	24
3.5.9. Cromatografia Gasosa (CG)	26
3.5.10. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	27
3.5.11. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC-DAD-RID)	27
4. Resultados e discussão	28
4.1. Caracterização estrutural preliminar das amostras de Bi ₂ WO ₆ sintetizadas pelo método hidrotermal em diferentes condições de pH	28
4.2. Ensaio fotocatalítico em suspensão	38
4.3. Caracterização Fotoeletroquímica dos filmes de Bi ₂ WO ₆ e TiO ₂	39
4.4. Ensaio fotoeletrocatalítico nas PECs	49
5. Conclusões	58
6. Referências Bibliográficas	58

1. Introdução

1.1. Considerações gerais

Na atualidade, mais de 80% da demanda energética global é suprida por combustíveis fósseis (IEA, 2020). A crescente necessidade de energia pela sociedade moderna, aliada ao aumento das concentrações de gases estufa na atmosfera, têm incentivado a busca por fontes renováveis de energia capazes de substituir as fontes atuais (DOS SANTOS et al., 2016; SIVULA; VAN DE KROL, 2016). Nesse contexto, se destaca o potencial da energia solar como fonte energética primária, uma vez que a energia química armazenada nas plantas e nos combustíveis fósseis é, fundamentalmente, derivada da irradiação solar, fonte de energia mais abundante e acessível da superfície terrestre (RAVELLI et al., 2009).

A maior parte da energia renovável consumida no planeta é proveniente de biomassa e biocombustíveis (32%), seguida de energia eólica (24%), e energia fotovoltaica 15% (GIELEN et al., 2019). Apesar de seu enorme potencial energético, a energia solar é obviamente restrita ao período diurno. A intermitência da irradiação solar aliada à baixa capacidade de armazenamento da eletricidade gerada nos painéis fotovoltaicos por meio de baterias são desafios para se ampliar utilização direta da energia solar.

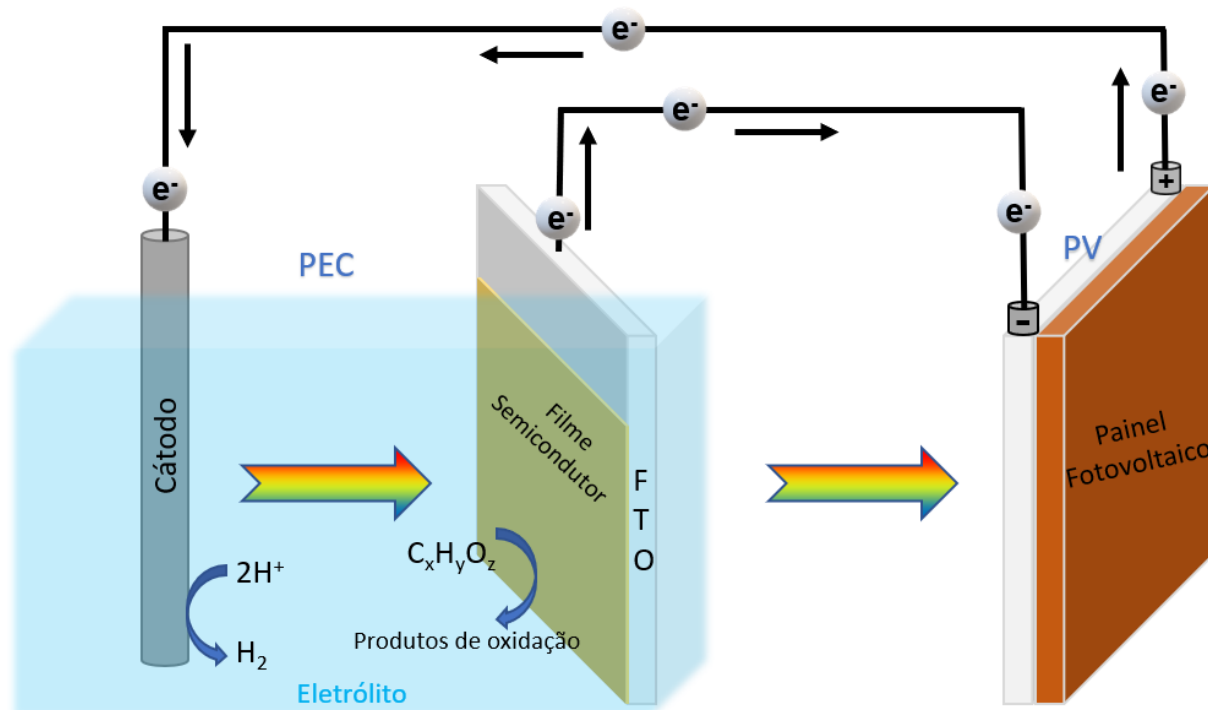
A forma mais promissora de se abordar essa problemática é armazenar a energia solar por meio de ligações químicas, isto é, por meio da produção de espécies químicas reduzidas a partir de substâncias abundantes e de baixo conteúdo energético. Nesse aspecto, dois processos promissores são evidenciados: a fotoclivagem de moléculas de água e reações de fotorreforma de substratos orgânicos, sendo que em ambos os casos, a energia solar absorvida é parcialmente armazenada na forma de H_2 , um produto de grande interesse pois trata-se de um combustível limpo e de alta densidade gravimétrica de energia (120 MJ kg^{-1} vs $45,8 \text{ MJ kg}^{-1}$ da gasolina por exemplo) (GRANONE et al., 2018; REDDY et al., 2020).

A produção fotocatalítica de combustíveis tem sido alvo de estudo desde a década de 70, com destaque para o trabalho de Fujishima e Honda que relataram a fotólise da água numa célula fotoeletroquímica (*photoelectrochemical cell* - PECs), na

qual um fotoanodo de TiO_2 foi conectado a um contraeletrodo de platina (FUJISHIMA; HONDA, 1972). Esse processo é muito vantajoso do ponto de vista energético e ambiental, pois o hidrogênio produzido na clivagem da água, pode ser armazenado e posteriormente utilizado em células a combustível, resultando assim, na regeneração da molécula de água num ciclo energético limpo e sustentável.

O H_2 verde, isto é aquele obtido apenas de fontes renováveis, também pode ser obtido por meio de dispositivos mais complexos. Em sistemas PEC-PV, a célula fotoeletroquímica é retroalimentada por uma célula fotovoltaica, Figura 1. Por meio desses dispositivos, é possível se obter um aproveitamento ainda maior da energia solar. Desse modo, os processos redox que ocorrem na superfície dos eletrodos são induzidos pela diferença de potencial gerada entre a PEC e o painel fotovoltaico. Além disso, é importante que tanto os fotoeletrodos presentes na PEC como no painel fotovoltaico sejam irradiados, o que constitui um desafio no *design* desses dispositivos. Analogamente, eletrolisadores também podem ser acoplados a painéis fotovoltaicos em sistemas EC-PV para a produção sustentável de hidrogênio, embora necessitem de maior diferença de potencial para operação. Já foram reportadas PEC-PVs e EC-PVs com elevada produção de H_2 (até 680 kg dia^{-1}) e eficiência de conversão de energia solar para hidrogênio (*Solar-to-Hydrogen efficiency* – STH) superior a 10% (KHASELEV, OSCAR; TURNER, 1998; KHASELEV, O.; BANSAL; TURNER, 2001; SHUKLA et al., 2002; JACOBSSON et al., 2013; SEGEV et al., 2018).

Figura 1. Esquema representativo de uma célula fotoeletroquímica alimentada por uma célula fotovoltaica (PEC-PV) voltada para a fotorreforma de substratos orgânicos e subsequente produção de H_2 .



Fonte: O autor.

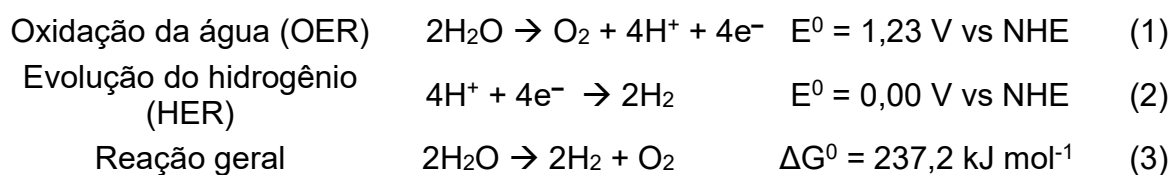
Na última década os avanços nessa área se tornaram mais expressivos, em grande parte devido ao desenvolvimento de materiais baseados em metais de transição (HUANG, Z.-F. et al., 2014; SIVULA; VAN DE KROL, 2016; ROGER; SHIPMAN; SYMES, 2017). Estudos mostram que é necessário se atingir uma STH de no mínimo 10% para que uma PEC seja economicamente viável para a produção de H_2 (DRESSELHAUS et al., 2003). Contudo, as PECs reportadas que superam essa marca, Tabela 1, são baseadas em multijunções de duas ou mais células (foto)eletroquímicas conectadas em paralelo, compostas por materiais pouco acessíveis, como o gálio, índio e ouro (SAITO; MISEKI; SAYAMA, 2012; ABDI et al., 2013; MAY et al., 2015; SCHÜTTAUF et al., 2016). Portanto, fica evidente a necessidade do aprimoramento desses dispositivos, bem como a elaboração de materiais que aliem viabilidade para escalonamento, eficiência e estabilidade a longo prazo.

Tabela 1. Performance de dispositivos (foto)eletroquímicos frente à produção de H₂ pela clivagem da água sob irradiação solar simulada (100 mW cm⁻² e filtro AM 1,5).

Material	STH	Fotocorrente máxima	Ref.
EC: C/Pt/Ir/Ti PV: InGaP/GaAs/GaInNAsSb*	30,2%	180 mA cm ⁻² *	(JIA et al., 2016)
EC: Pt/Pt PV: GaAs/GaInP ₂	16,5%	13,4 mA cm ⁻²	(KHASELEV, O.; BANSAL; TURNER, 2001)
PEC: RuO ₂ /AlInPO _x PV: GaInP/GaInAs	14%*	11,5 mA cm ⁻²	(MAY et al., 2015)
PEC: p-GaAs/Pt PV: n-GaAs/GaAs	12,4%	120 mA cm ⁻² ** (1,23 V vs Pt)	(KHASELEV, OSCAR; TURNER, 1998)
PEC: W:BiVO ₄ /Pt PV: a-Si/a-Si	4,9%	3,6 mA cm ⁻² (1,23 V vs. RHE)	(ABDI et al., 2013)
PEC: BiVO ₄ /SnO ₂ /WO ₃ /Pt	1,35%	2,5 mA cm ⁻² (1,23 V vs. RHE)	(SAITO; MISEKI; SAYAMA, 2012)
PEC: H:TiO ₂ /Pt	1,1%	1,97 mA cm ⁻² (-0,6 V vs. Ag/AgCl)	(WANG, G. et al., 2011)
PEC: Mo:BiVO ₄ /RuO _x /TiO ₂ /Ga ₂ O ₃ /Cu ₂ O/Au	3,0%	2,5 mA cm ⁻²	(PAN, L. et al., 2018)

* Irradiação equivalente a 42 sóis; ** Irradiação equivalente a 11 sóis.

A grande maioria dos estudos na área têm se concentrado na oxidação fotoeletrocatalítica da água. A separação da água é um processo termodinamicamente endotérmico, que envolve a transferência de quatro elétrons e quatro prótons, Equações 1 a 3. A reação de evolução de oxigênio (OER) é a etapa mais complexa do processo e cineticamente limitante, uma vez que envolve a transferência de 4 H⁺ e 4 e⁻, de modo que a reação requer um sobrepotencial significativo para que ocorra efetivamente. Portanto, a evolução de hidrogênio é limitada pela evolução de oxigênio na clivagem da água, o que justifica a importância do desenvolvimento de catalisadores baseados em materiais abundantes que sejam capazes de promover a OER de forma eficiente. Além disso, a geração de O₂ no meio reacional é problemática, pois além de ser uma espécie altamente reativa que pode comprometer a seletividade e eficiência do processo como um todo, ainda não possui interesse comercial significativo. Portanto, é importante explorar reações de oxidação alternativas para a produção de H₂, o que pode ser feito pelo uso de substratos orgânicos como agentes de sacrifício (MASAHIDE; TOMOKO; TOSHIKI, 2019).



Nesse viés, a opção mais viável na escolha de reagentes de sacrifício para a produção de H_2 são aqueles baseados em derivados de biomassa, em especial aqueles não aproveitados para alimentação. Além das evidentes vantagens ambientais associadas, a foto-oxidação de derivados de biomassa é um processo termodinamicamente favorável, sendo que parte da energia desprendida pode ser recuperada na forma de H_2 caso ele seja gerado no processo.

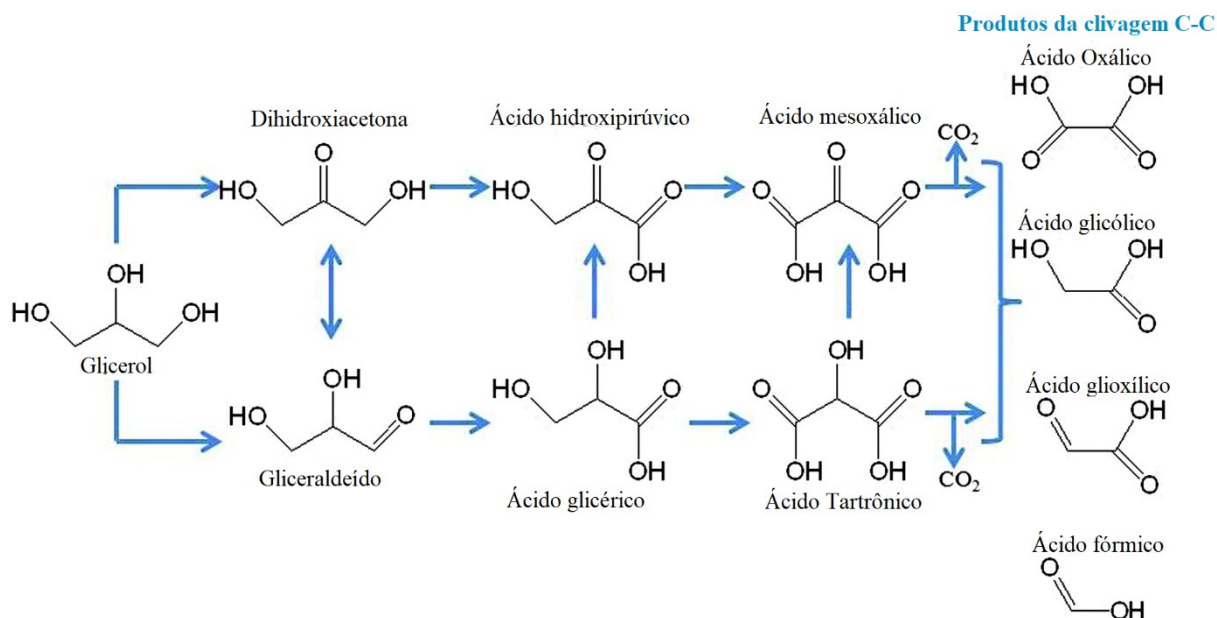
1.2. Produção de H_2 a partir da degradação de derivados de biomassa

O H_2 combustível pode ser obtido de forma limpa e eficiente a partir da degradação de biomassa (IBRAHIM; KAMARUDIN; MINGGU, 2014; GRANONE et al., 2018; HUANG, L.-W.; VO; CHIANG, 2019; LIU, D. et al., 2019). Todos os anos, cerca de 170 bilhões de toneladas de biomassa são produzidos globalmente. Os carboidratos, lipídios, lignina e os resíduos da produção de biocombustíveis, principalmente o glicerol, representam as maiores frações dessa biomassa e, conseqüentemente, carregam o maior potencial para conversão de matéria orgânica em energia (ZHANG, Y. et al., 2013; GRANONE et al., 2018; COUTANCEAU; BARANTON; KOUAMÉ, 2019).

Dentre as principais formas de biomassa, o glicerol se destaca pelo seu envolvimento direto na produção de biocombustíveis líquidos. O glicerol é um composto amplamente disponível, que pode ser empregado como um precursor para química fina, podendo ser convertido em álcoois, ésteres, éteres, acetais ou ácidos orgânicos, Figura 2 (COLMENARES; LUQUE, 2014; MARTINS; FERNÁNDEZ; CAMARA, 2018). Trata-se do principal subproduto da indústria de biocombustíveis. Estima-se que a produção industrial do biodiesel gera pelo menos 10% em massa de glicerol, enquanto que, na produção de bioetanol, esse valor pode chegar a 20% (ALDIGUIER et al., 2004). O glicerol bruto é um subproduto viscoso que possui um

elevado teor de impurezas, em torno de 20%, o que dificulta e encarece seu processamento industrial.

Figura 2. Possíveis rotas de oxidação catalítica para o glicerol.



Fonte: Adaptado de (COLMENARES; LUQUE, 2014).

Atualmente, a produção mundial de biocombustíveis líquidos é composta por aproximadamente 85% de bioetanol e 15% de biodiesel. O Brasil é líder na produção e consumo de bioetanol, seguido pelos Estados Unidos (DE SOUZA ABUD; DE FARIAS SILVA, 2019). Por outro lado, o biodiesel é produzido e consumido majoritariamente na Europa, sendo que esse ocupa cerca de 75% do mercado de biocombustíveis no continente (FLACH; LIEBERZ; BOLLA, 2019). Estima-se que cerca de 2,4 milhões de toneladas de glicerol são gerados anualmente, advindos somente da produção de biodiesel. Em contrapartida, a demanda mundial por glicerol é em torno de 1 milhão de toneladas anuais, majoritariamente destinado à indústria farmacêutica e cosmética. Logo, há uma grande defasagem entre a oferta e a demanda desse subproduto (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JR, 2013; CIRIMINNA et al., 2014; MARTINS; FERNÁNDEZ; CAMARA, 2018).

O uso de biocombustíveis traz uma série de benefícios ambientais, pois a sua queima gera uma quantidade significativamente menor de gases estufa do que a dos combustíveis fósseis (DYNE, 1992). Além disso, as emissões de CO₂ causadas pelo consumo dos biocombustíveis é parcialmente compensada pelo próprio cultivo dos

seus precursores vegetais, o que torna o processo como um todo ainda mais atrativo do ponto de vista ambiental. Apesar disso, a produção de biocombustíveis ainda é consideravelmente mais cara do que a dos combustíveis fósseis, sendo esse o maior impedimento para que os biocombustíveis assumam uma posição de protagonismo no mercado mundial. A possível valorização do glicerol é uma alternativa para aumentar a atratividade econômica dos biocombustíveis. Dentre os principais produtos derivados da oxidação catalítica do glicerol, destacam-se a dihidroxiacetona que vale, pelo menos, 400 vezes mais do que o glicerol, e o ácido fórmico cujo valor de mercado é cerca de 300 vezes maior do que o seu precursor (KUMAR et al., 2015; LIU, D. et al., 2019).

As principais vantagens do uso do glicerol como reagente de sacrifício para a produção de H_2 são sumarizadas na Figura 3. A oxidação do glicerol é cineticamente favorecida em relação à OER pela clivagem da água, além de ocorrer em potenciais menores. Simões e colaboradores mostraram que o potencial de célula teórico para a reação de mineralização do glicerol em CO_2 e H_2 é de aproximadamente 0,003 V, valor muito menor que o potencial da oxidação da água de 1,23 V vs RHE. Ademais, os autores reportaram que a eletrólise empírica da água num eletrolisador com membrana de troca de prótons e eletrodo de RuO_2 , se inicia a partir de 1,4 V vs RHE, enquanto que a oxidação do glicerol é observada a partir de 0,1 V vs RHE, no mesmo sistema (SIMÕES; BARANTON; COUTANCEAU, 2012).

Figura 3. Principais vantagens oferecidas pela reforma do glicerol.



Fonte: O autor

Portanto, a oxidação fotocatalítica do glicerol pode desempenhar um papel importante para a indústria de biocombustíveis, tornando sua produção mais rentável, por meio da produção de H_2 e de produtos líquidos de alto valor agregado. Esse seria um importante passo para a expansão da utilização dos biocombustíveis e traria diversos benefícios ambientais e econômicos (KWON et al., 2012; SIMÕES; BARANTON; COUTANCEAU, 2012; ZHANG, Y. et al., 2013; KUMAR et al., 2015; DU et al., 2018; GRANONE et al., 2018; COUTANCEAU; BARANTON; KOUAMÉ, 2019; HUANG, L.-W.; VO; CHIANG, 2019; LIU, D. et al., 2019).

Embora ainda haja poucos estudos relacionados à produção de H_2 pela oxidação fotoeletrocatalítica do glicerol e de outros substratos orgânicos, esses processos têm sido vastamente estudados por vias puramente eletrocatalíticas e fotocatalíticas. A seguir, cada um desses processos é discutido em detalhes.

1.3. Fotocatálise

A fotocatálise têm se consolidado como um importante pilar da química verde nos últimos anos. Ela ocupa um papel fundamental para o equilíbrio ecológico e manutenção da vida na Terra. O processo fotocatalítico mais conhecido é a fotossíntese realizada pelas plantas. Ela se baseia em dois ciclos primordiais, sendo o primeiro o ciclo de Kok, em que ocorre a quebra da molécula de água, resultando na liberação de oxigênio e prótons, seguido pela formação de coenzimas reduzidas, que são então utilizadas para reduzir o dióxido de carbono em carboidratos no segundo ciclo, conhecido como ciclo de Calvin (RAVELLI et al., 2009). Na tentativa de mimetizar esse processo, semicondutores têm sido aplicados para promover reações químicas pela absorção da irradiação solar.

Geralmente, esses processos são conduzidos em sistemas catalíticos heterogêneos, nos quais o catalisador (sólido) está num estado físico diferente dos reactantes (líquido). Assim, a fotocatálise heterogênea traz como vantagem, a possibilidade da utilização de materiais de baixo custo, como o TiO_2 , em condições experimentais amenas. No entanto, devido a limitações cinéticas, a eficiência dos processos redox é fortemente dependente de parâmetros como o equilíbrio de adsorção, a estrutura cristalina e a área superficial do fotocatalisador (HOFFMANN et

al., 1995; OHNO et al., 2001; IKEDA et al., 2003; TRAN; NOSAKA; NOSAKA, 2006; CHEN, X.; MAO, 2007; NOWOTNY et al., 2008).

Os fotocatalisadores são convenientemente aplicados na forma de pó, nanopartículas e filmes finos. Esses materiais quando irradiados, tem elétrons da banda de valência promovidos para a banda de condução, gerando pares elétron/buraco (e^-/h^+) em sua superfície, que então funcionam como uma célula fotoeletroquímica microscópica (HOFFMANN et al., 1995; KIM et al., 2019). O fenômeno de formação dos pares e^-/h^+ tem tempo de vida relativamente curto, mas os buracos fotogerados podem reagir oxidando substratos doadores de elétrons adsorvidos na superfície do material, enquanto os elétrons fotoexcitados ficam disponíveis para reduzir receptores de elétrons, como os prótons. A escala de tempo em que esses fenômenos fotofísicos ocorrem é de nano a picosegundos, enquanto que os processos catalíticos geralmente ocorrem entre micro e milissegundos. Portanto, é necessário aumentar o tempo de vida dos pares e^-/h^+ para que as reações catalíticas ocorram de maneira eficaz.

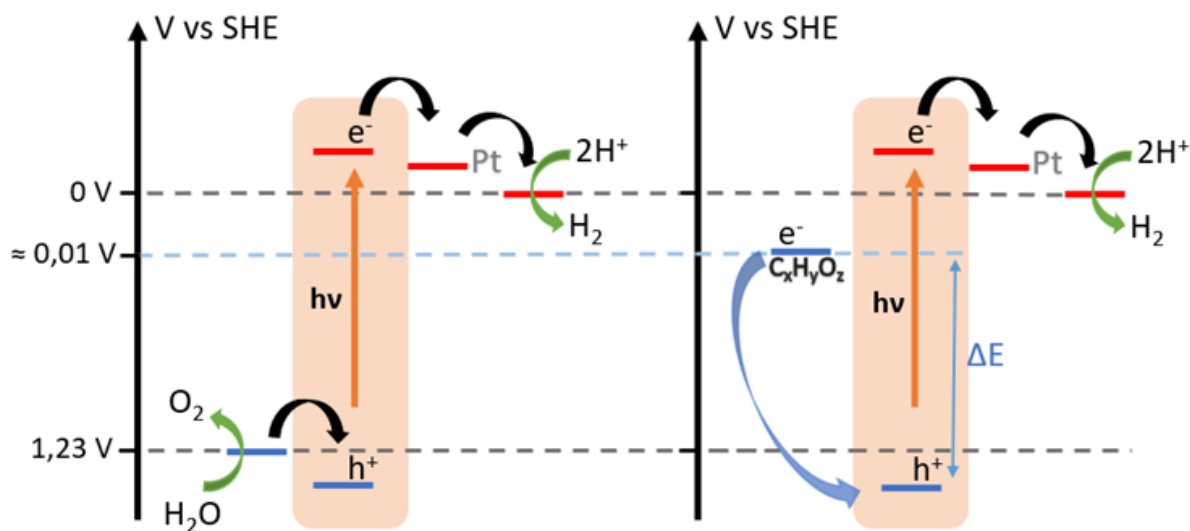
Em geral, a produção fotocatalítica de H_2 ainda tem eficiência baixa. Teoricamente seriam necessários dois fótons com energia maior que 1,23 eV para promover a separação da molécula de água em pH=0, o que corresponde à irradiação de energia relativamente baixa ($\lambda \sim 1000$ nm). Contudo, as transferências eletrônicas na interface fotocatalisador/substrato requerem energia de ativação muito superior para que se tenha a quebra da água numa velocidade significativa. Isso se deve, em grande parte, à rápida recombinação dos pares e^-/h^+ . A sobreposição dos níveis energéticos das bandas de condução e valência do material com o nível de Fermi da solução na interface fotocatalisador/substrato, causa uma distorção nesses níveis energéticos, fenômeno conhecido como “*band bending*”. A formação de uma junção nessa interface, gera uma força eletromotriz que inibe a recombinação dos pares e^-/h^+ , porém em sistemas puramente fotocatalíticos o *band bending* é praticamente desprezível, de modo que a separação das cargas é governada meramente pela difusão aleatória dos portadores de cargas (OSTERLOH, 2013; PAN, Z. et al., 2019).

Uma das principais abordagens que podem ser aplicadas para reduzir a recombinação dos pares e^-/h^+ é o uso de reagentes de sacrifício. Para tal, é necessário que o reagente de sacrifício seja prontamente oxidado pelos buracos fotogerados

quando presente no meio reacional, fazendo com que os elétrons fotoexcitados fiquem disponíveis para reações de redução, aumentando a eficiência da catálise como um todo, Figura 4. Compostos orgânicos facilmente mineralizáveis como o metanol e o etanol têm sido amplamente aplicados para essa finalidade desde a década de 80, quando Kawai e Sakata obtiveram H_2 pela fotorreforma do metanol usando o TiO_2 modificado com metais nobres (KAWAI; SAKATA, 1980; TABOADA; ANGURELL; LLORCA, 2014; LI, Z. et al., 2019; ZHAO, J. et al., 2020; KENNEDY et al., 2021; NUNES; BAHNEMANN; PATROCINIO, 2021). Porém, na prática a degradação de reagentes comerciais não tem apelo ambiental e econômico. Por isso, se faz necessário a exploração de derivados de biomassa como reagentes de sacrifício, tal qual o glicerol, que além de ser um substrato promissor para a produção de H_2 , é um resíduo industrial com baixíssimo valor comercial agregado (SIMÕES; BARANTON; COUTANCEAU, 2012; QUISPE; CORONADO; CARVALHO JR, 2013; ZHANG, Y. et al., 2013; CIRIMINNA et al., 2014; DU et al., 2018; MASAHIRO; TOMOKO; TOSHIKI, 2019). Com o uso de derivados de biomassa tem-se, na pior das hipóteses, a mineralização das espécies orgânicas com parte da energia radiante armazenada na forma de H_2 e, na melhor das hipóteses, produz-se seletivamente um produto de oxidação de alto valor agregado concomitantemente à evolução de H_2 .

A limitação cinética observada nos semicondutores também pode ser mitigada pela modulação das propriedades eletrônicas do fotocatalisador, por meio de heterojunções, dopagens ou adição de co-catalisadores (AKIHIKO; SATOSHI, 1999; LI, G.; ZHANG; YU, 2009; DOS SANTOS et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2018; SALOMÃO et al., 2019). Ainda assim, a eficiência geral da conversão de energia em hidrogênio dificilmente ultrapassa 0,1% sem a utilização de metais nobres (KIM et al., 2019), valor baixo quando comparado com as eficiências obtidas eletroquímica ou fotoeletroquimicamente (RAVELLI et al., 2009; COLMENARES; LUQUE, 2014; MONIZ et al., 2015). Para contornar essa problemática, co-catalisadores como a platina e a prata têm sido dispersos sobre a superfície do semicondutor, de modo a introduzir vias alternativas para a evolução de hidrogênio. As partículas de metal dispersas (geralmente nanopartículas), atuam como receptores de carga, capturando os elétrons fotoexcitados, aumentando assim o tempo de vida do par e^-/h^+ e melhorando consideravelmente a eficiência fotocatalítica, Figura 4.

Figura 4. Esquema simplificado, ilustrando como a recombinação de cargas é inibida na presença de um reagente de sacrifício e um co-catalisador. No qual estão representados os níveis energéticos do semiconductor e os potenciais redox das reações de interesse.

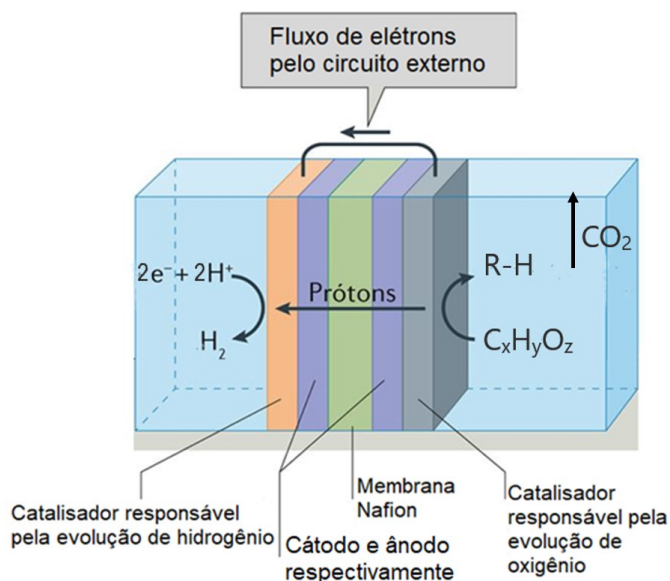


Fonte: adaptado de (RAVELLI et al., 2009).

1.4. Catálise eletroquímica

Nos últimos anos, foram feitos grandes avanços na valorização eletrocatalítica de biomassa com concomitante produção de H_2 (SIMÕES; BARANTON; COUTANCEAU, 2012; KWON et al., 2016; DU et al., 2018; COUTANCEAU; BARANTON; KOUAMÉ, 2019). Esses processos são conduzidos em células eletroquímicas como mostrado na Figura 5.

Figura 5. Esquema de uma célula eletroquímica para a clivagem da água.



Fonte: Adaptado de (ROGER; SHIPMAN; SYMES, 2017).

A produção eletroquímica de H_2 é muito atraente devido à elevada eficiência de conversão e alta velocidade de evolução do combustível gasoso, quando comparada com as outras técnicas (ROGER; SHIPMAN; SYMES, 2017; DU et al., 2018; COUTANCEAU; BARANTON; KOUAMÉ, 2019). A razão disso está no fato de que a energia de ativação requerida para que os fenômenos redox aconteçam numa velocidade apreciável, pode ser facilmente superada pela aplicação de um sobrepotencial através de uma fonte externa. Nesse contexto, quando se deseja aproveitar a energia solar, esse potencial é provido por um sistema fotovoltaico (Photovoltaic-electrolysis – PV-EC). Além disso, a evolução de H_2 é, geralmente, realizada por catalisadores de alta eficiência (metais nobres) e seletivos para tal.

Sendo assim, por meio de dispositivos eletroquímicos é possível alcançar eficiência de conversão de corrente elétrica em H_2 (Eficiência Faradaica) de aproximadamente 100% (KWON et al., 2012). É preciso se atentar, no entanto, que esses processos são muito sensíveis às condições físico-químicas do meio aquoso empregado, de maneira que parâmetros como a viscosidade do eletrólito, concentração do analito e pH podem ser determinantes.

Apesar de a catálise eletroquímica oferecer resultados excelentes para a reforma seletiva do glicerol (SIMÕES; BARANTON; COUTANCEAU, 2012; AHMAD et al., 2021) Tabela 2, esse desempenho é conquistado às custas de um elevado custo

operacional. Os eletrodos mais promissores são formados por metais nobres modificados, tais como ouro, platina, prata e paládio (SIMÕES; BARANTON; COUTANCEAU, 2012; DU et al., 2018). Contudo, Chen e colaboradores mostraram que a partir do uso de derivados de biomassa, é possível produzir H₂ em eletrolisadores com balanço energético positivo, sendo que com o uso do glicerol obteve-se um saldo energético superior a 12 kWh (CHEN, Y. X. et al., 2014).

Tabela 2. Desempenho de catalisadores tipicamente empregados na eletro-oxidação do glicerol.

Material	Meio reacional	Conversão /TOF* (h ⁻¹)	Seletividade	Ref.
Bi-Pt/carvão	Glicerol (0,54 M), 50 °C, O ₂ 1 bar, 4 h, meio ácido	37%	80% (DHA)	(KIMURA et al., 1993)
5% Pd/C	Glicerol (0.54 M), 60 °C, 30% NaOH, 5 h	100%	8% (DHA), 70% (Ác. glicérico)	(GARCIA; BESSON; GALLEZOT, 1995)
Pt (5%)/MWNTs	Glicerol (0,01 M), 60 °C, O ₂ 9 L/h, 6 h	70,1%	69,8% (Ác. glicérico)	(GAO et al., 2009)
Au/CuO	Glicerol (0,1 M), Glicerol/Au:1000 (M/M), 80 °C, O ₂ 10 bar, 2 h	19,4%	83,3% (DHA)	(LIU, S.-S.; SUN; XU, 2014)
Pt/S-CNFs	Glicerol (0,1 M), 60 °C, O ₂ 4 bar + N ₂ 16 bar, 6 h	89,9%	83,2% (Ác. glicérico)	(ZHANG, MENGYUAN et al., 2015)
Au/Al ₂ O ₃	Glicerol (0,6 M), NaOH (2,4 M), O ₂ 15 L/h, 3 h	26,3%	37,7% (Ác. glicérico)	(MIMURA et al., 2018)
AuPt/AC	Glicerol (0,27 M), O ₂ 0,9 L/h, 60 °C	29,2%	68,3% (Ác. glicérico)	(MOTTA et al., 2018)
Bi-AuPt/AC	Glicerol (0,27 M), O ₂ 0,3 L/h, 60 °C	28,5%	47,8% (DHA)	(MOTTA et al., 2018)

*Turnover Frequency: número de ciclos catalíticos por unidade de tempo.

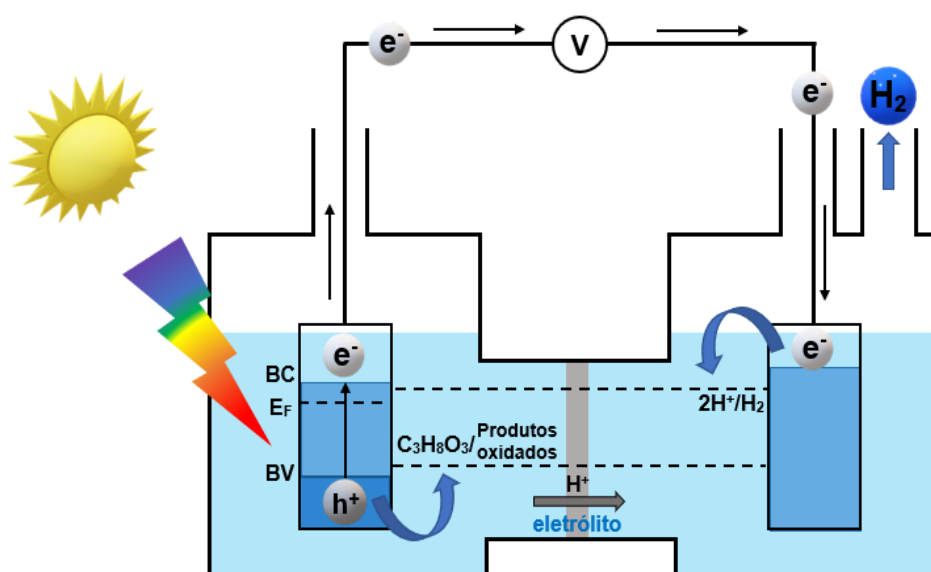
1.5. Catálise fotoeletroquímica

A catálise fotoeletroquímica é uma alternativa promissora para a produção de H₂. Nesse tipo de catálise, as reações redox são promovidas na superfície de semicondutores dispostos em células fotoeletroquímicas conhecidas como (Photoelectrochemical cells – PECs). Como as PECs atuam promovendo reações químicas, elas também podem ser chamadas de células fotossintéticas.

Tratam-se de dispositivos constituídos por um fotoanodo baseado em um semicondutor do tipo n que possa absorver a irradiação UV-Vis e, como contraeletrodo, pode-se utilizar um catalisador metálico como a platina ou até mesmo

um semiconductor do tipo p (fotocatodo) (SIVULA; VAN DE KROL, 2016), Figura 6. Nesses dispositivos, o semiconductor no fotoanodo absorve a radiação solar, de modo que elétrons (e^-) da sua banda de condução (BC) são promovidos à banda de valência (BV), formando assim, pares e^-/h^+ . O campo elétrico da zona de depleção formada na interface semiconductor/eletrolito separa fisicamente essas cargas e, os elétrons fotogerados na BC se movem pelo circuito externo até a superfície do contraeletrodo, onde então ficam disponíveis para promover a redução dos prótons gerando o gás H_2 . Analogamente, os buracos fotogerados na BV do fotoanodo podem promover a oxidação da água ou de um substrato orgânico adequado.

Figura 6. Esquema de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica aplicada na degradação do glicerol. Na qual, BV = banda de valência; BC = banda de condução; E_f = nível de Fermi.



Fonte: O Autor

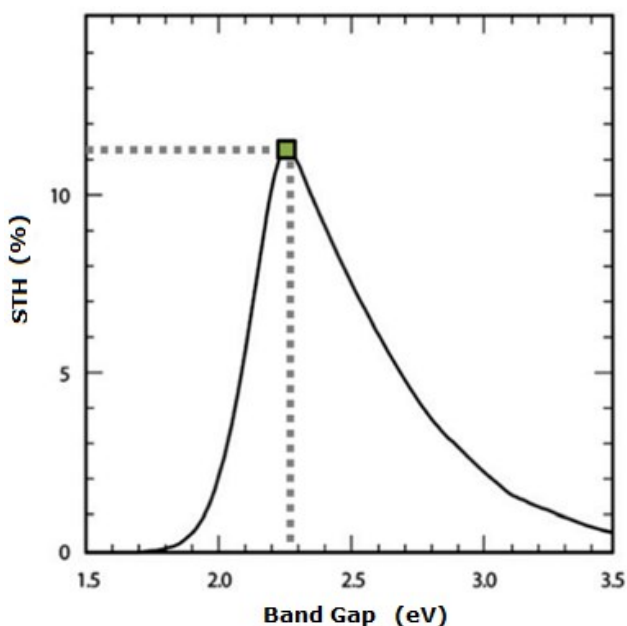
Estudos mostram que a velocidade de evolução de H_2 nesses dispositivos é consideravelmente maior quando se utiliza o glicerol como reagente de sacrifício no lugar da água (KONDARIDES et al., 2008; HUANG, L.-W.; VO; CHIANG, 2019; LIU, D. et al., 2019). Assim, para que a produção de H_2 ocorra, é necessário apenas a radiação solar, uma solução eletrolítica aquosa de glicerol e a aplicação de um potencial elétrico que varia de acordo com o semiconductor usado (KONDARIDES et

al., 2008; IBRAHIM; KAMARUDIN; MINGGU, 2014; HUANG, L.-W.; VO; CHIANG, 2019). Logo, as PECs são alternativas promissoras para a reforma de rejeitos industriais e fornecimento sustentável e contínuo de H₂.

A fotoeletrocatalise se diferencia da eletrocatalise pelo fato de o potencial necessário para promover as reações redox ser diretamente coletado da radiação solar, uma fonte energética amplamente disponível e acessível. Além disso, o tempo de vida do par e^-/h^+ , uma das principais limitações da fotocatalise, pode ser drasticamente aumentado nesse tipo de sistema, devido à aplicação de um pequeno potencial externo. Portanto, trata-se de uma alternativa promissora que combina o baixo custo dos materiais aplicados na fotocatalise com a alta eficiência da eletrocatalise.

Um dos fatores que limitam a eficiência das PECs é a baixa absorção de luz no espectro visível que a maioria dos semicondutores baseados em óxidos binários exhibe. O TiO₂, por exemplo, fotocatalisador mais estudado nas últimas décadas, possui um valor de *band gap* de aproximadamente 3,2 eV, ou seja, a sua absorção de luz é limitada ao ultravioleta, de modo que a maior parte do espectro de emissão solar não pode ser aproveitado, o que resulta numa STH máxima teórica de aproximadamente 1%. Na Figura 7, é possível observar que o semicondutor ideal deve ter *band gap* $\approx 2,2$ eV (PINAUD et al., 2013; KIM et al., 2019; PERINI et al., 2021).

Figura 7. STH teórica máxima para fotocatalisadores individuais em função do seu *band gap* (KIM et al., 2019).



1.5.1. Materiais empregados na foto(eleto)catálise

Os óxidos de titânio (TiO_2) e de tungstênio (WO_3) têm sido os óxidos semicondutores mais estudados para essas aplicações, por possuírem diversas características desejáveis para um fotocatalisador (MARUSKA; GHOSH, 1978; RAVELLI et al., 2009; OSTERLOH, 2013; IBRAHIM; KAMARUDIN; MINGGU, 2014; SIVULA; VAN DE KROL, 2016; ROGER; SHIPMAN; SYMES, 2017). Para que um material seja um fotocatalisador promissor, é necessário que ele seja termodinamicamente e quimicamente estável nas condições experimentais propostas; apresente posições das bandas de valência e condução adequadas para a oxidação do substrato e redução de prótons; tenha baixo custo e ampla disponibilidade (IBRAHIM; KAMARUDIN; MINGGU, 2014; SIVULA; VAN DE KROL, 2016). A Tabela 3 resume alguns dos principais materiais aplicados como fotoeletrodos.

Tabela 3. Algumas propriedades e características de semicondutores promissores para fotoeletrocatalise (SIVULA; VAN DE KROL, 2016).

Material	E _g (eV)	Vantagens	Limitações	Tipo	Refs
BiVO ₄	2,4	Alto rendimento quântico (~90%); conversão STH máxima de 10%; absorção da radiação visível	Separação de cargas pobre; suscetível à fotocorrosão.	n	(DOS SANTOS et al., 2016; HUANG, L.-W.; VO; CHIANG, 2019)
g-C ₃ N ₄	2,7	Pode apresentar absorção no visível; elevada estabilidade e versatilidade; pode ter suas propriedades fotofísicas moduladas	Suscetível a recombinação de cargas e fotocorrosão, devido à sua estrutura 3D	p/n	(WANG, L. et al., 2019; JING et al., 2021; WU et al., 2021)
Fe ₂ O ₃	2,1	Alto rendimento quântico (>90%); STH máxima de 15%; absorção em praticamente todo o espectro visível	Separação de cargas pobre; baixa absorvidade molar; mobilidade eletrônica limitada	n	(VAN DE KROL; LIANG; SCHOONMAN, 2008; BARROSO et al., 2013; TAMIRAT et al., 2016)
LaTiO ₂ N	2,1	Exibe densidade de corrente relativamente alta; Rendimento quântico de até 40%	Eficiência Faradaica limitada para a oxidação a água; estabilidade a longo prazo desconhecida	n	(NISHIMURA et al., 2010)
TiO ₂	3,2	Elevada corrente oxidativa e estabilidade; velocidade de recombinação de cargas relativamente baixa	Absorção limitada ao UV; STH teórico < 1%	n	(KONDARIDES et al., 2008; WANG, G. et al., 2011; SIVULA; VAN DE KROL, 2016)
WO ₃	2,7	Elevada corrente oxidativa e estabilidade; pode apresentar absorção no visível (< 450 nm)	Rápida recombinação de cargas; Rendimento quântico baixo	n	(REYES-GIL et al., 2013; SIVULA; VAN DE KROL, 2016)
Cu ₂ O	2,0	densidade de corrente alta; rendimento quântico de até 60%	Baixa estabilidade; Separação de cargas pobre	p	(PARACCHINO et al., 2011)
GaInP ₂	1,8	Conversão STH teórica acima de 12%	Baixa estabilidade; custo elevado; separação de cargas pobre	p	(MACLEOD et al., 2015)

O vanadato de bismuto (BiVO_4) tem sido muito estudado, por apresentar uma elevada STH teórica (~ 10%) e rendimento quântico de até 90% na presença de um co-catalisador, graças à sua capacidade de absorver a irradiação visível. Resultados promissores foram obtidos utilizando fotoanodos de BiVO_4 para a oxidação seletiva do glicerol. Foi constatado que o uso do glicerol aumentou a estabilidade do fotoanodo, além de ter aumentado a produção de H_2 em relação à oxidação da água, e resultado na obtenção de dihidroxiacetona como produto de oxidação (HUANG, L.-W.; VO; CHIANG, 2019). Apesar dos resultados positivos, o BiVO_4 ainda apresenta baixa fotoestabilidade a longo prazo e tende a sofrer fotocorrosão (DOS SANTOS et al., 2016; HUANG, L.-W.; VO; CHIANG, 2019; LIU, D. et al., 2019).

Já o tungstato de bismuto (Bi_2WO_6) também é um material que merece ênfase. O composto tem atraído atenção como um catalisador promissor desde que o grupo de Kudo avaliou a sua atividade fotocatalítica frente a geração de O_2 , a partir de uma solução aquosa de AgNO_3 , e geração de H_2 usando metanol como um reagente de sacrifício, obtendo resultados satisfatórios, especialmente quanto à produção de oxigênio (AKIHIKO; SATOSHI, 1999). Posteriormente, foi identificado que o tungstato de bismuto também poderia ser aplicado na foto-oxidação de compostos orgânicos, quando Tang e colaboradores conseguiram mineralizar o acetaldeído e o clorofórmio, a partir da irradiação desse material (TANG; ZOU; YE, 2004). Desde então, tem sido extensivamente aplicado em fotocatalise (FU et al., 2005).

O Bi_2WO_6 é comumente reportado com estrutura cristalina *aurivillius* na forma de perovskitas ou com fase cristalina ortorrômbica (AKIHIKO; SATOSHI, 1999; TANG; ZOU; YE, 2004; FU et al., 2005; ZHANG, C.; ZHU, 2005; FU et al., 2007; ZHANG, L.-W. et al., 2009; LI, G. et al., 2010; LI, Y. et al., 2010; PHURUANGRAT et al., 2014; DONG et al., 2018; DE JESUS et al., 2019) e apresenta-se como um semicondutor do tipo *n*. Zhang e Zhu mostraram que a atividade fotocatalítica do Bi_2WO_6 é significativamente influenciada pelo método de síntese e por propriedades morfológicas e estruturais, uma vez que a síntese de nanopartículas ortorrômbicas mostrou resultados superiores em relação às perovskitas obtidas por reações de estado sólido (ZHANG, C.; ZHU, 2005). Os trabalhos anteriores mostram ainda que os mecanismos de foto-oxidação associados ao tungstato de bismuto não envolvem, necessariamente, a formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que são os principais

responsáveis pela baixa seletividade observada na maioria dos óxidos semicondutores (FU et al., 2005; FU et al., 2007; ZHANG, MIAO et al., 2008; ZHANG, Y. et al., 2012).

Apesar do grande número de estudos em suspensão, o Bi_2WO_6 ainda foi pouco explorado como fotoanodo. Zhu e seu grupo reportaram a viabilidade de filmes finos de Bi_2WO_6 na degradação fotoeletroquímica de corantes, sob radiação visível ($\lambda > 400$ nm), em experimentos de 10 horas de duração (ZHAO, X. et al., 2007). Num estudo mais recente, Alfaifi reportou que fotoanodos de Bi_2WO_6 apresentaram excelentes propriedades eletroquímicas e fotocatalíticas, que são diretamente dependentes da morfologia e cristalinidade do material, de modo que as amostras com maior grau de cristalinidade apresentaram melhor performance catalítica (ALFAIFI; TAHIR; WIJAYANTHA, 2019). Desse modo, o Bi_2WO_6 apresenta propriedades que justificam a investigação da sua aplicação como um fotoanodo (ZHANG, Y. et al., 2013).

Um dos desafios mais enfrentados na aplicação desses materiais como eletrodos, é a busca por um método de deposição adequado. Pois eles devem ser submetidos a condições experimentais adversas enquanto eletrodos, como a aplicação de ampla faixa de potenciais eletroquímicos, ciclos sucessivos de carga e descarga, variação no pH do meio e longos períodos de tempo imersos em eletrólitos aquosos. Portanto, é preciso encontrar um método de deposição que confira grande estabilidade térmica, resistência física e homogeneidade ao filme, sem comprometer as propriedades estruturais e (foto)catalíticas do material.

1.6. Considerações Finais

Assim, conclui-se que é necessário diversificar o abastecimento energético global, a partir do uso de fontes energéticas limpas e renováveis. Nesse viés, o maior aproveitamento da energia solar é necessário para que se alcance um cenário de sustentabilidade energética a longo prazo. Por sua vez, a catálise fotoeletroquímica apresentam uma abordagem promissora, ao passo que alia a conversão de energia solar à eficiência dos sistemas eletrocatalíticos para a produção de H_2 . O H_2 é o combustível mais atraente do ponto de vista sustentável e sua obtenção pela fotoeletrorreforma do glicerol, além de ser limpa e eficaz, ainda pode agregar valor

financeiro nesse que é o principal subproduto da indústria dos biocombustíveis líquidos.

Portanto, a partir da reforma fotoeletrocatalítica do glicerol, é possível obter H_2 numa proporção significativamente maior à da fotólise da água. Além disso, os produtos de oxidação do glicerol, tais quais o ácido glicérico, DHA e ácido fórmico, possuem valor agregado dezenas de vezes superior ao seu precursor. Por fim, o Bi_2WO_6 , material de estudo desse trabalho, ainda foi pouco explorado quanto à sua aplicação fotoeletrocatalítica, e apresenta as propriedades necessárias para ser empregado como um fotoanodo promissor, o que justifica o presente estudo.

2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo geral a preparação de filmes de Bi_2WO_6 , bem como a sua aplicação para a reforma fotoeletroquímica do glicerol com produção concomitante de H_2 em diferentes condições físico-químicas. Dessa forma, os objetivos específicos foram:

- Caracterização óptica e morfológica dos tungstatos de bismuto sintetizados pelo método hidrotermal em diferentes pHs;
- Preparação e caracterização (foto)eletroquímica de filmes do Bi_2WO_6 ;
- Avaliação da performance das PECs baseadas nos eletrodos preparados, frente a oxidação do glicerol e redução de prótons;
- Identificação e avaliação dos produtos de oxidação provenientes da fotoeletrorreforma do glicerol.

3. Metodologia Experimental

3.2. Obtenção do Bi_2WO_6 pelo método hidrotermal

Os compostos de bismuto foram sintetizados pelo método hidrotérmico convencional. 2 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) foram dissolvidos em 50 mL de solução HNO_3 1,0 mol L^{-1} (solução A) sob agitação magnética constante. Simultaneamente, 1 mmol de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) foram dissolvidos em 20 mL de água deionizada (solução B). Após agitação durante 30 min, a solução A foi gotejada sobre a solução B, resultando numa solução com pH entre 0,3 e 0,8. O pH das amostras foi ajustado com uma solução de NaOH 3,0 M, de modo a obter amostras com pH 0 (sem ajuste), 2,0, 7,0, 9,0 e 13,0. A mistura resultante foi transferida para um copo politetrafluoretileno (PTFE) de 100 mL que foi colocado num reator hidrotérmico de aço inoxidável, onde permaneceu por 3 h à 200 °C. A pressão no interior do reator se estabilizou a 150 psi. O produto Bi_2WO_6 foi centrifugado, lavado repetidamente com água deionizada e etanol, e finalmente seco numa estufa a 80 °C.

3.3. Preparação e limpeza dos substratos de vítreos

Os substratos vítreos recobertos com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) empregados na confecção dos fotoanodos, foram cortados em peças de 2,5 x 2,5 cm e submetidos a um processo de limpeza. Primeiramente as peças foram lavadas com uma esponja macia, utilizando água corrente e detergente neutro. Depois, foram imersas numa mistura de água deionizada e detergente neutro, que foi mantida num banho ultrassônico (Elmer Elmasonic E60H) por 5 minutos. Posteriormente, os substratos foram enxaguados e imersos em água deionizada, sendo novamente submetidos a 5 minutos de ultrassom. Depois, as peças de FTO foram imersas em álcool isopropílico P.A. (Vetec-Sigma), onde permaneceram sob ultrassom por mais 5 minutos. Finalmente, os substratos foram enxaguados com água deionizada e colocados numa estufa à 80 °C para que secassem completamente.

3.4. Preparação dos filmes

Primeiramente, foram maceradas 600 mg das amostras previamente sintetizadas, no caso do Bi_2WO_6 , ou do TiO_2 degussa P25 (Evonik) com auxílio de um almofariz e pistilo. Em seguida acrescentou-se 0,20 mL de ácido acético glacial (Vetec-Sigma) e 0,40 mL de Triton X-100 (Synth), formando uma pasta homogênea. A pasta foi transferida para um frasco reacional no qual foi adicionado 2,0 mL de etanol 95% (Vetec-Sigma), e deixado por 30 minutos num banho ultrassônico (Elma Elmasonic E60H). Depois, a pasta foi deixada sob agitação magnética constante por aproximadamente 18 h. Por fim, os filmes foram depositados pelo método de *Doctor Blade* (LAMDAB et al., 2016) sobre substratos vítreos de FTO previamente limpos. Durante a aplicação dos filmes, a pasta foi mantida em agitação magnética à 50°C. Utilizou-se uma fita adesiva transparente (Scotch Magic Tape 3M, com espessura de 0,06 mm) como espaçador, o qual proporcionou o ajuste da espessura do filme. A área depositada foi de 4,0 cm² (2,0 x 2,0 cm) para os fotoanodos empregados na célula Zahner e 5,0 cm² (2,5 x 2,0 cm) para os fotoanodos utilizados na célula H. Depois de depositados, os filmes foram calcinados em forno mufla à 500 °C por 30 min para eliminar completamente o Triton X-100 e proporcionar melhor aderência da pasta ao substrato.

3.5. Técnicas de caracterização

3.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens dos materiais sintetizados e dos filmes confeccionados, foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura (Vega 3 - Tescan) equipado com um detector de elétrons secundários. As imagens foram obtidas aplicando uma tensão de aceleração de 20,0 kV.

3.5.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) dos materiais sintetizados foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de transmissão Hitachi HT7700, com uma tensão de aceleração de 100 kV. Previamente às análises, as amostras foram

dispersas em acetona e fixadas sobre um suporte metálico de cobre recoberto com carbono.

3.5.3. Análises de área superficial e porosidade

As medidas de área superficial e porosidade dos materiais foram realizadas a partir da análise de isotermas de fisissorção de N₂, efetuadas por um analisador de superfície (NOVAtouch LX1 – Quantachrome). Nestes ensaios as amostras foram pré-tratadas sob vácuo durante 12h a 120 °C, a fim de remover umidade e gases adsorvidos. As medidas foram feitas a 77 K utilizando N₂ líquido para a manutenção da temperatura durante toda a análise.

A área superficial dos materiais foi calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e a porosidade foi avaliada pelo método T-plot (DE BOER et al., 1965).

3.5.4. Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios x dos pós de Bi₂WO₆ sintetizados, foram obtidos na faixa entre 10 e 80° com velocidade de varredura de 0,02 ° min⁻¹, em um equipamento Shimadzu XRD-6000, equipado com uma fonte de radiação Cu-Kα ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 30 mA.

3.5.5. Espectroscopia Raman

Os espectros vibracionais Raman das amostras em pó foram obtidos num espectrômetro LabRAM HR Revolution Horiba, equipado com laser de excitação em 532 nm e rede de difração com 600 ranhuras mm⁻¹. A velocidade de varredura foi de 43 cm⁻¹ s⁻¹.

3.5.6. Espectroscopia de reflectância difusa

Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis dos pós dos materiais de trabalho, foram obtidos em um espectrofotômetro UVPC 2501 (Shimadzu), equipado com uma esfera de integração que usa o sulfato de bário como referência. As análises foram obtidas na região entre 200 e 800 nm.

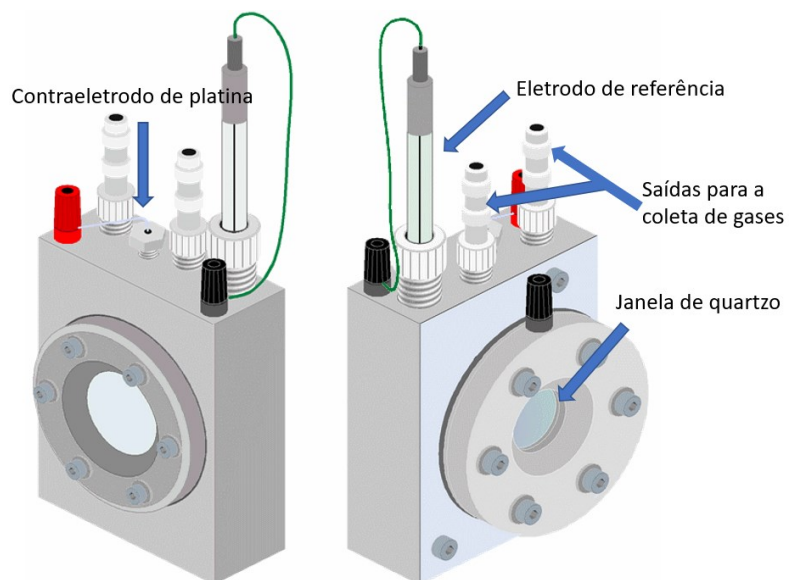
3.5.7. Ensaios fotocatalíticos em suspensão

Os ensaios fotocatalíticos em suspensão foram conduzidos num reator de boro-silicato de 80 mL, selado por um septo que permitia a coleta dos gases evoluídos ao longo do experimento. Empregou-se suspensões formadas por 0,025g de fotocatalisador em 50 mL de água deionizada e 20% v/v de metanol. Borbulhou-se argônio no reator durante 20 minutos, de modo que os ensaios foram realizados em atmosfera inerte. As suspensões foram mantidas sob agitação magnética durante os experimentos

3.5.8. Ensaios fotoeletroquímicos

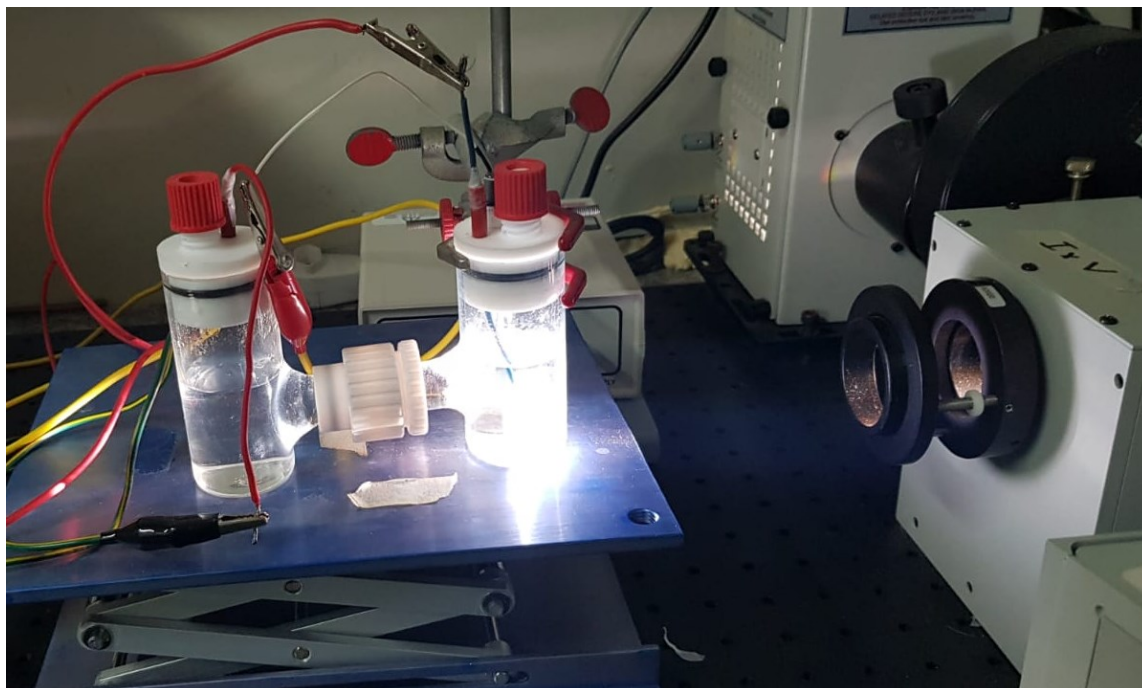
As medidas eletroquímicas e os ensaios de fotoeletroreforma do glicerol, foram realizadas por meio de um potenciostato/galvanostato autolab® PGSTAT204 (Metrohm) equipado com módulo FRA32M para impedância eletroquímica. Todas as voltametrias lineares foram obtidas por varreduras anódicas. As análises foram conduzidas numa célula eletroquímica padrão PECC2 Zahner, Figura 8, contendo 10 mL de solução eletrolítica, ou numa célula eletroquímica no formato H, feita de teflon e boro-silicato, com uma membrana de Nafion® separando o católito (50 mL) do anólito (50 mL), figura 9. Em ambos os casos, utilizou-se uma configuração de 3 eletrodos, com um fio de platina como contraeletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl em KCl 3 Mol L⁻¹ como referência. Antes dos ensaios de degradação do glicerol, borbulhou-se argônio no interior dos dispositivos por pelo menos 20 minutos.

Figura 8. Representação da PECC-2 Zahner com a indicação dos seus principais componentes.



Fonte: O autor.

Figura 9. Foto da célula com geometria H usada nos ensaios fotoeletrocatalíticos.



Fonte: O autor.

Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), foram registrados com uma faixa de frequência de perturbação do potencial alternado entre 10^{-1} e 10^6 Hz e amplitude de perturbação de 10 mV. Os gráficos de Mott-Schottky foram obtidos a partir de medidas de EIS realizadas nas frequências 100, 500, 1000 e 10000 Hz, com varreduras anódicas do intervalo de potencial entre -1,1 e 0,6 V vs Ag/AgCl.

As voltametrias lineares foram realizadas com uma velocidade de varredura de $0,025 \text{ V s}^{-1}$. As cronoamperometrias foram feitas aplicando-se 0,8 V vs Ag/AgCl.

Quando necessário, as amostras foram irradiadas durante as análises, por uma lâmpada Xe 300 W (Oriol). A intensidade da irradiação incidida sobre as PECs foi determinada por um medidor de potência 1916-R (Newport) conectado a um sensor óptico 818-UV/DB (Newport).

As medidas de eficiência de conversão de fótons em corrente (IPCE) foram realizadas com o auxílio de um monocromador Cornerstone™ 260 1/4 m VIS-NIR acoplado ao sistema anterior. Analogamente, a fotocorrente e a intensidade da luz monocromática incidida sobre as amostras foram determinadas, respectivamente, pelo potenciostato e medidor de potência supracitados.

3.5.9. Cromatografia Gasosa (CG)

A produção do H_2 foi avaliada por meio de um cromatógrafo gasoso Clarus 580 (PerkinElmer) equipado com uma coluna empacotada Porapak N, uma peneira molecular e um detector de condutividade térmica (TCD). O volume de injeção foi de 500 μL . O injetor foi usado a 120°C , a coluna a 35°C e o detector a 150°C , utilizando argônio como gás de arraste com vazão de 30 mL min^{-1} . Nessas condições, foi possível detectar os gases H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 e H_2O com resolução e tempos de retenção satisfatórios.

A evolução de CO_2 foi analisada por um cromatógrafo gasoso GC-2014 (Shimadzu), equipado com um detector por ionização de chama (FID), um metanizador e uma coluna empacotada ShinCarbon-ST de 2 metros de comprimento e 1,0 mm de diâmetro interno. A coluna foi submetida à uma rampa de temperatura

na qual manteve-se 40 °C por 4 minutos e depois a temperatura foi elevada a 200 °C à 8 °C min⁻¹ e foi mantida por 10 minutos. O gás de arraste foi o H₂ numa vazão de 10 mL min⁻¹. O metanizador foi mantido a 400 °C, o detector a 200°C e o injetor a 100 °C, o volume de injeção foi de 50 µL.

A quantificação dos gases foi feita a partir de curvas de calibração obtidas pela adição de quantidades conhecidas de H₂ ou CO₂ nas células fotoeletroquímicas, simulando as condições experimentais.

3.5.10. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹H foram obtidos em um espectrômetro Ascend 400 (Bruker) de 400 MHz. As amostras foram alcalinizadas à pH >11 com uma solução de KOH 40% m/v, para desprotonar quaisquer ácidos orgânicos, e então concentradas com o auxílio de um rotaevaporador (Quimis). As amostras foram dissolvidas em água deuterada previamente à análise. A quantificação foi realizada pelo método de adição de padrão interno (BHARTI; ROY, 2012) (dimetil sulfóxido) e o picos residuais do solvente foram utilizados como referência para determinação do deslocamento químico.

3.5.11. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC-DAD-RID)

As análises de cromatografia líquida foram realizadas pelo grupo do Professor Dr. Anízio Marcio de Faria (CROMAT), a partir de um cromatógrafo Alliance e2695 (Waters), equipado com uma coluna Aminex[®] HPX-87H 300 x 7,8 mm (Bio-Rad), e com detectores por UV-vis (DAD) e índice de refração (RID). A fase móvel foi composta por H₂O:CH₃CN (65:35, v/v) H₂SO₄ 0,5 mmol L⁻¹, com vazão de 0,5 mL min⁻¹. Tanto os detectores como a coluna foram mantidos a 35 °C. A detecção no DAD foi feita em 210 nm.

A quantificação dos produtos de oxidação do glicerol, foi feita a partir de curvas analíticas obtidas pela análise de misturas com quantidades conhecidas dos analíticos a serem quantificados (DHA, ácido fórmico, ácido oxálico e glicerol). A amostras foram diluídas quando necessário.

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização estrutural preliminar das amostras de Bi_2WO_6 sintetizadas pelo método hidrotermal em diferentes condições de pH

Para investigar a estrutura dos Bi_2WO_6 sintetizados, utilizou-se da difratometria de raios-X (DRX), Figura 10. Pela análise do difratograma, identificou-se somente a fase cristalina ortorrômbica para as amostras obtidas em $\text{pH} < 13$, uma vez que somente os picos indexados na ficha cristalográfica JCPDS 39-0256 são observados (PHURUANGRAT et al., 2014).

A partir dos dados de DRX obteve-se o refinamento Rietveld para as amostras sintetizadas entre os pHs 2 e 9, com o auxílio do software GSAS-II (TOBY; VON DREELE, 2013). No método de Rietveld, o refinamento dos parâmetros é definido por meio de uma função de minimização de resíduos (S) com o número de pontos obtidos no difratograma, baseando-se no princípio dos mínimos quadrados (PAUFLEER, 1995):

$$S = \sum W_i (Y_i - Y_{ic})^2 \quad (4)$$

Em que W_i é a contribuição correspondente a cada intensidade ($W_i = 1/Y_i$), Y_i e Y_{ic} são as intensidades observadas e calculadas no i -ésimo ponto, respectivamente.

Os parâmetros calculados a partir do refinamento, Tabela 4, mostraram concordância com a ficha cristalográfica utilizada como padrão (ICSD 66579) confirmando a estrutura ortorrômbica para essas amostras. Além disso, uma representação da célula unitária do Bi_2WO_6 obtido em pH 9 é apresentada na Figura 11, na qual é possível observar poliedros octaédricos para ambos os sítios de Bi(III) e W(IV), coordenados a 6 átomos de O^{2-} . O Bi_2WO_6 ortorrômbico pertence à família *Aurivilius* (GUPTA; ARCHANA; LUTHRA, 2011; MARINHO et al., 2015), contendo camadas alternadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_{n^{2n+}}$ e WO_6 . Observa-se ainda, que os parâmetros de rede não variaram significativamente em função do pH de síntese, mas a amostra preparada em $\text{pH} = 2$ exibe um valor maior do parâmetro c , que corresponde à distância entre as camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_{n^{2n+}}$ e WO_6 . Como essas camadas são interligadas por pontes oxo, essa variação observada pode indicar a presença maior de vacâncias de oxigênio nessa amostra, uma vez que há um deslocamento no pico

de maior intensidade (131), comportamento que também é observado para a amostra pH 0, Figura 12. Além disso, calculou-se a largura à meia altura (FWHM - *full width at half maximum*) para o pico de maior intensidade (131) para as amostras obtidas entre pHs 0 e 9, Tabela 4, sendo que a amostra sintetizada em pH 2 apresentou um valor de FWHM substancialmente maior que as demais amostras, um indicativo de que ela possui cristalitos menores e com menor grau de cristalinidade.

No entanto, em pH 13 obteve-se o $\text{Bi}_{3,84}\text{W}_{0,16}\text{O}_{6,24}$ de estrutura cúbica (JCPDS n° 43-0447), o que já foi reportado em estudos anteriores nas mesmas condições experimentais (CHEN, S. et al., 2013; HOU et al., 2015). A formação do Bi_2WO_6 envolve primeiramente a hidrólise/precipitação do precursor de Bi^{3+} para gerar espécies oxi-hidroxi tais quais o $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)$ (CHEN, S. et al., 2013) e o $[\text{4BiNO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{BiO}(\text{OH})]$ (JIANG et al., 2019). Sob condições hidrotermais e na presença de íons WO_4^{2-} , essas espécies são solubilizadas, favorecendo a interação com o WO_4^{2-} para formar as estruturas em camadas do Bi_2WO_6 . Em meio alcalino, o equilíbrio da solubilização das espécies oxi-hidroxi é deslocado para a precipitação, o que leva à formação de fases ricas em Bi^{3+} , como o próprio $\text{Bi}_{3,84}\text{W}_{0,16}\text{O}_{6,24}$.

Figura 10. Difrátograma de raios-X das amostras de Bi_2WO_6 .

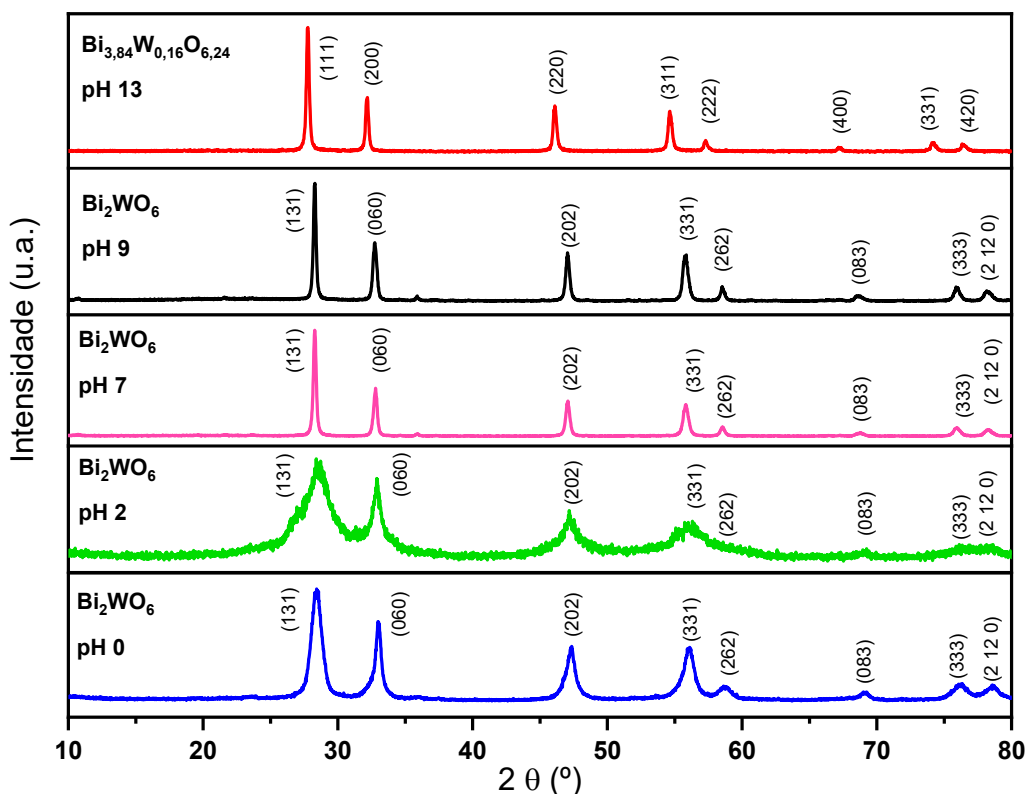


Tabela 4. Parâmetros de rede, volume da célula unitária, e parâmetros de qualidade estatística do ajuste obtido pelo refinamento Rietveld para as amostras de Bi_2WO_6 sintetizadas em diferentes pHs, comparados ao padrão teórico ICSD 66579.

Material	Parâmetros de rede				FWHM	Parâmetros estatísticos			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å ³)		R _p (%)	R _{bragg} (%)	GoF	χ ²
Padrão	5,4559	5,4360	16,4297	487,276	-	-	-	-	-
PH 9	5,465(2)	5,445(2)	16,440(6)	489,27(6)	0,26	5,40	4,31	1,45	2,39
PH 7	5,466(3)	5,451(3)	16,434(8)	489,65(9)	0,29	4,32	2,27	1,50	1,98
PH 2	5,462(3)	5,547(2)	16,642(2)	486,70(4)	3,4	6,15	7,65	1,77	3,97
PH 0	5,465(3)	5,451(3)	16,433(8)	489,55(7)	0,96	4,42	1,98	1,49	2,04

χ²: parâmetro estatístico que mede a qualidade do ajuste, é dado pelo somatório da relação entre a soma dos quadrados e a magnitude dos dados experimentais.

R_{bragg}, R_n e GoF (*goodness of fit*): parâmetros que indicam a diferença entre os dados obtidos no ajuste matemático e os dados experimentais.

Figura 11. Modelos estruturais da supercélula 2 x 2 x 2 obtida no refinamento da amostra de Bi_2WO_6 preparada em pH = 9. (a) Estrutura das camadas alternadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ e WO_6 no Bi_2WO_6 ; (b) célula unitária primitiva mostrando as esferas de coordenação dos átomos de W(IV) e Bi(III).

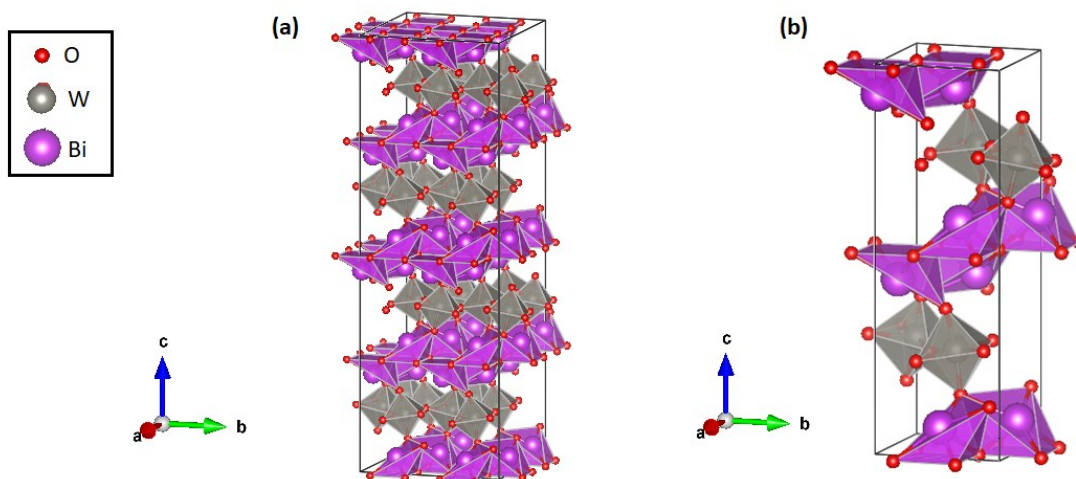
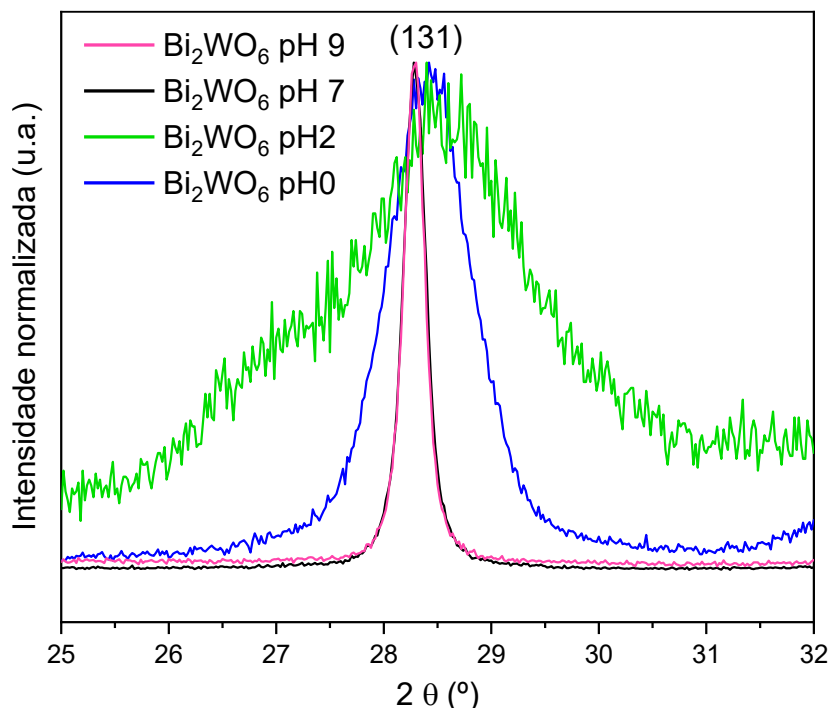


Figura 12. Magnificação do pico de maior intensidade (131) dos difratogramas das amostras de Bi_2WO_6 com configuração ortorrômbica. A intensidade dos picos foi normalizada.

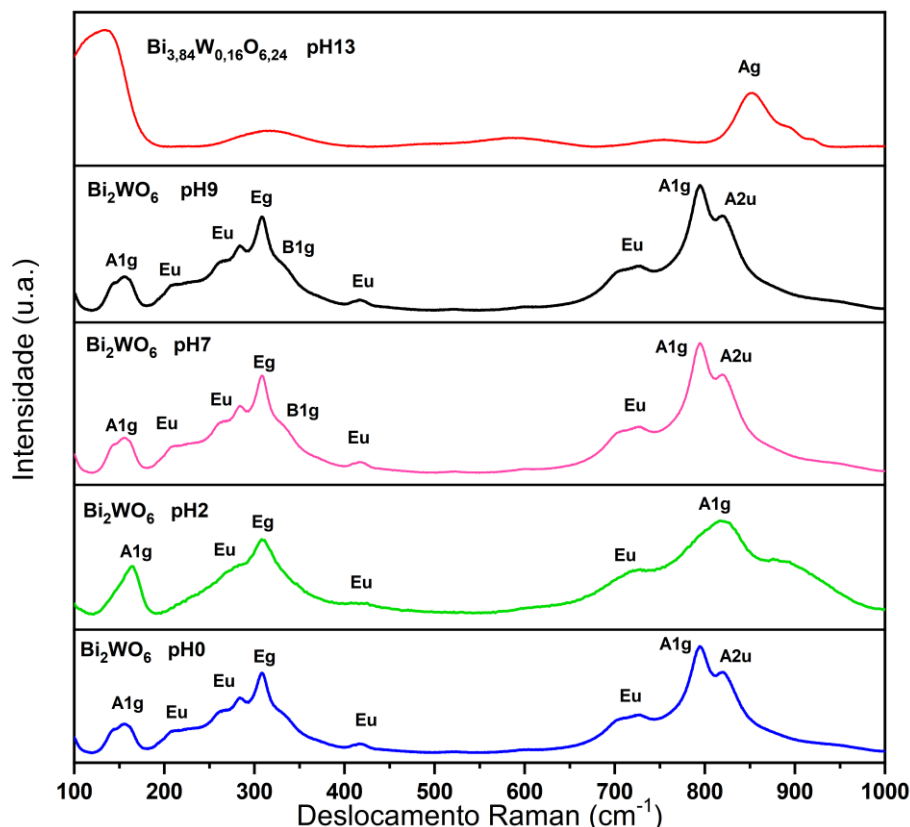


Obteve-se também espectros Raman das amostras, Figura 13, com o intuito de continuar a investigação estrutural. Os picos na região $600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos aos estiramentos das ligações W–O. Mais especificamente, as vibrações em 794 e 821 cm^{-1} do Bi_2WO_6 foram atribuídos aos modos A_g simétricos e antissimétricos dos O–W–O terminais. O pico em 726 cm^{-1} é atribuído à modos antissimétricos associados às cadeias de tungstato. O pico em 285 cm^{-1} é associado a modos referentes à grupos WO_2 terminais. O sinal em 309 cm^{-1} é atribuído à modos translacionais envolvendo o movimento simultâneo das espécies Bi^{3+} e WO_6^{6-} (FROST; DUONG; WEIER, 2004; FU et al., 2007; ZHANG, L.-W. et al., 2009). As análises de espectrometria Raman mostraram concordância com os dados de DRX, uma vez que as bandas observadas em 285 , 309 , 417 , 726 e 821 cm^{-1} correspondem de fato à fase ortorrômbica do Bi_2WO_6 (LI, Y. et al., 2010; LOW et al., 2014). Na amostra obtida em $\text{pH} = 2$ observou-se picos menos definidos e assimétricos, o pode ser atribuído à um maior grau de desordem, como também foi observado no DRX dessa amostra.

Já a amostra obtida em $\text{pH} = 13$ apresentou poucos picos ativos no Raman, em concordância com o reportado literatura para o $\text{Bi}_{3,84}\text{W}_{0,16}\text{O}_{6,24}$ (ZOU et al., 2015). Os

picos entre 100 a 300 cm^{-1} são atribuídos aos modos vibracionais Bi-O e O-W-O. O pico largo entre 810 e 900 cm^{-1} são atribuídos aos modos A_g antissimétricos e simétricos dos grupos O-W-O terminais.

Figura 13. Espectros de Raman das amostras de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_{3,84}\text{W}_{0,16}\text{O}_{6,24}$. $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$.



A caracterização morfológica das amostras foi também realizada por meio de isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos tungstatos sintetizados, Figura 14. A partir dos dados da isoterma, foi possível calcular as áreas superficiais específicas dos materiais, pelo método de B.E.T (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), Tabela 5. O intervalo linear B.E.T. foi escolhido com base nos critérios definidos por Rouquerol (ROUQUEROL; LLEWELLYN; ROUQUEROL, 2007). As isotermas de todas as amostras tiveram o perfil do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC. Esse perfil de isoterma é típico de materiais mesoporosos (THOMMES et al., 2015). Contudo, o tipo de histerese difere entre as amostras. A isoterma da amostra obtida em $\text{pH} = 2$ não apresenta histerese, esse comportamento indica que os poros possuem formato cônico e são estreitos demais para permitir a condensação efetiva do adsorbato (HAUL, 1982; THOMMES et al., 2015). O fato de a amostra feita em pH

= 2 ter o tamanho médio de poros consideravelmente maior e, ainda assim, apresentar um volume de poros equivalente ao das outras amostras, reforça essa hipótese, Tabela 5. Por outro lado, as demais amostras apresentaram histerese no formato H4, comportamento típico de materiais cujos poros são estreitos, mas no formato de fenda (ALOTHMAN, 2012).

Figura 14. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos Bi_2WO_6 sintetizados em (a) pH 13; (b) pH 9; (c) pH 7; (d) pH 2 e (e) pH 0. (Inserção: gráficos de B.E.T. com o ajuste linear).

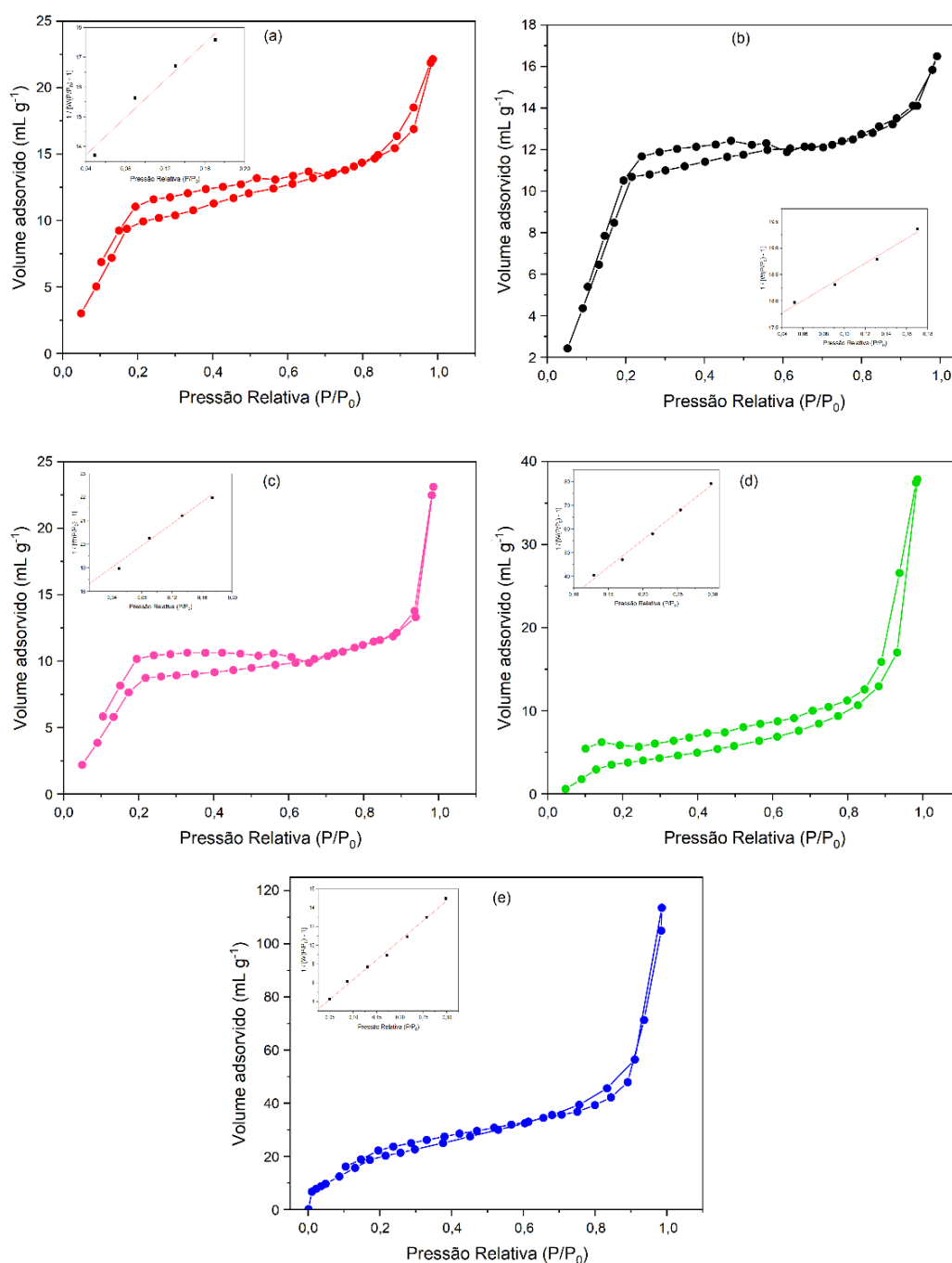
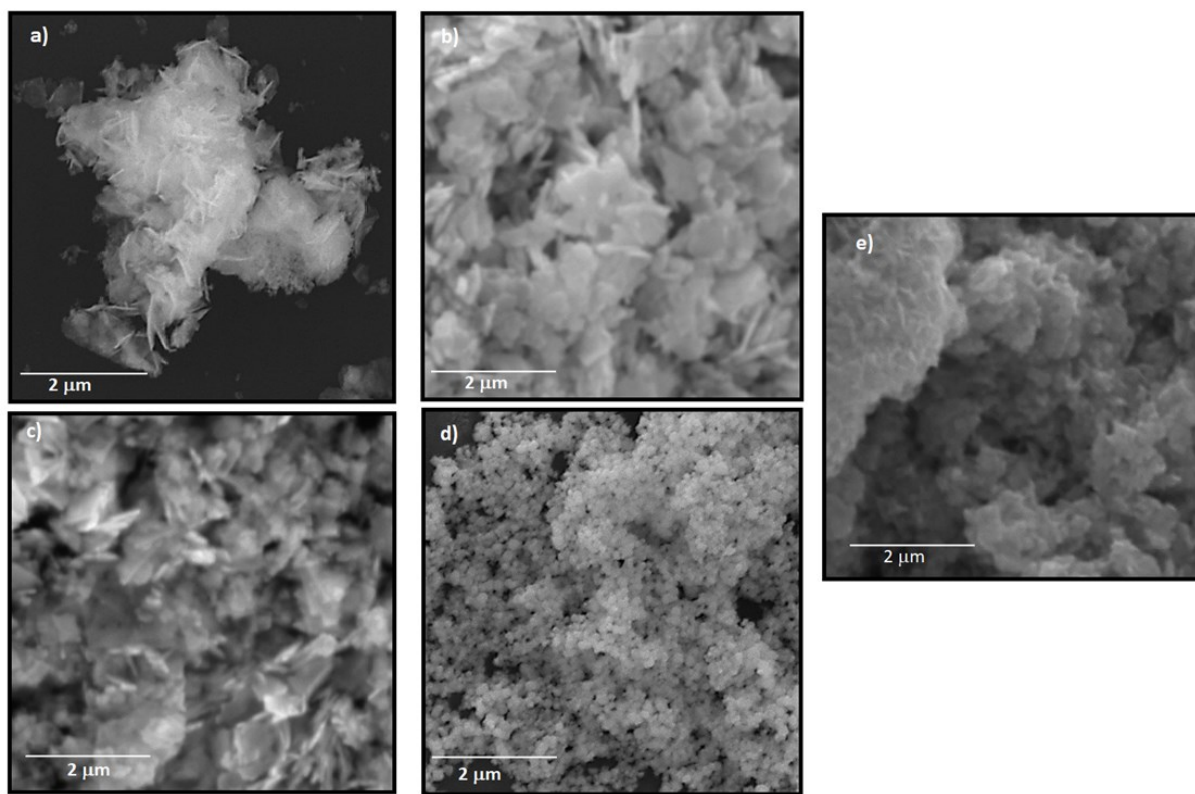


Tabela 5. Propriedades superficiais dos materiais sintetizados.

Material	Área superficial (m ² /g)	Volume total dos poros (mL/g)	Diâmetro médio dos poros (nm)
Bi _{3,84} W _{0,16} O _{6,24} (pH 13)	79,66	0,0343	0,861
Bi ₂ WO ₆ (pH 9)	107,83	0,0255	0,474
Bi ₂ WO ₆ (pH 7)	67,04	0,0358	1,069
Bi ₂ WO ₆ (pH 2)	14,34	0,0587	8,189
Bi ₂ WO ₆ (pH 0)	79,04	0,1760	4,455

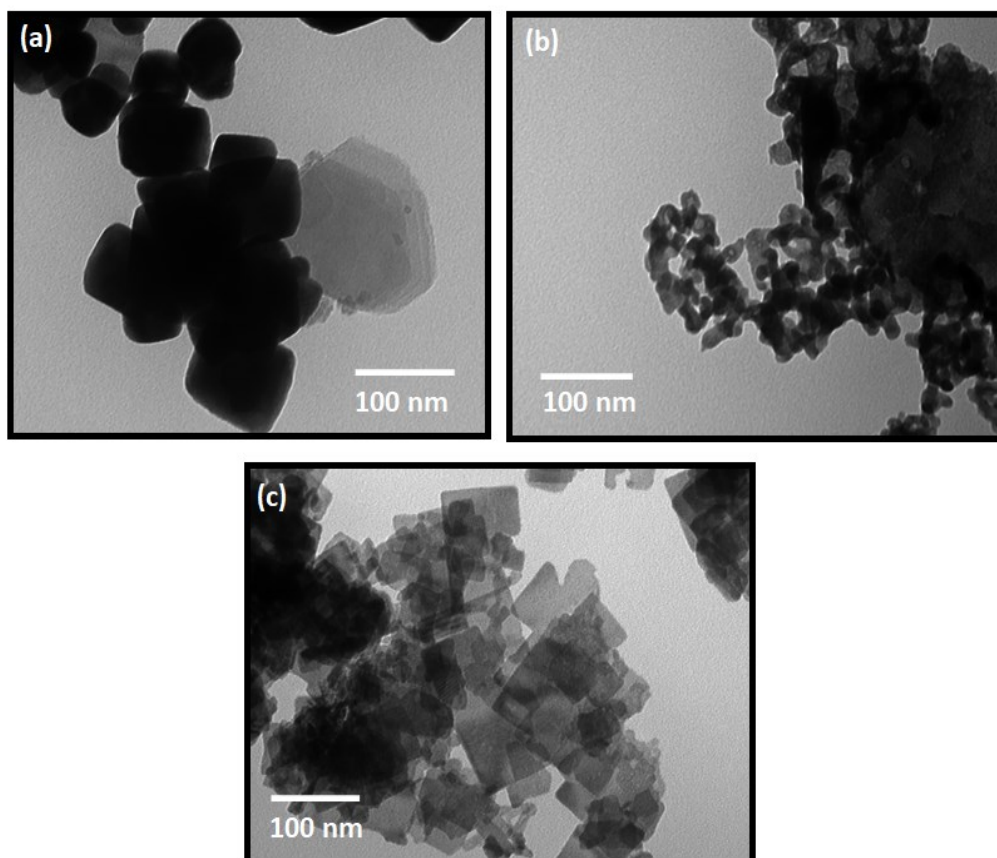
Foram feitas análises de microscopia eletrônica de varredura, com o intuito de estudar a estrutura e morfologia das amostras. Nas imagens de MEV, Figura 15, observa-se que há uma mudança de morfologia acompanhada de um decréscimo no tamanho de partícula conforme o pH de síntese é diminuído. Para a amostra obtida em pH = 13, observa-se partículas com morfologia de folhas uniformes com espessura nanométrica, orientadas entre si de maneira irregular. Para as amostras obtidas em valores de pH intermediários (7 e 9), a morfologia de folhas sobrepostas continua sendo identificada, mas com partículas menos definidas, uma vez que se torna mais difícil identificar as suas fronteiras. Nos pHs 0 e 2, a morfologia de folha desaparece, e os materiais exibem um aglomerado de partículas irregulares. Portanto, as imagens evidenciam a influência do pH durante o crescimento hidrotérmico na morfologia do Bi₂WO₆ nanoestruturado.

Figura 15. Imagens de MEV das amostras de Bi_2WO_6 sintetizadas em (a) pH 13; (b) pH 9; (c) pH 7; (d) pH 2; (e) pH 0.



Realizou-se, então, análises de MET de amostras selecionadas, Figura 16. O material sintetizado em pH 13 mostrou morfologia de placas nanométricas com bordas arredondadas e fina espessura, com tamanho médio de 70 nm (± 10 nm). Já a amostra feita em pH = 2, voltou a diferir apresentando estrutura nanométrica com partículas arredondadas irregulares, com tamanho médio de 21 nm (± 5 nm). Por fim, a amostra obtida em pH 0 apresentou partículas com a morfologia de placas nanométricas retangulares, com tamanho médio de 45 nm (± 10 nm).

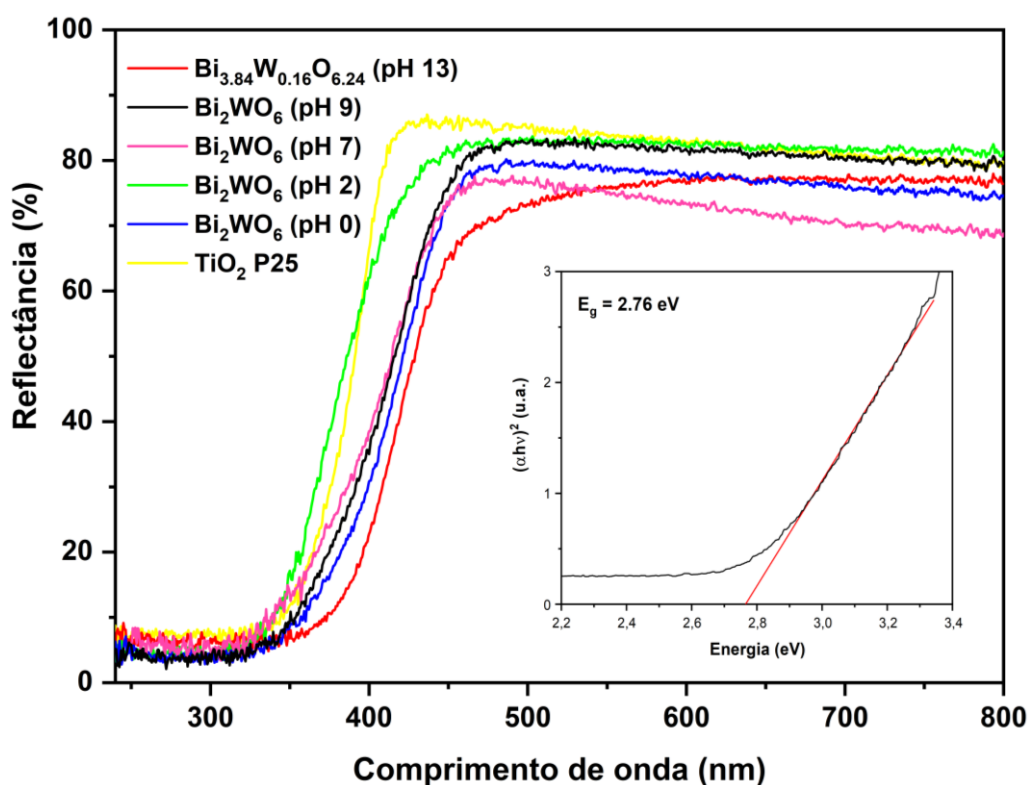
Figura 16. Micrografias de MET das amostras de (a) $\text{Bi}_{3,84}\text{W}_{0,16}\text{O}_{6,24}$ pH 13; (b) Bi_2WO_6 pH 2 e (c) BiWO_6 pH 0.



Por meio dos espectros de reflectância difusa das amostras, Figura 17, foi possível calcular a energia de *band gap* dos materiais sintetizados. Os valores das energias de *band gap* foram extraídos dos gráficos de Tauc, obtidos pelo método de Kubelka-Munk, considerando que as amostras possuem *band gap* direto (TAUC, 1968; PATTERSON; SHELDEN; STOCKTON, 1977; YANG; KRUSE, 2004). Desse modo, obteve-se valores de *bandgap* de 2,8 eV ($\pm 0,1$) para as amostras sintetizadas em pH diferente de 2, de modo que as mesmas apresentam certa absorção na região visível do espectro. Os valores encontrados são, em geral, condizentes com os reportados na literatura, comumente entre 2,7 e 2.9 eV (TANG; ZOU; YE, 2004; ZHANG, C.; ZHU, 2005; SAISON et al., 2013; ZHANG, Y. et al., 2013; CHAE et al., 2014). Por outro lado, a amostra obtida em pH 2, apresentou um de *bandgap* de 3,2 eV, essa diferença pode ser explicada pelo menor tamanho de partícula do material, uma vez que o decréscimo no tamanho de partícula pode resultar no confinamento dos portadores de carga, o que resulta num aumento da energia de *band gap*

(FERREIRA et al., 2017; SINGH; GOYAL; DEVLAL, 2018). Já o *band gap* calculado para o TiO₂ P25 comercial (Degussa) foi de 3,2 eV, valor também condizente com aqueles já relatados na literatura (NAKATA; FUJISHIMA, 2012; SIVULA; VAN DE KROL, 2016).

Figura 17. Espectros de reflectância difusa das amostras de Bi₂WO₆, Bi_{3,84}W_{0,16}O_{6,24} e TiO₂. Inserção: gráfico de Tauc do Bi₂WO₆ obtido em pH 0.



Portanto, verifica-se uma grande influência do pH de síntese, nas propriedades fotofísicas e estruturais das amostras. O crescimento hidrotérmal das partículas de Bi₂WO₆ é regido pela precipitação do precursor de Bi(III), que é favorecida em meio alcalino (CHEN, S. et al., 2013; JIANG et al., 2019), o que pode explicar as diferenças observadas nas propriedades morfológicas, estruturais e superficiais dos materiais obtidos de acordo com o pH de síntese. Todas as amostras sintetizadas em pH ≠ 13 apresentaram fase cristalina ortorrômbica. A amostra preparada em pH = 0 exibiu uma morfologia irregular e um deslocamento no pico de maior intensidade do difratograma, o que pode ser atribuído à presença de vacâncias de oxigênio. Já a amostra obtida em pH = 2, apresentou um comportamento irregular reprodutível, com menor grau de cristalinidade a longo alcance, menor área superficial e tamanho de partículas, maior

energia de *band gap* e maior presença de vacâncias de oxigênio. As amostras sintetizadas em pH 7 e 9 apresentaram propriedades morfológicas e estruturais similares, porém o material obtido em pH 9 teve a maior área superficial. Por fim, a amostra obtida em pH = 13 exibiu fase cristalina rica em Bi^{3+} ($\text{Bi}_{3,84}\text{W}_{0,16}\text{O}_{6,24}$) com estrutura cúbica, morfologia homogênea e maior tamanho de partícula.

4.2. Ensaios fotocatalíticos em suspensão

Os tungstatos obtidos foram avaliados frente a redução fotocatalítica do H_2 a partir da reforma do metanol. Os ensaios foram realizados sem a presença de Pt como co-catalisador, e usando o metanol como reagente de sacrifício, pois o mesmo é reconhecido pela rápida transferência de elétrons para a banda de valência do semicondutor (KAWAI; SAKATA, 1980; ZHAO, J. et al., 2020; KENNEDY et al., 2021). Nessas condições é possível avaliar qual a amostra tem a melhores propriedades de superfície para promover processos de transferência eletrônica. Além disso, para aplicação fotoeletroquímica, é desejável que o material tenha a banda de condução mais negativa que o potencial de redução do H^+ , uma vez que isso confere um melhor acoplamento com o catodo, o que reduz o sobrepotencial elétrico requerido pela PEC (WEBER; DIGNAM, 1984; WALTER et al., 2010; CHAE et al., 2014).

Assim, a amostra sintetizada em pH 0 obteve a melhor performance em relação à geração de H_2 , apresentando uma produção 20% maior que a amostra em pH 13, que atingiu o segundo melhor desempenho, Tabela 6. A amostra sintetizada em pH 2 obteve a pior performance catalítica. Isso pode ser explicado pelas características morfológicas e ópticas dos materiais. A amostra Bi_2WO_6 (pH 0) tem a maior sinergia entre os parâmetros de área superficial, volume e diâmetro de poros, tamanho partículas, e vacâncias de oxigênio, o que propicia uma melhor interação com o substrato. Já a amostra em pH 2 apresentou a menor área superficial e grau de cristalinidade em relação às demais, além de ter a sua absorção de radiação limitada pela maior energia de *band gap* de 3,2 eV.

Tabela 6. Velocidade de evolução de H₂, sem o uso de um co-catalisador, sob irradiação UV-Vis (120 mW cm⁻²) para as amostras produzidas.

Amostra	Velocidade de produção de H₂ ($\mu\text{mol. g}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
Bi _{3,84} W _{0,16} O _{6,24} (pH 13)	49,6
Bi ₂ WO ₆ (pH 9)	42,3
Bi ₂ WO ₆ (pH 7)	9,0
Bi ₂ WO ₆ (pH 2)	4,9
Bi ₂ WO ₆ (pH 0)	69,0

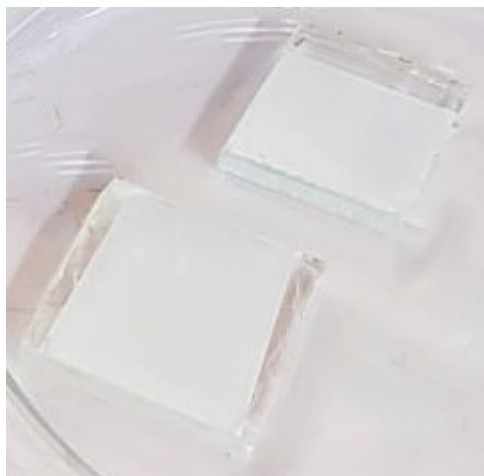
Dessa forma, a amostra obtida em pH 0 foi a escolhida para a confecção dos filmes aplicados na reforma fotoeletrocatalítica do glicerol, uma vez que a mesma apresentou a melhor combinação de propriedades fotofísicas e estruturais, o que foi refletido na produção de H₂.

4.3. Caracterização Fotoeletroquímica dos filmes de Bi₂WO₆ e TiO₂

Obteve-se filmes a partir do Bi₂WO₆ sintetizado em pH = 0, depositados pela técnica *Doctor Blade* para aplicação como fotoanodos. Visualmente, os filmes tinham aspecto homogêneo, recobrimdo toda a área desejada do substrato, Figura 18. Realizaram-se análises de MEV dos filmes para avaliar a deposição, Figura 19. Nas microscopias, verifica-se que os filmes realmente foram depositados de forma eficaz e homogênea, o que fica evidente pela observação da região que delimita a fronteira entre o filme e o FTO exposto.

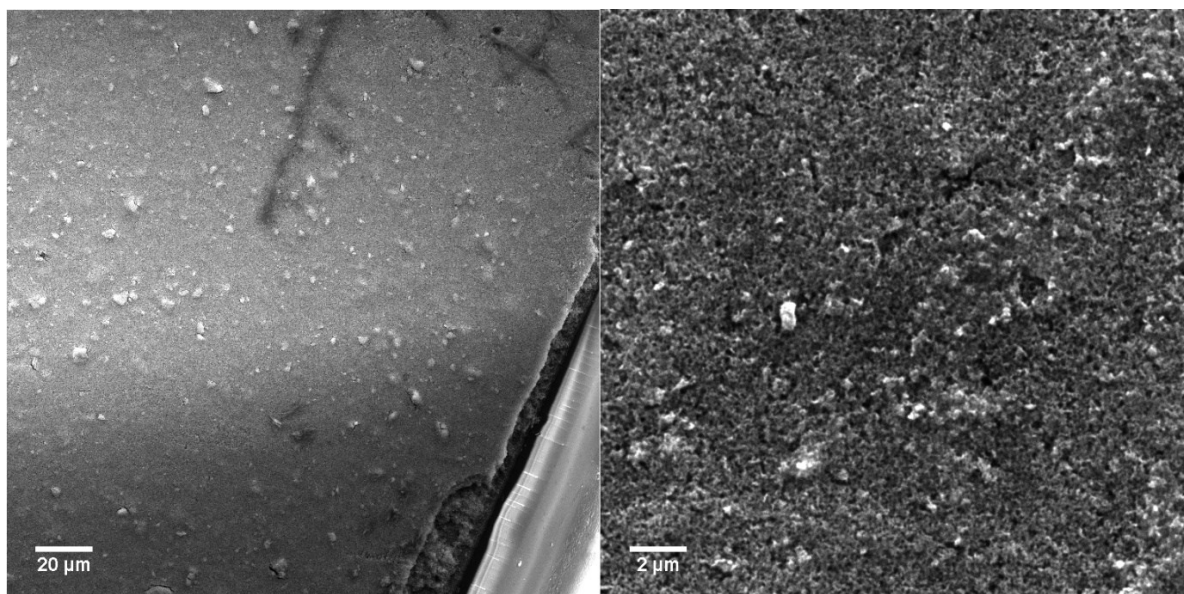
Nota-se ainda que, devido ao processo de sinterização, as placas nanométricas do material se agregaram formando um bloco de nanopartículas coesas. Os filmes foram submetidos à experimentos voltamétricos de até 8 horas de duração, sendo reutilizados múltiplas vezes, de modo que a sua integridade se manteve por até 24 horas de operação total. Além disso, verificou-se que o material se aderiu bem ao FTO, uma vez que o filme resistia a movimentos abrasivos leves, como o passar de dedo.

Figura 18. Foto dos filmes de Bi_2WO_6 sintetizado em $\text{pH} = 0$.



Fonte: O autor

Figura 19. Microscopias de MEV dos filmes fabricados a partir do Bi_2WO_6 obtido em $\text{pH} = 0$.

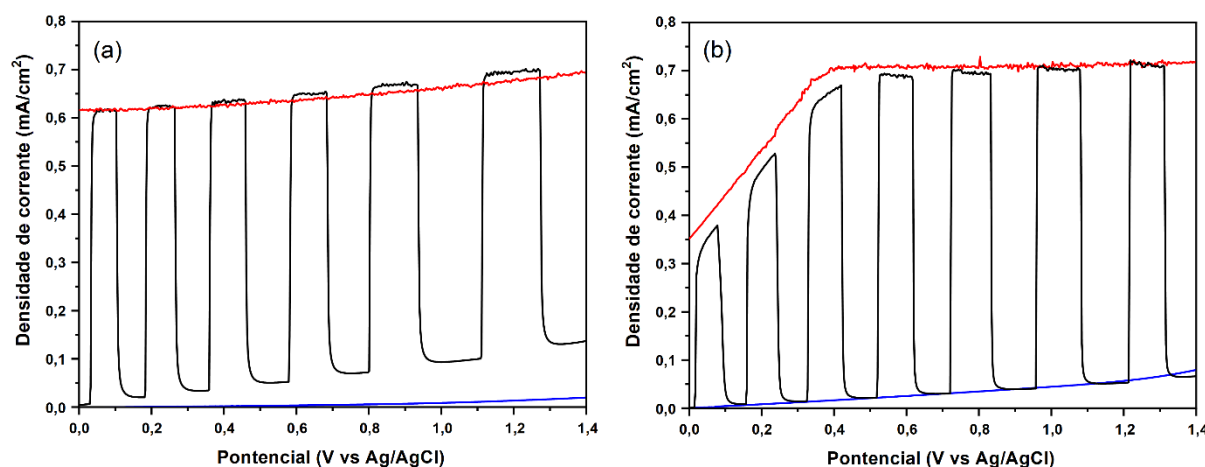


Células fotoeletroquímicas foram montadas, utilizando filmes finos suportados em substratos de FTO como fotoanodos, um fio de platina como contraeletrodo, um eletrodo de Ag/AgCl como referência e uma solução eletrolítica de K_2SO_4 0,1M. A princípio, os filmes propostos de Bi_2WO_6 tiveram seus resultados comparados a filmes de TiO_2 P25, de modo a avaliar seu comportamento para a fotoeletrorreforma do glicerol e geração de hidrogênio.

Para tal, o desempenho (foto)eletroquímico dos fotoanodos foi estudado por meio de voltametrias lineares, Figura 20. A resposta da corrente fotoinduzida no eletrodo está relacionada com a geração e acúmulo de carga interfacial, bem como com a dinâmica de separação de cargas do material. Deste modo, é de suma importância estudar os processos envolvidos na separação dos portadores de carga fotogerados para o melhor entendimento do funcionamento da PEC como um todo.

As voltametrias foram realizadas com eletrólito composto por 10% v/v de glicerol em K_2SO_4 0,1M, pH = 6. Os ensaios foram realizados com incidência intermitente de luz (*chopped*), com a incidência de luz durante toda a duração da medida e no escuro.

Figura 20. Voltametrias lineares (j-V) dos filmes de Bi_2WO_6 (a) e TiO_2 (b) em solução eletrolítica de glicerol (10% v/v em K_2SO_4). As medidas foram feitas sob irradiação de 120 mW cm^{-2} (—); com iluminação intermitente (*chopped*) (—); e sem iluminação (—).



Verifica-se que, em ambos os materiais, a densidade de corrente máxima foi de $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$, e a resposta transitória à luz foi rápida, resultando no aumento imediato da corrente. Sendo assim, a rápida geração de carga em ambos os eletrodos quando irradiados, mostra que eles são fotossensíveis. O comportamento retangular no platô da reposta transitória à luz exibido pelos fotoanodos, especialmente o Bi_2WO_6 , indica que a totalidade das cargas fotogeradas foi convertida em corrente elétrica, o que significa que a recombinação foi completamente suprimida (HUANG, L.-W.; VO; CHIANG, 2019). Ademais, uma dependência entre o potencial aplicado e

a fotorresposta foi observada para o TiO₂ até 0,5 V vs Ag/AgCl. Já para o Bi₂WO₆, essa dependência não existe, uma vez que a fotocorrente se mantém no mesmo patamar durante toda a faixa de potencial, ou seja, o potencial de *onset* é muito menor para o fotoanodo de Bi₂WO₆. Por fim, em ambos os casos, a densidade de corrente só foi significativa na presença de luz, o que é justificado pelo caráter isolante dos óxidos em seu estado fundamental.

Para analisar o perfil da fotorresposta dos fotoanodos de Bi₂WO₆, determinou-se a eficiência quântica aparente (IPCE) das PECs baseadas nesse material, monitorando a atividade das mesmas frente à irradiação monocromática (KALYANASUNDARAM; GRÄTZEL, 1998; DOS SANTOS et al., 2016). O cálculo do IPCE foi realizado a partir da relação entre a energia da radiação monocromática e geração de corrente elétrica pelo movimento dos elétrons fotoexcitados, Equação 5:

$$IPCE(\lambda) = \frac{hc}{\lambda e} \frac{J_{sc}}{P_{irr}} \quad (5)$$

Em que,

P_{irr} = Intensidade de luz incidente (100 mW cm⁻²);

λ = comprimento de onda de irradiação (nm);

h = constante de Planck (6,62x10⁻³⁴ m² kg s⁻¹);

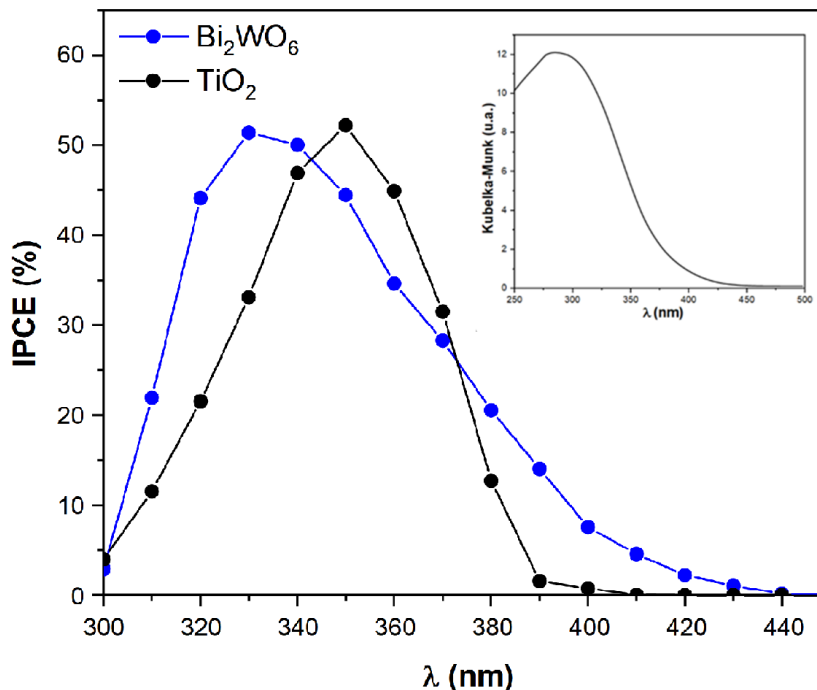
c = velocidade da luz (3x10⁸ m s⁻¹);

e = carga elementar (1,6x10⁻¹⁹ C).

J_{sc} = densidade de corrente de curto circuito.

O espectro de IPCE, Figura 21, corrobora os dados obtidos a partir reflectância difusa e confirma que a fotocorrente observada advém da excitação dos materiais. O Bi₂WO₆ apresenta fotorresposta até 420 nm, sendo que na região entre 320 e 350 nm, o material mostrou elevada eficiência, com um pico de mais de 50% de conversão dos fótons incididos em corrente elétrica em 330 nm. O TiO₂ também exibiu um pico de IPCE superior a 50%, mas com um perfil de fotorresposta menos abrangente que o do Bi₂WO₆, apresentando fotoatividade até 380 nm. Conclui-se ainda que os filmes apresentaram uma atividade fotoquímica elevada quando comparado à literatura (ZHANG, L.-W. et al., 2009; BHATTACHARYA; LEE; BARD, 2013).

Figura 21. Gráfico de IPCE dos filmes de Bi_2WO_6 e TiO_2 em eletrólito de K_2SO_4 0,1M, com o espectro de absorbância do Bi_2WO_6 no gráfico inserido. As medidas foram realizadas sem a aplicação de um potencial externo, ou seja, em circuito aberto.



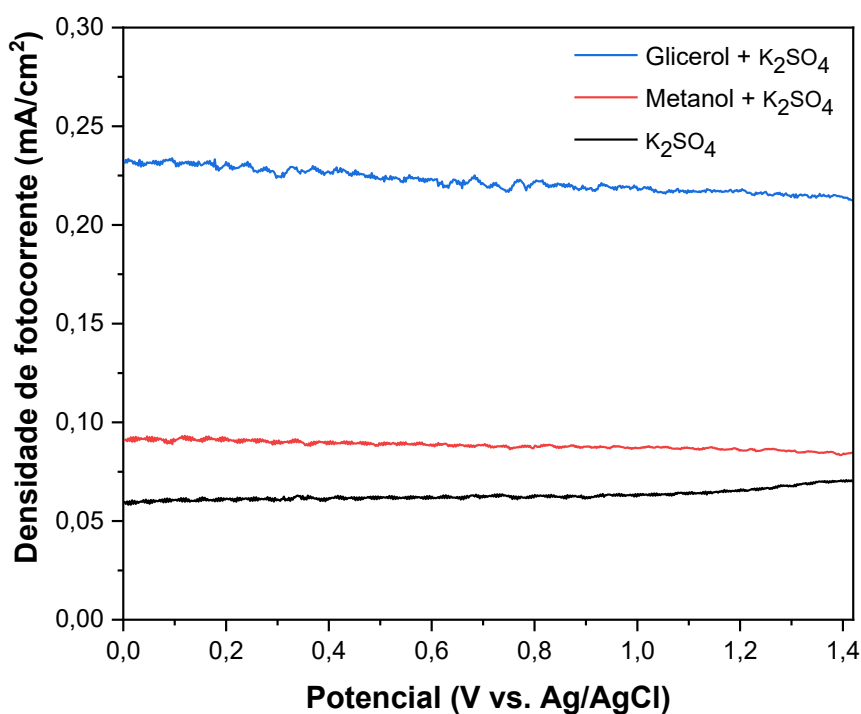
Também foram feitas voltametrias com solução contendo 10% v/v de metanol ou glicerol para os fotoeletrodos de Bi_2WO_6 . As medidas foram realizadas sob iluminação e também na ausência de luz, de modo que na Figura 22, apenas a fotocorrente observada nas PECs é apresentada, de acordo com a Equação 6, em que J_{luz} é a densidade de corrente sob iluminação, J_{esc} é a densidade de corrente no escuro e J_{fot} é a densidade de fotocorrente.

$$J_{\text{luz}} - J_{\text{esc}} = J_{\text{fot}} \quad (6)$$

Evidencia-se que a fotocorrente foi consideravelmente maior na presença dos substratos orgânicos, especialmente o glicerol, indicando cinética mais rápida em relação à oxidação da água. Além disso, o potencial de *onset* é deslocado para valores menores com a incidência de luz e a presença do glicerol/metanol. Isso indica que a oxidação dos substratos orgânicos ocorre preferencialmente à da água, o que condiz com os resultados previamente reportados na literatura (IBRAHIM; KAMARUDIN; MINGGU, 2014; DU et al., 2018; GRANONE et al., 2018; LIU, D. et al., 2019). Verifica-se novamente, pela diferença elevada na densidade de fotocorrente, que a foto-

oxidação do glicerol é cineticamente favorecida em relação à da água e do metanol. Pelo fato de o fotoanodo empregado nesse experimento já ter sido empregado em experimentos anteriores, verifica-se uma densidade de corrente menor que a observada nas voltametrias anteriores. Prosseguiu-se, então, para ensaios de maior duração, a fim de verificar a estabilidade e eficiência dos materiais na fotorreforma do glicerol.

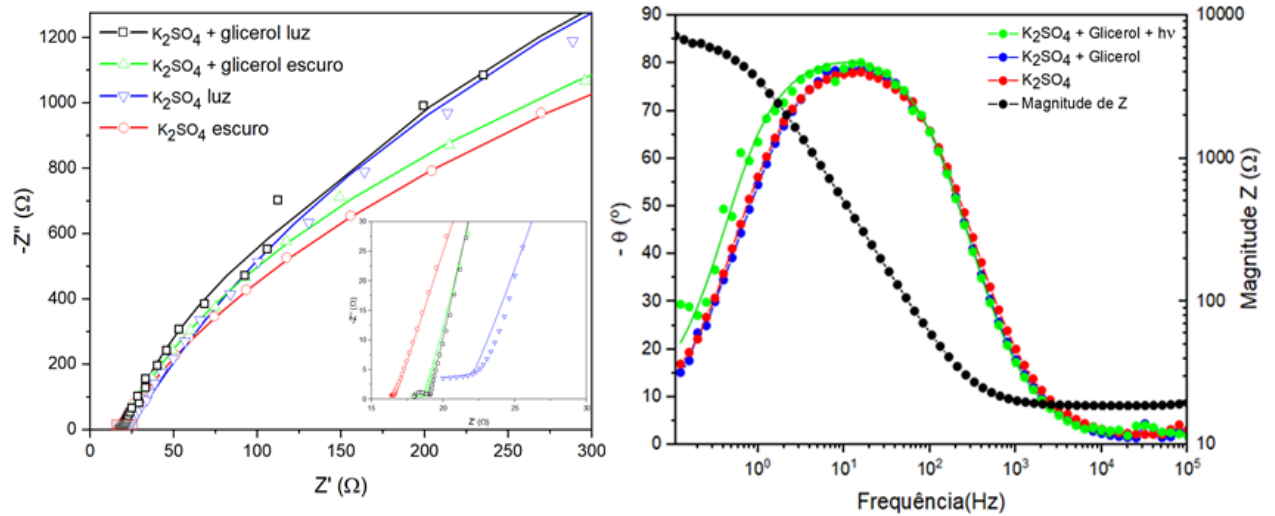
Figura 22. Voltametrias lineares (J-V) de filmes de Bi_2WO_6 na presença de eletrólito de K_2SO_4 0,1M, e em soluções de metanol ou glicerol 10% v/v em K_2SO_4 0,1M. ($P_{\text{irr}} = 120 \text{ mW cm}^{-2}$).



O comportamento elétrico das PECs baseadas nos filmes de Bi_2WO_6 , também foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), com o intuito de clarificar os fenômenos de transferência de carga que ocorrem no fotoanodo. Os ensaios foram realizados tanto na presença do glicerol, como somente com o eletrólito (K_2SO_4 0,1M), sob irradiação e o mesmo potencial aplicado nas cronoamperometrias (800 mV Vs Ag/AgCl). Nos gráficos de Nyquist, Figura 23a, observa-se a formação de um semicírculo em frequências altas (*inset*) e outro em frequências médias, cuja impedância é dominada pela componente capacitiva, especialmente nos fotoanodos irradiados, uma vez que, nessas condições, a geração de portadores de cargas é

muito superior. No gráfico de Bode, Figura 23b, verifica-se um deslocamento do pico para frequências menores quando o fotoanodo é irradiado. Ou seja, quando o semiconductor é iluminado, a contribuição capacitiva para a impedância total aumenta, ao passo que a parte resistiva diminui. Esse comportamento sugere que, na presença de luz, a corrente é dominada pelas componentes Faradaicas do sistema, comportamento típico de óxidos semicondutores após a excitação de *band gap*. Ademais, a reatância capacitiva é dominada pela frequência de 0,1 Hz, frequência conhecida por representar a interface semiconductor/eletrólito. Além disso o ângulo de fase não chegou a atingir 90°, o que é explicado pela porosidade da superfície do filme de Bi₂WO₆ (BISQUERT; FABREGAT-SANTIAGO, 2010; BREDAR et al., 2020).

Figura 23. (a) Curvas de Nyquist com seus respectivos ajustes com e sem a presença de glicerol e iluminação ($P_{irr} = 120 \text{ mW cm}^{-2}$), inserção: zoom na região de alta frequência; (b) Curvas de Bode dos filmes de Bi₂WO₆, com e sem a presença de iluminação e do glicerol (10% v/v).



Com o intuito de analisar os dados de EIS de maneira quantitativa, um circuito equivalente ao sistema estudado foi proposto, Figura 24, com dois conjuntos RC em série, cada um representando um dos semicírculos observados nos gráficos de Nyquist. No qual, R_s é referente à resistência em série do sistema, C_b e R_b são, respectivamente, a capacitância e resistência do interior do filme (*bulk*), CPE e R_{ct} são as capacitância e resistência referentes aos processos de transferência de carga na interface fotoanodo/eletrólito. Os dados obtidos do circuito equivalente proposto na interpretação dos gráficos de EIS, foram tratados conforme as equações 7 e 8 (BREDAR et al., 2020):

$$Z = R_s + Z_b + Z_{CPE} \quad (7)$$

$$C_{CPE} = \frac{(Q_0 R_{ct})^{1/n}}{R_{ct}} \quad (8)$$

Em que,

$$Z_b = \frac{R_b}{(1+jR_{ct}C_b)};$$

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^n};$$

$$T = \frac{L^2}{D};$$

j = operador complexo;

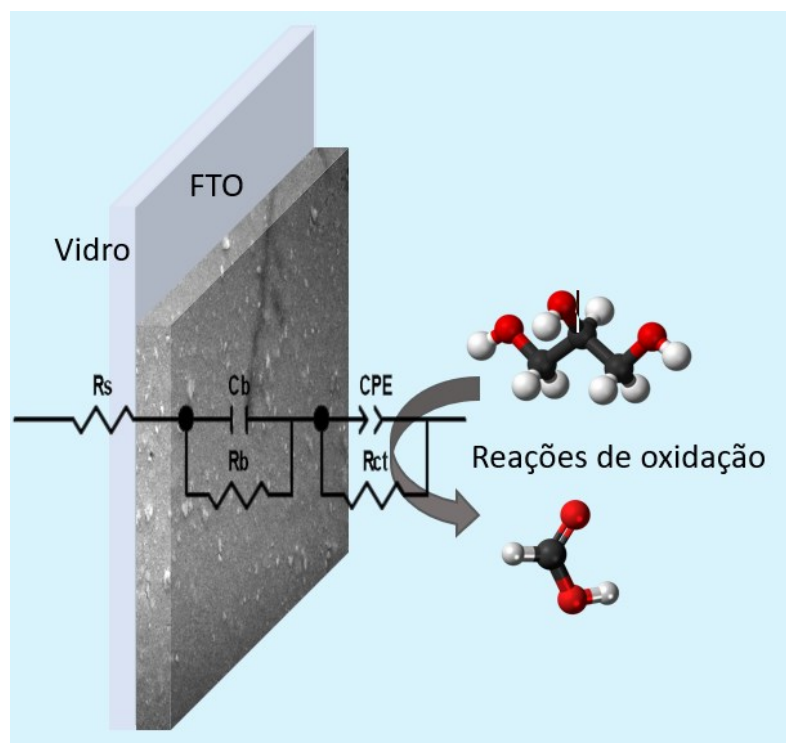
n = constante de proporcionalidade;

C_μ = capacitância química;

ω = frequência de perturbação do potencial;

Q_0 = magnitude do CPE.

Figura 24. Circuito equivalente usado para analisar os dados de EIS do fotoanodo de Bi_2WO_6 .



Fonte: O autor.

Na ausência de luz, o comportamento dos filmes mediante a variação do potencial alternado foi muito semelhante, Tabela 7. No entanto, com a incidência de radiação, a resistência referente ao processo de transferência de carga na superfície do semicondutor foi significativamente menor na solução contendo o glicerol. Isso é mais um indicativo de que o processo Faradaico envolvendo a oxidação do glicerol na interface filme/eletrolito é muito mais eficiente do que a oxidação da água. Em ambos os casos, a constante de proporcionalidade “n” foi menor que 0,8 sob a incidência de irradiação. Isso acontece devido ao acúmulo de carga na superfície do filme, o que evidencia a influência da elevada porosidade dos filmes sobre a sua capacitância total. Com a incidência de luz, também se observa um aumento na capacitância química da célula acompanhada de uma queda na capacitância do interior do filme, o que se justifica pela migração de cargas que ocorre na direção do FTO, o que intensifica a polarização na junção filme/eletrolito.

Tabela 7. Dados da espectroscopia de impedância eletroquímica para os filmes de Bi₂WO₆ com e sem a presença do glicerol.

Condição	Rs (Ω)	Cb (uF)	C _μ (uF)	Rct (Ω)	n	Soma dos quad.*	χ ^{2**}
Com glicerol no escuro	18,75	81,41	77,97	5131	0,90	0,007	8,0x10 ⁻⁵
Com glicerol sob irradiação	18,94	34,44	282,7	37,92	0,75	0,094	1,4x10 ⁻³
Sem glicerol no escuro	16,52	106,1	80,04	5122	0,89	0,104	1,1x10 ⁻⁴
Sem glicerol sob irradiação	21,19	42,67	282,9	3910	0,77	0,295	3,1x10 ⁻³

*Soma dos quadrados: somatório do quadrado da diferença entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo ajuste matemático (*fitting*).

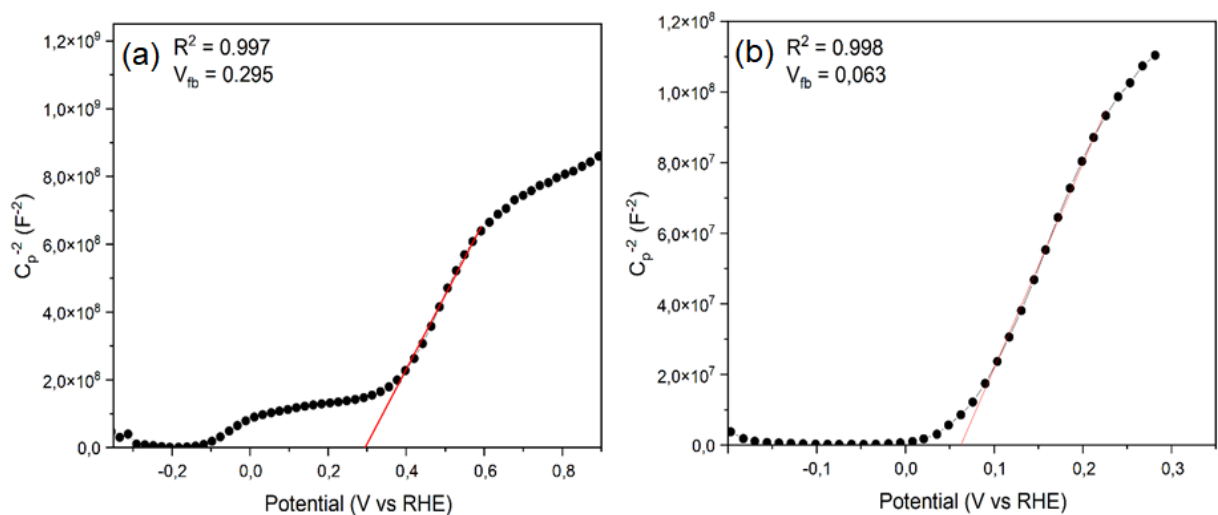
**χ²: parâmetro estatístico que mede a qualidade do ajuste, é dado pelo somatório da relação entre a soma dos quadrados e a magnitude dos dados experimentais.

Adicionalmente, gráficos de Mott-Schottky foram gerados a partir dos dados de impedância obtidos na ausência de luz. A partir dos gráficos de Mott-Schottky é possível obter a concentração de dopantes (N_D) e o potencial de *flat band* (V_{fb}) do semicondutor, a partir da Equação 9:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_d} \left(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (9)$$

Em que, C é a capacitância diferencial $\frac{\partial Q}{\partial V}$ do semicondutor, ϵ é a constante dielétrica do semicondutor, ϵ_0 é a permissividade no vácuo, A é a área do filme, e é a carga elementar de um elétron, N_d é a densidade de portadores de carga, V é o potencial aplicado, V_{fb} é o potencial de *flat band*, K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Assim, por meio da região linear do gráfico do inverso da capacitância ao quadrado versus o potencial aplicado, Figura 25, é possível calcular a densidade dos transportadores de carga com o coeficiente angular da reta, e pela extrapolação da reta e sua intersecção no eixo X se obtém o potencial de *flat band*.

Figura 25. Gráficos de Mott-Schottky obtidos em 100 Hz, para o fotoanodo de Bi_2WO_6 em (a) K_2SO_4 0,1M e (b) solução de glicerol 10% v/v em K_2SO_4 0,1M.



Os gráficos mostraram regiões lineares com inclinação positiva, comportamento típico de semicondutores do tipo n (HANKIN et al., 2019). Em ambas as condições, o fotoanodo apresentou densidade de transportadores de carga, N_D , na mesma ordem de grandeza, sendo $1,33 \times 10^{20}$ para a amostra sem glicerol e $5,34 \times 10^{20}$ com o glicerol, valores experimentalmente próximos. No entanto, houve uma diferença de -232 mV no potencial de *flat band* do eletrodo contendo o glicerol. Essa diferença sugere que o tempo de vida dos pares e^-/h^+ é menor na solução contendo glicerol, pois a magnitude do campo eletromagnético gerado na junção filme/eletrolito é menor, o que acarreta numa menor reatância capacitiva frente a recombinação das cargas. Consequentemente, conclui-se que o onset da oxidação do glicerol é menor que a da

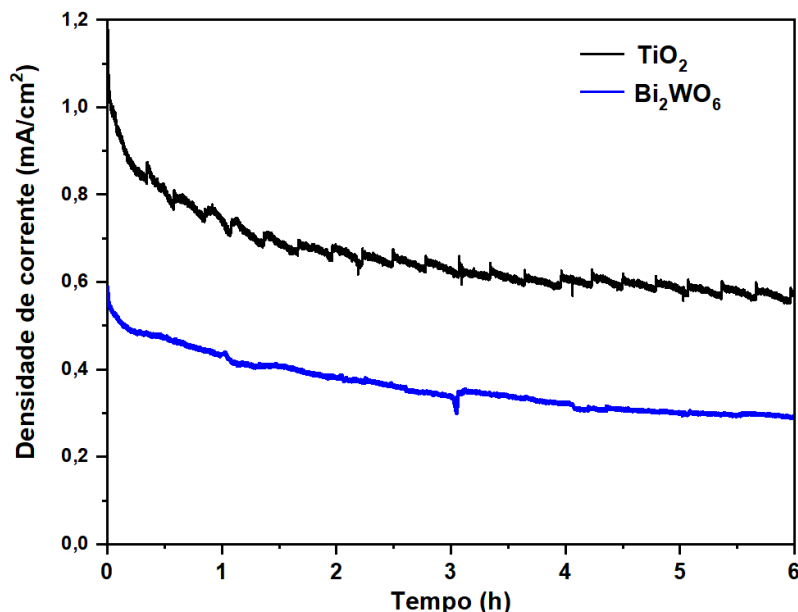
oxidação da água, o que está em concordância com os dados obtidos nas voltametrias (ROQUET et al., 1994; RADECKA et al., 2008; ALFAIFI; TAHIR; WIJAYANTHA, 2019; HUANG, L.-W.; VO; CHIANG, 2019; LIU, D. et al., 2019). Por fim, os potenciais de *flat band* encontrados se aproximaram dos valores previamente reportados na literatura (CHAE et al., 2014).

Os valores de V_{fb} encontrados são relativamente elevados quando comparados com outros semicondutores do tipo n. Esse fator coloca o Bi_2WO_6 como um fotoanodo promissor para a composição tanto de uma célula fotoeletroquímica completa, ou seja, usando um fotocátodo no lugar do contraeletrodo, quanto de sistemas PEC-PV. Nesses sistemas com maior complexidade, é importante que o valor do potencial de *onset* do fotoanodo seja baixo, enquanto o potencial de *flat band* seja positivo, para que haja um acoplamento efetivo com o fotocátodo, o que resulta num aumento da fotocorrente gerada na célula (WEBER; DIGNAM, 1984; WALTER et al., 2010; CHAE et al., 2014).

4.4. Ensaios fotoeletrocatalíticos nas PECs

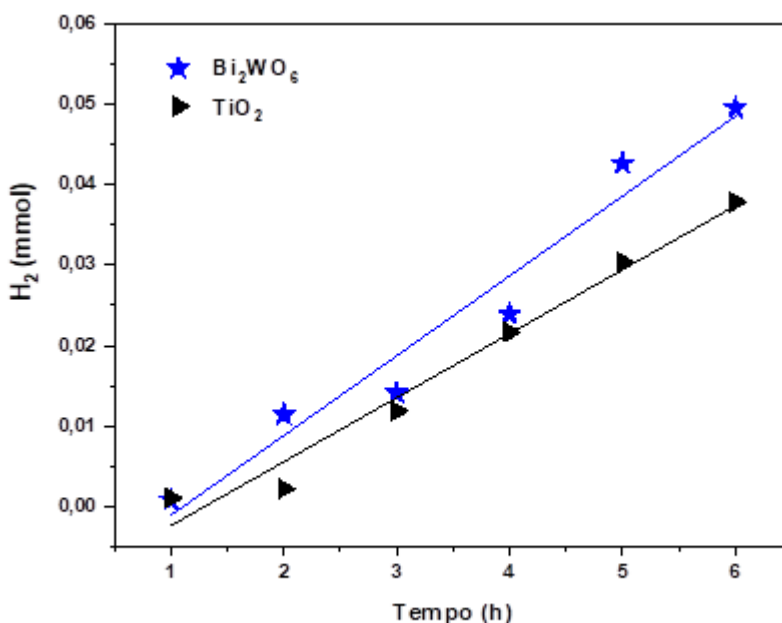
Ensaios de longa duração foram conduzidos para a fotoeletro-oxidação do glicerol. Para tal, cronoamperometrias foram realizadas num dispositivo PEC hermeticamente selado, aplicando um potencial de 0,8 V vs. Ag/AgCl, ponto médio no qual a fotocorrente atinge o seu patamar máximo nas curvas j-V. O fotoanodo de TiO_2 apresentou corrente maior nas cronoamperometrias, e ambos os filmes se mantiveram estáveis durante as 6 horas de duração dos experimentos, Figura 26. Em ambos os casos, houve uma queda de aproximadamente 50% na corrente durante o experimento. A densidade de corrente do TiO_2 caiu de 1,1 para 0,55 mA cm⁻², e a corrente do Bi_2WO_6 caiu de 0,58 para 0,29 mA cm⁻². Ademais, o Bi_2WO_6 teve uma corrente média de 0,33 mA cm⁻², enquanto que a densidade de corrente média para o dispositivo baseado no TiO_2 foi de 0,65 mA cm⁻².

Figura 26. Cronoamperometrias dos filmes de TiO_2 e Bi_2WO_6 realizadas em solução eletrolítica de 10% de glicerol v/v em K_2SO_4 0,1M sob 0,8V vs Ag/AgCl. ($P_{\text{irr}} = 120 \text{ mW cm}^{-2}$).



Além disso, observou-se evolução significativa de gases na superfície do contraeletrodo. Devido à natureza do experimento, inferiu-se que se tratava da evolução de hidrogênio, o que posteriormente foi confirmado por meio do monitoramento por cromatografia gasosa ao longo do experimento, Figura 27. Ambos os materiais obtiveram uma produção de H_2 equivalente, de $5,1 \pm 1,0 \text{ mmol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para o Bi_2WO_6 e $3,9 \pm 1,0 \text{ mmol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para o TiO_2 . No entanto, pelo fato de a Eficiência Faradaica para a evolução de H_2 calculada para esses experimentos ter sido baixa ($< 60\%$), inferiu-se que os produtos de oxidação gerados no meio estavam se recombinao com o próprio H_2 formado na superfície do contraeletrodo de platina, já que esses ensaios foram conduzidos na PEC comercial que não propiciava uma separação entre o ânodo e o cátodo.

Figura 27. Produção de H₂ monitorada por cromatografia gasosa, durante as cronoamperometrias.



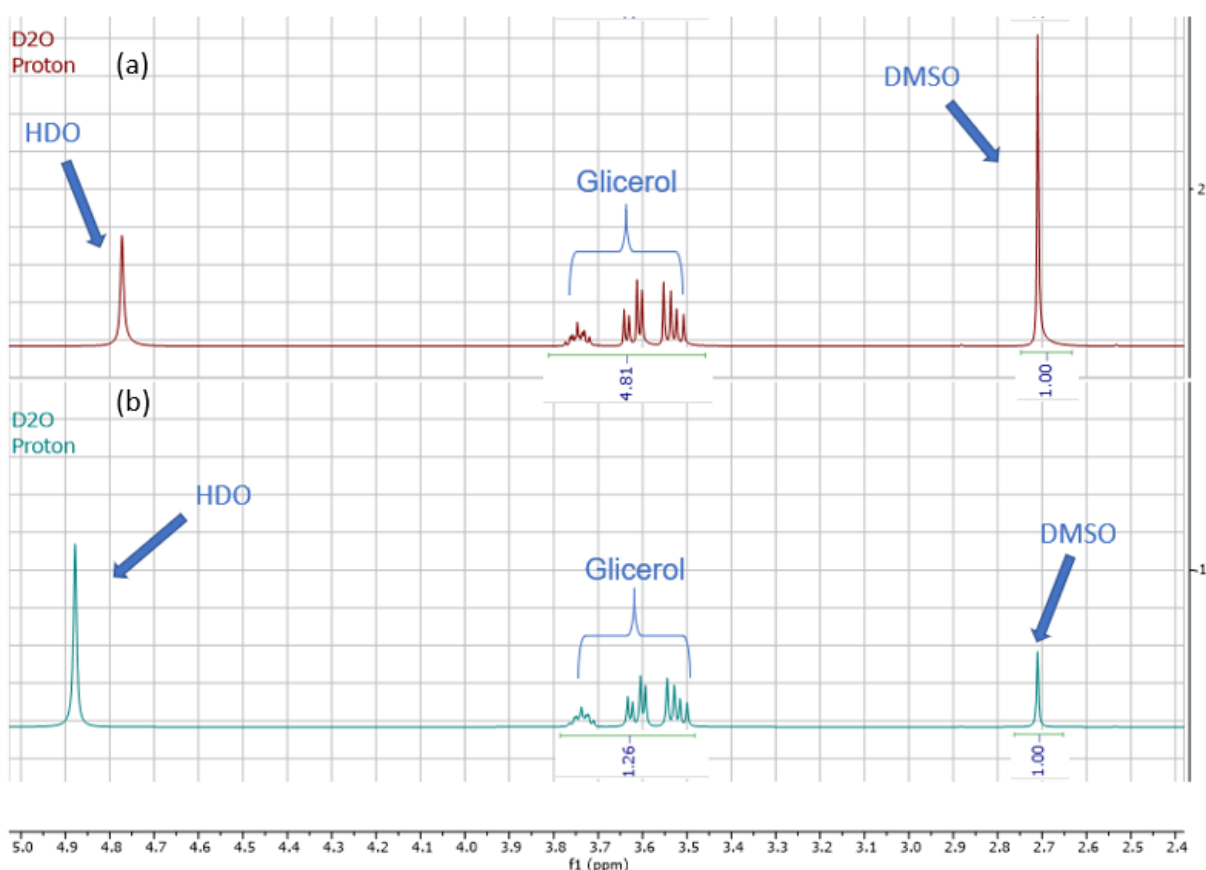
A partir de alíquotas da solução eletrolítica coletadas no fim das amperometrias, foi possível mensurar a quantidade de glicerol consumida em cada ensaio. As amostras foram concentradas por evaporação rotativa e diluídas em D₂O (Sigma-Aldrich) com a adição de dimetilsulfóxido (DMSO). Assim, a queda na concentração do glicerol foi analisada por RMN pelo método de adição de padrão interno (DMSO > 99,9%) (BHARTI; ROY, 2012), Figura 28. A quantificação dos produtos de oxidação do glicerol a partir dos espectros de RMN, foi realizada pelo método da adição de padrão interno, usando a relação apresentada na Equação 10, na qual I, H e C são, respectivamente, a integral do sinal, o número de H¹ representados pelo sinal e a concentração do analito (índice A) ou do padrão interno (índice B) (BHARTI; ROY, 2012):

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{H_A C_A}{H_B C_B} \quad (10)$$

Novamente, os eletrodos de tungstato obtiveram performance superior, convertendo aproximadamente 74% do glicerol, enquanto o TiO₂ foi capaz de converter 43%. Esses dados inferem que o TiO₂ leva à oxidação sucessiva dos produtos de oxidação do glicerol, em mecanismos que envolvem a geração de

espécies radiculares provavelmente advindos da decomposição da água, ao contrário do que é observado para o Bi_2WO_6 , que parece reagir primariamente com o glicerol, por meio de mecanismos que não envolvem, necessariamente, a formação de radicais hidroxila, o que já foi previamente reportado pelos grupos de Fu e Zhang (FU et al., 2005; FU et al., 2007; ZHANG, MIAO et al., 2008; ZHANG, Y. et al., 2012).

Figura 28. Espectros de RMN para a alíquotas da solução eletrolítica aplicada na PEC baseada no fotoanodo de Bi_2WO_6 antes **(a)** e depois **(b)** do ensaio fotoeletrocatalítico.



Uma vez que se verificou que o Bi_2WO_6 seria um fotocatalisador promissor para a fotorreforma do glicerol, iniciou-se o estudo da influência das condições físico-químicas nesse processo, analisando o desempenho dos filmes em diferentes pHs. Para evitar os processos de recombinação observados anteriormente, de modo a avaliar melhor a produção de H_2 e de espécies oxidadas no sistema proposto, esses experimentos foram conduzidos numa célula eletroquímica no formato H, Figura 8, onde o fotoanodo e o catodo eram separados por uma membrana de Nafion[®] seletiva para a passagem de prótons. Um fio de platina e o Ag/AgCl foram mantidos como

contraeletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. O dispositivo foi selado hermeticamente para possibilitar a quantificação dos gases gerados, e, a partir de alíquotas líquidas coletadas após os ensaios de fotodegradação, fez-se a identificação e quantificação dos produtos de oxidação fotogerados.

A princípio, os filmes foram novamente submetidos a voltametrias lineares com irradiação transiente, mas em diferentes valores de pH, Figura 29a. Nos pHs 2 e 4 os fotoanodos apresentaram densidade de corrente cerca de 70% menor que a observada em pH 6, sendo que em pH 8, a corrente foi 250% maior do que em pH 6 e 428% maior que em pHs 2 e 4. Ou seja, a oxidação do glicerol é favorecida em meio alcalino, o que pode ser atribuído ao fato de a reação de oxidação do glicerol envolver a perda de prótons, pois o equilíbrio químico é deslocado no sentido dos produtos na presença de excesso de OH^- , Equação 11 (WANG, Y. et al., 2003). Os fotoanodos de Bi_2WO_6 foram submetidos a cronoamperometrias entre 5 e 6 horas de duração, Figura 29b, e os resultados foram comparados entre si.

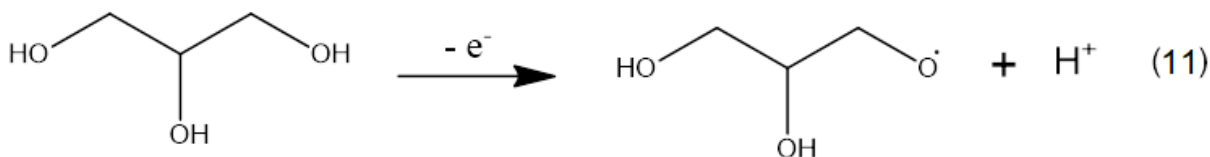
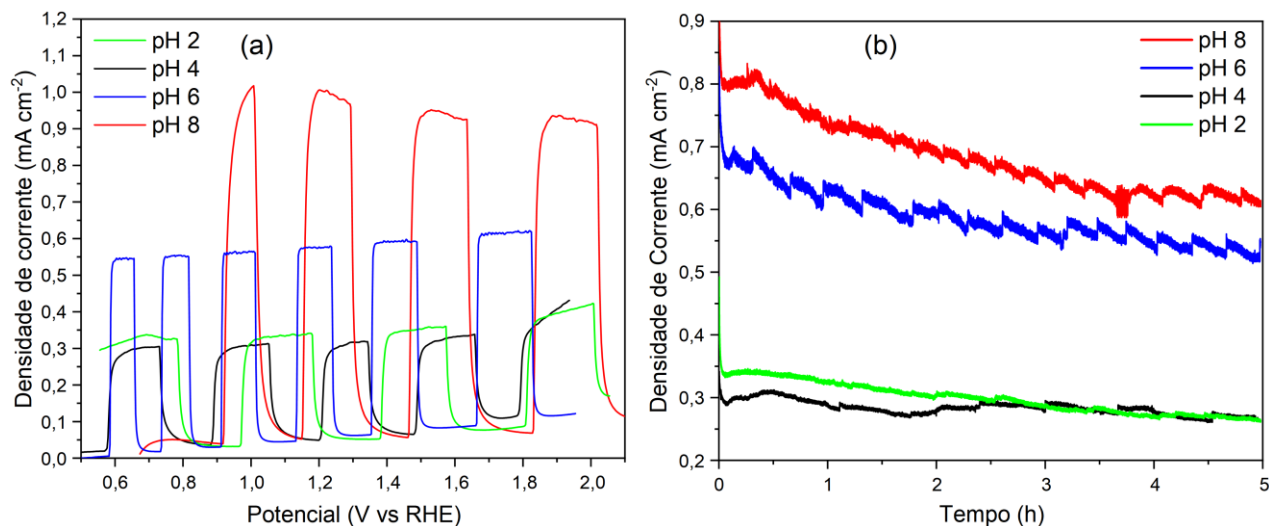


Figura 29. (a) Voltametrias lineares realizadas com iluminação *chopped* ($P_{\text{irr}} = 120 \text{ mW cm}^{-2}$); (b) cronoamperometrias das PECs de Bi_2WO_6 realizadas em solução de 10% de glicerol v/v em K_2SO_4 0,1M sob 0,8V vs Ag/AgCl em diferentes condições de pH.



Observa-se que em pH = 8, a corrente inicial é maior, porém há uma queda ao longo do tempo, chegando a uma redução de 25% na densidade de corrente ao final de 5 horas. Em pH = 2, a queda foi de 24%, e nas condições de melhor estabilidade, nos valores de pH 4 e 6, a corrente caiu apenas 14 e 18% respectivamente. A queda de corrente em meio alcalino é atribuída a perda de eficiência da membrana de troca de prótons empregada entre o católito e o anólito. Assim escolheu-se os pHs 4 e 6 para a quantificação dos produtos de oxidação.

Nos experimentos conduzidos na célula H, a eficiência faradaica dos eletrodos de Bi₂WO₆ se aproximou de 100%, Tabela 8, o que mostra que a premissa de que toda a corrente estaria sendo consumida na geração de H₂ estava correta. A eficiência faradaica (E.F.) foi obtida pela relação entre a carga total gerada ao longo dos ensaios fotoeletrocatalíticos e a estequiometria eletrônica da reação de evolução de hidrogênio, Equação 12, na qual z é o número de elétrons necessários para a redução do H₂, n é o número de mols de H₂ detectados por CG, F é a constante faradaica e Q é a carga que fluiu pelo sistema durante as cronoamperometrias.

$$E. F. = \frac{z n F}{Q} \quad (12)$$

Pela análise de alíquotas do eletrólito recolhidas após os experimentos na célula H, fez-se a identificação e quantificação dos produtos obtidos na oxidação do glicerol. Traços de dihidroxiacetona (DHA) e ácido oxálico foram identificados por HPLC, no entanto verificou-se, tanto por HPLC quanto por RMN, que o ácido fórmico foi o produto majoritário, Figuras 30 e 31. Os fotoanodos de Bi₂WO₆ mostraram 65% de seletividade para a conversão do glicerol em ácido fórmico sem modificação do pH do eletrólito, sendo que essa seletividade chegou a 88% no eletrólito acidificado a pH 3,6. Esse resultado é muito expressivo, e representa a maior seletividade já reportada para esse tipo de material quanto à oxidação do glicerol à ácido fórmico. A produção de CO₂ também foi quantificada, porém apenas 0,30 μmol do gás foi gerado em pH 3,6 enquanto 0,79 μmol foi produzido em pH 6,4, o que corresponde a menos de 0,1% quando comparado ao volume de H₂ produzido. Essa produção inexpressiva de CO₂ indica que o glicerol foi oxidado a ácido fórmico por vias que não envolvem a produção de CO₂.

A selevidade para a produção de ácido fórmico a partir da oxidação do glicerol, foi calculada baseada na proporção entre o número de carbonos na molécula do glicerol e do ácido, conforme as Equações 13 e 14:

$$\frac{Qtde\ de\ \acute{a}c.\ f\acute{o}r\acute{m}ico}{3 \times (Qtde\ de\ glicerol\ consumido)} \tag{13}$$

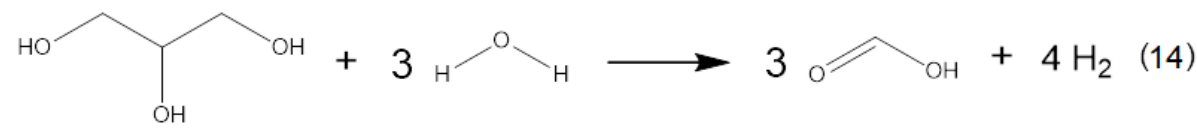


Tabela 8. Resultados da produção de H₂ na célula H com fotoanodos de Bi₂WO₆ em diferentes pHs.

pH	Dens. de corrente média	Vel. de produção de H ₂	E. F. (H ₂)	Glicerol convertido	Seletividade para o HCOOH
3,6	0,28 ± 0,1 mA cm ⁻²	10,7± 1,0 μmol h ⁻¹ cm ⁻²	95%	43%	88%
6,4	0,59 ± 0,1 mA cm ⁻²	19,7± 1,0 μmol h ⁻¹ cm ⁻²	100%	65%	41%

Figura 30. Cromatogramas representativos da quantificação e identificação dos produtos de oxidação do glicerol. (a) Cromatograma de uma amostra de oxidação do glicerol a partir da PEC baseada em Bi₂WO₆, com detecção por PDA em 210 nm; (b) Detecção da amostra de oxidação do glicerol por índice de refração.

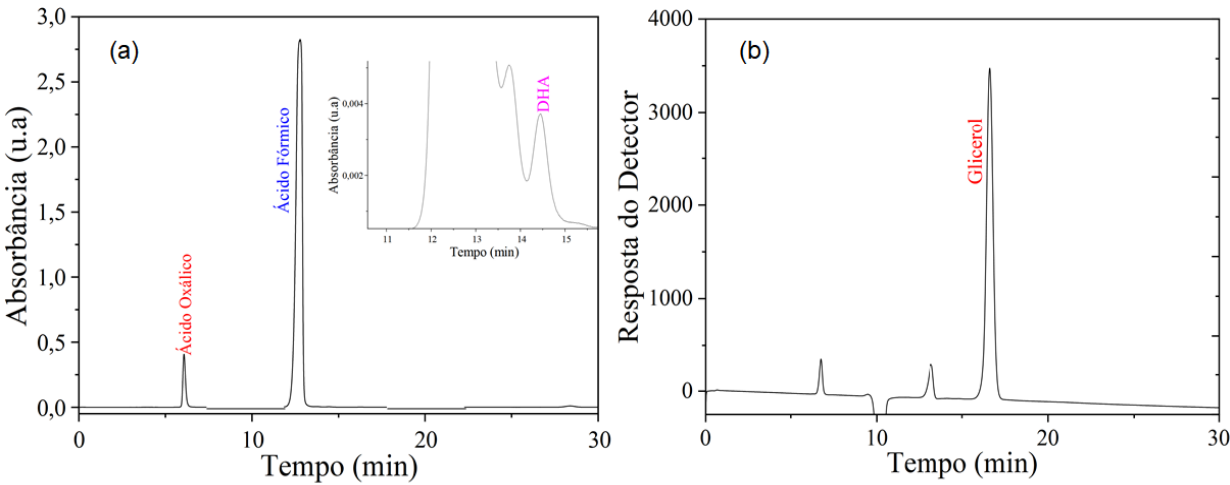
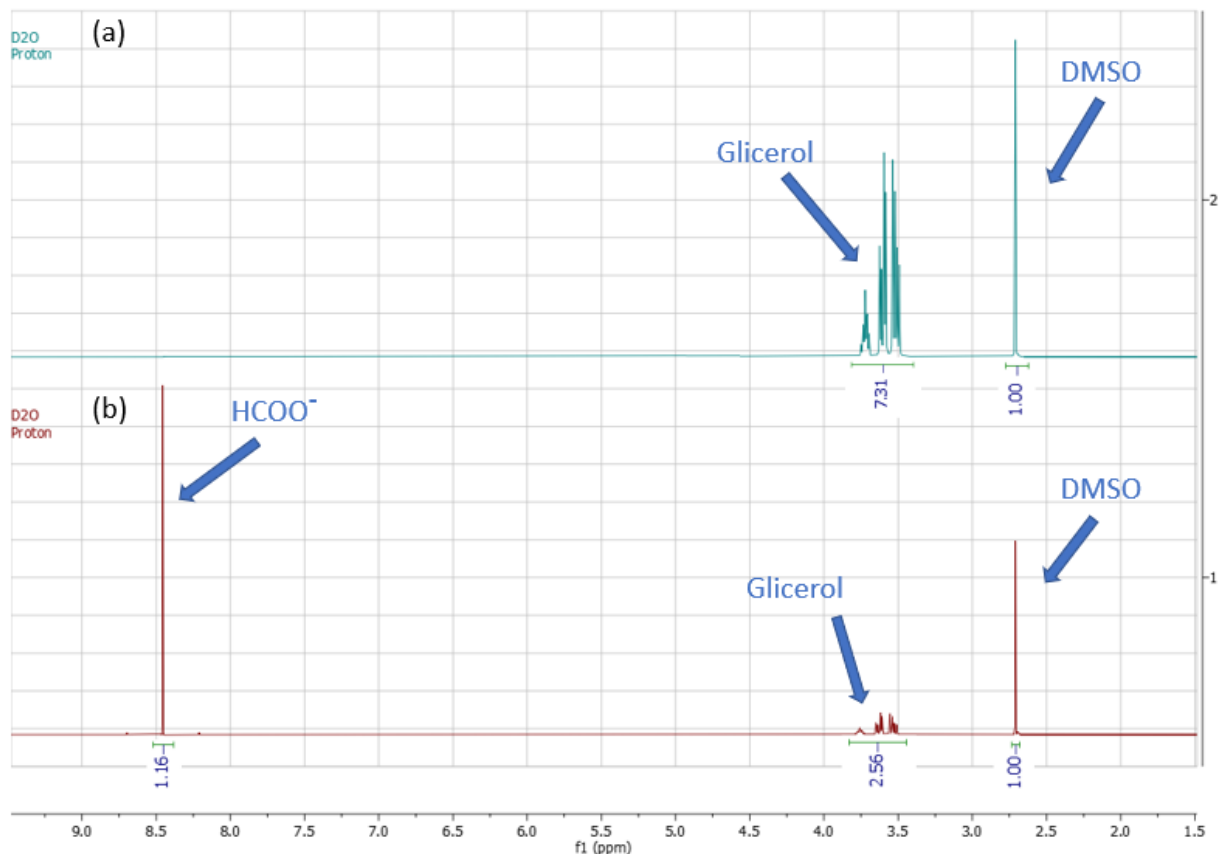


Figura 31. Espectros de RMN obtidos a partir de alíquotas da solução eletrolítica aplicada na PEC em geometria H baseada no fotoanodo de Bi_2WO_6 antes (a) e depois (b) do ensaio fotoeletrocatalítico.



Liu e colaboradores realizaram a reforma do glicerol (0,1 M) em fotoanodos de BiVO_4 e obtiveram a DHA como produto majoritário em meio ácido ($\text{pH} = 2$), alcançando 51% de seletividade para a DHA e 60% de seletividade para a produção agregada de DHA e ácido glicérico. Contudo, em meio alcalino ($\text{pH} = 12$) o glicerol foi praticamente todo convertido a ácido fórmico (LIU, D. et al., 2019). Por outro lado, Zhang reportou a conversão fotocatalítica do glicerol (0,067 M) usando Bi_2WO_6 microparticulado, obtendo uma seletividade superior a 90% para produção de DHA. Porém, nesse caso, a solução aquosa de glicerol foi saturada com O_2 para que a molécula atuasse como um agente oxidante, o que foi verificado pela detecção de H_2O_2 no meio reacional (ZHANG, Y. et al., 2013).

Desse modo, a seletividade obtida para o ácido fórmico no sistema estudado mesmo em meio ácido difere dos demais resultados reportados na literatura. Além das

diferenças intrínsecas do fotocatalisador aplicado, na PEC proposta nesse trabalho, foi utilizada uma concentração de glicerol de aproximadamente $1,25 \text{ mol L}^{-1}$, concentração mais de 10 vezes superior à utilizada nos estudos supracitados. É sabido que os mecanismos de adsorção entre o glicerol e a superfície do catalisador influenciam diretamente na seletividade do processo de oxidação (COLMENARES; LUQUE, 2014; LIU, D. et al., 2019; CHECA et al., 2020; SHEN et al., 2021). Ademais, os ensaios fotoeletrocatalíticos no sistema proposto, foram conduzidos em atmosfera inerte (saturada com argônio), outro fator que também pode explicar essa diferença na seletividade.

A produção de ácido fórmico também é interessante do ponto de vista energético, uma vez que a molécula cumpre os requisitos necessários para ser aplicada como uma fonte de H_2 (GRASEMANN; LAURENCZY, 2012), além de se tratar de um precursor sustentável e promissor para a química fina (MURA et al., 2012).

Conclui-se que a produção preferencial de ácido fórmico está associada a dois fatores. O primeiro envolve a morfologia e propriedades de superfície do fotocatalisador. O Bi_2WO_6 obtido a $\text{pH} = 0$ nesse trabalho tem área superficial duas vezes maior ao reportado por ZHANG (ZHANG, Y. et al., 2013) e menor cristalinidade, o que pode estar associado a defeitos estruturais como vacâncias de oxigênio que atuam como sítios ativos no processo oxidativo. O segundo aspecto está relacionado à aplicação de potencial anódico. Nesse caso, os elétrons fotogerados são prontamente transportados ao catodo por efeito da diferença de potencial aplicada. Desta forma a concentração de buracos na superfície do Bi_2WO_6 será maior que num processo fotocatalítico convencional, levando a múltiplas transferências de elétrons de uma mesma molécula de glicerol adsorvida na superfície. Essas características facilitam a formação de ácidos carboxílicos em detrimento a produtos intermediários de oxidação (aldeídos, cetonas).

5. Conclusões

Os filmes de Bi_2WO_6 propostos foram identificados como fotoanodos promissores, apresentando fotorresposta adequada, considerável estabilidade físico-química e propriedades eletrônicas satisfatórias.

As PECs baseadas nos eletrodos de Bi_2WO_6 foram eficientes e competitivas com o TiO_2 na fotorreforma do glicerol com evolução concomitante de H_2 , atingindo uma conversão de 65% acompanhada de 100% de eficiência faradáica para a produção de H_2 .

Foi mostrado que o processo de fotoeletro-oxidação do glicerol a partir da PEC introduzida nesse estudo pode ser atingido de forma muito mais eficiente do que a oxidação da água. Os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que a inserção do glicerol na composição do eletrólito inibiu os efeitos de recombinação dos pares e^-/h^+ na superfície dos filmes devido à cinética mais rápida e menor barreira termodinâmica para a oxidação do glicerol. Desse modo, mostrou-se que se pode obter H_2 com menor gasto de energia e com mais rapidez, a partir de substratos orgânicos.

Verificou-se por RMN e por dados de HPLC que a fotorreforma do glicerol resultou em elevada seletividade para a produção do ácido fórmico, um produto de maior valor agregado. Por fim, o elevado potencial de *flat band* identificado para o Bi_2WO_6 , o coloca como um fotoanodo promissor a ser estudado em sistemas mais complexos, acoplado a fotocátodos e/ou células fotovoltaicas, de modo a aumentar a eficiência global do processo de conversão de energia solar a partir da valorização de biomassa.

6. Referências Bibliográficas

ABDI, F. F.; HAN, L.; SMETS, A. H. M.; ZEMAN, M.; DAM, B.; VAN DE KROL, R. Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate-silicon tandem photoelectrode. **Nature Communications**, v. 4, n. 1, p. 2195, 2013.

AHMAD, M. S.; AB RAHIM, M. H.; ALQAHTANI, T. M.; WITOON, T.; LIM, J.-W.; CHENG, C. K. A review on advances in green treatment of glycerol waste with a focus on electro-oxidation pathway. **Chemosphere**, v. 276, n., p. 130128, 2021.

AKIHIKO, K.; SATOSHI, H. H₂ or O₂ Evolution from Aqueous Solutions on Layered Oxide Photocatalysts Consisting of Bi³⁺ with 6s² Configuration and d⁰ Transition Metal Ions. **Chemistry Letters**, v. 28, n. 10, p. 1103-1104, 1999.

ALDIGUIER, A. S.; ALFENORE, S.; CAMELEYRE, X.; GOMA, G.; URIBELARREA, J. L.; GUILLOUET, S. E.; MOLINA-JOUVE, C. Synergistic temperature and ethanol effect on *Saccharomyces cerevisiae* dynamic behaviour in ethanol bio-fuel production. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 26, n. 4, p. 217-222, 2004.

ALFAIFI, B. Y.; TAHIR, A. A.; WIJAYANTHA, K. G. U. Fabrication of Bi₂WO₆ photoelectrodes with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 195, n., p. 134-141, 2019.

ALOTHMAN, Z. A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874-2902, 2012.

BARROSO, M.; PENDLEBURY, S. R.; COWAN, A. J.; DURRANT, J. R. Charge carrier trapping, recombination and transfer in hematite (α -Fe₂O₃) water splitting photoanodes. **Chemical Science**, v. 4, n. 7, p. 2724-2734, 2013.

BHARTI, S. K.; ROY, R. Quantitative ¹H NMR spectroscopy. **TRAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 35, n., p. 5-26, 2012.

BHATTACHARYA, C.; LEE, H. C.; BARD, A. J. Rapid Screening by Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) of Dopants for Bi₂WO₆ Improved Photocatalytic Water Oxidation with Zn Doping. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 19, p. 9633-9640, 2013.

BISQUERT, J.; FABREGAT-SANTIAGO, F. Impedance Spectroscopy : A General Introduction and Application to Dye-Sensitized Solar Cells. In: Kalyanasundaram, K. (Ed.). **Dye-Sensitized Solar Cells**. New York, USA: EPFL Press, p.457-554, 2010.

BREDAR, A. R. C.; CHOWN, A. L.; BURTON, A. R.; FARNUM, B. H. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 1, p. 66-98, 2020.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CHAE, S. Y.; LEE, E. S.; JUNG, H.; HWANG, Y. J.; JOO, O.-S. Synthesis of Bi₂WO₆ photoanode on transparent conducting oxide substrate with low onset potential for solar water splitting. **RSC Advances**, v. 4, n. 46, p. 24032-24037, 2014.

CHECA, M.; NOGALES-DELGADO, S.; MONTES, V.; ENCINAR, J. M. Recent Advances in Glycerol Catalytic Valorization: A Review. **Catalysts**, v. 10, n. 11, p. 1279, 2020.

CHEN, S.; TANG, W.; HU, Y.; FU, X. The preparation and characterization of composite bismuth tungsten oxide with enhanced visible light photocatalytic activity. **CrystEngComm**, v. 15, n. 39, p. 7943-7950, 2013.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891-2959, 2007.

CHEN, Y. X.; LAVACCHI, A.; MILLER, H. A.; BEVILACQUA, M.; FILIPPI, J.; INNOCENTI, M.; MARCHIONNI, A.; OBERHAUSER, W.; WANG, L.; VIZZA, F. Nanotechnology makes biomass electrolysis more energy efficient than water electrolysis. **Nature Communications**, v. 5, n. 1, p. 4036, 2014.

CIRIMINNA, R.; PINA, C. D.; ROSSI, M.; PAGLIARO, M. Understanding the glycerol market. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, n. 10, p. 1432-1439, 2014.

COLMENARES, J. C.; LUQUE, R. Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 3, p. 765-778, 2014.

COUTANCEAU, C.; BARANTON, S.; KOUAMÉ, R. S. B. Selective Electrooxidation of Glycerol Into Value-Added Chemicals: A Short Overview. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. 100, p., 2019.

DE BOER, J. H.; LINSEN, B. G.; VAN DER PLAS, T.; ZONDERVAN, G. J. Studies on pore systems in catalysts: VII. Description of the pore dimensions of carbon blacks by the t method. **Journal of Catalysis**, v. 4, n. 6, p. 649-653, 1965.

DE JESUS, M. C. S.; DE OLIVEIRA, L. G.; DE ASSIS, M.; DE JESUS, C. S. M.; PINATTI, M. I.; GOUVEIA, A. F.; VIANA, L. I. R.; LONGO, E.; ALMEIDA, M. A. P.; RODRIGUES, C. S. F. T. Environmental remediation properties of Bi₂WO₆ hierarchical nanostructure: A joint experimental and theoretical investigation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 274, n., p. 270-279, 2019.

DE SOUZA ABUD, A. K.; DE FARIAS SILVA, C. E. Chapter 21 - Bioethanol in Brazil: Status, Challenges and Perspectives to Improve the Production. In: Ray, R. C. e Ramachandran, S. (Ed.). **Bioethanol Production from Food Crops**: Academic Press, p.417-443, 2019.

DONG, G.; HU, H.; WANG, L.; ZHANG, Y.; BI, Y. Remarkable enhancement on photoelectrochemical water splitting derived from well-crystallized Bi₂WO₆ and Co(OH)_x with tunable oxidation state. **Journal of Catalysis**, v. 366, n., p. 258-265, 2018.

DOS SANTOS, W. S.; RODRIGUEZ, M.; AFONSO, A. S.; MESQUITA, J. P.; NASCIMENTO, L. L.; PATROCÍNIO, A. O. T.; SILVA, A. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. A hole inversion layer at the BiVO₄/Bi₄V₂O₁₁ interface produces a high tunable photovoltage for water splitting. **Scientific Reports**, v. 6, n., p. 31406, 2016.

DRESSELHAUS, M.; CRABTREE, G.; BUCHANAN, M.; MALLOUK, T.; METS, L.; TAYLOR, K.; JENA, P.; DISALVO, F.; ZAWODZINSKI, T.; KUNG, H.; ANDERSON, I. S.; BRITT, P.; CURTISS, L.; KELLER, J.; KUMAR, R.; KWOK, W.; TAYLOR, J.; ALLGOOD, J.; CAMPBELL, B.; TALAMINI, K. **Basic Research Needs for the Hydrogen Economy. Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use.**; USDOE Office of Science; Argonne National Lab. (ANL), 2013.

DU, L.; SHAO, Y.; SUN, J.; YIN, G.; DU, C.; WANG, Y. Electrocatalytic valorisation of biomass derived chemicals. **Catalysis Science & Technology**, v. 8, n. 13, p. 3216-3232, 2018.

DYNE, D. L. V. BIODIESEL PRODUCTION POTENTIAL FROM INDUSTRIAL WESEED IN THE SOUTHEASTERN U.S., 1992.

FERREIRA, D. L.; SOUSA, J. C. L.; MARONESI, R. N.; BETTINI, J.; SCHIAVON, M. A.; TEIXEIRA, A. V. N. C.; SILVA, A. G. Size-dependent bandgap and particle size distribution of colloidal semiconductor nanocrystals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 147, n. 15, p. 154102, 2017.

FLACH, B.; LIEBERZ, S.; BOLLA, S. **EU-28: Biofuels Annual**: secondary title: USDA Foreign Agricultural Service, p. 25-33, 2019.

FROST, R. L.; DUONG, L.; WEIER, M. Raman microscopy of selected tungstate minerals. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 8, p. 1853-1859, 2004.

FU, H.; PAN, C.; YAO, W.; ZHU, Y. Visible-Light-Induced Degradation of Rhodamine B by Nanosized Bi₂WO₆. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 47, p. 22432-22439, 2005.

FU, H.; PAN, C.; ZHANG, L.; ZHU, Y. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of nanosized Bi₂WO₆, PbWO₄ and ZnWO₄ catalysts. **Materials Research Bulletin**, v. 42, n. 4, p. 696-706, 2007.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

GAO, J.; LIANG, D.; CHEN, P.; HOU, Z.; ZHENG, X. Oxidation of Glycerol with Oxygen in a Base-free Aqueous Solution over Pt/AC and Pt/MWNTs Catalysts. **Catalysis Letters**, v. 130, n. 1, p. 185-191, 2009.

GARCIA, R.; BESSON, M.; GALLEZOT, P. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. **Applied Catalysis A: General**, v. 127, n. 1, p. 165-176, 1995.

GIELEN, D.; BOSHELL, F.; SAYGIN, D.; BAZILIAN, M. D.; WAGNER, N.; GORINI, R. The role of renewable energy in the global energy transformation. **Energy Strategy Reviews**, v. 24, n., p. 38-50, 2019.

GRANONE, L. I.; SIELAND, F.; ZHENG, N.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. W. Photocatalytic conversion of biomass into valuable products: a meaningful approach? **Green Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 1169-1192, 2018.

GRASEMANN, M.; LAURENCZY, G. Formic acid as a hydrogen source – recent developments and future trends. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 8, p. 8171-8181, 2012.

GUPTA, H. C.; ARCHANA; LUTHRA, V. Lattice dynamical investigations for Raman and infrared frequencies of Bi₂WO₆. **Journal of Molecular Structure**, v. 1005, n. 1, p. 53-58, 2011.

HANKIN, A.; BEDOYA-LORA, F. E.; ALEXANDER, J. C.; REGOUTZ, A.; KELSALL, G. H. Flat band potential determination: avoiding the pitfalls. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 45, p. 26162-26176, 2019.

HAUL, R. S. J. Gregg, K. S. W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage, Academic Press, London 1982. 303 Seiten, Preis: \$ 49.50. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 86, n. 10, p. 957-957, 1982.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

HOU, L.; HUA, H.; GAN, L.; LIU, Y.; YUAN, C.; LIU, S. Hydrothermal synthesis of visible-light-driven hierarchical Bi_{3.84}W_{0.16}O_{6.24} photocatalysts toward efficient degradation of methyl orange. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 17, n. 4, p. 1-10, 2015.

HUANG, L.-W.; VO, T.-G.; CHIANG, C.-Y. Converting glycerol aqueous solution to hydrogen energy and dihydroxyacetone by the BiVO₄ photoelectrochemical cell. **Electrochimica Acta**, v. 322, n., p. 134725, 2019.

HUANG, Z.-F.; PAN, L.; ZOU, J.-J.; ZHANG, X.; WANG, L. Nanostructured bismuth vanadate-based materials for solar-energy-driven water oxidation: a review on recent progress. **Nanoscale**, v. 6, n. 23, p. 14044-14063, 2014.

IBRAHIM, N.; KAMARUDIN, S. K.; MINGGU, L. J. Biofuel from biomass via photo-electrochemical reactions: An overview. **Journal of Power Sources**, v. 259, n., p. 33-42, 2014.

IEA. **Key World Energy Statistics**. OECD Publishing, 2020.

IKEDA, S.; SUGIYAMA, N.; MURAKAMI, S.-Y.; KOMINAMI, H.; KERA, Y.; NOGUCHI, H.; UOSAKI, K.; TORIMOTO, T.; OHTANI, B. Quantitative analysis of defective sites in titanium(IV) oxide photocatalyst powders. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 4, p. 778-783, 2003.

JACOBSSON, T. J.; FJÄLLSTRÖM, V.; SAHLBERG, M.; EDOFF, M.; EDVINSSON, T. A monolithic device for solar water splitting based on series interconnected thin film absorbers reaching over 10% solar-to-hydrogen efficiency. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 12, p. 3676-3683, 2013.

JIA, J.; SEITZ, L. C.; BENCK, J. D.; HUO, Y.; CHEN, Y.; NG, J. W. D.; BILIR, T.; HARRIS, J. S.; JARAMILLO, T. F. Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%. **Nature Communications**, v. 7, n. 1, p. 13237, 2016.

JIANG, W.; HUANGFU, T.; YANG, X.; BAO, L.; LIU, Y.; XU, G.; HAN, G. Surfactant-free hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like Bi₂WO₆ mesosphere nanostructures with excellent visible-light photocatalytic activity. **CrystEngComm**, v. 21, n. 41, p. 6293-6300, 2019.

JING, J.; CHEN, Z.; FENG, C.; SUN, M.; HOU, J. Transforming g-C₃N₄ from amphoteric to n-type semiconductor: The important role of p/n type on photoelectrochemical cathodic protection. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 851, n., p. 156820, 2021.

KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 177, n. 1, p. 347-414, 1998.

KAWAI, T.; SAKATA, T. Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v., n. 15, p. 694-695, 1980.

KENNEDY, J.; HAYWARD, J.; DAVIES, P. R.; BOWKER, M. Hydrogen production by the photoreforming of methanol and the photocatalytic water–gas shift reaction. **Journal of Physics: Energy**, v. 3, n. 2, p. 024007, 2021.

KHASELEV, O.; TURNER, J. A. A Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water Splitting. **Science**, v. 280, n. 5362, p. 425, 1998.

KHASELEV, O.; BANSAL, A.; TURNER, J. A. High-efficiency integrated multijunction photovoltaic/electrolysis systems for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, n. 2, p. 127-132, 2001.

KIM, J. H.; HANSORA, D.; SHARMA, P.; JANG, J.-W.; LEE, J. S. Toward practical solar hydrogen production – an artificial photosynthetic leaf-to-farm challenge. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 7, p. 1908-1971, 2019.

KIMURA, H.; TSUTO, K.; WAKISAKA, T.; KAZUMI, Y.; INAYA, Y. Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 96, n. 2, p. 217-228, 1993.

KONDARIDES, D. I.; DASKALAKI, V. M.; PATSOURA, A.; VERYKIOS, X. E. Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions. **Catalysis Letters**, v. 122, n. 1, p. 26-32, 2008.

KUMAR, G. S.; WEE, Y.; LEE, I.; SUN, H. J.; ZHAO, X.; XIA, S.; KIM, S.; LEE, J.; WANG, P.; KIM, J. Stabilized glycerol dehydrogenase for the conversion of glycerol to dihydroxyacetone. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, n., p. 283-288, 2015.

KWON, Y.; BIRDJA, Y.; SPANOS, I.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. T. M. Highly Selective Electro-Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone on Platinum in the Presence of Bismuth. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 5, p. 759-764, 2012.

KWON, Y.; SCHOUTEN, K. J. P.; VAN DER WAAL, J. C.; DE JONG, E.; KOPER, M. T. M. Electrocatalytic Conversion of Furanic Compounds. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 10, p. 6704-6717, 2016.

LAMDAB, U.; WETCHAKUN, K.; PHANICHPHANT, S.; KANGWANSUPAMONKON, W.; WETCHAKUN, N. InVO₄-BiVO₄ composite films with enhanced visible light performance for photodegradation of methylene blue. **Catalysis Today**, v. 278, n. P2, p. 291-302, 2016.

LI, G.; ZHANG, D.; YU, J. C. Thermally stable ordered mesoporous CeO₂/TiO₂ visible-light photocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 19, p. 3775-3782, 2009.

LI, G.; ZHANG, D.; YU, J. C.; LEUNG, M. K. H. An Efficient Bismuth Tungstate Visible-Light-Driven Photocatalyst for Breaking Down Nitric Oxide. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 11, p. 4276-4281, 2010.

LI, Y.; LIU, J.; HUANG, X.; YU, J. Carbon-modified Bi₂WO₆ nanostructures with improved photocatalytic activity under visible light. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 14, p. 3420-3425, 2010.

LI, Z.; IVANENKO, A.; MENG, X.; ZHANG, Z. Photocatalytic oxidation of methanol to formaldehyde on bismuth-based semiconductors. **Journal of Hazardous materials**, v. 380, n., p. 120822, 2019.

LIU, D.; LIU, J.-C.; CAI, W.; MA, J.; YANG, H. B.; XIAO, H.; LI, J.; XIONG, Y.; HUANG, Y.; LIU, B. Selective photoelectrochemical oxidation of glycerol to high value-added dihydroxyacetone. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 1779, 2019.

LIU, S.-S.; SUN, K.-Q.; XU, B.-Q. Specific Selectivity of Au-Catalyzed Oxidation of Glycerol and Other C₃-Polyols in Water without the Presence of a Base. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 7, p. 2226-2230, 2014.

LOW, J.; YU, J.; LI, Q.; CHENG, B. Enhanced visible-light photocatalytic activity of plasmonic Ag and graphene co-modified Bi₂WO₆ nanosheets. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 3, p. 1111-1120, 2014.

MACLEOD, B. A.; STEIRER, K. X.; YOUNG, J. L.; KOLDEMIR, U.; SELLINGER, A.; TURNER, J. A.; DEUTSCH, T. G.; OLSON, D. C. Phosphonic Acid Modification of GaInP₂ Photocathodes Toward Unbiased Photoelectrochemical Water Splitting. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 21, p. 11346-11350, 2015.

MARINHO, J.; SANTOS, L.; MACARIO, L.; LONGO, E.; DA HORA MACHADO, A. E.; PATROCINIO, A. O.; LIMA, R. Rapid Preparation of (BiO)₂CO₃ Nanosheets by Microwave-Assisted Hydrothermal Method with Promising Photocatalytic Activity Under UV-Vis Light. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n., p. 498, 2015.

MARTINS, C. A.; FERNÁNDEZ, P. S.; CAMARA, G. A. Alternative Uses for Biodiesel Byproduct: Glycerol as Source of Energy and High Valuable Chemicals. In: Trindade, M. (Ed.). **Increased Biodiesel Efficiency: Alternatives for Production, Stabilization, Characterization and Use of Coproduct**. Cham: Springer International Publishing, 2018, p.159-186.

MARUSKA, H. P.; GHOSH, A. K. Photocatalytic decomposition of water at semiconductor electrodes. **Solar Energy**, v. 20, n. 6, p. 443-458, 1978.

MASAHIDE, Y.; TOMOKO, M.; TOSHIKI, Y. Glycerol as a Superior Electron Source in Sacrificial H₂ Production over TiO₂ Photocatalyst. In: (Ed.). 2019, MAY, M. M.; LEWERENZ, H.-J.; LACKNER, D.; DIMROTH, F.; HANNAPPEL, T. Efficient direct solar-to-hydrogen conversion by in situ interface transformation of a tandem structure. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, p. 8286, 2015.

MIMURA, N.; MURAMATSU, N.; HIYOSHI, N.; SATO, O.; MASUDA, Y.; YAMAGUCHI, A. Continuous Catalytic Oxidation of Glycerol to Carboxylic Acids Using Nanosized Gold/Alumina Catalysts and a Liquid-Phase Flow Reactor. **ACS Omega**, v. 3, n. 10, p. 13862-13868, 2018.

MONIZ, S. J. A.; SHEVLIN, S. A.; MARTIN, D. J.; GUO, Z.-X.; TANG, J. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 3, p. 731-759, 2015.

MOTTA, D.; TRUJILLO, F. J. S.; DIMITRATOS, N.; VILLA, A.; PRATI, L. An investigation on AuPt and AuPt-Bi on granular carbon as catalysts for the oxidation of glycerol under continuous flow conditions. **Catalysis Today**, v. 308, n., p. 50-57, 2018.

MURA, M. G.; LUCA, L. D.; GIACOMELLI, G.; PORCHEDDU, A. Formic Acid: A Promising Bio-Renewable Feedstock for Fine Chemicals. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 354, n. 17, p. 3180-3186, 2012.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169-189, 2012.

NISHIMURA, N.; RAPHAEL, B.; MAEDA, K.; LE GENDRE, L.; ABE, R.; KUBOTA, J.; DOMEN, K. Effect of TiCl₄ treatment on the photoelectrochemical properties of

LaTiO₂N electrodes for water splitting under visible light. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 20, p. 5855-5859, 2010.

NOWOTNY, M. K.; SHEPPARD, L. R.; BAK, T.; NOWOTNY, J. Defect Chemistry of Titanium Dioxide. Application of Defect Engineering in Processing of TiO₂-Based Photocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 14, p. 5275-5300, 2008.

NUNES, B. N.; BAHNEMANN, D. W.; PATROCINIO, A. O. T. Photoinduced H₂ Evolution by Hexaniobate Sheets Grafted with Metal Ions: The Fate of Photogenerated Carriers. **ACS Applied Energy Materials**, v. 4, n. 4, p. 3681-3692, 2021.

OHNO, T.; SARUKAWA, K.; TOKIEDA, K.; MATSUMURA, M. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 1, p. 82-86, 2001.

OLIVEIRA, A. T.; RODRIGUEZ, M.; ANDRADE, T. S.; DE SOUZA, H. E. A.; ARDISSON, J. D.; OLIVEIRA, H. S.; OLIVEIRA, L. C. A.; LORENÇON, E.; SILVA, A. C.; NASCIMENTO, L. L.; PATROCÍNIO, A. O. T.; PEREIRA, M. C. High Water Oxidation Performance of W-Doped BiVO₄ Photoanodes Coupled to V₂O₅ Rods as a Photoabsorber and Hole Carrier. **Solar RRL**, v. 2, n. 8, p. 1800089, 2018.

OSTERLOH, F. E. Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2294-2320, 2013.

PAN, L.; KIM, J. H.; MAYER, M. T.; SON, M. K.; UMMADISINGU, A.; LEE, J. S.; HAGFELDT, A.; LUO, J.; GRÄTZEL, M. Boosting the performance of Cu₂O photocathodes for unassisted solar water splitting devices. **Nature Catalysis**, v. 1, n. 6, p. 412-420, 2018.

PAN, Z.; RÖHR, J. A.; YE, Z.; FISHMAN, Z. S.; ZHU, Q.; SHEN, X.; HU, S. Elucidating charge separation in particulate photocatalysts using nearly intrinsic semiconductors with small asymmetric band bending. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 3, n. 3, p. 850-864, 2019.

PARACCHINO, A.; LAPORTE, V.; SIVULA, K.; GRÄTZEL, M.; THIMSEN, E. Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction. **Nature Materials**, v. 10, n. 6, p. 456-461, 2011.

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. 729-732, 1977.

PAUFLER, P. R. A. Young (ed.). The Rietveld Method. International Union of Crystallography. Oxford University Press 1993. 298 p. Price £ 45.00. ISBN 0-19-855577-6. **Crystal Research and Technology**, v. 30, n. 4, p. 494-494, 1995.

PERINI, N.; HESSEL, C.; BOTT-NETO, J. L.; PIRES, C. T. G. V. M. T.; FERNANDEZ, P. S.; SITTA, E. Photoelectrochemical oxidation of glycerol on hematite: thermal

effects, in situ FTIR and long-term HPLC product analysis. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 25, n. 3, p. 1101-1110, 2021.

PHURUANGRAT, A.; DUMRONGROJTHANATH, P.; EKTHAMMATHAT, N.; THONGTEM, S.; THONGTEM, T. Hydrothermal Synthesis, Characterization, and Visible Light-Driven Photocatalytic Properties of Bi₂WO₆ Nanoplates. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, n., p. 1-7, 2014.

PINAUD, B. A.; BENCK, J. D.; SEITZ, L. C.; FORMAN, A. J.; CHEN, Z.; DEUTSCH, T. G.; JAMES, B. D.; BAUM, K. N.; BAUM, G. N.; ARDO, S.; WANG, H.; MILLER, E.; JARAMILLO, T. F. Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 7, p. 1983-2002, 2013.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, n., p. 475-493, 2013.

RADECKA, M.; REKAS, M.; TRENCZEK-ZAJAC, A.; ZAKRZEWSKA, K. Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis. **Journal of Power Sources**, v. 181, n. 1, p. 46-55, 2008.

RAVELLI, D.; DONDI, D.; FAGNONI, M.; ALBINI, A. Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 7, p. 1999-2011, 2009.

REDDY, S. N.; NANDA, S.; VO, D.-V. N.; NGUYEN, T. D.; NGUYEN, V.-H.; ABDULLAH, B.; NGUYEN-TRI, P. 1 - Hydrogen: fuel of the near future. In: Nanda, S., Vo, D.-V. N., *et al* (Ed.). **New Dimensions in Production and Utilization of Hydrogen**: Elsevier, p.1-20, 2020.

REYES-GIL, K. R.; WIGGENHORN, C.; BRUNSCHWIG, B. S.; LEWIS, N. S. Comparison between the Quantum Yields of Compact and Porous WO₃ Photoanodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 29, p. 14947-14957, 2013.

ROGER, I.; SHIPMAN, M. A.; SYMES, M. D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. **Nature Reviews Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 0003, 2017.

ROQUET, L.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J. M.; LAMY, C. Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: Potential and pH effects. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 16, p. 2387-2394, 1994.

ROUQUEROL, J.; LLEWELLYN, P.; ROUQUEROL, F. Is the bet equation applicable to microporous adsorbents? In: Llewellyn, P. L., Rodriguez-Reinoso, F., *et al* (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v.160, p.49-56, 2007.

SAISON, T.; GRAS, P.; CHEMIN, N.; CHANÉAC, C.; DURUPHTY, O.; BREZOVÁ, V.; COLBEAU-JUSTIN, C.; JOLIVET, J.-P. New Insights into Bi₂WO₆ Properties as a Visible-Light Photocatalyst. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 44, p. 22656-22666, 2013.

SAITO, R.; MISEKI, Y.; SAYAMA, K. Highly efficient photoelectrochemical water splitting using a thin film photoanode of BiVO₄/SnO₂/WO₃ multi-composite in a carbonate electrolyte. **Chemical Communications**, v. 48, n. 32, p. 3833-3835, 2012.

SALOMÃO, P. E. A.; GOMES, D. S.; FERREIRA, E. J. C.; MOURA, F.; NASCIMENTO, L. L.; PATROCÍNIO, A. O. T.; PEREIRA, M. C. Photoelectrochemical hydrogen production from water splitting using heterostructured nanowire arrays of Bi₂O₃/BiAl oxides as a photocathode. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 194, n., p. 276-284, 2019.

SCHÜTTAUF, J.-W.; MODESTINO, M.; CHINELLO, E.; LAMBELET, D.; DELFINO, A.; DOMINÉ, D.; FAES, A.; DESPEISSE, M.; BAILAT, J.; PSALTIS, D.; MOSER, C.; BALLIF, C. Solar-to-Hydrogen Production at 14.2% Efficiency with Silicon Photovoltaics and Earth-Abundant Electrocatalysts. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 163, n., p. F1177-F1181, 2016.

SEGEV, G.; BEEMAN, J. W.; GREENBLATT, J. B.; SHARP, I. D. Hybrid photoelectrochemical and photovoltaic cells for simultaneous production of chemical fuels and electrical power. **Nature Materials**, v. 17, n. 12, p. 1115-1121, 2018.

SHEN, F.; SMITH JR, R. L.; LI, J.; GUO, H.; ZHANG, X.; QI, X. Critical assessment of reaction pathways for conversion of agricultural waste biomass into formic acid. **Green Chemistry**, v. 23, n. 4, p. 1536-1561, 2021.

SHUKLA, P. K.; KARN, R. K.; SINGH, A. K.; SRIVASTAVA, O. N. Studies on PV assisted PEC solar cells for hydrogen production through photoelectrolysis of water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 2, p. 135-141, 2002.

SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electrochemical Valorisation of Glycerol. **ChemSusChem**, v. 5, n. 11, p. 2106-2124, 2012.

SINGH, M.; GOYAL, M.; DEVLAL, K. Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials. **Journal of Taibah University for Science**, v. 12, n. 4, p. 470-475, 2018.

SIVULA, K.; VAN DE KROL, R. Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. **Nature Reviews Materials**, v. 1, n., p. 15010, 2016.

TABOADA, E.; ANGURELL, I.; LLORCA, J. Dynamic photocatalytic hydrogen production from ethanol–water mixtures in an optical fiber honeycomb reactor loaded with Au/TiO₂. **Journal of Catalysis**, v. 309, n., p. 460-467, 2014.

TAMIRAT, A. G.; RICK, J.; DUBALE, A. A.; SU, W.-N.; HWANG, B.-J. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. **Nanoscale Horizons**, v. 1, n. 4, p. 243-267, 2016.

TANG, J.; ZOU, Z.; YE, J. Photocatalytic Decomposition of Organic Contaminants by Bi₂WO₆ Under Visible Light Irradiation. **Catalysis Letters**, v. 92, n. 1, p. 53-56, 2004.

TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, v. 3, n. 1, p. 37-46, 1968.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). v. 87, n. 9-10, p. 1051, 2015.

TOBY, B. H.; VON DREELE, R. B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 2, p. 544-549, 2013.

TRAN, T. H.; NOSAKA, A. Y.; NOSAKA, Y. Adsorption and photocatalytic decomposition of amino acids in TiO₂ photocatalytic systems. **J Phys Chem B**, v. 110, n. 50, p. 25525-25531, 2006.

VAN DE KROL, R.; LIANG, Y.; SCHOONMAN, J. Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 20, p. 2311-2320, 2008.

WALTER, M. G.; WARREN, E. L.; MCKONE, J. R.; BOETTCHER, S. W.; MI, Q.; SANTORI, E. A.; LEWIS, N. S. Solar Water Splitting Cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6446-6473, 2010.

WANG, G.; WANG, H.; LING, Y.; TANG, Y.; YANG, X.; FITZMORRIS, R. C.; WANG, C.; ZHANG, J. Z.; LI, Y. Hydrogen-Treated TiO₂ Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting. **Nano Letters**, v. 11, n. 7, p. 3026-3033, 2011.

WANG, L.; TONG, Y.; FENG, J.; HOU, J.; LI, J.; HOU, X.; LIANG, J. G-C₃N₄-based films: A rising star for photoelectrochemical water splitting. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 19, n., p. e00089, 2019.

WANG, Y.; LI, L.; HU, L.; ZHUANG, L.; LU, J.; XU, B. A feasibility analysis for alkaline membrane direct methanol fuel cell: thermodynamic disadvantages versus kinetic advantages. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 8, p. 662-666, 2003.

WEBER, M. F.; DIGNAM, M. J. Efficiency of Splitting Water with Semiconducting Photoelectrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 131, n. 6, p. 1258-1265, 1984.

WU, Y. B.; HE, C.; HAN, F. S.; ZHANG, W. X. Construction of an arsenene/g-C₃N₄ hybrid heterostructure towards enhancing photocatalytic activity of overall water splitting: A first-principles study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 299, n., p. 122138, 2021.

YANG, L.; KRUSE, B. Revised Kubelka–Munk theory. I. Theory and application. **Journal of the Optical Society of America A**, v. 21, n. 10, p. 1933-1941, 2004.

ZHANG, C.; ZHU, Y. Synthesis of Square Bi₂WO₆ Nanoplates as High-Activity Visible-Light-Driven Photocatalysts. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 13, p. 3537-3545, 2005.

ZHANG, L.-W.; WANG, Y.-J.; CHENG, H.-Y.; YAO, W.-Q.; ZHU, Y.-F. Synthesis of Porous Bi₂WO₆ Thin Films as Efficient Visible-Light-Active Photocatalysts. **Advanced Materials**, v. 21, n. 12, p. 1286-1290, 2009.

ZHANG, M.; CHEN, C.; MA, W.; ZHAO, J. Visible-Light-Induced Aerobic Oxidation of Alcohols in a Coupled Photocatalytic System of Dye-Sensitized TiO₂ and TEMPO. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 50, p. 9730-9733, 2008.

ZHANG, M.; NIE, R.; WANG, L.; SHI, J.; DU, W.; HOU, Z. Selective oxidation of glycerol over carbon nanofibers supported Pt catalysts in a base-free aqueous solution. **Catalysis Communications**, v. 59, n., p. 5-9, 2015.

ZHANG, Y.; ZHANG, N.; TANG, Z.-R.; XU, Y.-J. Transforming CdS into an efficient visible light photocatalyst for selective oxidation of saturated primary C–H bonds under ambient conditions. **Chemical Science**, v. 3, n. 9, p. 2812-2822, 2012.

ZHANG, Y.; ZHANG, N.; TANG, Z.-R.; XU, Y.-J. Identification of Bi₂WO₆ as a highly selective visible-light photocatalyst toward oxidation of glycerol to dihydroxyacetone in water. **Chemical Science**, v. 4, n. 4, p. 1820-1824, 2013.

ZHAO, J.; SHI, R.; LI, Z.; ZHOU, C.; ZHANG, T. How to make use of methanol in green catalytic hydrogen production? **Nano Select**, v. 1, n. 1, p. 12-29, 2020.

ZHAO, X.; WU, Y.; YAO, W.; ZHU, Y. Photoelectrochemical properties of thin Bi₂WO₆ films. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 11, p. 4753-4757, 2007.

ZOU, J.-P.; MA, J.; LUO, J.-M.; YU, J.; HE, J.; MENG, Y.; LUO, Z.; BAO, S.-K.; LIU, H.-L.; LUO, S.-L.; LUO, X.-B.; CHEN, T.-C.; SUIB, S. L. Fabrication of novel heterostructured few layered WS₂-Bi₂WO₆/Bi_{3.84}W_{0.16}O_{6.24} composites with enhanced photocatalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, n., p. 220-228, 2015.