

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**OXIDAÇÃO DE GLICEROL VIA CATALISADORES
HÍBRIDOS COM ABSORÇÃO DE LUZ VISÍVEL**

Charles Garcia da Cunha*

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do título
de MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Elton Sitta

*bolsista CNPq

**São Carlos – SP
2024**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Charles Garcia da Cunha, realizada em 17/01/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta (UFSCar)

Profa. Dra. Joelma Perez (USP)

Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por abrir caminhos e proporcionar grandes realizações na minha carreira profissional. Diante do desejo da desistência e da sensação de incapacidade, ter me sustentado com ânimo e perseverança.

Agradeço ao meus pais, Ruth Helena Brito Garcia e Lauro Dias da Cunha Junior, por sempre instigar-me a galgar no caminho da educação e estarem presentes nas minhas decisões e, principalmente entenderem a minha partida durante todo esse tempo. Sei que sem todo amor e educação recebida por vocês, nada disso seria possível.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Elton Sitta, por toda gentileza desde quando o conheci e sempre proporcionar um clima leve durante todo esse processo de orientação, além de orientador é um amigo. Sou extremamente grato por todo o conhecimento adquirido que me levou a crescer profissionalmente e pessoalmente. Obrigado por entender todas as minhas limitações e por ter me auxiliado em tudo que precisei. Estou convicto que sem todo seu suporte, o desenvolvimento deste projeto e a escrita desta dissertação, não seriam possíveis.

Agradeço aos meus queridos irmãos Leidilene Cunha, Richard Cunha, Larissa Cunha e Ruth Hellen Cunha por estarem vivendo esse sonho junto comigo. Agradeço ao meu querido amigo, Vitor Gabriel, por todo carinho e incentivo na vinda e sobrevivência em São Carlos.

Agradeço aos meus colegas de grupo, Lauren Moretti e Cristian Hessel, pessoas que tenho enorme admiração. Obrigado por me receberem tão bem e manter a boa convivência do grupo. Agradeço a doutora Isabelle Gonzaga pelo auxílio no desenvolvimento deste projeto e por sempre estar disposta a ajudar-me.

Agradeço às agências de fomento, CNPq pela bolsa, CAPES e FAPESP pelos recursos e auxílios.

Por último, deixo aqui meus agradecimentos a alguns colegas de laboratório que tive o prazer de conhecer durante esses dois anos; Carlos Henrique, Lorena Athie, Roberta Yonara, Gleison Neres, Anelisse Brunca e Roger Gonçalves. Tenho enorme admiração por todos vocês!

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Representação esquemática de um diagrama de energia que opera em uma célula eletroquímica composta por um semicondutor fotoanodo e um catodo.	4
FIGURA 1.2 – Algumas estruturas químicas contendo carbono e nitrogênio obtidos a partir da termólise do tiocianato de mercúrio(II), conforme descrito por Liebig.....	10
FIGURA 1.3 - Polimerização térmica de diferentes precursores para sínteses de nitreto de carbono.....	11
FIGURA 1.4 - Imagem ilustrativa de alguns precursores ricos em nitrogênio para a obtenção de materiais com nitretos de carbono.	12
FIGURA 1. 5 – Diagrama de bandas de alguns semicondutores com nitretos de carbono dopados com heteroátomos e os valores de bandgaps. Linhas pontilhadas indicam o potencial para o processo de water splitting.	14
FIGURA 1.6 - Esquema de heterojunções entre dois semicondutores do tipo n.	17
FIGURA 1.7 – Diagrama de bandas para heterojunções entre diferentes tipos de semicondutores.....	17
FIGURA 3.1 - Metodologia de síntese da poli (heptazina imida) de sódio (Na-PHI).	22
FIGURA 3.2 - Esquema detalhado da célula eletroquímica usada para a eletrodeposição de bismuto metálico.	24

FIGURA 3.3 - Variação de corrente (j) e a da carga (q) no processo da eletrodeposição do bismuto metálico até alcançar $-0,04 \text{ C cm}^{-2} \text{ ciclo}^{-1}$	24
FIGURA 3.4 - Imagem dos filmes de Bi metálico eletrodepositado (preto) e BiVO_4 já sintetizado (amarelo) sobre os substratos de FTO.	25
FIGURA 4.1 - Análise termogravimétrica dos materiais de nitretos de carbono: nitreto de carbono polimérico (PCN), poli (triazina imida) de lítio (Li-PTI), poli (heptazina imida) de sódio (Na-PHI) e poli (heptazina imida) de potássio (K-PHI).	33
FIGURA 4.2 - Medidas do Ângulo (θ_c) de contato para os filmes de nitretos de carbono (CNs) depositados em FTO.....	34
FIGURA 4.3 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para: a) BiVO_4 ; b) PCN/ BiVO_4 ; c) Na-PHI/ BiVO_4 ; d) Li-PTI/ BiVO_4 ; e) K-PHI/ BiVO_4 e f) Cs-PHI/ BiVO_4	35
FIGURA 4.4 - Imagem de superfície obtida através da análise EDS para o material Li-PTI/ BiVO_4	36
FIGURA 4.5 - Mapeamento cross-section EDS para os eletrodos de a) PCN/ BiVO_4 ; b) Li-PTI/ BiVO_4	37
FIGURA 4.6 - Difratoograma de Raios-X para os materiais de FTO, BiVO_4 , PCN/ BiVO_4 , Na-PHI/ BiVO_4 , K-PHI/ BiVO_4 , Cs-PHI/ BiVO_4 e Li-PTI/ BiVO_4	38
FIGURA 4.7 - Espectroscopia na região UV-Vis por reflectância difusa para filme de BiVO_4 e gráfico de Tauc.....	40
FIGURA 4.8 - (a) Gráfico de Tauc para os filmes sintetizados: BiVO_4 , PCN/ BiVO_4 , Na-PHI/ BiVO_4 , K-PHI/ BiVO_4 , Cs-PHI/ BiVO_4 e Li-PTI/ BiVO_4 ; (b)	

energia de bandgap (E_g) para os filmes mostrados em (a); (c) E_g para os nitretos de carbono na forma de pós.	41
FIGURA 4.9 - Gráfico de Tauc para o material de Li-PTI após tratamento térmico a 500 °C.	43
FIGURA 4.10 - Voltamogramas lineares na ausência e presença de iluminação contínua (a) e iluminação intermitente (b) para os filmes de BiVO_4 a 50 mV s^{-1} na presença e ausência de glicerol 1 mol L^{-1}	45
FIGURA 4.11 - Voltamogramas lineares sob iluminação contínua (a) ou intermitente (b) para os filmes de BiVO_4 e $x\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ a 50 mV s^{-1} na presença de glicerol 1 mol L^{-1}	48
FIGURA 4.12 - Gráfico de barras das correntes obtidas a partir dos LSV a 50 mV s^{-1} em $0,6 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl}_{(3M)}$ na presença de glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. ..	49

LISTA DE SIGLAS

- CA – ângulo de contato, do inglês, *contact angle*
- CB – banda de condução, do inglês, *conduction band*
- CE – contra eletrodo, do inglês, *counter electrode*
- CNs – nitretos de carbono, do inglês, *carbon nitrides*
- XRD – difração de raios-X, do inglês *X-ray diffraction*
- EDS – espectroscopia de energia dispersiva, do inglês, *energy dispersive spectroscopy*
- Eg* – energia do *bandgap*
- FTO – óxido de estanho dopado com flúor, do inglês, *Fluorine Doped Tin Oxide*
- LSV – voltametria de varredura linear, do inglês, *linear sweep voltammetry*
- SEM – microscopia de varredura de elétrons, do inglês *scanning electron microscopy*
- PCN – nitreto de carbono polimérico, do inglês, *polymeric carbon nitrites*
- PEC – célula fotoeletroquímica, do inglês, *photoelectrochemical cell*
- PEG - polietilenoglicol
- PHI – poli (hepdazina imida)
- PTI – poli (triazina imida)
- RE – eletrodo de referência, do inglês, *reference electrode*
- TGA – análise termogravimétrica, do inglês, *thermogravimetric analysis*
- UV-Vis – região do ultravioleta e do visível
- VB – banda de valência, do inglês, *valence band*
- WE – eletrodo de trabalho, do inglês, *working electrode*

RESUMO

OXIDAÇÃO DE GLICEROL VIA CATALISADORES HÍBRIDOS COM ABSORÇÃO DE LUZ VISÍVEL. A demanda energética mundial tende a crescer de maneira exponencial nos próximos 30 anos, obrigando o desenvolvimento de métodos mais eficientes para supri-la. Uma das alternativas para resolver tal problema é o aproveitamento da energia solar por meio do armazenamento em ligações químicas, com destaque para a molécula de H₂ obtida a partir do *water splitting*. Porém, esse processo ainda é um desafio em larga escala, principalmente em relação ao processo de oxidação. Neste contexto, a oxidação de pequenas moléculas orgânicas pode contornar esse problema, elevando a produção de H₂ e ainda fornecendo produtos de interesse comercial. Assim, este trabalho tem como objetivo a oxidação de glicerol utilizando fotoeletrocatalisadores com absorção de luz visível baseados em BiVO₄ e X-C₃N₄/BiVO₄, em que “X” representa diferentes metais alcalinos na composição dos nitretos de carbono e C₃N₄ representa os nitretos de carbono tais como (PCN, X-PHI (Na, K ou Cs), Li-PTI). O BiVO₄ foi sintetizado via eletrodeposição de Bi em FTO seguido da conversão térmica a 500 °C na presença de acetilacetonato de vanádio. Os nitretos foram sintetizados pelo método da condensação térmica da melanina na presença de cloretos de metais alcalinos. Para a confecção dos X-C₃N₄/BiVO₄ depositou-se o nitreto de interesse no FTO via *spin coating* e seguiu-se o procedimento de síntese do BiVO₄. A análise termogravimétrica mostrou que o PCN possui estabilidade térmica superior aos outros nitretos (X-PHI(Na, K ou Cs) e Li-PTI) em atmosfera oxidante, esses materiais apresentaram degradação de (ca. 30%) da massa em 500 °C. Apesar dos nitretos apresentarem diferentes valores de energia de *bandgap*, E_g , as heterojunções X-C₃N₄/BiVO₄ apresentaram valores de E_g similares ao BiVO₄ puro. A análise por XRD também revelou que as fases do BiVO₄ não foram alteradas pela presença dos nitretos, porém as medidas de MEV acoplada ao EDS revelaram regiões ricas em Bi e V e outras ricas em C e N, sugerindo a formação das heterojunções. Os ensaios fotoeletroquímicos mostraram que o BiVO₄ é ativo tanto para oxidação da água quanto para oxidação de glicerol (1,0 mol L⁻¹), mas com aumento de quatro vezes na presença de glicerol em 1,23 V vs EHR. Claramente, o tipo de nitreto utilizado para síntese das heterojunções exerce influência na atividade no material para oxidação do glicerol, sendo a ordem das fotocorrentes em 1,23 V vs EHR: PCN/BiVO₄ > BiVO₄ ≈ Cs-PHI/BiVO₄ > K-PHI/BiVO₄ ≈ Na-PHI/BiVO₄ > Li-

PTI/BiVO₄. Análises de MEV-EDS após os ensaios eletroquímicos revelaram que a presença de nitretos de carbono induz a segregação de óxidos de vanádio, contribuindo para diminuição da atividade. Dessa forma, o uso de alguns tipos de nitretos nas heteroestruturas com BiVO₄ apresentam desempenho promissor frente a oxidação da molécula de glicerol, mas esses materiais, além de estruturas eletrônicas efetivas para o acoplamento com BiVO₄, necessitam de estabilidade térmica para não serem degradados durante a síntese do BiVO₄.

Palavras chaves: *Glicerol; Vanadato de bismuto; Nitreto de carbono; Reação fotoeletroquímica;*

ABSTRACT

GLYCEROL OXIDATION VIA HYBRID CATALYSTS WITH VISIBLE LIGHT ABSORPTION. The world's energy demand tends to grow exponentially in the next 30 years, obliging the development of more efficient methods to supply it. One of the alternatives to solve this problem is the use of solar energy through storage in chemical bonds, with emphasis on the H₂ molecule obtained from water. However, this process is still a large-scale challenge, especially in relation to the oxidation process. In this context, the oxidation of small organic molecules can circumvent this problem, increasing the production of H₂ and still providing products of commercial interest. Thus, this work aims to oxidize glycerol using photoelectrocatalysts with visible light absorption based on BiVO₄ and X-C₃N₄/BiVO₄, where "X" represents different carbon nitrides (PCN, X-PHI (Na, K, or Cs), Li-PTI, and BiVO₄ was synthesized via Bi electrodeposition in FTO followed by thermal conversion at 500 °C in the presence of vanadium acetylacetonate. The nitrides were synthesized by the method of thermal condensation of melanin in the presence of chlorides of alkali metals. To make the X-C₃N₄/BiVO₄, the nitride of interest was deposited in the FTO via *spin coating* and the BiVO₄ synthesis procedure was followed. °The thermogravimetric analysis showed that the PCN has superior thermal stability than other nitrides in oxidizing atmosphere, the other materials showed degradation of ca 30% of the mass at 500 °C. Although the nitrides presented different values of *bandgap* energy, E_g , the X-C₃N₄/BiVO₄ heterojunctions presented values of E_g similar to pure BiVO₄. XRD analysis also revealed that the BiVO₄ phases were not changed by the presence of nitrides but scanning SEM measurements coupled to EDS revealed regions rich in Bi and V and others rich in C and N, suggesting the formation of heterojunctions. Photoelectrochemical assays showed that BiVO₄ is active for both water oxidation and glycerol oxidation (1.0 mol L⁻¹), but with four times increase in the presence of glycerol at 1.23 V *vs* RHE. Clearly, the type of nitride used to make the heterojunctions influences the activity of the material for glycerol oxidation, with the order of photocurrent at 1.23 V *vs* RHE being: PCN > BiVO₄ ≈ Cs-PHI/BiVO₄ > K-PHI/BiVO₄ ≈ Na-PHI/BiVO₄ > Li-PTI/BiVO₄. SEM-EDS analysis after electrochemical tests revealed that the presence of carbon nitrides induces the segregation of vanadium oxides, contributing to a decrease in activity. That way, some heterostructures show promising performance for the oxidation of the

glycerol molecule. However, besides the electronic structure able to transport electron from BiVO_4 , is important to look for CN with thermal stability to avoid their degradation during BiVO_4 synthesis.

Keywords: *Glycerol; Bismuth vanadate; Carbon nitride; Photoelectrochemical reaction;*

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
1.1.1 – Semicondutores	3
1.1.2 - BiVO ₄ para a reação de foto-oxidação da molécula de água e para moléculas orgânicas pequenas	7
1.1.3 - Nitretos de carbono (CNs).....	9
1.1.4 - Heterojunções de nitretos de carbono e BiVO ₄	16
2 - OBJETIVOS	20
3 - MATERIAL E MÉTODOS	21
3.1 - PREPARO E DEPOSIÇÃO: FTO, CNs, BiVO ₄ e CNs/BiVO ₄	21
3.1.1 - Substrato e pré-tratamento do FTO	21
3.1.2 - Síntese dos materiais de nitretos de carbono.....	21
3.1.2.1 – PCN (nitreto de carbono polimérico)	21
3.1.2.2 - Nitretos de carbono: x-PHI, x = Na, K ou Cs e Li-PTI.....	21
3.1.3 - Deposição dos materiais de nitretos de carbono	22
3.1.4 - Síntese do BiVO ₄ e dos materiais modificados.....	23
3.2 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS.....	26
3.2.1 - Microscopia de eletrônica de varredura (MEV) e Difração de energia dispersiva (EDS)	26
3.2.2 – Difração de Raios-X (XRD)	27
3.2.3 – Análise termogravimétrica (TGA).....	27
3.2.4 – Espectroscopia na região do UV-Vis por reflectância difusa	28
3.2.5 – Medidas de ângulo de contato	29

3.3 - Técnicas de caracterizações eletroquímicas	29
3.3.1 – Célula Fotoeletroquímica	29
3.3.2 – Voltametria de varredura linear (LSV)	30
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 – Caracterizações físicas: TGA, CA, MEV, XRD e UV-Vis	32
4.2 – Caracterizações eletroquímicas	43
4.3 – Discussão	49
5 – CONCLUSÕES	52
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1 – INTRODUÇÃO

Desde a revolução industrial, a demanda energética mundial vem crescendo exponencialmente, porém os combustíveis fósseis continuam sendo a principal fonte de energia utilizada.¹ Combustíveis fósseis são classificados como uma fonte energética não renovável, uma vez que eles têm origem em material vegetal e animal que foi soterrado e hoje fazem parte das camadas baixas da crosta terrestre. O processo de formação destes combustíveis leva milhões de anos, não permitindo que estas fontes se renovem na escala de tempo de seu uso. As alternativas ao uso desses combustíveis fósseis são a utilização direta da energia solar, eólica e hidrelétrica, porém tais processos são sazonais e/ou intermitentes,² o que não permite que sejam facilmente utilizados em todas as regiões do planeta e ao longo de todo ano.

Dentre as fontes alternativas de energia, a energia solar tem sido bastante estudada nas últimas décadas, devido à alta disponibilidade^{3,4} e a facilidade em utilizá-la desde sistemas portáteis até em grandes plantas. Entretanto, o uso direto da energia solar em larga escala ainda apresenta algumas limitações, sendo, as principais: a baixa irradiação de luz no inverno em regiões afastadas da linha do equador e a baixa eficiência de conversão com os materiais estudados até hoje.

Assim, uma das formas de tornar a tecnologia viável é o seu armazenamento na forma de uma ligação química, para ser utilizada posteriormente. Dentre as várias ligações químicas possíveis para se armazenar energia, a formação de hidrogênio molecular (H_2) é interessante devido a sua alta reatividade na presença de um catalisador e a formação de água como produto de reação quando a espécie oxidante é o oxigênio (O_2).

Neste contexto, o H_2 pode ser produzido em regiões de alta incidência solar, ou durante o verão das regiões afastadas da linha do Equador e armazenado para ser posteriormente utilizado diretamente na indústria química,

ou convertido em energia elétrica, por meio de células a combustível.⁴ Vale ressaltar que esta forma de produção de H₂ gera produtos livre de contaminantes, diferente da produção de H₂ pela desidrogenação de combustíveis fósseis, gerando subprodutos como CO, NO_x e SO_x. O uso de H₂ contaminado diminui expressivamente a eficiência das células a combustíveis, uma vez que o CO, NO_x e SO_x se adsorvem fortemente nos catalisadores utilizados para a oxidação do H₂, atuando como venenos catalíticos.

Desta forma, apesar de grandes incentivos para a utilização de H₂ como combustível verde, é importante que esta molécula seja produzida por um método realmente sustentável. Neste contexto, a reação de decomposição da água, *water splitting*, em inglês, pode produzir H₂ e O₂ desde que haja uma fonte de energia associada ao processo.

A forma mais difundida de realizar o processo *water splitting* é por meio da eletrólise, com a utilização de energia elétrica, que pode vir de usinas hidrelétricas, eólicas, fotovoltaicas ou termoelétricas, sendo que esta última forma, comum na Europa, Ásia, e América do Norte é baseada na queima de combustíveis fósseis. Investir em tecnologias para tornar a produção de H₂ mais sustentável é, portanto, um gargalo para o desenvolvimento de fontes alternativas de energia. O principal limitante para a produção de H₂ via decomposição da água é a formação da molécula de O₂.⁵

Em um sistema eletroquímico, o processo de redução (redução dos prótons oriundos dos íons hidrônio ou da água) e o de oxidação (oxidação do oxigênio da água ou da hidroxila) ocorrem em compartimento distintos, o que permite o uso de catalisadores específicos para cada sistema. Além disso, a separação dos processos permite que a semirreação de oxidação seja substituída por outro processo que o de produção de O₂, desde que esse processo forneça elétrons para a reação de redução. Dentre os processos possíveis para serem utilizados, a oxidação da biomassa propicia uma maior eficiência que a oxidação da água e ainda gera produtos de valor agregado que podem também ser utilizados

na indústria. O uso da biomassa para a produção de etanol e biodiesel são processos consolidados no Brasil, porém em ambos os casos, a energia extraída desses compostos é utilizada na forma de calor (processo de combustão) e com eficiência teórica bastante limitada, no sentido de não ser reaproveitada.

Sistemas eletroquímicos permitem maiores eficiências teóricas, porém ainda precisam de avanços para chegarem ao mercado. O presente trabalho envolve a utilização de biomassa como reagente no processo de oxidação em sistemas de produção de H₂. A seguir, faz-se uma breve revisão bibliográfica do uso de semicondutores para a reação de oxidação fotoeletroquímica da água e de moléculas orgânicas, com foco na oxidação de glicerol.

1.1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1.1 – Semicondutores

A descoberta que impulsionou o campo da foto-eleto-catálise foi a quebra da molécula de água utilizando fotocatalisadores, feita por Honda e Fujishima em 1972.⁶ Desde então, a comunidade científica tem se dedicado a entender os fundamentos do processo e também formas de melhorar a eficiência dos materiais conhecidos.⁷⁻¹¹ Pesquisas sobre esta tecnologia têm sido focadas no armazenamento de energia na forma de ligação química, principalmente hidrogênio molecular formado a partir de moléculas de água, bem como tratamento de águas residuais contendo pesticidas, corantes e medicamentos.

Na FIGURA 1.1 é mostrado um diagrama de energia para um semicondutor que atua como ânodo em um sistema fotoeletroquímico. Ao incidir os fótons no sistema há a excitação dos elétrons da banda de valência (VB, do inglês *valence band*) para um nível de maior energia, a banda de condução (CB, do inglês *conduction band*), causando a separação do par elétron/buraco (e^-/h^+) como mostrado na Eq.1 (o buraco não é físico, mas sim um excesso de carga

positiva deixado no material). Os elétrons são direcionados para o cátodo via um circuito externo, sendo que tal transporte pode ser potencializado por meio da aplicação de uma diferença de potencial (sistema fotoeletroquímico), e serão utilizados para a redução dos prótons da água ou do íon hidrônio (H_3O^+), formando H_2 (Eq.2). Os buracos são instáveis e reagem com espécies da solução próxima ao anodo a fim de capturar elétrons e tornarem-se neutros novamente, tal processo de captura de elétrons consiste na oxidação da espécie em solução, com formação de O_2 no caso da água. (Eq.3). A soma das [Eq. 1, 2 e 3] resulta na reação de *water splitting*, com absorção de energia e formação de H_2 e O_2 .

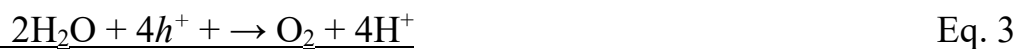
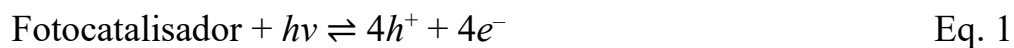
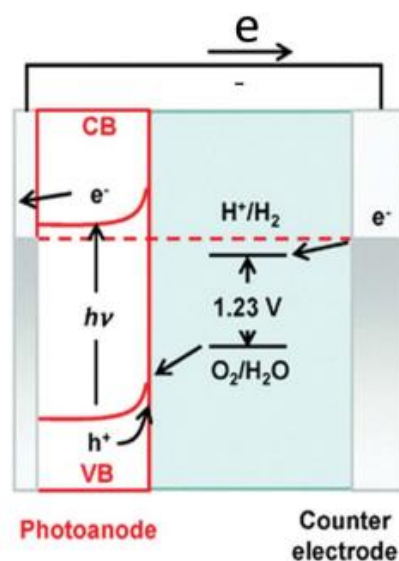


FIGURA 1.1 – Representação esquemática de um diagrama de energia que opera em uma célula eletroquímica composta por um semiconductor fotoanodo e um catodo.



Fonte: adaptado de AFROZ, K. *et al.*¹²

No caso das moléculas orgânicas (MO) a Eq. 3 é substituída pela Eq. 4 para a obtenção de produtos de oxidação parcial (POP) ou CO₂, com a liberação de elétrons para estabilizar os buracos e prótons para o eletrólito.



Nas últimas décadas, TiO₂ foi um dos semicondutores mais estudados para a foto-oxidação de moléculas orgânicas pequenas como metanol,^{13,14} etanol,^{15,16} glicerol^{17,18} e glicose.^{19,20} Apesar dos sistemas apresentarem altas correntes, chegando até *ca* 10 mA cm⁻², este fotocatalisador tem a desvantagem de necessitar de radiação da região do ultravioleta (UV) para a separação do par (e^-/h^+), e, em algumas condições experimentais, produz radicais hidroxila, cuja interação com espécies orgânicas ocorre de forma não seletiva. A referência 21 traz uma revisão sobre o uso das moléculas acima citadas como substitutas para a água na produção de H₂ até 2014.

Como alternativa ao uso de TiO₂ há uma série de fotocatalisadores que absorvem radiação na região do visível. Neste contexto, o grupo de pesquisa em que o este trabalho foi realizado estudou a oxidação foto-eletrouímica do glicerol em $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ em meio alcalino,²² sendo que a baixa dependência das taxas de reação com a temperatura permitiu concluir que o processo possui intermediários radiculares, cuja reatividade é pouco influenciada pela temperatura, além disso, a análise dos produtos de reação por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e espectroscopia *in situ* na região do infravermelho (*in situ* FTIR) mostraram a formação de carbonato, formato, glicolato e lactato. Esta baixa seletividade da reação pode ser explicada por meio da formação dos intermediários radiculares que devem estar presentes próximos a interface e necessitam reagir com os buracos fotogerados para alcançar produtos de maior número de oxidação.²² O grupo também observou a dependência da estabilidade de fotoanodos de CdS²³ de acordo com a molécula doadora de elétrons presente

na solução, sendo que em água após 60 min de eletrólise ocorreu a corrosão quase que total do filme de CdS porém, em glicerol, esse filme de CdS é preservado, apesar de ter sua morfologia alterada. O BiVO_4 também tem sido muito empregado nos últimos anos como fotoanodo em células eletroquímica, esse material será discutido em mais detalhes na seção 1.1.2.

A utilização de semicondutores distintos colocados lado a lado formando as chamadas heterojunções, bem como a presença de metais (filmes, nanopartículas ou mesmo átomos) nos semicondutores tem demonstrado efeitos sinérgicos interessantes frente a oxidação de moléculas orgânicas, por exemplo, Georgieva *et al.*²⁴ propuseram a utilização de WO_3 suportado em carbono e decorado com Pt para a eletro-oxidação de metanol. Zhai *et al.*²⁵ em 2016 avaliaram a eficiência da oxidação fotoeletrocatalítica do metanol em um eletrodo de CdS/Pt, mostrando que a atividade eletrocatalítica para a oxidação do metanol na presença de irradiação com luz visível aumentou em *ca.* de 3 vezes em comparação com o eletrodo sem irradiação a 0,8 V. Houve ainda um deslocamento do início do processo de oxidação, o que sugere redução do CO adsorvido na superfície devido a presença do CdS atuando com um foto-catalisador na oxidação desse intermediário.

Uma classe de materiais que vem ganhando destaque na literatura nos últimos anos são os nitretos de carbono (C_3N_4 ou CN, do inglês *carbon nitrides*), que são constituídos por elementos químicos extremamente abundantes (carbono e nitrogênio) e possuem habilidade para absorver luz na região do visível. Há ainda a possibilidade da inserção de nanopartículas metálicas ou átomos de metais nessas estruturas, modificando suas propriedades fotocatalíticas. As propriedades dos CN bem como sua potencialidade para o uso em células fotoeletroquímica serão discutidas na seção 1.1.3.

1.1.2 - BiVO₄ para a reação de foto-oxidação da molécula de água e para moléculas orgânicas pequenas

Vanadato de Bismuto (BiVO₄) é um dos fotoanodos mais promissores estudados nos últimos anos para oxidação de água, sendo que apesar do material ter sido reportado pela primeira vez em 1963, seu uso em células fotoeletroquímicas para a reação de *water splitting* ocorreu apenas em 2003.²⁶ Apesar da estrutura eletrônica do material não estar completamente elucidada, sabe-se que o ambiente de coordenação tanto do Bi como do V é distorcido, causando a formação de um campo elétrico dentro da estrutura do material.²⁷ Além disso, o BiVO₄ possui as fases monoclinica e tetragonal, sendo que a primeira leva a buracos (h^+) com menor interação com a rede cristalina e, por consequência com maior mobilidade, facilitando assim a transferência de carga dentro do filme.²⁸

BiVO₄ é um semicondutor do tipo-n, cuja energia do *bandgap* é de 2,4 eV, que corresponde a 561 nm. Considerando o padrão AM1.5G para o espectro solar, o BiVO₄ pode, teoricamente, adsorver 11% do total de fótons irradiados no espectro, levando a valores teóricos de fotocorrentes de *ca* 7,6 mA cm⁻².²⁹ Na prática, durante muito tempo, os valores encontrados para a fotoeletrooxidação da água foram muitos distantes desse valor de referência, como por exemplo, Mascaro *et al.*³⁰ descrevem valores inferiores a 1,0 mA cm⁻² em 1,23 V vs EHR para a oxidação da água em BiVO₄. Os principais fatores descritos na literatura para esse baixo rendimento são o número de transportadores de carga, isto é, buracos (h^+), na estrutura no material, e a cinética lenta de oxidação da água. Para contornar o problema, usualmente, utiliza-se de estratégias para aumentar a absorção de luz, aumentar a mobilidade dos transportadores de carga dentro do BiVO₄ e o uso de co-catalisadores para a reação de oxidação da água.²⁶

Em 2014, Kim e Choi³¹ relataram um método de síntese de BiVO_4 baseado na eletrodeposição de BiOI seguida da conversão térmica para BiVO_4 na presença de uma solução contendo um precursor de vanádio. Este método resultou em filmes com espessuras controladas, homogêneos, com alta aderência aos substratos e com fotocorrentes de *ca* $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$ em $1,20 \text{ V vs EHR}$ em $\text{pH} = 7$. A utilização de co-catalizadores para a oxidação da água, como FeOOH e NiOOH permitiram fotocorrentes superiores a $4,0 \text{ mA cm}^{-2}$ em $1,20 \text{ V vs EHR}$. Desta forma, a utilização de BiVO_4 teve um grande interesse na área de oxidação da água. Importante ressaltar que as fotocorrentes obtidas para a oxidação da água em BiVO_4 são fortemente dependentes dos sais precursores do processo de síntese, neste contexto é possível sintetizar BiVO_4 a partir da eletrodeposição de Bi metálico³² ou BiOX (sendo X um haleto) e realizar a conversão térmica a BiVO_4 na presença de vários precursores de vanádio.

Liu *et al.*³³ mostraram uma alta atividade do BiVO_4 frente a oxidação de glicerol em células foto eletroquímicas, obtendo correntes de até 4 mA cm^{-2} . A análise dos produtos de reação por HPLC revelou ainda uma alta seletividade para dihidroxiacetona (DHA) (*ca* 50%), um produto de interesse da indústria cosmética e alimentícia. Estudos teóricos envolvendo a teoria do funcional da densidade (DFT) mostraram que a alta seletividade para DHA pode estar relacionada a menor energia do estado de transição do glicerol reagindo com o grupo OH do carbono 2. O estudo do pH do eletrólito mostrou que a reação possui maior atividade em pH 2 e 10, sendo que em meio neutro as correntes diminuem pela metade. Em meio ácido, o BiVO_4 é menos estável, sendo que em pH abaixo de 2 ocorre a dissolução do material, e em meio alcalino ocorre a dissolução dos óxidos de vanádios, portanto em condições que altos valores de potencial, caso ocorra o desproporcionamento do BiVO_4 e um excesso de óxidos de vanádio se forme na superfície, esse material será rapidamente dissolvido. Assim, busca-se BiVO_4 que sejam ativos em pH próximos a 7.

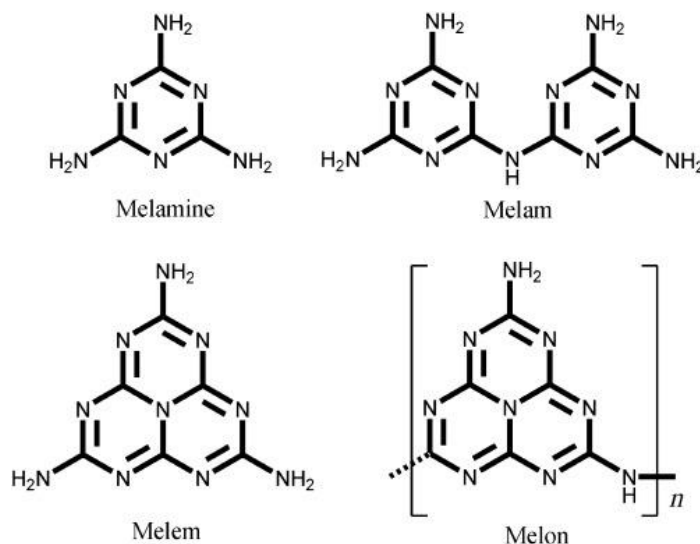
Da Silva *et al.*³⁴ obtiveram conclusão similar à de Liu *et al.* em relação a dependência do pH na atividade de fotoanodos de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ frente a reação de oxidação de glicerol. Em relação à seletividade, em meio ácido observou-se apenas gliceraldeído e dihidroxiacetona, em meio neutro não foram detectados produtos de reação e em meio alcalino, a atividade aumenta, mas a seletividade diminui, sendo detectado glicerato, formato, glicolato e lactato.

Wu *et al.*³⁵ utilizaram filmes de BiVO_4 dopado com W e recobertos por co-catalisadores de $\text{NiO}_x(\text{OH})_y$ como fotocatalisadores para a reação de oxidação de glicerol. Os autores empregaram além de HPLC, o ^1H -RMN para a identificação dos produtos de reação, encontrando gliceraldeído, glicolaldeído, dihidroxiacetona, ácido fórmico e formaldeído, sendo a produção de ácido fórmico 2,5 vezes superior à dos demais produtos na presença do co-catalisador.

1.1.3 - Nitretos de carbono (CNs)

Os nitreto de carbono, CN, do inglês *carbon nitrides*, são polímeros sintéticos cuja descoberta foi impulsionada na primeira metade do século XIX pelos experimentos de Berzelius, Wöhler e Liebig³⁶⁻³⁸ envolvendo a termólise de tiocianato de mercúrio(II) ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$), que como produto de reação, obtém-se HgS , CS_2 , N_2 e um resíduo insolúvel amarelo, que são formas embrionárias dos CN. Liebig descreveu esses compostos como *Melon* pela relação composicional de estruturas semelhantes, como a melanina, melam e o melem, que são mostradas na FIGURA 1.2. As ligações sp^2 entre os átomos de carbono e nitrogênio permitem que os *Melons* tenham estruturas que se repetem ao longo do material e por analogia aos monômeros dos polímeros, esses materiais foram classificados como nitretos de carbono poliméricos (PCNs, do inglês, *polymeric carbon nitrides*), cuja estrutura consiste em heptazinas interconectadas via nitrogênios secundários.

FIGURA 1.2 – Algumas estruturas químicas contendo carbono e nitrogênio obtidos a partir da termólise do tiocianato de mercúrio(II), conforme descrito por Liebig.



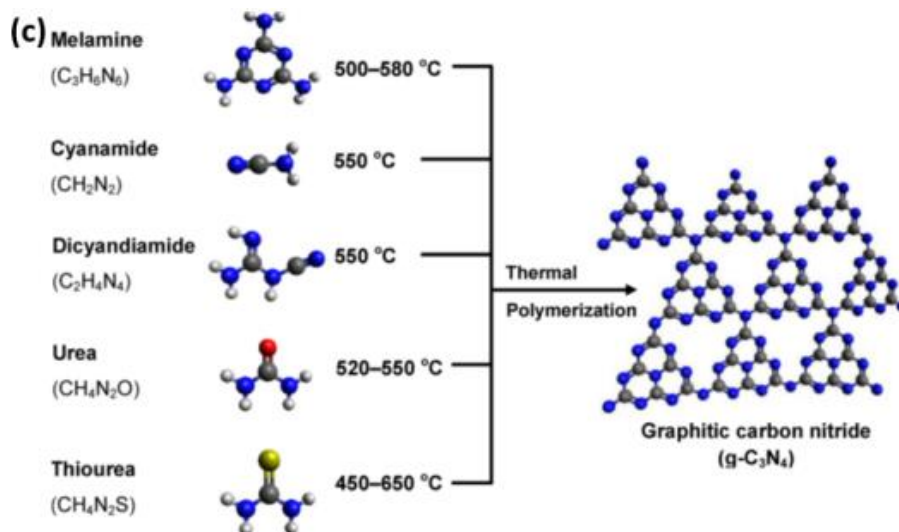
Fonte: adaptada a LIEBIG, J.V.³⁸

Apenas em 1990³⁹, quase que 150 anos depois, essas estruturas despertaram interesse dos pesquisadores motivados por previsões teóricas da estrutura ($\beta\text{-C}_3\text{N}_4$) o qual apresenta dureza igual ou superior à dos diamantes.^{40,41} Esses estudos impulsionaram vários trabalhos experimentais a fim de buscar alternativas para a síntese e caracterização dessas estruturas, porém, ainda é muito difícil a obtenção de estruturas estáveis com a fase sp^3 do $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ devido a sua baixa estabilidade termodinâmica.⁴² Entretanto, esses estudos também permitiram intuir sobre estruturas similares de alta estabilidade, como é o caso do $\text{g-C}_3\text{N}_4$, onde a letra *g* indica a estrutura grafítica. Apesar da literatura usar o termo “grafítico” ainda há muita discussão sobre a existência de um material que realmente possua apenas essa estrutura, ao passo que os materiais sintetizados possuem baixa organização estrutural e alguns grupos sp^3 . Na teoria, o nitreto de carbono ideal deveria ter apenas grupos sp^2 ligados entre si em amins terciárias.⁴³ Portanto, apesar do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ainda não ter sido sintetizado em sua forma pura, há

métodos na literatura que permitem obter materiais de composição majoritária.^{44,45}

A maior parte dos CNs tem rota de síntese que ocorrem por poli condensação térmica em altas temperaturas (500 °C – 600 °C) em atmosfera inerte.³⁶ Como precursores são empregados materiais de baixo custo e fácil obtenção como a melamina, dicianodiamida, cianodiamida, uréia *etc.* Essas rotas de síntese produzem materiais, na maior parte das vezes, com pouca cristalinidade e alto grau de defeitos e são usualmente classificados como PCN. Apesar da simplicidade da síntese, os materiais apresentam características de semicondutores e até mesmo atividade fotocatalítica para algumas reações.⁴⁶ A FIGURA 1.3 resume as principais rotas de síntese desses carbonos, sendo que como discutido anteriormente, o termo polimérico é mais adequado que o grafitico para definir essas estruturas.

FIGURA 1.3 - Polimerização térmica de diferentes precursores para sínteses de nitreto de carbono.

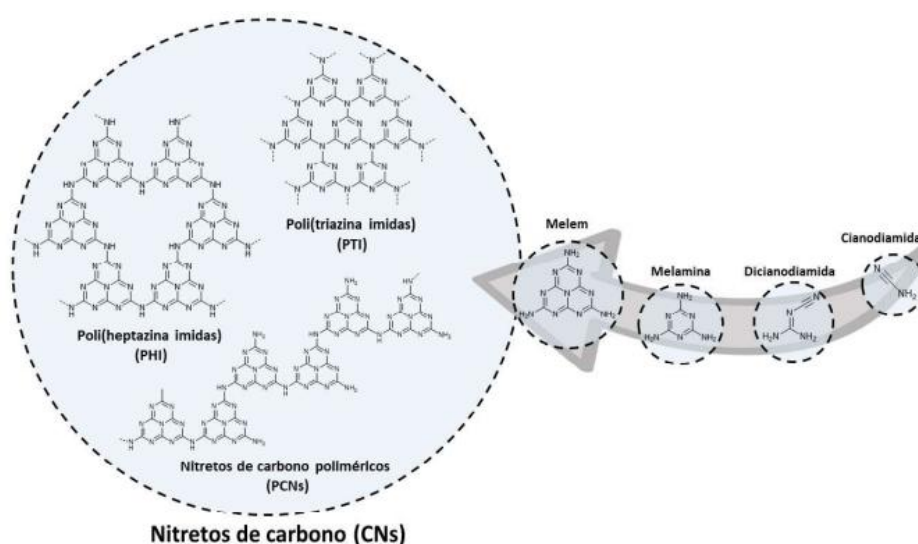


Fonte: adaptada AFROZ, K. *et al.*¹²

O controle das condições de síntese e o uso de reagente adequados permitem a obtenção de estruturas mais homogêneas de CN, por exemplo, os materiais de poli (heptazina imida) (PHI) possuem anéis de heptazinas que podem

ser conectados por pontes de NH para formar uma rede bidimensional (2D) e os materiais de poli (triazida imida) (PTI) são compostos por anéis de triazida interconectados por ligações C-N. Teoricamente o g-C₃N₄ se conecta apenas com CN para a formação de folhas planas bidimensional (2D) resultando em estruturas de triazina interconectadas nas aminas terciárias, sem basicidade ativa por deficiência de elétrons localizada na dupla ligação. A FIGURA 1.4 resume as estruturas discutidas até o momento, desde a formação das moléculas contendo poucos átomos de nitrogênio e carbono, passando pelo *Melen* até a formação de PHI, PTI e PCN.

FIGURA 1.4 - Imagem ilustrativa de alguns precursores ricos em nitrogênio para a obtenção de materiais com nitretos de carbono.



Fonte: adaptada a TEIXEIRA, I.F. *et al.*⁴³

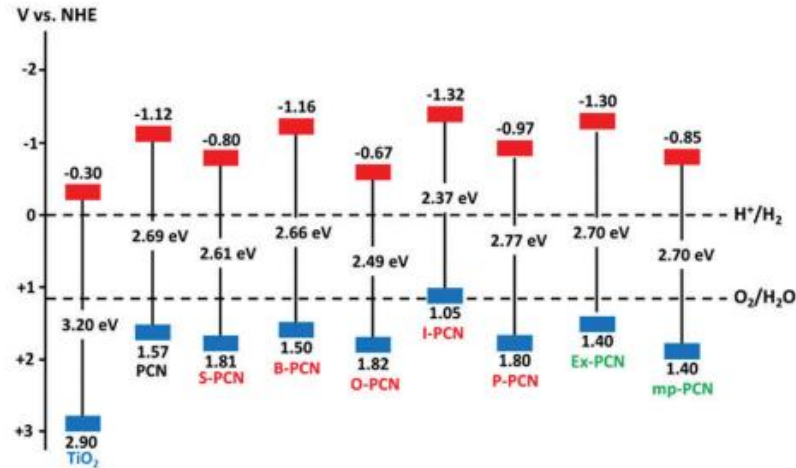
Apesar do seu elevado desempenho fotocatalítico em diversas reações, estudos recentes⁴⁷ têm proposto modificar as propriedades destes materiais adicionando diferentes átomos/ions para estabilizá-los ou aumentar/modificar os sítios ativos presentes na sua composição. As estruturas dos CNs têm a vantagem da disponibilidade de pares eletrônicos no átomo de N, funcionando como uma base de Lewis. Assim, é perfeitamente viável estabilizar átomos/ions nessas estruturas para elevar o grau da cristalinidade destes materiais

e em alguns casos, quando ocorrem com íons metálicos, criar sítios ativos compostos por poucos átomos ou até mesmo um único átomo do metal estabilizado pela estrutura do CN.

Recentemente, Antonietti e colaboradores propuseram um método simples e bem-sucedido de obtenção, via reação em estado sólido, de CNs com maior organização estrutural utilizando como precursores melamina ou cianodiamida juntamente com sais de cloreto de metais alcalinos (NaCl, KCl ou LiCl).^{48,49} Apesar do mecanismo ainda não ter sido elucidado, a presença dos cátions com diferentes densidades de carga leva a reação de síntese para diferentes estruturas de CN, sendo que a presença de LiCl resulta em PTI e a presença dos demais sais em PHI com distintos graus de cristalinidade (maior no material sintetizado na presença de sódio do que na de potássio).

Os CNs produzidos pelo método Antonietti *et al.* têm se mostrado promissores em várias aplicações catalíticas, como por exemplo no processo *water splitting*, na redução do CO₂, na degradação de poluentes, etc.^{50,51} Em termos de estruturas eletrônicas, eles possuem energia de *bandgap* (E_g) entre 2,5 eV (K-PHI) e 3,2 eV (Li-PTI), os quais ainda podem ser modificados por diversas estratégias.⁵¹ Os PCN apresentam uma grande dispersão dos valores de energia do *bandgap*, o que é esperado, uma vez que essa classe de materiais terá suas propriedades ditadas pela forma de síntese, o que resultará em distinta quantidade de grupos funcionais. A FIGURA 1. 5 resume alguns valores de energia de bandas para distintos tipos de PCN, incluindo alguns com heteroátomos em suas estruturas.

FIGURA 1. 5 – Diagrama de bandas de alguns semicondutores com nitretos de carbono dopados com heteroátomos e os valores de *bandgaps*. Linhas pontilhadas indicam o potencial para o processo de *water splitting*.



Fonte: adaptado a TEIXEIRA, I.F. *et al.*⁴³

Neste ponto, é importante enfatizar que os CN não constituem um material específico, mas sim, uma classe de materiais, que apesar de conterem carbono e nitrogênio em suas estruturas, podem variar de acordo com a cristalinidade, o número ou tipo de grupos funcionais, bem como as propriedades eletrônicas etc. Assim, com o crescente número de publicações empregando esses materiais para diversos fins na literatura, deve-se levar em conta as características de cada CN para comparar os resultados catalíticos obtidos.

Assim como a presença de um metal alcalino durante a síntese induz mudanças estruturais nos nitretos, a presença de metais de transição pode modificar as propriedades eletrônicas dos nitretos ou até mesmo servirem como sítios catalíticos para determinadas reações. Exemplos dessa estratégia são a inserção de metais como Pd, Pt e Ni na estrutura dos NC a fim de potencializar a reação de *water splitting*. A presença de átomos de Pd resultou em um aumento de 1,8 vezes na atividade do CN para a reação de desprendimento de H₂ quando comparado com o mesmo material, mas com Pt ao invés de Pd.⁵² Tal efeito pode ocorrer devido a uma melhor migração vertical de carga mediada pela

intercamada composta por sítios de Pd, e a melhor separação de cargas devido à captura de elétrons separados pelos átomos de Pd na superfície. Átomos/íons de níquel também foram bem-sucedidos ao serem empregados para reação de desprendimento de hidrogênio, como reportado por Jin *et al.* sendo que o ancoramento de *single-atoms* de Ni em PCN leva a uma melhora na fotoatividade, elevando a atividade do catalisador por mais de 30 vezes.⁵²

Blaskievicz *et al.* sintetizaram heterojunções de TiO₂ com o nitreto de carbono contendo átomos de Ni, obtendo materiais muito eficientes para a oxidação de metanol com correntes de até a 11 mA cm⁻² com a aplicação de uma pequena diferença de potencial (0,2 V vs EHR). Como comparação, esta mesma reação apresenta correntes pelo menos 100 vezes menores neste potencial, quando Pt é usada como catalisador. Além do efeito sinérgico entre os semicondutores C₃N₄ e TiO₂, a inserção de átomos de Ni parece modificar as propriedades ópticas e eletrônicas do TiO₂, indicando uma interação entre os materiais que pode ser um dos fatores da melhora da foto-atividade. Entretanto, como já citado acima, o uso de TiO₂ demanda a utilização da radiação na região do ultravioleta, que representa uma menor fração do espectro solar que a radiação na região do visível.

Para utilizar a potencialidade dos CN juntamente com outros semicondutores e a luz solar na região do visível é necessário a utilização de um segundo semiconductor que absorva nesta faixa do espectro solar. Como discutido acima, o BiVO₄ apresenta-se como um material promissor na oxidação de glicerol, com alta seletividade para DHA, um produto de alto valor agregado. A união destes dois materiais parece promissora para a reação de foto-eleto-oxidação de glicerol. Desta forma, na sequência, discute-se alguns trabalhos sobre heterojunções BiVO₄ e CN.

1.1.4 - Heterojunções de nitretos de carbono e BiVO₄

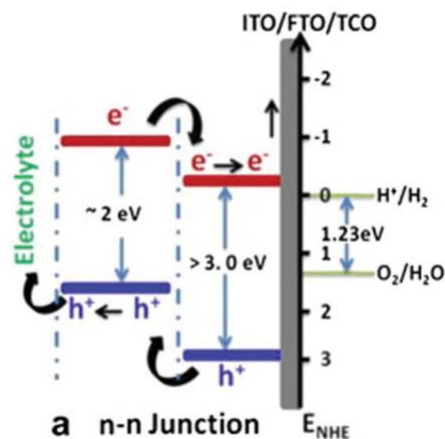
Como apresentado na seção 1.1.2, o BiVO₄ é um material promissor para ser empregado nas reações fotoeletroquímicas envolvidas na produção de H₂. Para contornar o problema da cinética lenta da reação de oxidação da água e da dificuldade em transportar carga dentro do semicondutor, a dopagem, o uso de co-catalisadores e a formação de heterojunções são estratégias usualmente empregadas para melhorar a atividade do BiVO₄.⁵⁰ Estruturas de heterojunções baseadas em fotoeletrodos para a reação *water splitting* melhoram consideravelmente a atividade fotocatalítica, assim ajudam a amenizar o grau de recombinação de portadores de carga e consequentemente elevar o desempenho fotocatalítico dos eletrodos.⁵³

Desta maneira, as heterojunções são baseadas em semicondutores auxiliares com diferente posição de banda do semicondutor principal, sendo possível transferir elétrons entre os semicondutores evitando que haja recombinação (e^-/h^+). Conhecer a posição de banda dos materiais e as características dos semicondutores (*n* ou *p*) é fundamental para a formação de estruturas com um material auxiliar.

Como exemplo, a formação da heterojunção entre dois semicondutores do tipo *n* (heterojunção *n-n*) sendo que o semicondutor principal possui menor energia de *bandgap* e maior energia das bandas de condução e valência como mostrado na FIGURA 1.6. Ao absorver luz, os elétrons excitados no semicondutor principal são transferidos para a banda de condução do semicondutor secundário, restando os buracos (h^+) no semicondutor principal para capturar elétrons da solução. De forma similar, quando há excitação no semicondutor secundário, a menor energia dos buracos (h^+) desse material faz com que haja transferência dos elétrons do eletrodo principal para o secundário (o que pode ser representado como transferência do h^+ no sentido semicondutor secundário → semicondutor principal). Neste caso, novamente, tem-se a

disponibilidade de h^+ no semiconductor que está próximo da solução e elétrons no semiconductor em contato com o substrato de óxido de estanho dopado com flúor (FTO, do inglês *Fluorine Doped Tin Oxide*).

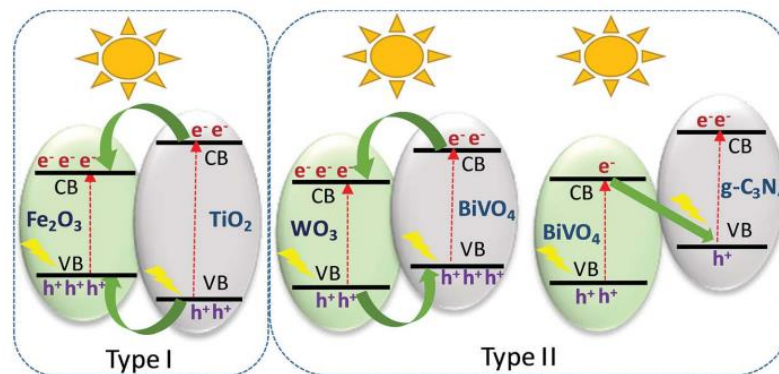
FIGURA 1.6 - Esquema de heterojunções entre dois semicondutores do tipo n.



Fonte: adaptada AFROZ, K. *et al.*¹²

A posição das bandas de condução e valência bem como o *bandgap* entre essas bandas depende da escolha do material, sendo que de forma mais ampla que o apresentado na FIGURA 1.6, discute-se neste texto dois tipos de heterojunções como mostrados na FIGURA 1.7.

FIGURA 1.7 – Diagrama de bandas para heterojunções entre diferentes tipos de semicondutores.



Fonte: adaptado a AFROZ, K. *et al.*¹²

No primeiro caso, (tipo I), o semicondutor da esquerda possui menor energia de *bandgap*, maior energia da banda de valência e menor energia da banda de condução em comparação com o semicondutor da direita. Neste caso haverá transferência dos elétrons e dos buracos para o semicondutor da esquerda. Na heterojunção do tipo II, ambas as bandas (condução e valência) do semicondutor da esquerda possuem menor energia que as do semicondutor da direita, sendo, portanto, potencializado a separação dos elétrons e dos buracos, estando o semicondutor da direita rico em buracos. Um caso especial da heterojunção do tipo II é a possibilidade de transferência de elétrons entre as bandas de condução do semicondutor da esquerda e de valência do semicondutor da direita, neste caso, o semicondutor da esquerda torna-se rico em buracos, devendo estar exposto a solução para atuar como capturador de elétrons (*fotoanodo*). Quando há a possibilidade dessa forma de transferência de elétrons, o sistema é chamado de esquema Z.

Trabalhos com materiais CN/BiVO₄ têm sido amplamente explorados para a foto-oxidação eletroquímica da H₂O, visto que estes materiais são estáveis e tem resposta eletroquímica superior quando comparado com apenas ao eletrodo de BiVO₄. Wang *et al.* mostraram que o material de BiVO₄/g-C₃N₄ apresentou atividade catalítica de 0,44 mA cm⁻² a 0,56 V vs SCE enquanto o eletrodo de BiVO₄ apresentou apenas 0,18 mA cm⁻² no mesmo potencial.⁵⁴ Utilizando esse mesmo tipo de configuração aplicada para o *water splitting* ainda é possível citar os trabalhos de Safaei *et al.*⁵⁰, Tri *et al.*⁵¹, Li *et al.*⁵³, Sun *et al.*⁵⁵ e Zeng *et al.*⁵⁶ sendo que todos obtiveram melhoras no desempenho dos materiais na presença das heterojunções BiVO₄/g-C₃N₄.

Apesar dos vários trabalhos mostrando o efeito positivo na catálise de reações por meio da combinação de CN com outros semicondutores, especialmente o BiVO₄, os CN constituem uma ampla classe de compostos. Estudos sistemáticos do efeito do tipo de CN na confecção de uma heterojunção

são de extrema importância para entender o mecanismo desses processos. De forma similar, como discutido na seção 1.1.2, a atividade fotocatalítica do BiVO_4 é dependente do tipo de síntese e dos precursores utilizados. Portanto, é muito difícil realizar comparação do efeito de distintos materiais contendo heterojunções de CN e BiVO_4 baseando-se na análise de materiais produzidos por distintos grupos de pesquisa. Com base nessa problemática, enuncia-se o objetivo da dissertação.

2 - OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar filmes finos de BiVO_4 e heteroestruturas de alguns materiais de nitretos de carbono (CNs) com BiVO_4 . Os CNs propostos para a síntese foram o nitreto de carbono polimérico (PCN), poli (heptazina imida) de sódio (Na-PHI), poli (heptazina imida) de potássio (K-PHI), poli (heptazina imida) de césio (Cs-PH) e poli (triazina imida) de lítio (Li-PTI), e posteriormente aplicar esses materiais para a eletro-oxidação do glicerol.

3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1 - PREPARO E DEPOSIÇÃO: FTO, CNs, BiVO₄ e CNs/BiVO₄

3.1.1 - Substrato e pré-tratamento do FTO

Para as sínteses dos eletrodos foi utilizado como substrato vidros recobertos com óxido de estanho dopado com flúor, FTO, do inglês *Fluorine Doped Tin Oxide*. Para a confecção dos eletrodos realizou-se o corte do substrato em peças de 1x2 cm seguido da limpeza⁵⁷ nas seguintes condições: álcool isopropílico, etanol, acetona e água deionizada durante 15 min em cada solvente. Por fim, os substratos foram secos com N₂ e seguiram para a etapa de deposição dos materiais de nitretos de carbono e eletrodepositados bismuto metálico nos eletrodos, descrito na sequência.

3.1.2 - Síntese dos materiais de nitretos de carbono

3.1.2.1 – PCN (nitreto de carbono polimérico)

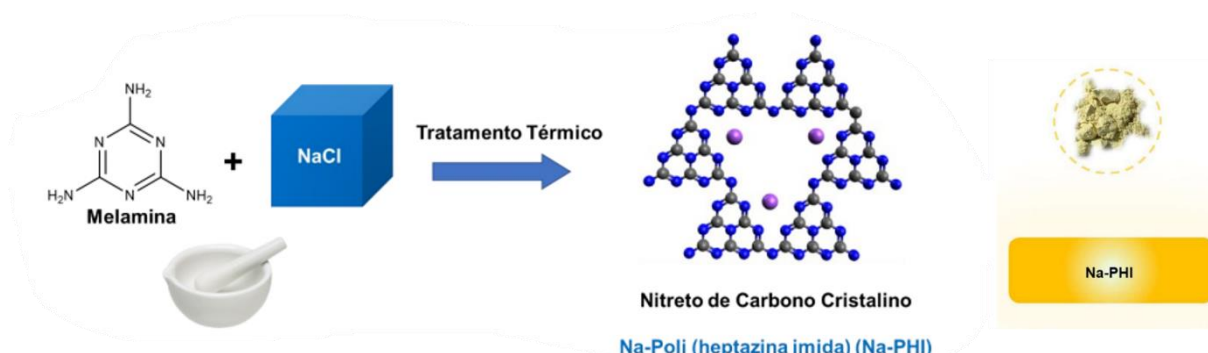
A síntese do nitreto de carbono polimérico (PCN) foi realizada pelo grupo do Prof. Dr. Ivo Teixeira, que utilizou um procedimento hidrotermal⁵⁸ em reator de Teflon para polimerização da melamina em água destilada a 80 °C por 4 h. Ao final do processo, o solvente foi evaporado e o sólido resultante passou por tratamento térmico a 550 °C por 30 min.

3.1.2.2 - Nitretos de carbono: x-PHI, x = Na, K ou Cs e Li-PTI

Esta síntese também realizada pelo grupo do prof. Ivo Teixeira. Neste procedimento experimental, descrito nas referências 59 e 66 e resumido na FIGURA 3.1, a síntese da poli (heptazina imida) de sódio (Na-PHI) inicia-se com

a mistura física de NaCl (210 g) e Melamina (21 g) seguido de aquecido na mufla a uma taxa de aquecimento de $2,3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até alcançar $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo esta temperatura mantida por 4 h. Durante todo o processo de tratamento térmico o sistema é mantido em uma atmosfera de N_2 (1 L min^{-1}). O produto sólido da reação é dissolvido em água destilada e mantida a $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 h sob agitação. Por fim, a suspensão é centrifugada a 9000 rpm por 5 min, seca em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e armazenada para posterior uso. Para obtenção dos materiais de K-PHI, Cs-PHI e Li-PTI seguiu-se a mesma metodologia, fazendo a troca do cloreto de sódio por cloretos de outros metais alcalinos (LiCl, KCl ou CsCl). Estes procedimentos experimentais são bem descritos na literatura^{59,66} bem como as caracterizações dos materiais, confirmando as estruturas obtidas. Desta forma, considerou-se que os nitretos de carbono possuem as estruturas nominais descritas na seção de introdução.

FIGURA 3.1 - Metodologia de síntese da poli (heptazina imida) de sódio (Na-PHI).



Fonte: adaptada à SILVA, I.F. *et al.* e SAVATEEV, A. *et al.*^{57,58}

3.1.3 - Deposição dos materiais de nitretos de carbono

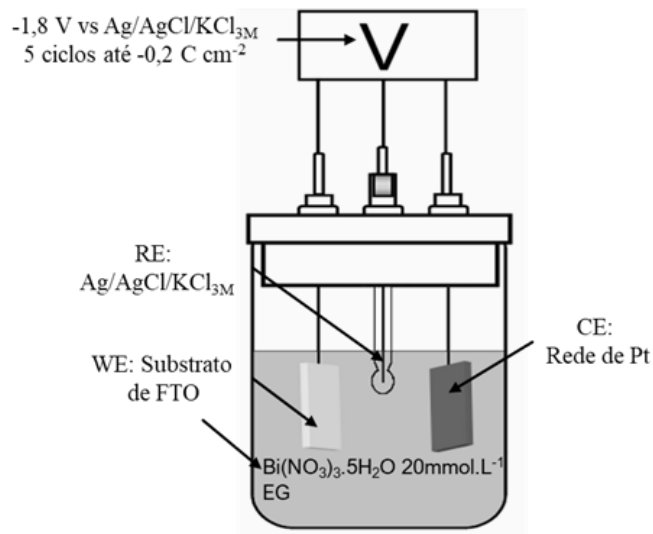
Para a deposição dos materiais de nitretos de carbono (PCN, x-PHI (K, Na e Cs) e Li-PTI) em substratos de Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) previamente tratados, utilizou-se o procedimento: inicialmente 20 mg de cada material foram dissolvidos em 5 ml de PEG-300 por 30 min no banho de

ultrassom. Isolou-se uma região dos substratos de FTO com fita de Teflon, para posterior contato elétrico, de forma que a área exposta para deposição dos nitretos fosse de 1 cm^2 . O substrato foi acondicionado no equipamento *Spin Coating* e $60 \mu\text{L cm}^{-2}$ da solução de nitreto de carbono em polietilenoglicol (PEG) foram adicionados à superfície. Os eletrodos foram então rotacionados a 2000 rpm por 30 s. Na sequência, o Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) contendo a camada de CN foi levado ao forno à temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h.

3.1.4 - Síntese do BiVO_4 e dos materiais modificados

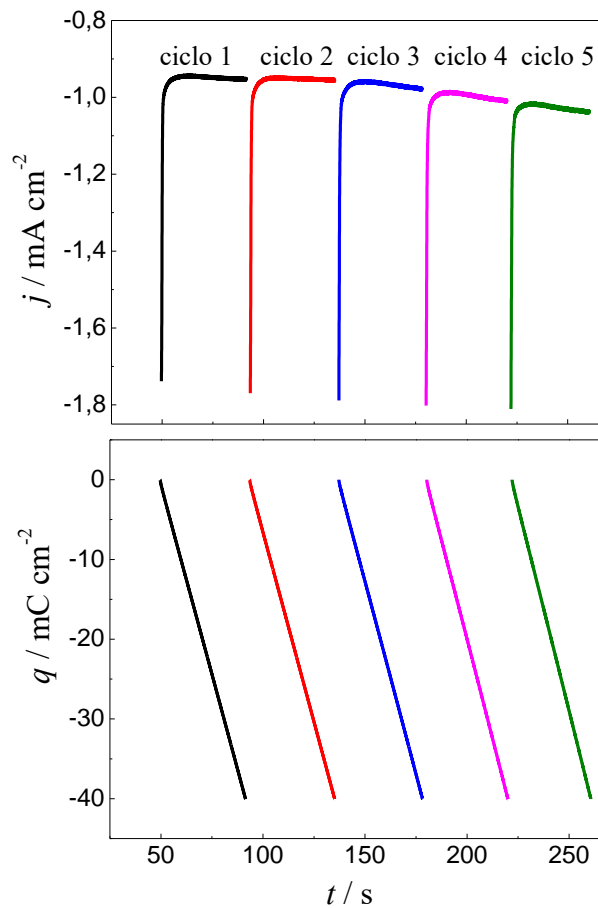
A síntese do BiVO_4 foi realizada pela modificação do método de eletrodeposição do bismuto metálico descrito na literatura⁶⁰. A FIGURA 3.2 mostra resumidamente uma célula eletroquímica que foi empregada para o processo, em que o substrato de Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) a ser eletrodepositado corresponde ao eletrodo de trabalho (WE), o eletrodo auxiliar (CE) consiste em uma tela de Pt e o eletrodo de referência (RE) é o $\text{Ag/AgCl/KCl}_{(3M)}$. A solução da célula foi composta de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $20 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em etileno glicol (EG). Para a redução do Bi^{3+} aplicou-se o potencial $-1,8 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl}_{(3M)}$ até a obtenção da carga de $-0,04 \text{ C cm}^{-2}$, neste momento o circuito foi aberto por 2 s e na sequência um novo ciclo de polarização foi reiniciado até alcançar $-0,2 \text{ C cm}^{-2}$ (5 ciclos de deposição). A FIGURA 3.3 mostra um exemplo da variação da corrente (j) e da carga (q) ao longo dos ciclos de eletrodeposição do Bi(bismuto) metálico. O Bi(bismuto) metálico foi depositado sobre os substratos de Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) puros e modificados com os nitretos. Em todos os casos, utilizou-se as mesmas condições de deposição e tomou-se o cuidado de não realizar os tratamentos térmicos com diferentes nitretos dentro da mufla para evitar possíveis trocas de cátions entre os materiais.

FIGURA 3.2 - Esquema detalhado da célula eletroquímica usada para a eletrodeposição de bismuto metálico.



Fonte: Autoria do próprio grupo.

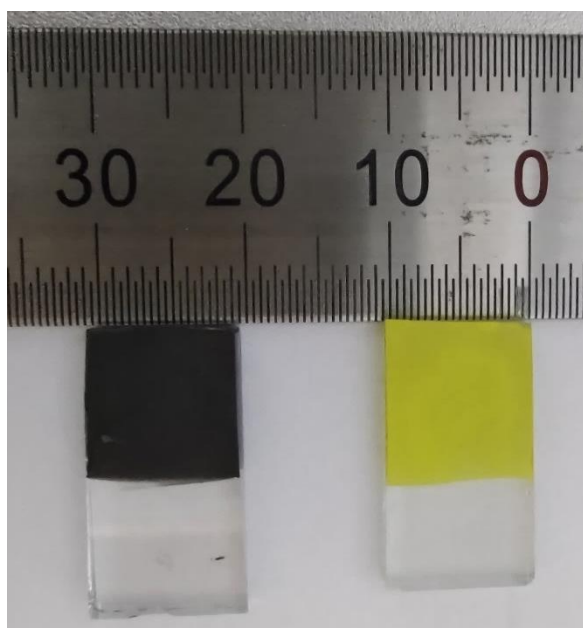
FIGURA 3.3 - Variação de corrente (j) e a da carga (q) no processo da eletrodeposição do bismuto metálico até alcançar $-0,04 \text{ C cm}^{-2} \text{ ciclo}^{-1}$.



Após a eletrodeposição nos substratos de Fluorine Doped Tin Oxide (FTO), preparou-se uma solução de acetilacetonato de vanádio ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) em dimetilsulfóxido (DMSO) e $60 \mu\text{L cm}^{-2}$ dessa solução foram adicionados sobre o Bi depositado. O sistema foi levado à mufla com taxa de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até atingir a temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, que foi mantida por 2 h e resfriado espontaneamente, dentro da mufla, até atingir a temperatura ambiente. O processo de aquecimento, manutenção da temperatura em $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e resfriamento espontâneo até a temperatura ambiente durou *ca* 10 h para cada material.

O excesso de óxidos de vanádio presentes nos filmes foi retirado por meio da imersão dos materiais em solução de NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) por 20 min. A FIGURA 3.4 mostra dois substratos de Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) sendo que o da esquerda está com Bi metálico eletrodepositado (região escura do filme) e o da direita contém BiVO_4 obtido após o tratamento térmico e a remoção dos óxidos de vanádio na solução de NaOH. Os filmes obtidos de BiVO_4 ou $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ são homogêneos, sem distinção visual quando diferentes CNs foram usados junto ao BiVO_4 .

FIGURA 3.4 - Imagem dos filmes de Bi metálico eletrodepositado (preto) e BiVO_4 já sintetizado (amarelo) sobre os substratos de FTO.



3.2 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS

3.2.1 - Microscopia de eletrônica de varredura (MEV) e Difração de energia dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização capaz de revelar a estrutura de superfícies em escala submicroscópica. Basicamente, A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando em uma faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo e ao interagir com a amostra, produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação, no qual os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidas são utilizados para formar as imagens. Além disso, a magnificação alcançada pelo MEV fica entre o microscópio ótico e o Microscópio Eletrônico de Transmissão. A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução e quando comparado com o microscópio de transmissão, o MEV se sobressai pela facilidade de preparação das amostras e possibilidade de se trabalhar com filmes espessos.⁶¹

A microanálise é uma das técnicas mais importantes para análises químicas de materiais orgânicos e inorgânicos. A detecção dos Raios-X emitidos pela amostra pode ainda indicar qual a natureza química da região, para tanto é necessário o acoplamento entre o MEV e o módulo EDS (espectroscopia de energia dispersiva, do inglês *energy dispersive spectroscopy*).⁶¹ A vantagem de se obter o mapa composicional da região em observação, e correlacionar com a metalografia eletrônica com informações micro composicional detalhada, é outro ponto positivo da microanálise.

Neste trabalho foram realizadas imagens de MEV na superfície e em modo de *cross section* em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) Zeiss, modelo Supra 35. As análises morfológicas foram relacionadas com a composição do material por meio do EDS, sendo possível observar a dispersão elementar na superfície e a formação de regiões ricas de carbono e nitrogênio e ricas em vanádio e bismuto, provavelmente referentes à formação das camadas de nitretos de carbono e vanadato de bismuto, respectivamente.

3.2.2 – Difração de Raios-X (XRD)

A técnica de difração de Raios-X, (XRD, do inglês *X-ray diffraction*) é de grande importância na caracterização de filmes finos, pois com ela pode ser obtida medidas com rapidez e elevado grau de confiabilidade. O processo de XDR, ocorre quando um feixe é emitido na direção da amostra sem a perda de energia pela alta densidade eletrônica dos átomos, e ocorre o espalhamento de elétrons em todas as direções que são capturados por um detector. Neste caso, o comprimento de onda da emissão de raios-X deve ser aproximadamente na região de $\sim 0.1 - 100 \text{ \AA}$. De acordo com a lei de Bragg, tal condição relaciona a intensidade de espalhamento e ângulo e incidência para cada plano cristalográfico, visto que, um mesmo material pode ter diversas redes cristalográficas diferentes, pois o padrão de difração depende da posição dos átomos na rede cristalina.⁶² As análises foram realizadas em um difratômetro Rigaku Ultima IV operando com 40 kV/40 mA de potência usando um tubo de Cu: $\lambda.k\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$, no intervalo de varredura de 10 à 80° (2θ) com velocidade de 2° min^{-1} .

3.2.3 – Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que analisa a perda de massa em função da temperatura e tempo. O padrão de perda de massa característico de cada material está relacionado com a reatividade frente aos

processos de degradação do material. A região em que o processo de degradação ocorre está relacionado à estabilidade térmica do material em determinada atmosfera. No trabalho foram realizadas análises de amostras de alguns dos CN em atmosfera (20% O₂ e 80% N₂) oxidante em um equipamento da Netzsch, modelo 209 F3.

3.2.4 – Espectroscopia na região do UV-Vis por reflectância difusa

A espectroscopia na região do UV-Vis é, reconhecidamente, uma das técnicas mais utilizadas para determinações quantitativas de espécies químicas, devido à robustez, instrumentação relativamente simples e de baixo custo e ao grande número de aplicações desenvolvidas. Esta técnica se baseia na absorção de radiação eletromagnética nas regiões visível e ultravioleta por espécies químicas (átomos e moléculas), ao passo que as transições eletrônicas ocorrem em níveis de energia mais baixos para o nível de energia superior.

Neste caso, a espectroscopia na região do UV-Vis é uma ferramenta essencial para medir a energia de *bandgap* de filmes finos através da sondagem de transições eletrônicas da banda de condução (CB) para a banda de valência (VB). Para tanto, usa-se a transformada de parâmetros descritas pela teoria de Kubelka–Munk para a utilização da equação de Tauc:

$$(\alpha hv)^{1/n} = (hv - E_g) \quad \text{Eq. 5}$$

em que α é coeficiente de absorção (proporcional a absorbância), E_g é a energia de *bandgap* óptico, hv é a energia dos fótons incidentes e $n = 1/2$ para transições de natureza direta ou 2 para transições de caráter indireta.

A espectroscopia de absorção UV-Vis foi utilizada nesta dissertação para estimar os *bandgaps* de materiais a base de BiVO₄, assim como diversos

tipos de nitretos de carbono e fotoanodos modificados foram analisados. Os espectros foram coletados em um espectrofotômetro Agilent-Cary Series UV-Vis-NIR.

3.2.5 – Medidas de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas pelo equipamento de detecção (RAMÉ-HART 260-F), usando filmes finos de diferentes amostras de nitretos de carbono depositados em substratos de Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) (detalhado na seção 3.1.3). Foi utilizado como líquido de sonda, água deionizada,⁶³ pelo método de gota sésil. Na prática, uma gota é colocada na superfície sólida e uma imagem de gota é gravada. Segundo a teoria de Young-Laplace, o ângulo de contato estático é então definido pelo ajuste ao redor da gota. Para cada eletrodo, uma gota foi medida em duplicata totalizando duas medições por amostra, obtendo 10 amostras no total com 2 eletrodos de cada material.

3.3 - Técnicas de caracterizações eletroquímicas

Estudos eletroquímicos foram realizados com um potenciostato Autolab PGSTAT128N gerenciado pelo software NOVA 2.0. Para os experimentos com irradiação luminosa utilizou-se um simulador solar (Oriel LCS-100) com filtro AM1.5G disposto a uma distância do eletrodo de trabalho de forma a se obter a potência 100 mW cm^{-2} . Essa potência foi aferida no início de cada experimento. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.1 – Célula Fotoeletroquímica

Os experimentos fotoeletroquímicos foram realizados em uma célula de vidro de 50 ml similar a descrita na FIGURA 3.2, porém contendo uma janela plana de quartzo com 30 mm de diâmetro na lateral para facilitar a passagem de

luz e minimizar o espalhamento. Na parte superior da célula, uma tampa de Teflon permitiu inserir três eletrodos, sendo eles: uma malha de platina com dimensões 1,0 x 2,0 cm foi utilizada como contra eletrodo (CE), o sistema Ag/AgCl/KCl_(3M) serviu de eletrodo de referência (RE). O eletrodo de trabalho é o fotoanodo de interesse, constituído por filmes finos de BiVO₄ e filmes de g-C₃N₄(x)/BiVO₄ sobre substratos de FTO com dimensões de 1,0 x 1,0 cm. A confecção do eletrodo de trabalho é descrita nas seções 3.1.1, 3.1.3 e 3.1.4. A construção da célula foi pensada de forma a minimizar o caminho entre a janela de quartzo e o fotoanodo, eliminando possíveis interferências.

Como eletrólito de suporte, utilizou-se 20 ml de soluções aquosas de Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ preparadas pela mistura de soluções de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. O pH foi ajustado na faixa entre 6,8-7,0 por meio da adição de pequenas gotas de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. Nestas condições o potencial do eletrodo de referência utilizado relaciona-se com o potencial do eletrodo reversível de hidrogênio (EHR) por meio da equação:

$$E_{\text{EHR}} = E_{\text{Ag/AgCl/KCl}} + E_{\text{Ag/AgCl/KCl}}^0 + 0,059\text{pH}$$

Eq.6

em que E_{EHR} é o potencial na escala reversível de hidrogênio, $E_{\text{Ag/AgCl/KCl}}$ é o potencial aplicado no sistema em relação ao eletrodo Ag/AgCl/KCl e $E_{\text{Ag/AgCl/KCl}}^0$ é o potencial padrão do eletrodo de Ag/AgCl/KCl (0,222 V vs EHP).

Assim, em pH = 7,0, a aplicação de um potencial de 0,60 V vs Ag/AgCl/KCl_(3M) corresponde ao potencial de 1,23 V vs EHR.

3.3.2 – Voltametria de varredura linear (LSV)

Foram realizadas voltametrias de varredura linear (LSV, do inglês *linear sweep voltammetry*) na janela de potencial entre -0,6 V até 1,4 V vs

Ag/AgCl/KCl à velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Estes experimentos foram inicialmente realizados na presença apenas de eletrólito de suporte e, na sequência, após a adição de quantidade suficiente de glicerol para concentração final de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. As LSV foram realizadas na ausência e presença de luz solar simulada, sendo os experimentos classificados como escuro e claro, respectivamente. Também foram realizados experimentos de LSV na presença de luz intermitente, sendo que a cada 5 s a luz era incidida ou bloqueada no sistema. Esses sistemas foram chamados de modo on/off.

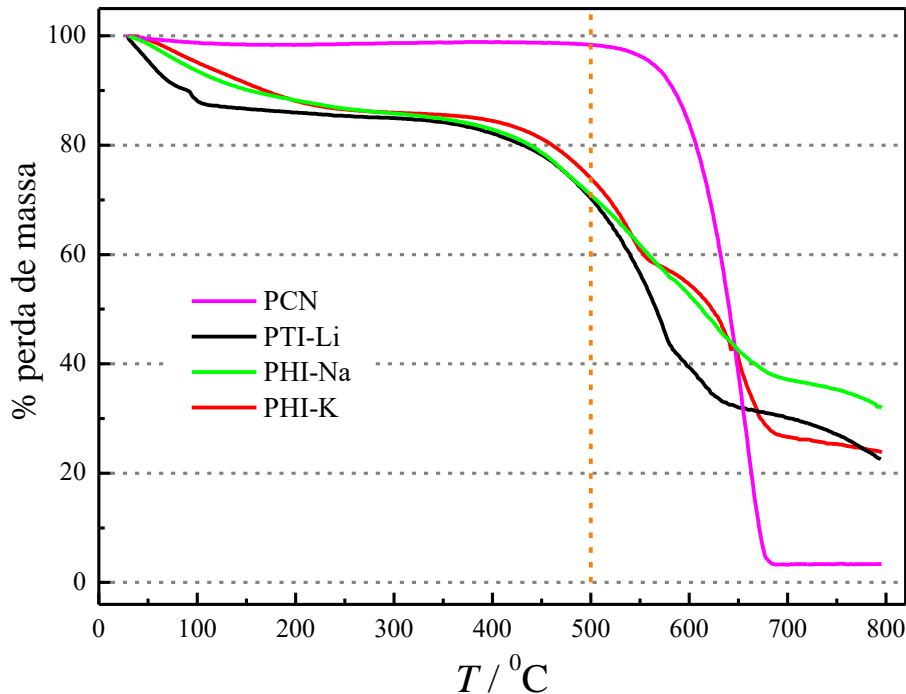
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os dados obtidos durante a realização do projeto, tal como a comparação de resultados encontrados na literatura. A primeira parte da seção trata da caracterização física dos materiais, isto é, as técnicas não eletroquímicas que possibilitaram entender as estruturas dos filmes. Na segunda parte é mostrado os resultados referentes às caracterizações eletroquímicas, permitindo avaliar sobre as atividades dos materiais frente a reação de oxidação fotoeletroquímica do glicerol.

4.1 – Caracterizações físicas: TGA, CA, MEV, XRD e UV-Vis

A FIGURA 4.1 mostra as curvas termogravimétricas dos quatro nitretos de carbono, a fim de verificar a estabilidade térmica desses materiais. Nestas medidas, observou-se que o nitreto de carbono polimérico (PCN) e o poli (heptazina imida) de sódio (Na-PHI) apresentaram maior estabilidade em temperaturas inferiores a 500 °C, entretanto, os demais nitretos de poli (heptazina imida) de potássio (K-PHI) e poli (triazina imida) de lítio (Li-PTI) apresentaram perdas de massas em temperaturas mais baixas, sendo que em alguns casos, como para o poli (triazina imida) de lítio (Li-PTI) essas temperaturas são inferiores a 100 °C. Outra característica distinta dos materiais contendo Li, K e Na é que a perda de massa não é total em temperaturas acima de 700 °C, mesmo em atmosfera oxidante, apresentando uma massa residual *ca* 50% do material.

FIGURA 4.1 - Análise termogravimétrica dos materiais de nitretos de carbono: nitreto de carbono polimérico (PCN), poli (triazina imida) de lítio (Li-PTI), poli (heptazina imida) de sódio (Na-PHI) e poli (heptazina imida) de potássio (K-PHI).



Após a deposição dos nitretos de carbono (CNs) nos substratos de FTO, os materiais foram caracterizados em relação às suas hidrofobicidades, para tanto, utilizou-se da técnica de medida do ângulo de contato entre os filmes de nitreto de carbono (CN) e uma gota de água. Os resultados dos ângulos de contato (θ_c) obtidos para os distintos materiais bem como algumas imagens da gota de água sobre os filmes são mostrados na FIGURA 4.2. Para comparação mediu-se também θ_c para o substrato de FTO e a barra de erro é referente às medidas em duplicata de cada um dos materiais. Nota-se que o filme composto por poli (triazina imida) de lítio (Li-PTI) apresenta o menor ângulo de contato, com valores similares ao do FTO sem filme, portanto esses materiais possuem forte interação com a água. O maior valor médio foi obtido para o nitreto de carbono polimérico (PCN), indicando que é o material com menor interação com água. Entretanto, a alta incerteza do experimento com o filme poli (heptazina imida) de sódio (Na-PHI) não permite distinguir esses dois materiais, fator de tamanha discrepância pode ser explicado por erro experimental ou por alguma interferência

no próprio material que ter uma precisão da análise. Por fim, os filmes de poli (heptazina imida) de potássio (K-PHI) e poli (heptazina imida) de césio (Cs-PHI) apresentaram valores similares de θ_c . Os filmes de Bi metálico foram depositados sobre esses filmes, sendo que a solução de deposição é composta por etileno glicol e não água. Tanto a água como o etileno glicol são substâncias polares (momento de dipolo molecular de 1,88 e 2,20 para a água e para o etileno glicol, respectivamente) que irão interagir com os filmes de forma a permitir que os íons de Bi^{3+} migrem/difundam até a superfície do filme em que serão reduzidos, desta forma, a variação na medida do ângulo de contato pode indicar diferentes estruturas ou aderências dos filmes.

FIGURA 4.2 - Medidas do Ângulo (θ_c) de contato para os filmes de nitretos de carbono (CNs) depositados em FTO.

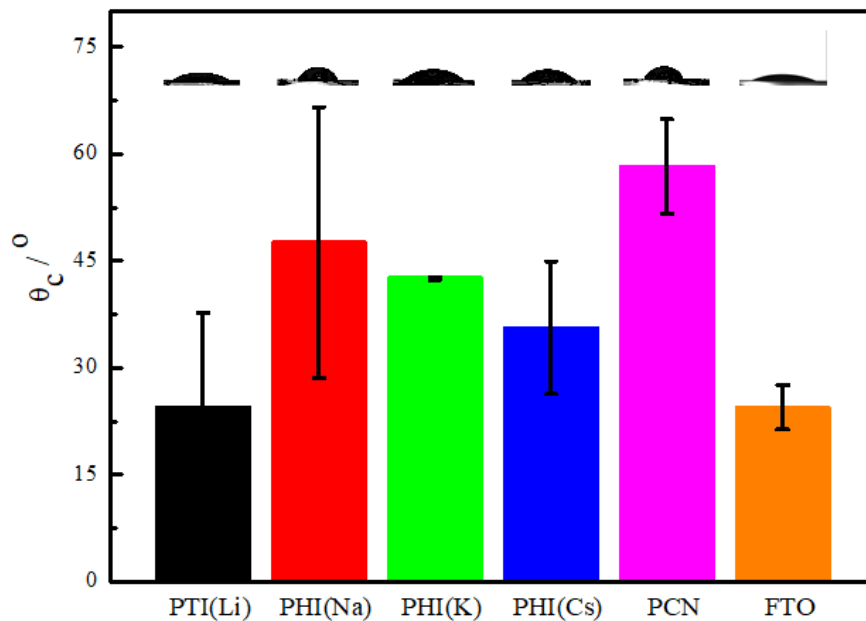
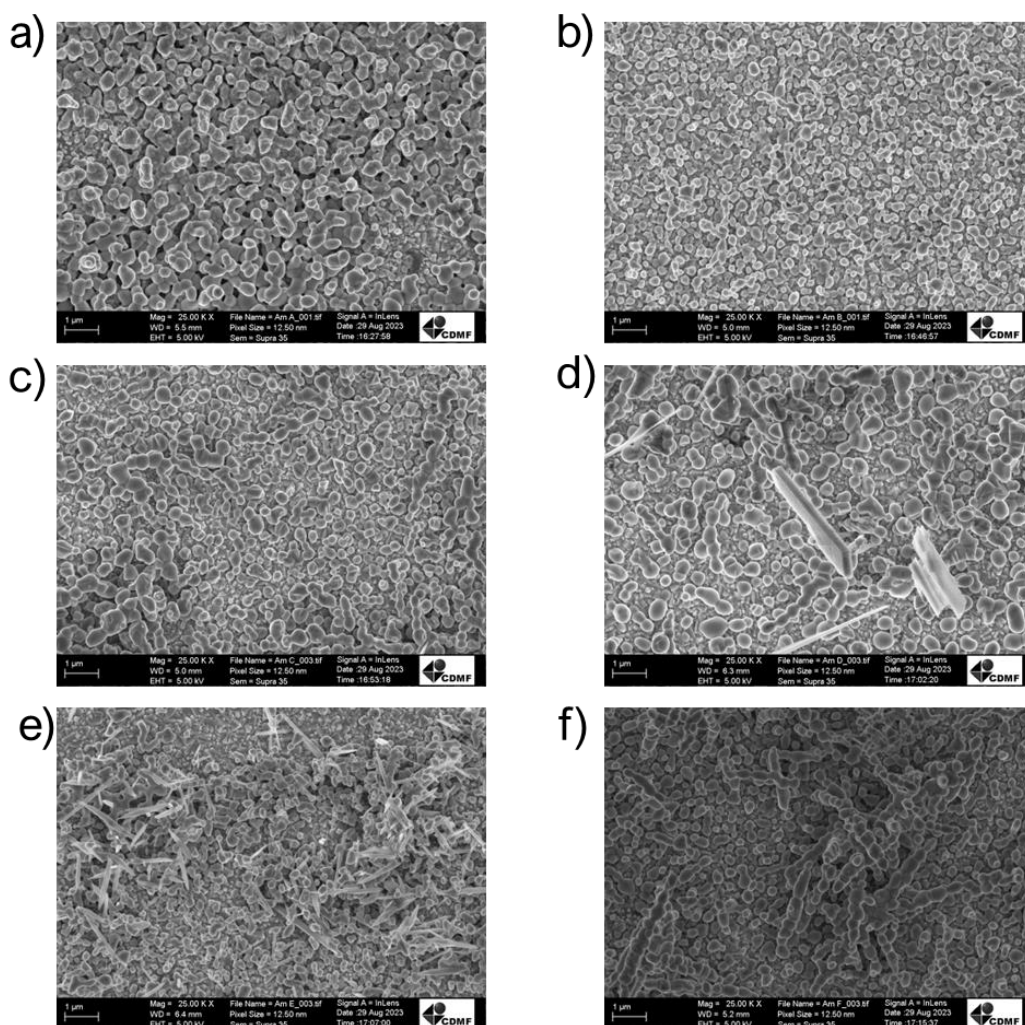


FIGURA 4.3 mostra as imagens obtidas por MEV das superfícies dos filmes de BiVO_4 puro e modificados com CN. Observa-se em todos os materiais a presença de estruturas globulares características do vanadato de bismuto como relatado na literatura para procedimentos similares de síntese.⁶⁰

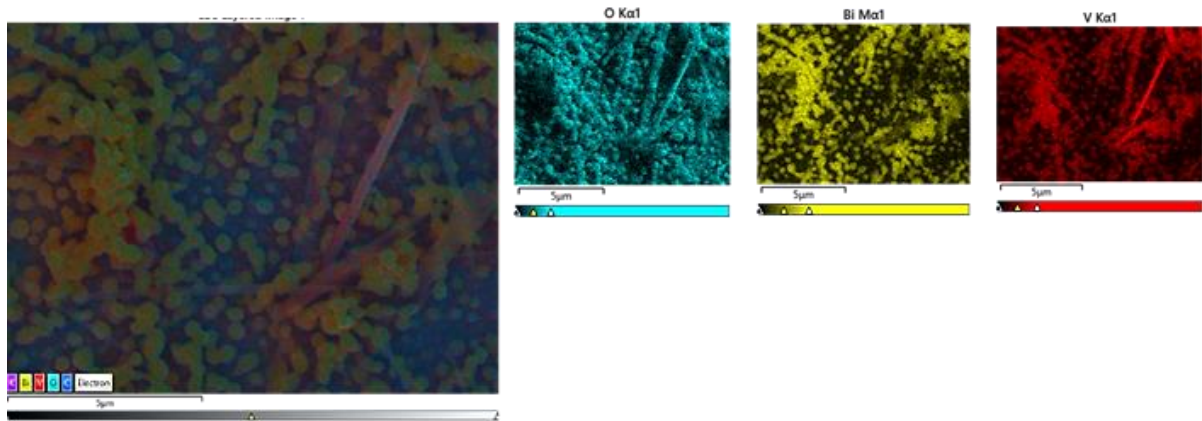
FIGURA 4.3 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para: a) BiVO_4 ; b) PCN/BiVO_4 ; c) Na-PHI/BiVO_4 ; d) Li-PTI/BiVO_4 ; e) K-PHI/BiVO_4 e f) Cs-PHI/BiVO_4 .



Nas heteroestruturas com nitretos de carbono, observou-se crescimentos de glóbulos diferentes para cada material, sendo algumas estruturas com formato alongado, como por exemplo nos planos d) e e). Tais estruturas podem estar relacionadas com o crescimento do BiVO_4 em diferentes morfologias, devido a presença do nitreto, ou formação de óxidos de Bi ou de V. A análise composicional dessas superfícies por EDS (FIGURA 4.4) para o filme de BiVO_4 sobre nitreto de carbono com Li, Li-PTI/BiVO_4 , revelou que os elementos Bi, V e O estão dispersos por toda área analisada do filme, entretanto, na região em que as estruturas alongadas, semelhantes a agulhas, estão presentes,

há uma maior intensidade dos sinais de V e menor de Bi, indicando que essas estruturas são referentes à óxidos de vanádio.

FIGURA 4.4 - Imagem de superfície obtida através da análise EDS para o material Li-PTI/BiVO₄.

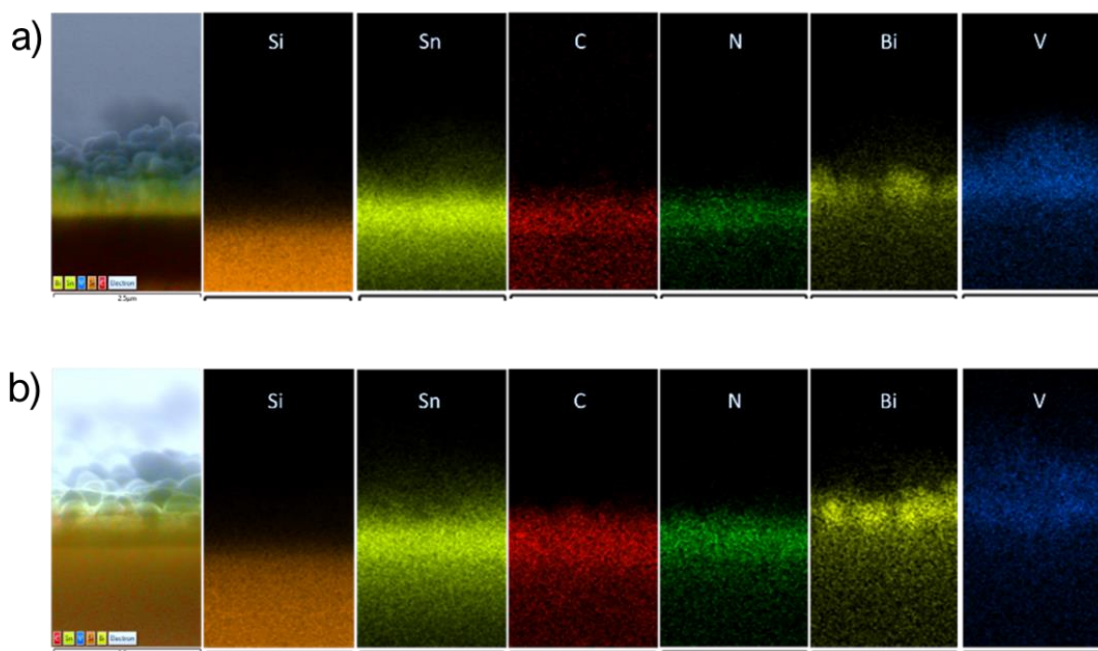


Analisou-se também os filmes de BiVO₄ sobre nitretos de carbono polimérico (PCN/BiVO₄) e contendo Li, (Li-PTI/BiVO₄), no modo *cross-section*, que é uma medida que você consegue analisar a espessura do filme na borda do eletrodo, como mostrado na FIGURA 4.5 planos (a) e (b), respectivamente. Em ambos os filmes é possível distinguir, nas imagens à esquerda, aglomerados volumosos na posição superior do substrato com *ca.* 1 µm, seguido de uma região mais densa de *ca.* 0,6 µm, mas ainda composta por pequenos aglomerados e, na base da imagem, uma região homogênea cuja espessura é maior que o limite da imagem, essas três regiões são assinaladas como vanadato de bismuto, FTO e o vidro que suporta o FTO, respectivamente.

A análise composicional dos elementos Si, Sn, C, N, Bi e V, para as mesmas imagens da esquerda, é mostrada para cada elemento separadamente. A presença majoritária de Si na base na imagem atesta a presença do vidro na região com morfologia mais homogênea do material, na sequência, observa-se uma região rica em estanho, proveniente do FTO, porém, este elemento também se distribui para a região dentro do vidro e nas camadas mais acima. Tal fenômeno pode ser interpretado como a difusão do estanho induzido pelo tratamento térmico

durante a síntese do BiVO_4 ou uma limitação do equipamento em analisar o elemento nestas condições. Os elementos C e N aparecem nas mesmas regiões do Sn no material, sugerindo a presença do nitrato de carbono entre os grãos do FTO, o que é plausível uma vez que a camada de nitrato de carbono depositada por *spin-coating* é fina. Por fim, o Bi e o V aparecem na posição superior em relação aos outros elementos e que correspondem a região dos aglomerados na imagem da esquerda, sugerindo a formação de BiVO_4 , mas também é possível observar que esses elementos estão presentes nas regiões próximas ao FTO e ao vidro. Desta forma, a formação de heteroestruturas não parece tão clara no material, ou seja, pode ser que esteja ocorrendo a formação de aglomerados desses elementos. Importante salientar também que o tipo de nitrato (PCN ou Li-PTI) parece influenciar pouco a dispersão dos elementos C e N nos filmes.

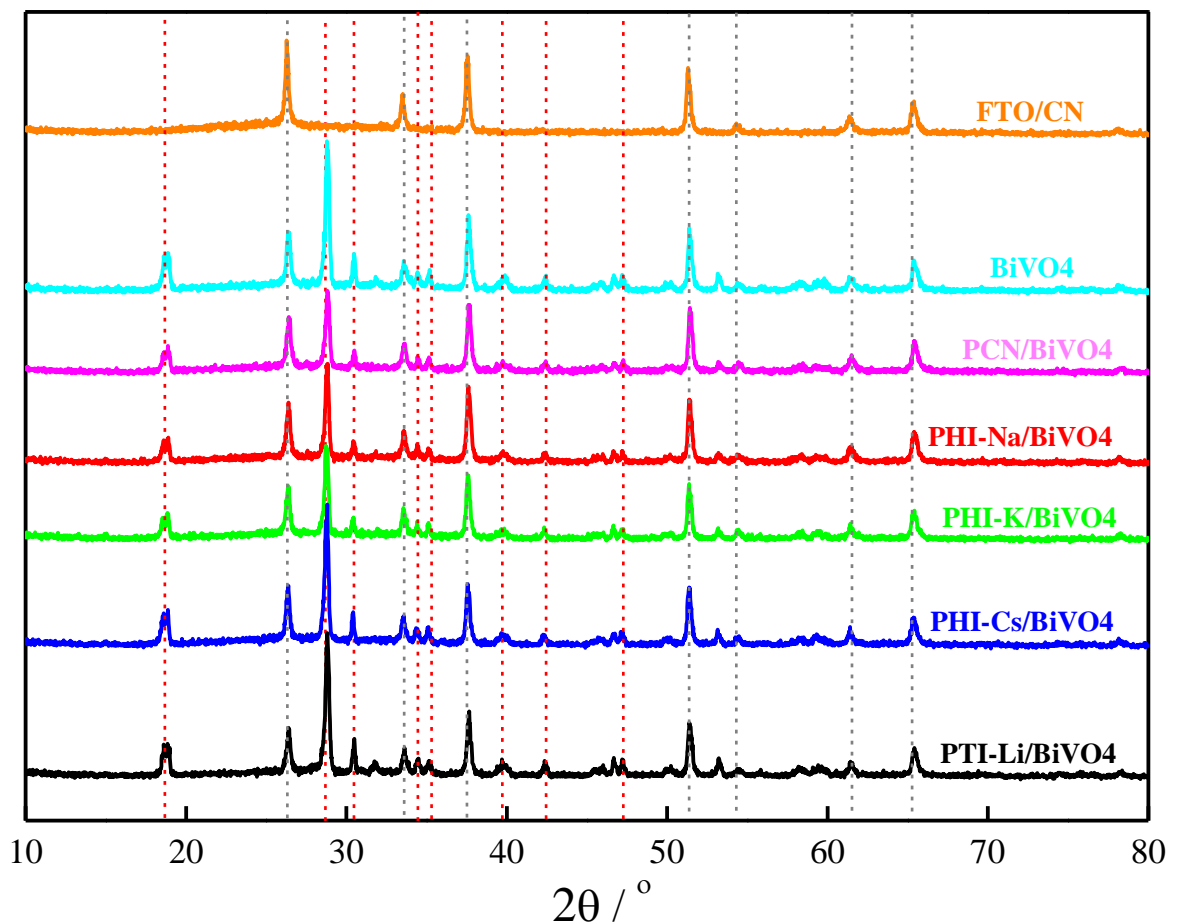
FIGURA 4.5 - Mapeamento *cross-section* EDS para os eletrodos de a) PCN/ BiVO_4 ; b) Li-PTI/ BiVO_4 .



A FIGURA 4.6 mostra os difratogramas de Raios-X para os filmes de PCN/ BiVO_4 , Na-PHI/ BiVO_4 , K-PHI/ BiVO_4 , Cs-PHI/ BiVO_4 e Li-PTI/ BiVO_4 bem como o filme de BiVO_4 e para o substrato de FTO. Com base nos filmes

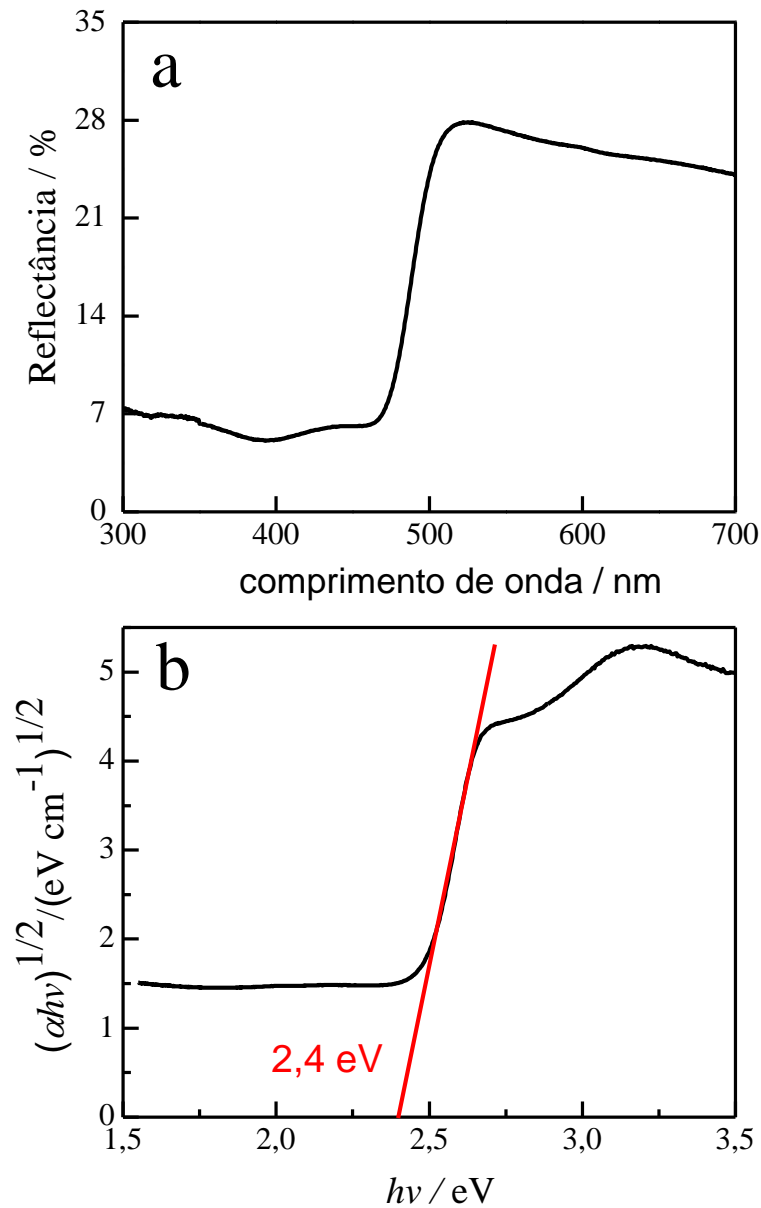
observados no difratograma para o substrato, observa-se que o feixe incidente na amostra interage não apenas com as espécies da superfície, mas também com o material que está nas camadas abaixo, ou seja, em todos os filmes é possível observar os picos de difração referentes ao FTO, sendo as principais contribuições destacadas por meio das linhas tracejadas cinza. O filme contendo apenas BiVO_4 apresenta padrão de difração condizente com a estrutura monoclinica desejada por esse material, segundo a ficha ICDD 00-044-0081. Destacam-se os seguintes planos atestados pelos picos que aparecem em $2\theta = 18,7^\circ$ (011); $28,7^\circ$ (-121); $30,5^\circ$ (004); $34,5^\circ$ (200); $35,2^\circ$ (202); $39,7^\circ$ (211); $42,4^\circ$ (105); $47,1^\circ$ (024) de acordo com a atribuição de Cheng *et al.*⁶⁴ e destacadas por meio das linhas tracejadas vermelhas.

FIGURA 4.6 - Difratograma de Raios-X para os materiais de FTO, BiVO_4 , PCN/BiVO_4 , $\text{Na-PHI}/\text{BiVO}_4$, $\text{K-PHI}/\text{BiVO}_4$, $\text{Cs-PHI}/\text{BiVO}_4$ e $\text{Li-PTI}/\text{BiVO}_4$.



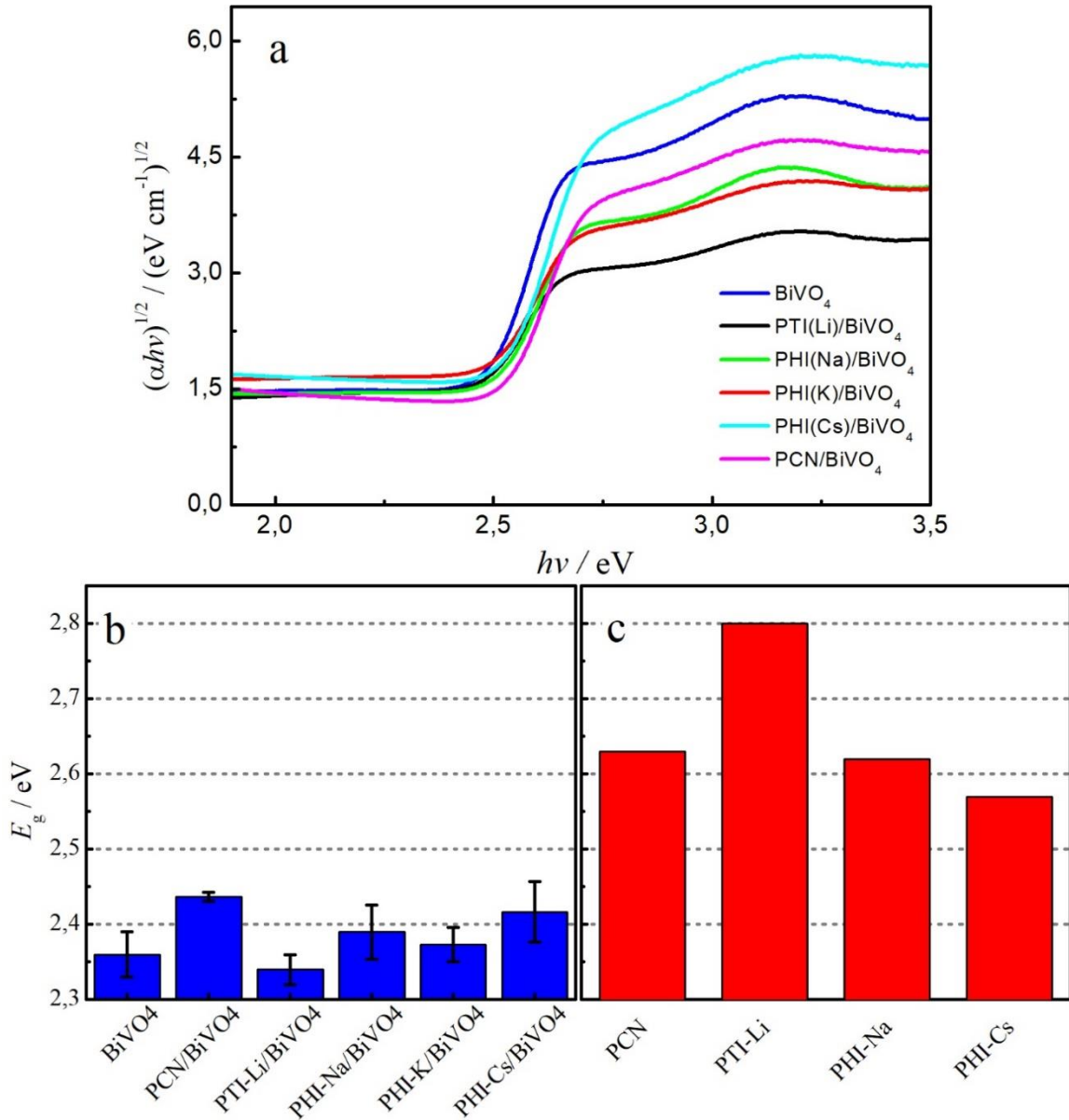
A espectroscopia na região UV-Vis por refletância difusa foi empregada com intuito de calcular a energia do *bandgap* (E_g) dos materiais. Para tanto, espectros de refletância, como o mostrado na FIGURA 4.7(a), foram coletados para todos os materiais sinterizados. Com base na teoria de Kubelka-Munk, construiu-se o gráfico de Tauc, que relaciona a quantidade de energia do fóton incidente no material ($h\nu$) com a raiz quadrada do produto entre o coeficiente de absorção e a quantidade de energia do fóton, $(\alpha h\nu)^{1/2}$, como exemplificado na FIGURA 4.7(b). Observa-se que o filme de BiVO_4 puro possui absorção na região de comprimento de ondas menores de 500 nm, e que o gráfico de Tauc revela uma região linear entre *ca.* 2,50 e 2,70 eV, que quando extrapolada para $y = 0$ indica que a E_g para esse material é de 2,4 eV, o que está de acordo com os 2,4 eV usualmente descritos para a literatura⁶⁵ para o BiVO_4 .

FIGURA 4.7 - Espectroscopia na região UV-Vis por reflectância difusa para filme de BiVO_4 e gráfico de Tauc.



Seguindo a mesma metodologia, realizou-se os cálculos das E_g para todos os materiais sintetizados (FIGURA 4.8(a)), sendo cada medida realizada em triplicata. Os valores das E_g bem como os desvios padrões são mostrados na FIGURA 4.8(b), onde é possível observar que não há variações significativas entre os materiais, indicando que a camada de nitreto de carbono abaixo do BiVO_4 , exerce pouca influência na E_g .

FIGURA 4.8 - (a) Gráfico de Tauc para os filmes sintetizados: BiVO_4 , PCN/BiVO_4 , Na-PHI/BiVO_4 , K-PHI/BiVO_4 , Cs-PHI/BiVO_4 e Li-PTI/BiVO_4 ; (b) energia de *bandgap* (E_g) para os filmes mostrados em (a); (c) E_g para os nitretos de carbono na forma de pós.

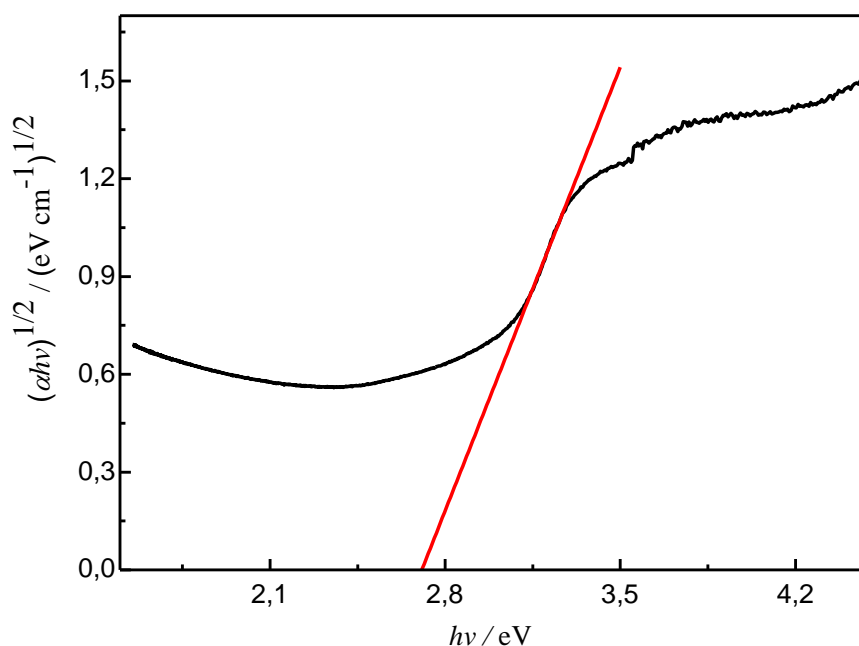


Para a obtenção das E_g dos nitretos de carbono, tentou-se inicialmente, o estudo dos filmes de nitretos de carbono sobre os substratos de FTO, mas por serem muito finos, os filmes sofreram influência do substrato e as E_g obtidas aproximaram-se do valor da E_g do FTO ($E_g > 3,5$ eV). Para contornar o problema, coletou-se espectros na região do UV-Vis das amostras de nitretos de carbono na forma de pó, ou seja, sem a formação dos filmes, sendo que nestes

casos a variação de E_g foi de 2,55 - 2,80 eV (FIGURA 4.8(c)) que estão próximos com o qual foi encontrado na literatura.⁶⁶ Desta forma, conclui-se que os nitretos de carbono possuem energias de *bandgap* maiores que a do BiVO_4 na faixa de 7 a 17%.

Como não foi possível a obtenção da E_g para os nitretos na forma de filme, e com a perda de massa revelada por meio da TGA (FIGURA 4.1), atentou-se para a possibilidade de o material sofrer modificações durante o tratamento térmico para a conversão do Bi em BiVO_4 , isto é, 500 °C por 2 h em atmosfera com presença de O_2 . Para averiguar essa influência, uma amostra de poli (triazina imida) de lítio (Li-PTI) foi levada à mufla nas mesmas condições de síntese do BiVO_4 e analisou-se a E_g desta amostra após esse tratamento térmico. O gráfico de Tauc, mostrado na FIGURA 4.9, indica que o valor de E_g é 2,70 eV, ou seja, redução inferior a 5%, o que provavelmente está dentro do desvio padrão apresentado por esse tipo de medida, como mostrado na FIGURA 4.8(b). Desta forma, o tratamento térmico a 500 °C parece não afetar a estrutura dos nitretos de carbono quando estes estão em suas formas puras.

FIGURA 4.9 - Gráfico de Tauc para o material de Li-PTI após tratamento térmico a 500 °C.



Em resumo, as técnicas de caracterizações físicas mostraram que os filmes de BiVO_4 são próximos do padrão descrito na literatura. No entanto, não foi possível identificar claramente a formação das heteroestruturas com o BiVO_4 sobre os nitretos de carbono, porém é possível distinguir uma região rica em C e N e outra rica em Bi e V. Além disso, não se observou variação da E_g dos diversos materiais modificados, assim como, as morfologias analisadas no MEV mostraram-se muito semelhantes ao padrão de BiVO_4 , mas com alguns aglomerados de óxidos de vanádio. Apesar da perda de massa em baixas temperaturas, a E_g para o Li-PTI manteve-se a mesma após tratamento térmico, indicando que a estrutura eletrônica do material, ou na parte do material que não é degradado, é mantida.

4.2 – Caracterizações eletroquímicas

Os testes catalíticos para averiguar a influência dos nitretos de carbono na fotoatividade do BiVO_4 frente as reações de eletro-oxidação da água e do glicerol foram realizadas por meio da técnica de voltametria de varredura linear, LSV. Inicialmente, foram realizadas LSV na ausência de glicerol para

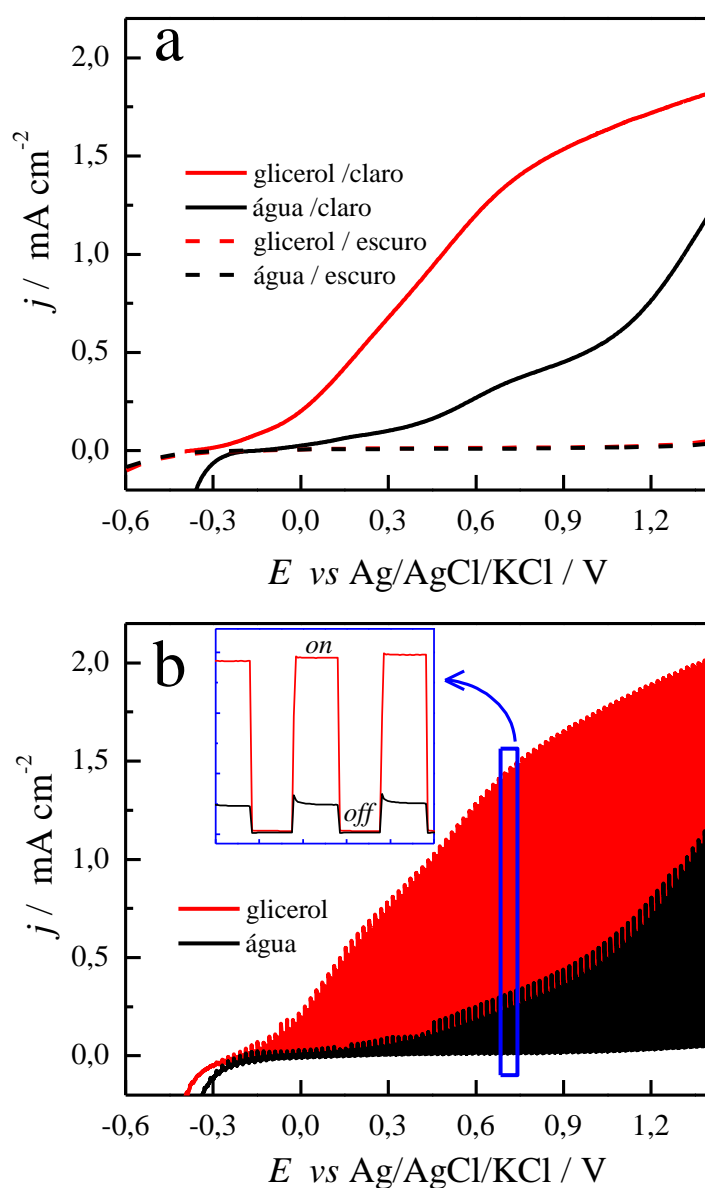
constatar a atividade do BiVO_4 frente a oxidação da água e, na sequência, adicionou-se glicerol em quantidade suficiente para concentração final de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sendo que ambos os experimentos foram realizados na presença e ausência de luz simulada. Estes experimentos foram classificados como claro e escuro, respectivamente

Na FIGURA 4.10(a) observa-se que o BiVO_4 , na ausência de luz simulada, apresenta correntes muito baixas na região de potencial entre $-0,30$ e $1,30 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl}_{(3M)}$ tanto na ausência quanto na presença de glicerol. Quando o mesmo experimento é realizado em condições de iluminação (claro), a oxidação da água inicia-se por volta de $0,0 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl}_{(3M)}$, apresentando um comportamento crescente com o aumento de potencial, chegando a $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ em $1,20 \text{ V}$.

Na presença de glicerol, mudanças significativas são observadas na LSV. Primeiramente, observa-se que o potencial de início do processo de oxidação é deslocado para menores valores em relação à oxidação da água, sendo possível observar o processo de oxidação em $-0,40 \text{ V}$, confirmando, como dito na introdução, que a retirada de elétrons do glicerol é mais favorável que a retirada de elétrons da água. Com o aumento do potencial, as correntes no sistema que contém glicerol são sempre maiores que o sistema contendo apenas água. Há um aumento quase linear da corrente com o potencial na região entre $0,0$ e $0,8 \text{ V}$ e, após essa região, apesar de continuar aumentando, a taxa de crescimento é menor. Nestas condições de alto potencial e corrente, o filme de BiVO_4 passa a apresentar limitação em relação ao transporte de carga dentro do material, sendo o uso de espécies dopantes uma das formas de minimizar essa limitação⁶⁰, mas que fogem do escopo desse trabalho. Importante esclarecer que a oxidação da espécie orgânica deve ser predominante em relação à água, por exemplo, Reichert *et al.*⁶⁷ observaram por meio de espectrometria de massas acoplada a um sistema eletroquímico que a presença de espécies orgânicas contendo 1 carbono (*e.g.*

metanol e ácido fórmico) suprimem completamente a formação de O_2 , proveniente da oxidação da água. Desta forma, as fotocorrentes observadas na presença de moléculas orgânicas são não aditivas às observadas para a oxidação da água, mas sim, deve haver competição entre as espécies por sítios ativos e por buracos foto gerados (h^+).

FIGURA 4.10 - Voltamogramas lineares na ausência e presença de iluminação contínua (a) e iluminação intermitente (b) para os filmes de $BiVO_4$ a 50 mV s^{-1} na presença e ausência de glicerol 1 mol L^{-1} .



Também foram realizadas medidas de LSV em regime de luz intermitente, os chamados experimentos *on/off* (FIGURA 4.10(b)), sendo que,

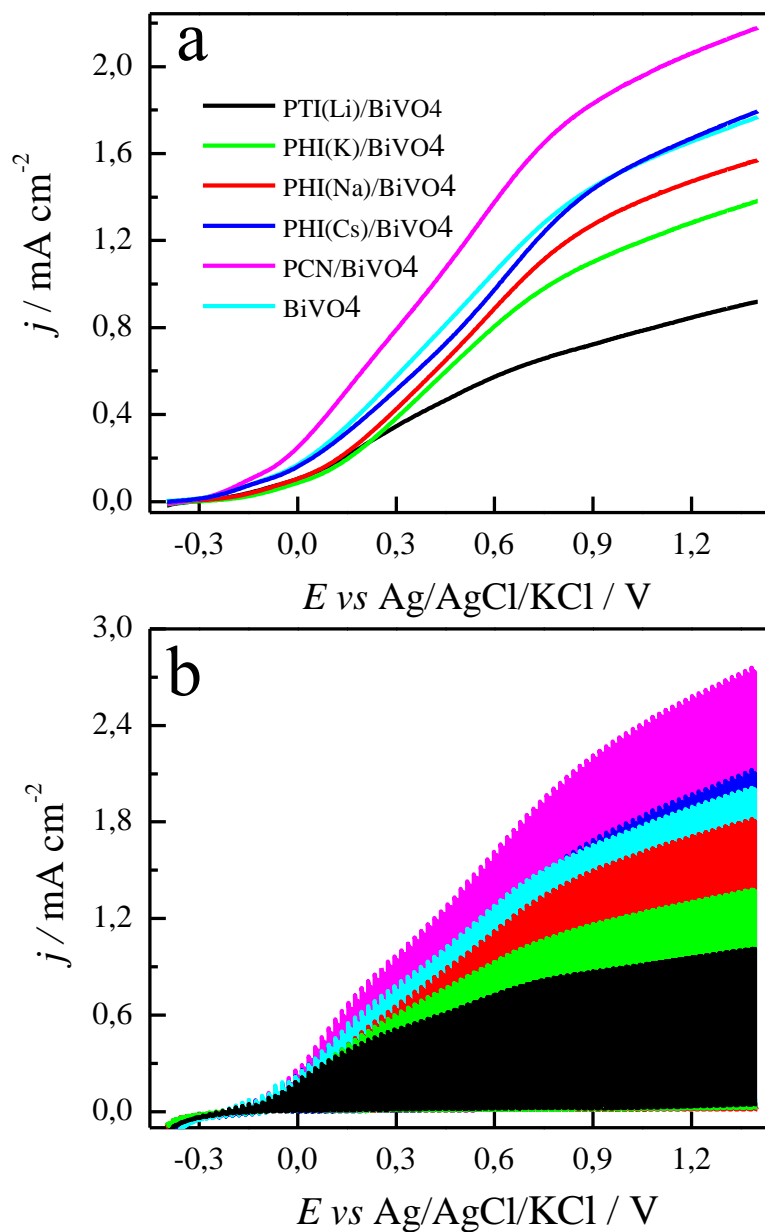
nessas condições, é possível avaliar o comportamento no claro, no escuro e nas transições entre as duas condições. Na ausência de luz, confirmou-se que os filmes não são ativos para a oxidação da água e do glicerol e a tendência na presença de luz, considerando apenas os máximos das curvas, é semelhante ao observado na presença de luz continuamente irradiada. Nas transições, observa-se que a corrente aumenta ou diminui instantaneamente após a irradiação ou extinção da luz, como pode ser visto na região de destaque na FIGURA 4.10(b) porém, na presença apenas de água, em altos potenciais, observa-se um pico de corrente alguns décimos de segundos após o início da irradiação, e na sequência a corrente diminui até alcançar um valor limite. Esses picos de corrente estão relacionados com o acúmulo de buracos (h^+) na superfície do semiconductor, que quando gerados, não são rapidamente consumidos pelas moléculas de água. O mesmo não ocorre na presença de glicerol, em que a corrente alcançada no momento do início da irradiação é praticamente a mesma da observada durante todo o tempo que o eletrodo permanece irradiado.

Com base no comportamento do sistema $\text{BiVO}_4/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{BiVO}_4/\text{glicerol}$, H_2O , partiu-se para os estudos com os materiais contendo os nitretos de carbono. A FIGURA 4.11 descreve o comportamento fotoeletroquímico das heterojunções sendo que a parte (a) mostra as LSV para os filmes sob irradiação contínua e a parte (b) da figura as LSV em regime *on/off* para os materiais de CN/ BiVO_4 na presença de glicerol e o material contendo apenas BiVO_4 para comparação. Nota-se claramente que há uma forte dependência do tipo de nitreto com as fotocorrentes apresentadas pelos sistemas. Analisando a FIGURA 4.11(a) conclui-se que não há deslocamento significativo do potencial de início da reação de oxidação devido à presença dos nitretos, mantendo-se a tendência deste potencial ser menor do que o observado para oxidação da água. Entretanto, com o aumento do potencial, os materiais contendo Li-PTI, Na-PHI e K-PHI apresentam correntes sempre menores que as do sistema

contendo apenas BiVO_4 , enquanto o sistema contendo Cs-PHI apresenta correntes similares e o sistema contendo PCN apresenta correntes superiores.

A FIGURA 4.11(b) mostra que as correntes na ausência de luz são desprezíveis e que, quando o sistema é irradiado, não há picos de corrente nos primeiros estágios após a irradiação em nenhum dos materiais. Desta forma, mesmo os materiais que apresentam correntes inferiores ao sistema de referência, o comportamento ainda é distinto daquele observado para a oxidação de água, onde há a presença dos picos de corrente nos momentos após a polarização.

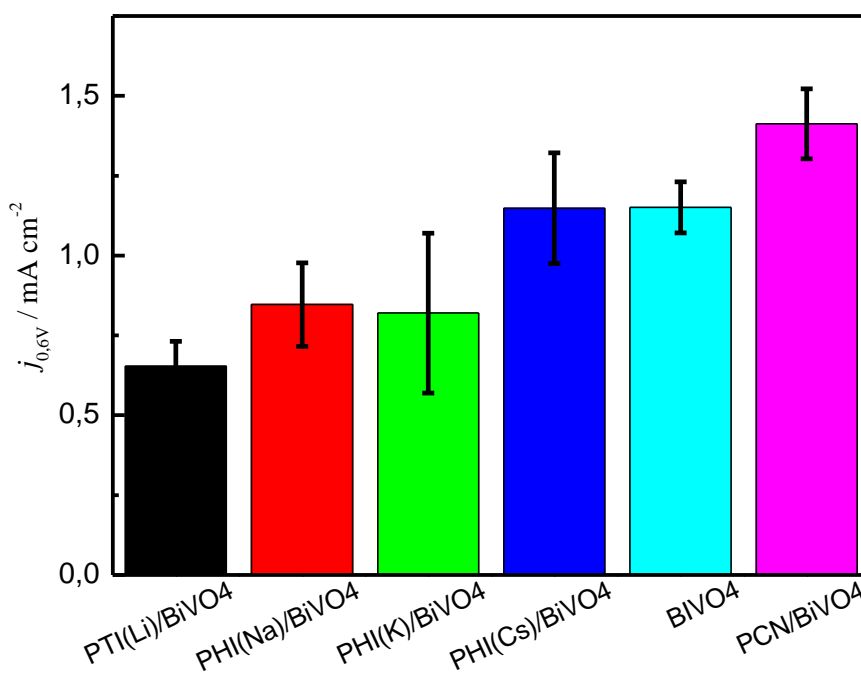
FIGURA 4.11 - Voltamogramas lineares sob iluminação contínua (a) ou intermitente (b) para os filmes de BiVO_4 e $x\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ a 50 mV s^{-1} na presença de glicerol 1 mol L^{-1} .



O potencial de $0,60 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl}_{(3M)}$ foi escolhido para a comparação entre os sistemas, pois realizando a conversão para a escala EHR (eletrodo reversível de hidrogênio) tem-se o potencial de $1,23 \text{ V vs EHR}$, que é o potencial padrão de oxidação da água e o usualmente utilizado para a comparação da atividade de materiais na literatura. Calculou-se a corrente apresentada pelos sistemas no potencial de $0,60 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl}_{(3M)}$ para três eletrodos distintos

de todos os materiais (experimentos em triplicata). Os resultados são apresentados na FIGURA 4.12 com os respectivos desvios padrões e confirmam a tendência observada nas LSV *on/off*. Assim, conclui-se que a diminuição das correntes na presença dos nitretos contendo Li, Na e K em suas estruturas não corresponde algum desvio no processo de síntese dos materiais.

FIGURA 4.12 - Gráfico de barras das correntes obtidas a partir dos LSV a 50 mV s^{-1} em $0,6 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl}_{(3M)}$ na presença de glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.



4.3 – Discussão

As atividades frente a reação de oxidação de glicerol na presença de luz dependem fortemente do tipo de nitreto de carbono (CN) utilizado, sendo que os materiais Li-PTI/BiVO₄, Na-PHI/BiVO₄ e K-PHI/BiVO₄ mostraram atividades menores que o BiVO₄ puro, o material Cs-PHI/BiVO₄ apresentou atividade similar ao BiVO₄ e o material PCN/BiVO₄ apresentou atividade superior ao BiVO₄.

Iniciando a discussão pelas características dos nitretos de carbono (CNs) antes da formação das heterojunções, partindo das tendências apresentadas

na FIGURA 4.1, o PCN possui uma estabilidade térmica superior aos demais materiais, mantendo praticamente a massa inicial na temperatura de 500 °C, ou seja, não ocorrendo perda de massa na temperatura de síntese do BiVO₄. Os demais materiais apresentaram perda significativa de massa nesta temperatura. Apesar do gráfico de Tauc para o Li-PTI revelar valores de E_g similares antes e após o tratamento térmico a 500 °C (FIGURA 4.9), parte do material foi decomposta, o que pode contribuir para o decréscimo da atividade.

As energias dos *bandgap* dos nitretos de carbono (CNs) na forma de pós mostram que o Li-PTI possui um valor superior aos demais materiais, sendo que a presença deste CN na heterojunção diminui a atividade do BiVO₄. Em contrapartida, os valores de E_g apresentados pelo PCN, Cs-PHI e Na-PHI são similares, sendo que os materiais apresentam atividades distintas. Novamente, estas análises foram realizadas antes do tratamento térmico a 500 °C, portanto a estabilidade térmica não está sendo considerada na análise.

A FIGURA 4.2 mostrou que o PCN possui o maior ângulo de contato, ou seja, que a superfície possui menor interação com a molécula de água, apesar do ângulo ainda ser menor que 90°. Esta menor interação com espécies polares pode mudar a morfologia do Bi metálico nos estágios iniciais de deposição, modificando a aderência do filmes. Como o valor de θ_c é distinto para o PCN em relação aos demais materiais, pode-se sugerir algum indício que este parâmetro influencie na atividade final do material para oxidação do glicerol. Importante salientar que o ponto de fusão do Bi metálico é de 271,4 °C, assim, caso ainda não tenha formado o BiVO₄, é provável que a composição do sistema após 271,4 °C seja Bi líquido + óxidos de vanádio, o que exclui qualquer discussão sobre a morfologia inicial dos depósitos de Bi. A temperatura de ebulição do DMSO é 189 °C, não devendo haver solvente orgânico na temperatura de síntese. A temperatura de 500 °C para a síntese do BiVO₄ é escolhida com base no valor mínimo para que haja conversão da fase tetragonal para a monoclinica.

Após a formação das heterojunções, a análise dos materiais por XRD permite concluir que a fase monolítica do BiVO_4 foi alcançada e que esta não é influenciada pelo tipo de CN presente na heterojunção. As energias de *bandgap* também são similares para todos os materiais, o que pode ser explicado pela interação apenas do BiVO_4 com a radiação. As micrografias mostraram que, apesar de todos os materiais apresentarem a forma globular do BiVO_4 , estas estruturas estão homogeneamente distribuídas apenas no BiVO_4 puro e sintetizado sobre PCN, ou seja, os materiais de maior atividade. Nos demais materiais, observou-se a formação de outras estruturas, com morfologia mais alongada. A análise por EDS sugere que essas estruturas sejam óxidos de vanádio que podem contribuir para a inibição da atividade catalítica. Importante salientar que essas análises de MEV-EDS foram realizadas após os ensaios eletroquímicos, sendo assim, mais próximas da estrutura do material durante os ensaios catalíticos.

5 – CONCLUSÕES

Os eletrodos de BiVO_4 , X-PHI/BiVO_4 ($\text{X} = \text{Na}$, K e Cs), Li-PTI/BiVO_4 e PCN/BiVO_4 foram sintetizados e caracterizados por meio de MEV-EDS, UV-Vis e técnicas eletroquímicas que atestaram a reatividade frente a reação de oxidação de glicerol.

Observou-se uma dependência do tipo de nitreto de carbono (CN) utilizado com a atividade para oxidação fotoeletroquímica do glicerol, sendo o PCN/BiVO_4 mais ativo, o Cs-PHI/BiVO_4 similar e os demais materiais inferiores ao BiVO_4 puro.

A relação entre a estrutura dos nitratos de carbono (CNs) e a atividade fotocatalítica não é trivial, uma vez que não é possível caracterizar os (CNs) após o processo de síntese do BiVO_4 , mas há indícios que as temperaturas de síntese podem modificar as estruturas ou principalmente as quantidades de (CN).

Desta forma, os resultados positivos para as atividades das heterojunções CN/BiVO_4 para as reações de oxidação da água e de moléculas orgânicas descritos na literatura são válidos apenas para alguns tipos de (CN), sendo necessário atentar-se que os (CNs) constituem uma classe de materiais com características distintas a depender da forma de síntese.

Avaliar a estabilidade térmica desses (CNs) é essencial para o desenvolvimento de heterojunções com outros materiais que necessitem de temperaturas elevadas para a síntese.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 VISWANATHAN, B. **Energy Sources: Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications**, Elsevier, 2016.
- 2 LARCHER, D.; TARASCON, J-M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. **Nature Chemistry**. v. 7, p. 19, 2015.
- 3 CHEN, C.; *et al.* 2,5-Furandicarboxylic acid production via catalytic oxidation of 5- hidroxymethylfurfural: catalysts, processes, reaction and mechanism. **Journal of Energy Chemistry**. v. 54. p. 528, 2020.
- 4 JIANG, C.; *et al.* Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges. **Chemical Society Reviews**. v. 46, p. 4645, 2017.
- 5 TILLEY, S.D. Recent advances and emerging trends in photo-electrochemical solar energy conversion. **Advances Energy Materials**, v. 9, p. 1802877, 2019.
- 6 BAGOTZKY, V.S.; VASSILIEV, Y.B.; KHAZOVA, O.A. Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**. v. 81, p. 229, 1977.
- 7 BARD, A.J. Design of semiconductor photoelectrochemical systems for solar energy conversion. **Journal of Physical Chemistry**. v. 86. p. 172, 1982.
- 8 MAJUMDER, T.; MONDAL, S.P. Advantages of nitrogen-doped graphene quantum dots as a green sensitizer with ZnO nanorod based photoanodes for solar energy conversion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 769, p. 48, 2016.
- 9 ALI, H. *et al.* Facile one-step process for synthesis of vertically aligned cobalt oxide doped TiO₂ nanotube arrays for solar energy conversion. **Journal of Solid-State Electrochemistry**. v. 19, p. 3019, 2015.
- 10 HUANG, J. *et al.* Enhanced photovoltaic and photoelectrocatalytic properties by free-standing TiO₂ nanotubes via anodization. **Journal of Solid-State Electrochemistry**. v. 19, p. 1151, 2015.
- 11 PELIZZETTI, E. SCHIAVELLO, M. Photochemical conversion and storage of solar energy. **Kluwer Academic Publishers**, Dordrecht. 1991.

-
- 12 AFROZ, K. *et al.* A heterojunction strategy to improve the visible light sensitive water splitting performance of photocatalytic materials, **Journal of Materials Chemistry. A**, v. 6, p. 21696, 2018.
- 13 JIA, C. *et al.* Enhanced Photoelectrocatalytic Activity of Methanol Oxidation on TiO₂-Decorated Nanoporous Gold. **Journal of Physical Chemistry**. v. 113, p. 16138, 2009.
- 14 SEGER, B.; LU, M.; WANG, L. Electrical power and hydrogen production from a photo-fuel cell using formic acid and other single-carbon organics. **Journal of Materials Chemistry**. v. 22, p. 10709, 2012.
- 15 ANTONIADOU, M. *et al.* Hydrogen and electricity generation by photoelectrochemical decomposition of ethanol over nanocrystalline Titania. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 5045, 2008.
- 16 ZHOU, B. *et al.* Photoelectrochemical generation of hydrogen over carbon-doped TiO₂ photoanode. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 92, p. 41, 2009.
- 17 ANTONIADOU, M.; LIANOS, P. Near Ultraviolet and Visible light photoelectrochemical degradation of organic substances producing electricity and hydrogen. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 204, p. 69, 2009.
- 18 MOHAPATRA, S.K. *et al.* Efficient Photoelectrolysis of Water using TiO₂ Nanotube Arrays by Minimizing Recombination Losses with Organic Additives. **Journal of Physical Chemistry**. v. 112, p. 11007, 2008.
- 19 JOHN, M.R.; *et al.* Hydrogen generation by photocatalytic oxidation of glucose by platinumized n-titania powder. **Journal of Physical Chemistry**. v. 87, p. 801, 1983.
- 20 DU, M.H.; FENG, J.; ZHANG, S.B. Photo-Oxidation of Polyhydroxyl Molecules on TiO₂ Surfaces: From Hole Scavenging to Light-Induced Self-Assembly of TiO₂ - Cyclodextrin Wires. **Physical Review Letters**., v. 98, p. 66102, 2007.
- 21 LU, X.; *et al.* Photoelectrochemical hydrogen production from biomass derivatives and water. **Chemical Society Reviews**. v. 43, p. 7581, 2014.

-
- 22 PERINI, N.; *et al.* Photoelectrochemical oxidation of glycerol on hematite: thermal effects, in situ FTIR and long-term HPLC product analysis. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 25, p. 1101, 2021.
- 23 HESSEL, C.; PERINI N.; SITTA, E. The role of scavengers in the CdS film corrosion. **Journal of Solid-State Electrochemistry**, v. 27 p. 705–714, 2023.
- 24 GEORGIEVA, J.; *et al.* Methanol oxidation and photo-oxidation at Pt/WO₃ electrocatalysts on graphite substrates. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 727, p. 135, 2014.
- 25 ZHAI, C. *et al.* High Efficiency Photoelectrocatalytic Methanol Oxidation on CdS Quantum Dots Sensitized Pt Electrode. **ACS Applied Materials Interfaces**. v. 8, p. 5972, 2016.
- 26 CHI J.; *et al.* Recent advancements in bismuth vanadate photoanodes for photoelectrochemical water splitting. **Materials Today Chemistry**. v. 26 p. 101060, 2022.
- 27 WALSH, A. *et al.* Band edge electronic structure of BiVO₄: elucidating the role of the Bi s and V d orbitals, **Chemistry of Material** v. 21 p. 547e551, 2021.
- 28 KWEON, K.E.; HWANG, G.S. Structural phase-dependent hole localization and transport in bismuth vanadate, **Physical Review B** v. 87, p. 205202, 2013
- 29 ONNY, S.A.; WANG, Z.; KONAROVA, M.; WANG, L. Bismuth based photoelectrodes for solar water splitting, **Journal of Energy Chemistry**, v. 61, p. 517e530, 2021.
- 30 MASCARO, L.H.; *et al.* One-step preparation of the BiVO₄ film photoelectrode. **Journal of Solid State Electrochemistry** v. 19, p. :31–35, 2015.
- 31 KIM, T.W.; CHOI, K.S. Nanoporous BiVO₄ Photoanodes with Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting. **Nature** v.343, p. 990-994, 2014.
- 32 SHADDAD, M.N. *et al.* Improved solar water splitting performance of BiVO₄ photoanode by the synergistic effect of Zr-Mo co-doping and FeOOH Co-catalyst layer. **Materials Letters**, v. 325, 2022.
- 33 LIU, D. *et al.* Selective photoelectrochemical oxidation of glycerol to high value-added dihydroxyacetone. **Nature Communications**, v. 10, p. 1779, 2019.

-
- 34 Da SILVA *et al.* Photoelectrochemical conversion of glycerol aqueous solution to value-added chemicals using Bi₂Fe₄O₉ as a photoanode Sustainable. **Energy & Fuels** v.7, p. 5546-5556, 2023.
- 35 WU, Y. H.; *et al.* Solar-driven valorisation of glycerol on BiVO₄ photoanodes: effect of co-catalyst and reaction media on reaction selectivity. **Journal of Material Chemistry A**, v. 9, p. 6252–6260, 2021.
- 36 THOMAS, A. Graphitic carbon nitride materials: Variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. **Journal of Material Chemistry** v. 18, p. 4893-4908, 2008.
- 37 WANG, Y; WANG, X.; ANTONIETTI, M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, p. 68-89, 2012.
- 38 LIEBIG, J.V. About some nitrogen compounds. **Annals of Pharmacotherapy** v.10, p.10, 1834.
- 39 DONG, F.; *et al.* Efficient synthesis of polymeric g-C₃N₄ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts. **Materials Chemistry**, v. 21, p. 15171–15174, 2011.
- 40 ZHANG, G.; *et al.* Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts. **Materials Chemistry**, v. 22, p. 8083–8091, 2012.
- 41 XU, J.; *et al.* A new and environmentally benign precursor for the synthesis of mesoporous g-C₃N₄ with tunable surface area **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 4510–4517, 2013.
- 42 NESTING, D.C.; BADDING, J. V. Quenchable Transparent Phase of Carbon. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1535–1539, 1996.
- 43 TEIXEIRA, I.F.; BARBOSA, E.C.; TSANG, S.C.E.; CAMARGO, P.H. Carbon nitrides and metal nanoparticles: From controlled synthesis to design principles for improved photocatalysis. **Chemical Society Reviews**. v. 47, p. 7783-7817, 2018.
- 44 JIE L.; *et al.* Synthesis and characterization of graphite-like carbon nitride nanobelts and nanotubes. **Nanotechnology**. v. 18, p. 115605, 2007.

45 WANG, Y.; WANG, X.; ANTONIETTI, M. Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition** v. 51, p. 68-89, 2011

46 FU, J.; YU, J. g-C₃N₄-Based Heterostructured Photocatalysts. **Advanced Energy Materials** v. 8, p. 31, 2018.

47 CHEN, Z.; VOROBYEVA, E.; MITCHELL, S. Single-atom heterogeneous catalysts based on distinct carbon nitride scaffolds. **National Science Review**. v. 5, p. 642, 2018.

48 SAVATEEV, A.; *et al.* Potassium Poly (heptazine imides) from Aminotetrazoles: Shifting Band Gaps of Carbon Nitride-like Materials for More Efficient Solar Hydrogen and Oxygen Evolution. **ChemCatChem**. v. 9, p.167, 2017.

49 CHEN, Z.; *et al.* The Easier the Better” Preparation of Efficient Photocatalysts—Metastable Poly (heptazine imide) Salts. **Advanced Materials**. v. 29, p. 1700555, 2017.

50 SAFAEI, J.; *et al.* Enhanced photoelectrochemical performance of Z-scheme g-C₃N₄/BiVO₄ photocatalyst, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 234, p. 296-310, 2018.

51 TRI, N.; *et al.* Development of g-C₃N₄/BiVO₄ Binary Component Heterojunction as an Advanced Visible Light-Responded Photocatalyst for Polluted Antibiotics Degradation. **Topics in Catalysis**. v. 63, p. 1206–1214, 2020.

52 CAO, S.; *et al.* Single-Atom Engineering of Directional Charge Transfer Channels and Active Sites for Photocatalytic Hydrogen Evolution. **Advanced Functional Materials**. v. 28, p. 1802169, 2018.

53 LI, S.; *et al.* In-situ generation of g-C₃N₄ on BiVO₄ photoanode for highly efficient photoelectrochemical water oxidation, **Applied Surface Science**, v. 523, p. 146441, 2020.

54 WANG, Y.; *et al.* Electrospinning Preparation of Nanostructured g-C₃N₄/BiVO₄ Composite Films with an Enhanced Photoelectrochemical Performance. **Langmuir**. v. 33, p. 4694-4701, 2017.

-
- 55 SUN, R.; *et al.* Enhanced photocatalytic oxidation of toluene with a coral-like direct Z-scheme BiVO₄/g-C₃N₄ photocatalyst, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 714, p. 619-626, 2017.
- 56 ZENG, G.; *et al.* Ultrathin g-C₃N₄ as a hole extraction layer to boost sunlight-driven water oxidation of BiVO₄-Based photoanode, **Journal of Power Sources**, v. 494, p. 229701, 2021.
- 57 MALVIYA, K.D; DOTAN, H. et.al. Rigorous substrate cleaning process for reproducible thin film hematite (α -Fe₂O₃) photoanodes. **Published in the Journal of Materials Research**, 2015, DOI: 10.1557/jmr.2015.300.
- 58 SILVA, I.F.; TEIXEIRA, I.F.; RIOS, R.D.F. Amoxicillin photodegradation under visible light catalyzed by metal-free carbon nitride: An investigation of the influence of the structural defects, **journal of Hazardous Materials**, v. 401, p. 123713, 2021.
- 59 SAVATEEV, A.; *et al.* Towards organic zeolites and inclusion catalysts: Heptazine imide salts can exchange metal cations in the solid state. **Chemistry–An Asian Journal**. v. 12, p. 1517-1522, 2017.
- 60 SHADDAD, M.N.; *et al.* Improved solar water splitting performance of BiVO₄ photoanode by the synergistic effect of Zr-Mo co-doping and FeOOH Co-catalyst layer. **Materials Letters**, v. 325, 2022.
- 61 MALISCA, A. M. Microscopia eletrônica de Varredura e Microanálise. **Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC**, 97p. (2006).
- 62 FILHO, H. D. D. F., CARVALHO, G. A. DE. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X. **Estação Científica UNIFAP** 3, 31–45 (2013).
- 63 BARBOSA, M. L; CRUZ, S. A.; *et. al.* Evaluation the Potential of Onion/Laponite Composites Films for Sustainable Food Packaging with Enhanced UV Protection and Antioxidant Capacity. **Molecules**(2023),28,6829.<https://doi.org/10.3390/molecules28196829>.
- 64 CHENG, B.; *et al.* One-Pot Template-Free Hydrothermal Synthesis of Monoclinic BiVO₄ Hollow Microspheres and Their Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity International **Journal of Photoenergy** v. 2012, ID 797968, 2012.

65 CHEN, X.; SHANGGUAN, W. Hydrogen production from water splitting on CdS-based photocatalysts using solar light. **Frontiers in Energy**. v. 7, p. 111–118, 2013.

66 ROGOLINO, A.; *et al.* Modified Poly(Heptazine Imides): Minimizing H₂O₂ Decomposition to Maximize Oxygen Reduction **ACS Applied Material Interfaces**, v. 14, p. 49820–49829, 2022.

67 REICHERT, R.; ZAMBRZYCKI, C.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Photoelectrochemical oxidation of organic C1 molecules over WO₃ films in aqueous electrolyte: Competition between water oxidation and C1 oxidation. **ChemSusChem** v. 8, p. 3677–3687, 2015.