

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

Jessenia Brillit Villaverde Herrera

**Estudo da formação de partículas de vanadato de bismuto
via síntese hidrotérmica: avaliação da eficiência na
conversão fotocatalítica de CO_2**

São Carlos

2023

Jessenia Brillit Villaverde Herrera

**Estudo da formação de partículas de vanadato de bismuto
via síntese hidrotérmica: avaliação da eficiência na
conversão fotocatalítica de CO_2**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestra em ciências.

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Dr. Renato Vitalino Gonçalves

Versão original

São Carlos

2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Villaverde Herrera, Jessenia Brillit

Estudo da formação de partículas de vanadato de bismuto via síntese hidrotérmica: avaliação da eficiência na conversão fotocatalítica de CO₂ / Jessenia Brillit Villaverde Herrera; orientador Renato Vitalino Gonçalves -- São Carlos, 2023.

75 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2023.

1. Vanadato de bismuto. 2. Fotossíntese artificial. 3. Fotorredução de CO₂. 4. Eficiência fotocatalítica. I. Gonçalves, Renato Vitalino, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Jessenia Brillit Villaverde Herrera

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestra em Ciências. Área de Concentração: Física Teórica Experimental.

Aprovado (a) em: 09/10/2023

Comissão Julgadora

Dr(a).: Renato Vitalino Gonçalves

Instituição: (IFSC/USP)

Dr(a).: Douglas Gouvêa

Instituição: (Poli/USP)

Dr(a).: Fabio Henrique Barros de Lima

Instituição: (IQSC/USP)

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Carmen e Tomas, e ao meu irmão Brian por sempre me guiarem e apoiarem em todas as decisões da minha vida e acima de tudo, por me incentivarem a realizar parte dos meus sonhos, pois este trabalho é um reflexo de vocês. Os amo.

Ao amor da minha vida, Pedro, por estar sempre ao meu lado, me ajudando e me fazendo sentir sua presença todos os dias. Obrigada por estar sempre comigo e por me incentivar a ser melhor a cada dia. Te amo infinitamente.

Ao meu orientador, Renato, por me permitir fazer parte do grupo NaCA, por me apoiar e me exigir no caminho da pesquisa. O seu vasto conhecimento na área aplicado à sua enorme paixão pela ciência será sempre o meu guia.

Aos meus amigos do grupo NaCA, Washington, Yara, Higor, Fiacre, por fazerem parte do meu aprendizado e me apoiarem em todos os momentos do mestrado.

Aos meus queridos amigos, Wilfredo, Eloy, Ana e Fiacre, por me darem uma valiosa amizade, por sempre me ouvirem e me acompanharem em todos os momentos.

Aos técnicos do NaCA, Inés, Erica, Geraldo, Cássio, Luiz e Manoel, por disponibilizarem seu tempo para fazer este trabalho.

“A ciência é feita de erros, que por sua vez são os passos para a verdade..”

Julio Verne

RESUMO

VILLAVERDE HERRERA, J.B. **Estudo da formação de partículas de vanadato de bismuto via síntese hidrotérmica: avaliação da eficiência na conversão fotocatalítica de CO_2** . 2023. 75p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

A dependência da produção de energia a partir de combustíveis fósseis como petróleo, gás natural e carvão gera a emissão de grandes quantidades de gases de efeito estufa, que são lançados espontaneamente no meio ambiente, causando efeitos ambientais perigosos como o aquecimento global, que afetam a vida das pessoas milhões de pessoas. Uma estratégia para minimizar a crise ambiental é a fotossíntese artificial que, por meio do uso de materiais semicondutores e da luz solar, pode reduzir o CO_2 e convertê-lo em produtos de alto valor químico. Um dos semicondutores amplamente estudados é o vanadato de bismuto ($BiVO_4$), um material com propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais únicas que o tornam um candidato interessante para a produção de combustível solar. No presente trabalho, partículas de $BiVO_4$ foram sintetizadas pelo método hidrotérmico controlando o pH da solução aquosa. Os resultados de difração de raios x e espectroscopia raman indicaram a formação de uma fase monoclinica. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que o tamanho da partícula aumentou com o aumento do pH, atingindo uma faceta bem moldada e exposta com pH igual a 1. Os espectros UV-Vis mostraram que o $BiVO_4$ puro tem um gap de aproximadamente 2,46 eV. A redução fotocatalítica de CO_2 usando $BiVO_4$ com faceta bem exposta apresentou atividade única para converter em produtos de CO e CH_4 . Após 5h de reação em meio aquoso, $BiVO_4$ /pH 1 produziu 14,728 $\mu\text{mol/g}$ e 1,057 $\mu\text{mol/g}$ de CO e CH_4 , respectivamente. Para melhorar a atividade fotocatalítica, partículas de Rutênio foram depositadas na superfície pelo método de impregnação química em diferentes concentrações, como resultado obteve-se que para $BiVO_4$ pH 1 @ 0,05%wt Ru, as quantidades de CO e CH_4 foram de 20,667 $\mu\text{mol/g}$ e 5,405 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente, mostrando um aumento significativo de 1,40 vezes para CO e 5,11 vezes para CH_4 , aumentando efetivamente sua atividade fotocatalítica.

Palavras-chave: Vanadato de bismuto. Fotossíntese artificial. Fotorredução de CO_2 . Eficiência fotocatalítica.

ABSTRACT

VILLAVERDE HERRERA, J.B. **Study of the formation of bismuth vanadate particles via hydrothermal synthesis: evaluation of efficiency in the photocatalytic conversion of CO_2** . 2023. 75p. Dissertation (Master in Science) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

The dependence on energy production from fossil fuels such as oil, natural gas and coal generates the emission of large amounts of greenhouse gases, which are released spontaneously into the environment, causing dangerous environmental effects such as global warming, which affect the millions of people's lives. A strategy to minimize the environmental crisis is artificial photosynthesis which, through the use of semiconductor materials and sunlight, can reduce CO_2 and convert it into products of high chemical value. One of the widely studied semiconductors is bismuth vanadate ($BiVO_4$), a material with unique optical, electronic and structural properties that make it an interesting candidate for the production of solar fuel. In the present work, $BiVO_4$ particles were synthesized by the hydrothermal method controlling the pH of the aqueous solution. X-ray diffraction and raman spectroscopy results indicated the formation of a monoclinic phase. Scanning electron microscopy showed that the particle size increased with increasing pH, reaching a well-shaped and exposed facet with pH equal to 1. UV-Vis spectra showed that pure $BiVO_4$ has a gap of approximately 2.46 eV. The photocatalytic reduction of CO_2 using $BiVO_4$ with well-exposed facet showed unique activity to convert to products of CO and CH_4 . After 5h of reaction in aqueous medium, $BiVO_4$ /pH 1 produced 14.728 $\mu\text{mol/g}$ and 1.057 $\mu\text{mol/g}$ of CO and CH_4 , respectively. To improve the photocatalytic activity, Ruthenium particles were deposited on the surface by the chemical impregnation method at different concentrations, as a result it was obtained that for $BiVO_4$ pH 1 @ 0.05%wt Ru, the amounts of CO and CH_4 were 20.667 $\mu\text{mol/g}$ and 5.405 $\mu\text{mol/g}$, respectively, showing a significant increase of 1.40 times for CO and 5.11 times for CH_4 , effectively increasing its photocatalytic activity.

Keywords: Bismuth vanadate. Artificial photosynthesis. CO_2 photoreduction. Photocatalytic efficiency .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Emissões anuais totais de CO ₂ por setores das principais economias mundiais (China, Estados Unidos, Índia, Rússia e Japão) de 1970 a 2021.	27
Figura 2 – Distribuição do espectro solar AM 1,5G.	28
Figura 3 – Revisão estatística sobre a geração mundial de energia a partir de fontes renováveis, gás e carvão entre o período 2001-2021.	29
Figura 4 – Representação esquemática do processo de fotocatalise de um semicondutor	30
Figura 5 – Representação esquemática do processo de fotocatalise de um semicondutor	33
Figura 6 – Distribuição de semicondutores de acordo com o seu bandgap	34
Figura 7 – Ilustração do semicondutor tipo n	36
Figura 8 – Representação esquemática da estrutura tetragonal zircônia do material $BiVO_4$	37
Figura 9 – Representação esquemática da estrutura scheelita tetragonal do material $BiVO_4$	38
Figura 10 – Representação esquemática da estrutura scheelita monoclinica do material $BiVO_4$	38
Figura 11 – Diagrama de produção do $BiVO_4$ pelo método hidrotérmico.	42
Figura 12 – Mecanismo de obtenção de partículas de rutênio	43
Figura 13 – Diagrama Físico expressa pela lei de Bragg.	44
Figura 14 – Diagrama de Níveis de energia dos diferentes tipos de absorção de luz.	45
Figura 15 – a) Configuração experimental para as reações de fotocatalise sob simulador solar b) Cromatógrafo de gases Agilent 7890B.	48
Figura 16 – Difratogramas de Raios-X do catalisador $BiVO_4$ sintetizados com pH controlado.	49
Figura 17 – Espectros Raman das amostras de $BiVO_4$ sintetizados com pH controlado.	51
Figura 18 – MEV do $BiVO_4$ (a) pH 0 (b) pH 0,25 (c) pH 0,5 (d) pH 0,75 (e) pH 1 sintetizados com pH controlado.	52
Figura 19 – Espectro de UV-vis do $BiVO_4$ sintetizados com pH controlado (a) espectro de absorbância (b) band gap.	54
Figura 20 – Espectros XPS do $BiVO_4$ (a)Bi4f pH 0, (b)V2p pH 0, (c)O1s pH 0, (d)Bi4f pH 0,25, (e)V2p pH 0,25, (f)O1s pH 0,25, (g)Bi4f pH 0,5, (h)V2p pH 0,5, (i)O1s pH 0,5, (j)Bi4f pH 0,75, (k)V2p pH 0,75, (l)O1s pH 0,75, (m)Bi4f pH 1, (n)V2p pH 1, (o)O1s pH 1.	56

Figura 21 – Evolução de CO e CH_4 do $BiVO_4$ com pH variável utilizando 15 mg de fotocatalisador disperso em solução aquosa e irradiado com intensidade de 300 mW cm^2 e filtro AM 1,5G.	58
Figura 22 – MEV do $BiVO_4$ pH 1 em concentração de (a) 0,05% wt Ru 0 (b) 0,10% wt Ru (c) 0,15% wt Ru. sintetizados com pH controlado	60
Figura 23 – Espectro de UV-Vis de (a) absorbância e (b) band gap do $BiVO_4$ pH 1 @ 0,05% wt Ru e $BiVO_4$ pH 1.	61
Figura 24 – Evolução de CO e CH_4 do $BiVO_4$ e $BiVO_4$ baixo diferentes concentrações de Rutênio utilizando 15 mg de fotocatalisador disperso em solução aquosa e irradiado com intensidade de 300 mW cm^2 e filtro AM 1,5G.	62
Figura 25 – Evolução de CO y CH_4 utilizando 15 mg de $BiVO_4$ pH 1 @ 0,05% wt Ru e TiO_2 p25 disperso em solução aquosa e irradiado com intensidade de 300 mW cm^{-2} e filtro AM 1,5G.	63
Figura 26 – Avaliação da estabilidade fotocatalítica do $BiVO_4$ pH 1 @ 0.05% wt Ru em comparação com o TiO_2 p25.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potenciais padrão relacionados à redução de CO_2 e oxidação da água com referência ao eletrodo de hidrogênio normal (NHE) em $pH = 0$ (58)	32
Tabela 2 – Estrutura cristalina e comprimento de ligação de polimorfos $BiVO_4$ (74,75)	36
Tabela 3 – Listagem dos reagentes empregados e sua procedência	41
Tabela 4 – Valores da largura total à meia altura do pico (1 2 1) de difração do $BiVO_4$ sintetizado sob diferentes pH, tamanho médio do cristalito e a cristalinidade	50
Tabela 5 – Bandas identificadas na espectroscopia Raman para o $BiVO_4$ na fase monoclinica	52
Tabela 6 – Área superficial específica das amostras de $BiVO_4$ com pH variável	53
Tabela 7 – Valores de band gap de $BiVO_4$ sintetizado baixo pH variável	54
Tabela 8 – Concentrações atômicas referentes aos átomos de oxigênio ligados a O_L , O_V , O_C	57
Tabela 9 – Evolução de CO e CH_4 de $BiVO_4$ em pH variável	58
Tabela 10 – Área superficial específica das amostras de $BiVO_4$ com diferentes concentrações em peso de partículas de rutênio	59
Tabela 11 – Evolução de CO e CH_4 de $BiVO_4$ em pH 1 e baixo diferentes concentrações	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CO_2	Dióxido de Carbono
$BiVO_4$	Vanadato de Bismuto
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difração de raios X
UV-Vis	Ultravioleta-visível
PWh	PentaWatts hora
pH	Potencial de hidrogênio
AM 1.5G	Referência de massa de ar atmosférico (do inglês, Air Mass 1.5G)
AQY	Eficiência quântica aparente (do inglês, apparent quantum yield)
FWHM	Largura a meia altura (do inglês, Full width at half maximum)
NHE	Eletrodo normal de hidrogênio (do inglês, Normal hydrogen electrode)
ppm	Parte por milhão
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitado por raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

Φ	Eficiência fotocatalítica
ΔG	Variación da energia livre de Gibbs
E_{gap}	Energia de banda proibida
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
h	Constante de Planck
ν	Frequência
eV	Elétron-volt
μ	Micro
W/m^2	Watts por metro quadrado

SUMÁRIO

1	MOTIVAÇÃO	23
2	INTRODUÇÃO	27
2.1	Dióxido de carbono no cenário energético mundial	27
2.2	Fotossíntese Artificial	30
2.2.1	Tipos de fotossíntese artificial.	30
2.2.2	Princípios básicos da fotocatalis heterogênea	30
2.2.3	Mecanismo da fotoredução da molécula de CO_2	31
2.2.4	Semicondutores	34
2.3	Vanadato de Bismuto: Propiedades, Síntese e Aplicações	35
2.3.1	Vanadato de Bismuto	35
2.3.2	Propriedades físicas e químicas	35
2.3.3	Propriedades físicas	35
2.3.3.1	Métodos de Síntese de Vanadato de Bismuto	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	Materiais e reagentes	41
3.2	Síntese do material $BiVO_4$ por método hidrotérmico	41
3.3	Síntese de Rutênio por impregnação	43
3.4	Técnica de caracterização física	44
3.4.1	Difração de raios X	44
3.4.2	Espectroscopia Raman	45
3.4.3	Espectroscopia UV-Vis	46
3.4.4	Microscopia eletrônica de varredura	46
3.5	Fotorredução de CO_2	47
3.5.1	Configuração do sistema reacional	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1	O $BiVO_4$	49
4.1.1	Síntese, Caracterização estrutural e morfológica	49
4.1.2	Caracterização eletrônica e óptica	53
4.1.3	Estudo da atividade fotocatalítica	58
4.2	O $BiVO_4$ com partículas de Rutênio	59
4.2.1	Síntese, Caracterização estrutural e morfológica	59
4.2.2	Caracterização óptica	60
4.2.3	Estudo da atividade fotocatalítica	61

5	CONCLUSÃO	65
	REFERÊNCIAS	67

1 MOTIVAÇÃO

A emissão excessiva de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera é um problema ambiental importante que contribui para o aquecimento global e as mudanças climáticas. Nos últimos anos, a atividade industrial, o uso de combustíveis fósseis e o desmatamento aumentaram significativamente essa emissão (1). De acordo com o Global Carbon Project, em 2022, houve uma emissão global de 40,6 Gt de CO_2 , o que representa um aumento de 52,74 % em relação às emissões dos últimos 30 anos, com um crescimento anual de 0,5 % na última década (2).

Atualmente, não há previsão de uma diminuição nas emissões globais de CO_2 , no entanto, se essas previsões continuarem, teria uma probabilidade de 50 % de que nos próximos 5 anos, a temperatura média anual este por acima dos níveis pré-industriais com o 1,5 °C, o que produziria uma série de mudanças, como nos padrões climáticos, desencadear o derretimento dos glaciares, o aumento do nível do mar, entre outras consequências negativas (3).

Entretanto, persistem as esperanças de reduzir os níveis de emissão dos gases de efeito estufa, como os resultados obtidos até o momento pelo pacto climático de Glasgow na Conferência das Partes das Nações Unidas sobre a mudança climática (COP 26). Neste contexto, as tecnologias alternativas e eficientes estão sendo desenvolvidas para capturar e aproveitar o CO_2 da atmosfera, permitindo uma economia em transição mais sustentável, e com baixos níveis de emissão de carbono no futuro (4,5,6)

Uma das estratégias para reduzir o dióxido de carbono presente na atmosfera aproveitando a abundância da energia solar é a fotossíntese artificial, o qual é um processo químico semelhante à fotossíntese natural que ocorre nas plantas (7). Um dos processos realizados na fotossíntese artificial é a fotorredução de CO_2 , que transforma a molécula de CO_2 (CO_2) em produtos desejados como CO, CH_4 (CH_4), e outros vetores de energia; seguida da fotoxidação da água que, ao quebrar a molécula de água (H_2O), libera produtos como hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2) (8,9).

Para que qualquer um dos processos mencionados anteriormente ocorra, um material semiconductor deve possuir capacidade suficiente para acelerar uma reação por meio de transferência de elétrons e prótons (10).

Neste sentido, o semiconductor deve ter a capacidade de absorver os fótons que passam através de uma fonte de luz para a excitar os elétrons (e^-) de um nível de energia mais baixo, chamada de banda de valência (VB), para um mais alto, chamada de banda de condução (BC), deixando uma região carregada positivamente que corresponde à falta de um elétron no nível de energia anteriormente ocupado, chamado buraco (h^+). É sabido que o par elétron-buraco apresenta um confinamento no semiconductor, desencadeando uma série de reações de oxidação e redução. Neste caso, as interações do CO_2 com o meio ambiente por meio da fotorredução promove a formação de compostos intermediários, tais como o CH_4 , CO, HCHO, CH_3OH y CH_2O_2 na superfície do fotocatalisador (11).

A produção desses compostos químicos tem interessantes aplicações na área de sustentabilidade ambiental; porém, este mecanismo evidencia uma eficiência limitada dependendo do tipo de catalizador, da presença limitada de sítios tensoativos e da taxa rápida de recombinação de pares elétron-buraco fotogerados (12,13).

Estudos anteriores mostraram que a seleção adequada de fotocatalisadores afeta significativamente a produção dos compostos mencionados anteriormente (6). Até o momento, os catalisadores mais estudados para aplicações fotocatalíticas são: dióxido de titânio (TiO_2) (14,15), óxido de zinco (ZnO) (16), trióxido de tungstênio (WO_3) (17), dióxido de estanho (SnO_2) (18), entre outros; no entanto, a maioria dos catalisadores atualmente em estudo é ativa apenas na região ultravioleta, representando pelo menos 4 % do espectro solar, e isso representa um grande desafio para encontrar um potencial catalisador capaz de aproveitar ao máximo a radiação solar e que, além disso, apresente uma diferença de energia interessante na banda proibida (E_g) (19,20).

Atualmente, os catalisadores à base de bismuto estão sendo amplamente estudados devido ao seu baixo E_g , que confere propriedades únicas tanto estruturais, eletrônicas e ópticas (21,22). Os compostos mais estudados são: Oxi-halogeneto de bismuto ($BiOX$; X = Cl, Br, I) (23,24), tungstato de bismuto (Bi_2WO_6) (25,26), vanadato de bismuto ($BiVO_4$) (27,28) e molibdato de bismuto (Bi_2MoO_6) (29,30).

Entre os vários fotocatalisadores mencionados, o $BiVO_4$ é um semicondutor do tipo n especialmente interessante para pesquisas em energia solar devido à sua alta atividade fotocatalítica sob irradiação com luz visível, alta estabilidade química, baixa toxicidade e propriedades ópticas que podem ser ainda melhores por meio de diversas estratégias e mecanismos (22,27,30).

Em termos de morfologia estrutural, o $BiVO_4$ apresenta 3 estruturas cristalinas que dependem em grande medida do processo de síntese aplicado a ele. Estudos relatam (31,32) que, sujeito a certos tipos de síntese, uma melhor atividade fotocatalítica é apresentada na fase monoclínica. Da mesma forma, em termos de suas propriedades ópticas, o semicondutor com uma banda proibida de 2,4 eV na fase monoclínica (33,34) mostra forte absorção de luz ultravioleta e visível, tornando-se um material promissor por apresentar atividade fotocatalítica interessante. Apesar de ter algumas limitações, como baixa mobilidade eletrônica, o $BiVO_4$ demonstra propriedades morfológicas, estruturais e ópticas únicas que prometem ser uma alternativa na conversão de energia solar por meio da fotossíntese artificial (35).

Neste trabalho, motivados pelas notáveis propriedades do fotocatalisador $BiVO_4$, exploraremos a síntese do material para aplicações em fotocatalise, especificamente na fotoredução de CO_2 em produtos químicos de alto valor agregado. Esta dissertação é dividida em 4 capítulos. No capítulo 1, realizaremos uma revisão sobre a produção e consumo de CO_2 , além de seu efeito na atmosfera, explicaremos os princípios fundamentais da fotossíntese artificial, o mecanismo da fotocatalise heterogênea e a abordagem dos fotocatalisadores atuais encontrados na literatura e descreveremos informações sobre propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do $BiVO_4$. No capítulo 2, detalharemos sobre os materiais, equipamentos e métodos utilizados para realizar o trabalho. No capítulo 3, trataremos da apresentação e discussão dos resultados obtidos. E finalmente, o capítulo 4 resumirá as conclusões alcançadas do estudo e algumas sugestões para a continuidade do trabalho.

2 INTRODUÇÃO

2.1 Dióxido de carbono no cenário energético mundial

O dióxido de carbono (CO_2) é um dos principais gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera que faz parte do ciclo do carbono há milhões de anos (36). Ao longo da história da Terra, diversos eventos climáticos e geológicos aumentaram a quantidade de CO_2 na atmosfera. Antes da Revolução Industrial, em 1760, havia 250 partes por milhão (ppm) de CO_2 na atmosfera. Na década de 1960, a concentração chegou a 300 ppm e em 2022 superou o recorde de 420 ppm (37,38).

De fato, as atividades humanas relacionadas à indústria, energia, transporte, agricultura, desmatamento e outros setores (36,39) são responsáveis por quase todas as emissões totais de CO_2 que levam ao acúmulo de gases na atmosfera. Em um relatório da IEA-EDGAR CO_2 sobre a evolução das emissões globais de CO_2 durante os anos de 1970 a 2021 (Figura 1) estimou que em 2020 as emissões globais de CO_2 nas principais economias do mundo diminuíram 5,3 % em comparação com o ano anterior e, em 2021, as emissões globais de CO_2 per capita retornaram ao mesmo nível (40).

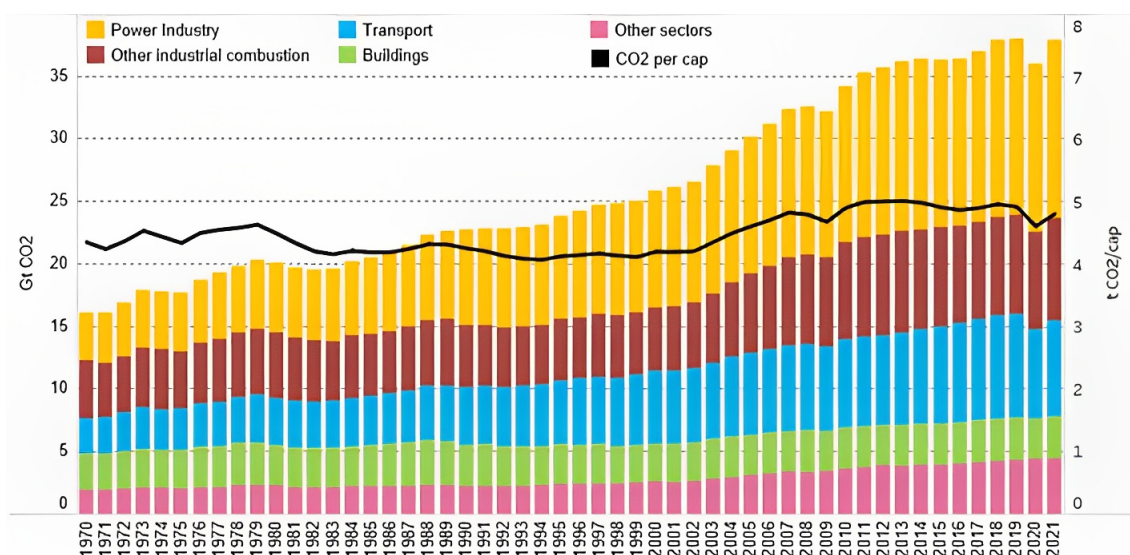


Figura 1 – Emissões anuais totais de CO_2 por setores das principais economias mundiais (China, Estados Unidos, Índia, Rússia e Japão) de 1970 a 2021.

Fonte: THE EUROPEAN COMMISSION'S SCIENCE (41)

Embora os principais GEE sejam o dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4), existem outros gases menores de impacto importante (41). O dióxido de carbono representou 82 % dos gases de efeito estufa em 2017, seguido do metano, óxido nitroso e gases fluorados com 10 %, 5 % e 3 %, respectivamente (42). Apesar das cifras alarmantes, esses dados apenas refletem o efeito negativo do consumo global. Estima-se que o consumo mundial de energia atingiu cerca de 25.000 Terawatt-hora (TWh) em 2021 e espera-se que aumente ainda mais nas próximas décadas devido ao crescimento populacional e alta demanda de energia em diferentes setores (43).

Uma das fontes mais sustentáveis e abundantes é o Sol, com uma energia produzida em seu interior é igual a $4 \times 10^{26} \text{ watts}$, dos quais 30 % é refletida de volta ao espaço e 70 % é absorvida pela Terra. Isso significa que cerca de 1.400 watts chegam para cada metro quadrado na superfície da Terra (44). Dentro de todo o espectro eletromagnético que atinge a atmosfera, apenas 47,7 % pertencem à região visível, o restante é dividido em radiação infravermelha e ultravioleta (45). A figura 2 mostra a distribuição da energia solar incidente na superfície da Terra (AM 1,5G).

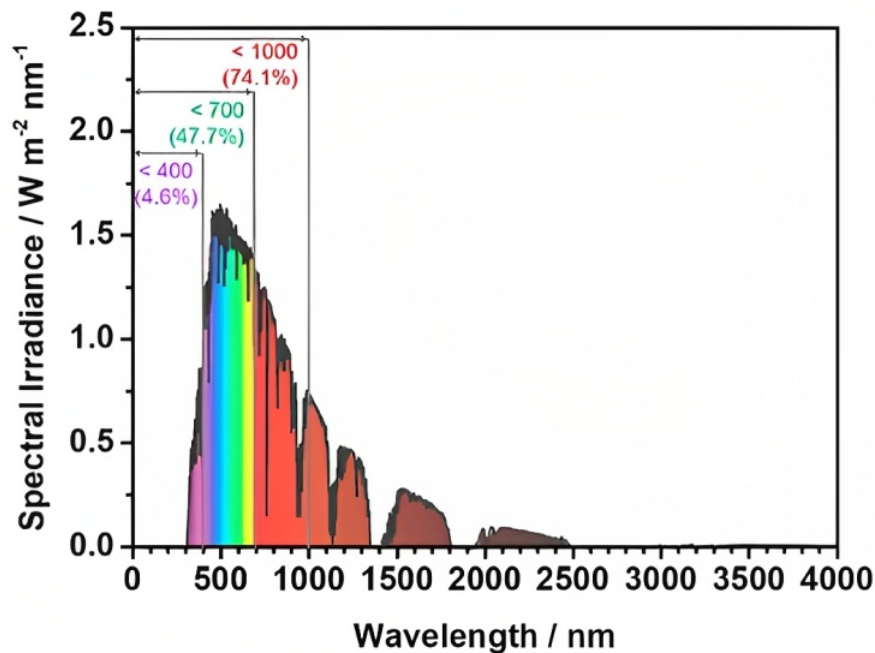


Figura 2 – Distribuição do espectro solar AM 1,5G.

Fonte: GONÇALVES (45)

De acordo com as estimativas da Agência Internacional de Energia (AIE), ver Figura 3, a participação dos combustíveis fósseis no consumo mundial de energia pode chegar a 75 % até 2030, enquanto a energia solar, eólica, nuclear, hidrelétrica, maremotriz, geotérmica, fotovoltaica e fotocatalítica corresponderiam aos restantes 25 %, atingindo atualmente cerca de 13 % (46,47). Somente em 2021, a energia solar, eólica, nuclear e hidrelétrica geraram 3,7 %, 6,6 %, 4 % e 15 % da eletricidade mundial, respectivamente, fornecendo uma alternativa sustentável, limpa e abundante para a crescente necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa (44,48).

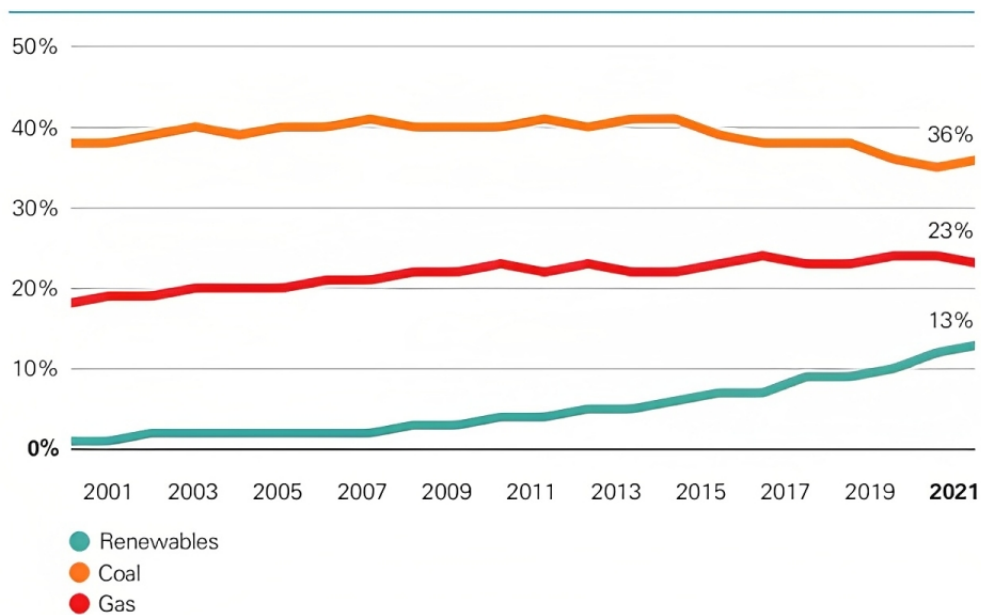


Figura 3 – Revisão estatística sobre a geração mundial de energia a partir de fontes renováveis, gás e carvão entre o período 2001-2021.

Fonte: BP (47)

Apesar desses avanços, a participação de fontes renováveis de energia no consumo total mundial de energia primária ainda é relativamente pequena, mas espera-se que essa quantidade aumente à medida que novas tecnologias mais avançadas sejam desenvolvidas, implementadas e melhoradas em todo o mundo a curto e médio prazo (46).

2.2 Fotossíntese Artificial

2.2.1 Tipos de fotossíntese artificial.

A fotossíntese artificial é um mecanismo que utiliza catalisadores químicos ou semicondutores para produzir produtos da quebra da molécula de água e da redução da molécula de dióxido de carbono. Este processo pode contribuir significativamente para o desenvolvimento da produção de energia renovável em um futuro sustentável (49,50,51). A fotocatalise pode ser classificada em duas categorias: fotocatalise homogênea e heterogênea, sendo esta última a que utiliza materiais inorgânicos sólidos como fotocatalisadores, incluindo os semicondutores mais promissores até o momento (52,53).

2.2.2 Princípios básicos da fotocatalise heterogênea

A fotocatalise heterogênea é o processo no qual a energia solar é absorvida e convertida em energia química na superfície de um catalisador, que geralmente é um material semicondutor de banda larga. A energia dos fótons absorvidos deve ser igual ou maior que a energia da banda proibida do fotocatalisador para promover a excitação direta de seus elétrons. Quando a energia do fóton é maior do que sua lacuna de energia, os semicondutores se excitam, criando pares elétron-buraco, a partir dos quais os elétrons (e^-) se movem para a banda de condução, deixando buracos (h^+) na banda de valência. Essas reações ocorrem simultaneamente (Figura 4) (49,50).

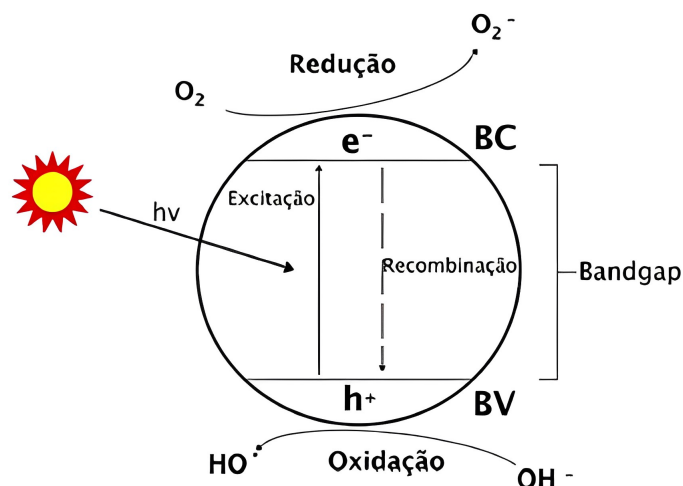


Figura 4 – Representação esquemática do processo de fotocatalise de um semicondutor

Fonte: PANDOLI *et al.* (54)

Isso significa que os elétrons excitados podem participar de várias reações ao mesmo tempo; no entanto, se combinados com um buraco (h^+), podem liberar a energia que absorveram daquela reação. Esse processo de desativação é chamado de recombinação de cargas e é um dos principais fatores responsáveis pela baixa eficiência das reações fotocatalíticas (49,50,51,52,53,54). Portanto, a eficiência de dois processos fotocatalíticos depende basicamente do tipo de material do fotocatalisador, da área superficial do fotocatalisador e da exposição à luz. Ou seja, depende de quatro principais variáveis (51,55).

- I. A adsorção da luz;
- II. A separação de cargas;
- III. A migração das cargas para a superfície;
- IV. A migração das cargas para a superfície.

Existem dois processos importantes na fotocatalise heterogênea conhecidos como foto-oxidação da água e fotoredução de CO_2 . Na foto-oxidação da água, a energia luminosa absorvida pelo fotocatalisador é utilizada para formar moléculas de O_2 e H_2 (8). Por outro lado, na fotoredução de CO_2 , a energia luminosa absorvida pelo fotocatalisador é utilizada para converter o CO_2 em produtos úteis, como metano, metanol e etanol (9); no entanto, por questão de interesse, o mecanismo de fotoredução da molécula de CO_2 será abordado com mais detalhe (51).

2.2.3 Mecanismo da fotoredução da molécula de CO_2

O CO_2 é uma molécula termodinamicamente estável com uma energia livre de Gibbs de $\Delta G^0 = -394,4 K J mol^{-1}$ (56). Apesar de possuir uma alta estabilidade química, o CO_2 requer uma quantidade de energia para gerar uma série de elétrons e buracos a partir da absorção de luz (56,57). A fotoredução de CO_2 pode produzir e transformar muitos produtos, dependendo do tipo de reação e do fotocatalisador. A tabela (1) mostra algumas das reações que ocorrem na célula do cátodo durante a redução de CO_2 no processo de fotossíntese artificial (58,59,60).

Tabela 1 – Potenciais padrão relacionados à redução de CO_2 e oxidação da água com referência ao eletrodo de hidrogênio normal (NHE) em $pH = 0$ (58)

Reação	E^0 vs. NHE em $pH = 0$	Número da equação
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$	-0,11V	(1)
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + H_2O$	-0,07V	(2)
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	0,03V	(3)
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	0,17V	(4)
$2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_5OH + 3H_2O$	0,08V	(5)
$2CO_2 + 14H^+ + 14e^- \rightarrow C_2H_6 + 2H_2O$	0,14V	(6)

Fonte: Elaborada pelo autora.

A reação redox requer que o potencial padrão de redução de CO_2 para CO com referência a NHE e $pH = 0$ seja de -0,11 V. Embora o processo acima exija apenas $2e^-$, a reação direta de redução de CO_2 tem um alto potencial negativo que limita esta reação. Da mesma forma, os potenciais de redução padrão necessários para formar formaldeído, metanol e metano são -0,07 V, 0,03 V e 0,17 V, respectivamente.

Do ponto de vista termodinâmico, as reações com vários elétrons como a formação de metano e metanol são as reações mais favoráveis devido à sua baixa potencialidade; no entanto, são lentas devido à grande quantidade de elétrons envolvidos. Isso indica que a redução fotocatalítica de CO_2 é um processo complexo limitado por suas propriedades cinéticas e termodinâmicas, o que afeta ou melhora sua eficiência no processo fotocatalítico (60). Da mesma forma, os produtos fotogerados da redução do CO_2 podem ser esquematicamente observados na figura 5.

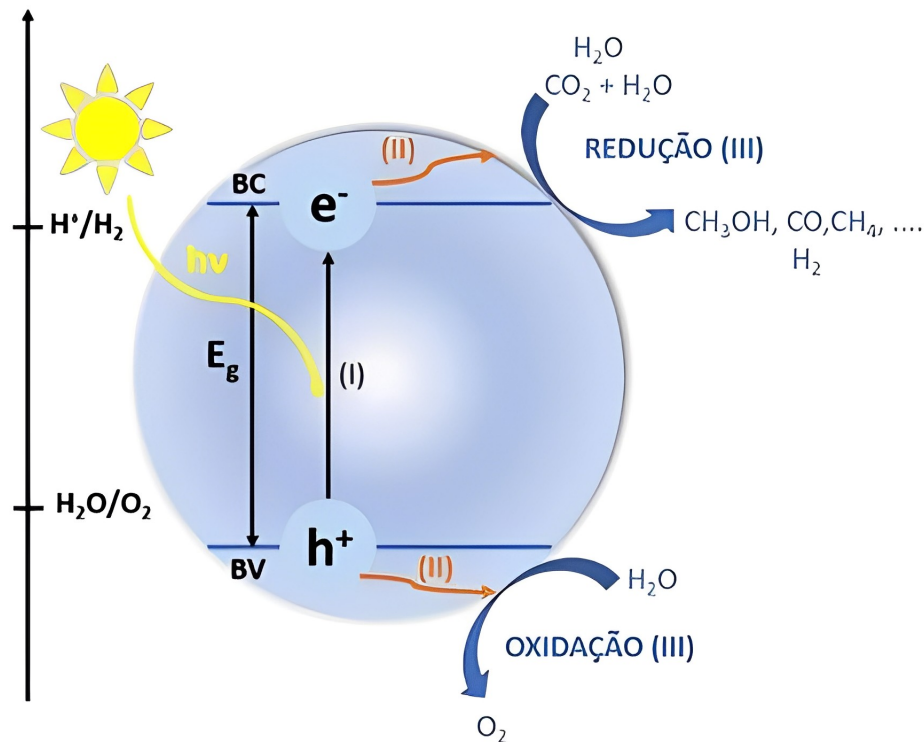


Figura 5 – Representação esquemática do processo de fotocatalise de um semiconductor

Fonte: SILVA. (60)

A eficiência fotocatalítica pode ser expressa por vários parâmetros que estão intimamente relacionados entre si e, portanto, afetam a reação fotocatalítica. Desde o tipo de catalisador, tamanho de partícula, carga superficial, pH, até os menores detalhes em suas propriedades cristalinas e texturais, cinéticas e termodinâmicas, tudo isso caracteriza a eficiência do processo fotocatalítico. Dentro das propriedades cinéticas e termodinâmicas, a velocidade, a energia de reação, a temperatura e a pressão podem afetar a mobilidade e a concentração de elétrons e buracos gerados no material, dependendo da estrutura, cristalinidade, carga superficial e porosidade do semiconductor (52,60,61,62).

A redução de CO_2 fotocatalítica pode ter baixa eficiência devido às limitações termodinâmicas e cinéticas do processo. Apesar de ser uma molécula muito estável, apresenta uma retração cinematicamente lenta, o que significa que uma grande energia de ativação é necessária para superar a estabilidade e transformar novos compostos (60). Um dos métodos mais confiáveis para estimar a eficiência fotocatalítica é o rendimento quântico Φ e é definido na seguinte equação (2.1) (50,63).

$$\Phi = \frac{\text{Quantidade (mol) de reagente consumido ou produto formado no sistema}}{\text{Quantidade (einstein) de fótons absorvidos pelo fotocatalisador no comprimento de onda}(\lambda)} \quad (2.1)$$

Embora a medição dos fótons absorvidos em sistemas heterogêneos seja muito difícil devido à dispersão da luz da superfície do semicondutor e à recombinação e^-/h^+ , isso o torna um desafio; portanto, a pesquisa sobre a redução fotocatalítica de CO_2 está em andamento, e hoje materiais mais eficientes estão sendo desenvolvidos para melhorar a eficiência do processo (50,53,64,65,66).

2.2.4 Semicondutores

Os semicondutores são materiais com propriedades elétricas entre condutores e isolantes, que são muito importantes na busca de soluções para reduzir o dióxido de carbono e criar combustíveis sustentáveis. A tecnologia de semicondutores desempenhou um papel central no desenvolvimento da eletrônica moderna e continua a ser uma das áreas de pesquisa e desenvolvimento mais ativas na indústria eletrônica.

Os semicondutores mais comuns são o silício e o germânio, mas existem outros como o arseneto de gálio e o fosfeto de índio. Em geral, a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais semicondutores com melhores propriedades fotocatalíticas na escolha mais comum dos semicondutores usados nesta reação é feita considerando a razão dos níveis de energia BC e BV (que permitem ambas as reações: redução de CO_2 e oxidação de H_2O). Então seria desejável usar um fotocatalisador que produzisse um alto E_g ; no entanto, grandes energias são necessárias para ativá-lo. (Figura 6) (67).

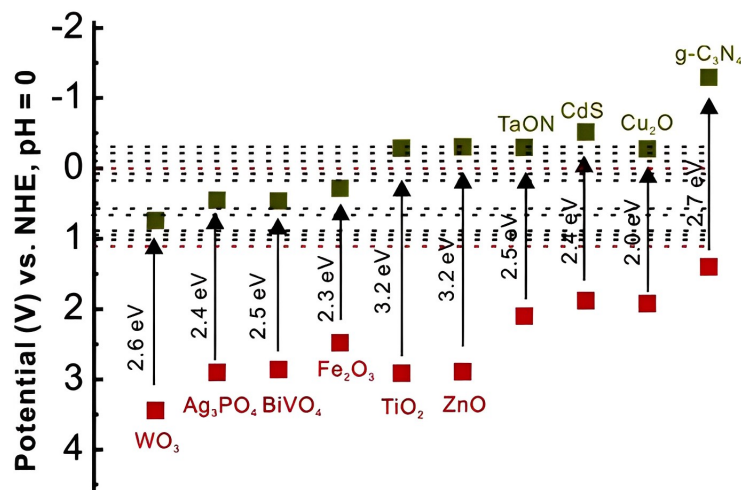


Figura 6 – Distribuição de semicondutores de acordo com o seu bandgap

Fonte: KHAN *et al.* (67)

2.3 Vanadato de Bismuto: Propriedades, Síntese e Aplicações

2.3.1 Vanadato de Bismuto

O vanadato de bismuto ($BiVO_4$) é um semicondutor sólido cristalino de cor amarela, pouco solúvel em água e álcoois, mas solúvel em ácidos fortes (68). Este composto é um semicondutor com uma banda proibida de energia de cerca de 2,4 eV, o que significa que pode absorver luz visível e, portanto, pode ser utilizado em células solares e em fotocatalise, por consequência é um material com grande potencial em aplicações ambientais e energéticas. Devido às suas propriedades únicas, tais como: ferroelasticidade (69), condutividade iônica (70), elevada atividade fotocatalítica (71,72), entre outras o vanadato de bismuto tem atraído a atenção de muitos pesquisadores nos últimos anos (69).

2.3.2 Propriedades físicas e químicas

É um composto com diversas propriedades únicas que o tornam atraente para uma ampla variedade de aplicações. Algumas de suas principais propriedades incluem alta fotoatividade, alta estabilidade química, forte absorção de luz visível e bandgap estreito, o que significa que possui alta mobilidade eletrônica e pode produzir muitos portadores de carga, tornando-o um excelente material para aplicações fotocatalíticas, como separação de água e redução de CO_2 (73,74). No geral, as propriedades únicas do vanadato de bismuto o tornam um material promissor para muitas de aplicações, incluindo conversão de energia solar e fotocatalise.

2.3.3 Propriedades físicas

Considerado um semicondutor do tipo n (Figura 7), o $BiVO_4$ possui uma estrutura composta por átomos de bismuto e vanádio interligados ao oxigênio. A estrutura influencia suas propriedades eletrônicas e ópticas, mostrando uma lacuna de energia e anisotropia em seu transporte eletrônico. Embora sua estrutura eletrônica seja pouco compreendida (55), o $BiVO_4$ possui uma banda de absorção na faixa de luz visível e uma alta eficiência quântica da fotocorrente (75,76,77,78).

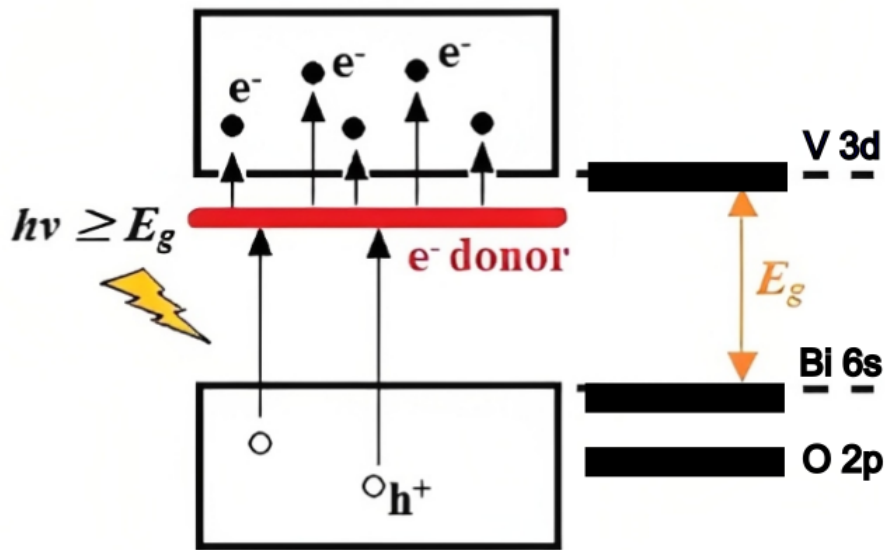


Figura 7 – Ilustração do semicondutor tipo n

Fonte: Adaptada de MONFORT; PLESCH. (61)

O $BiVO_4$ é um composto que consiste em átomos de bismuto, vanádio e oxigênio. Na temperatura certa, pode cristalizar-se em três estruturas cristalinas diferentes: zircônia tetragonal, scheelita tetragonal e scheelita monoclinica, sendo a fase monoclinica de maior atividade fotocatalítica sob irradiação visível (55,74,75,79) Cada uma dessas estruturas cristalinas apresenta diferentes propriedades estruturais que dependem fortemente do grupo espacial, parâmetros de célula primitiva e ângulos de célula, ver Tabela (2). Na estrutura do zircônia tetragonal (Figura 8), os tetraedros de VO_4 e BiO_4 compartilham vértices. Na scheelita tetragonal (Figura 9), os tetraedros compartilham arestas. Na scheelita monoclinica (Figura 10), os tetraedros também compartilham arestas, mas a estrutura é mais complexa devido à presença de dois átomos de bismuto na célula unitária. (80, 81)

Tabela 2 – Estrutura cristalina e comprimento de ligação de polimorfos $BiVO_4$ (74,75)

Estrutura cristalina	Grupo espacial	a	b	c
Scheelita tetragonal	$I_{41/a}$	5,150Å	5,150Å	11,730Å
Zircônia tetragonal	I_{41amd}	5,147Å	5,147Å	11,721Å
Scheelita monoclinica	$I_{112/b}$	5,193Å	5,089Å	11,697Å

Fonte: Elaborada pelo autora.

Essas diferenças estruturais podem ter um impacto significativo nas propriedades físicas e químicas do vanadato de bismuto. Por exemplo, a condutividade elétrica pode ser diferente nas diferentes estruturas, uma vez que depende em parte da organização dos tetraedros e da disponibilidade de lacunas iônicas. A dureza e a estabilidade térmica também podem variar, uma vez que dependem da organização dos átomos na rede cristalina. Por exemplo, certos estudos indicaram que as diferentes orientações cristalinas do material afetam sua capacidade fotocatalítica, com resultados dependentes da exposição à radiação UV e visível.

Além de sua estrutura cristalina, o vanadato de bismuto também apresenta uma série de defeitos em sua rede cristalina que podem ser explorados para melhorar suas propriedades fotocatalíticas. Esses defeitos são originados pela substituição de íons V e Bi em sua estrutura que podem influenciar a geração de centros reativos de moléculas adsorvidas ou na separação de pares de elétrons e lacunas foto gerados (73, 74).

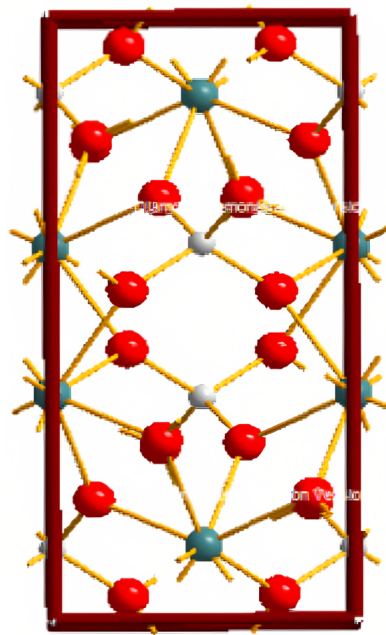


Figura 8 – Representação esquemática da estrutura tetragonal zircônia do material $BiVO_4$

Fonte: NAGABHUSHANA; TAVAKOLI; NAVROTSKY. (74)

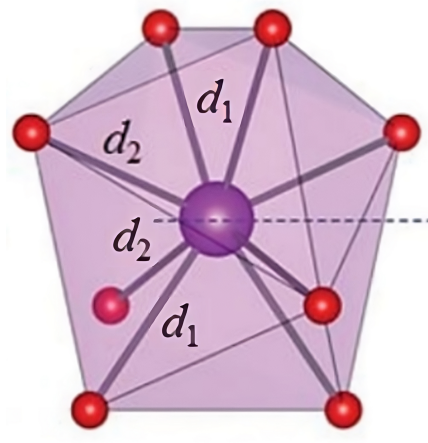


Figura 9 – Representação esquemática da estrutura scheelita tetragonal do material $BiVO_4$

Fonte: CANEDO. (75)

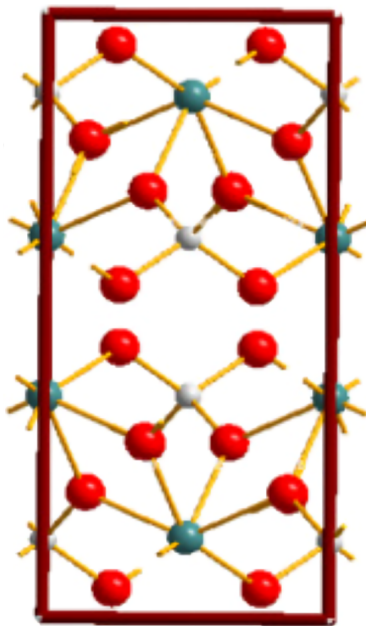


Figura 10 – Representação esquemática da estrutura scheelita monoclinica do material $BiVO_4$

Fonte: NAGABHUSHANA; TAVAKOLI; NAVROTSKY. (74)

O $BiVO_4$ é um material com propriedades eletrônicas únicas devido à sua estrutura cristalina e sua banda proibida perto de 2,4 eV (72,73,74,75,76,77,78). A banda de condução do $BiVO_4$ é dominada pelos orbitais 4d do vanádio e é relativamente plana, permitindo que os elétrons se movam com maior velocidade (79). Apresenta alta eficiência fotocatalítica devido à sua capacidade de gerar fotocorrente quando absorve fótons de luz, ou seja, os elétrons saltam da banda de valência para a banda de condução, produzindo corrente elétrica. Além disso, é um material com propriedades ópticas interessantes, incluem uma alta absorção de luz visível na faixa de 400 a 550 nm, baixa refletividade e alta refratividade devido à sua estrutura cristalina e densidade (27,73,80).

2.3.3.1 Métodos de Síntese de Vanadato de Bismuto

Existem vários métodos para sintetizar $BiVO_4$. Um deles é o método de coprecipitação (81), que envolve a adição de um agente precipitante a uma solução de sais de bismuto e vanádio para produzir $BiVO_4$. Outro método é o sol-gel (82), que consiste na preparação de uma solução precursora de bismuto e vanádio que é posteriormente convertida em $BiVO_4$ por meio de uma reação de gelificação e calcinação. Também existe o método hidrotérmico (83), que envolve a reação de precursores de bismuto e vanádio em uma solução aquosa a alta temperatura e pressão. Por último, o por método de combustão (84). Cada método tem suas próprias vantagens e desvantagens, como facilidade de uso, custo, uniformidade e controle da composição e estrutura cristalina.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e reagentes

A tabela (3) lista os reagentes comerciais utilizados no desenvolvimento do trabalho juntamente com sua procedência. Para a produção do $BiVO_4$, foi utilizado metavanadato de amônio (NH_4VO_3) (EM Science, 99,9 %), nitrato de bismuto ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) (Exodus Scientific, 99,9 %), ácido nítrico (HNO_3) (Sigma Aldrich, 65 %) e hidróxido de amônio (NH_4OH) (Sigma Aldrich, 26 %).

Tabela 3 – Listagem dos reagentes empregados e sua procedência

Reagente	Formula química	Procedência
Metavanadato de Amônio	NH_4VO_3	EM Science
Nitrato de Bismuto III	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	Êxodo científico
Ácido Nítrico	HNO_3	Sigma Aldrich
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Sigma Aldrich

Fonte: Elaborada pelo autora.

3.2 Síntese do material $BiVO_4$ por método hidrotérmico

Para a síntese de $BiVO_4$, foram dissolvidos 10mmol de NH_4VO_3 e 10mmol de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ em um béquer e misturado com 30 ml de HNO_3 . Foi deixado em um agitador magnético por 30 minutos até atingir a homogeneização e observar uma solução turva amarela. Com o fim de ajustar a acidez da solução, foi gotejado sucessivamente NH_4OH até obter o pH desejado, neste caso pH 0, 0,25, 0,5, 0,75 e 1. Em seguida, o precipitado foi submetido a um tratamento térmico, para isso, a solução final foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável e levada ao forno a uma temperatura de 180 °C durante 18 horas (1080 minutos), programado com uma velocidade de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min em relação à temperatura ambiente.

Posteriormente, para remover o resíduo líquido, o produto foi lavado e centrifugado repetidamente com água destilada. Finalmente, o precipitado foi deixado em um forno a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por pelo menos 12 horas para obter o material BiVO_4 em pó, como a Figura 11 mostra.

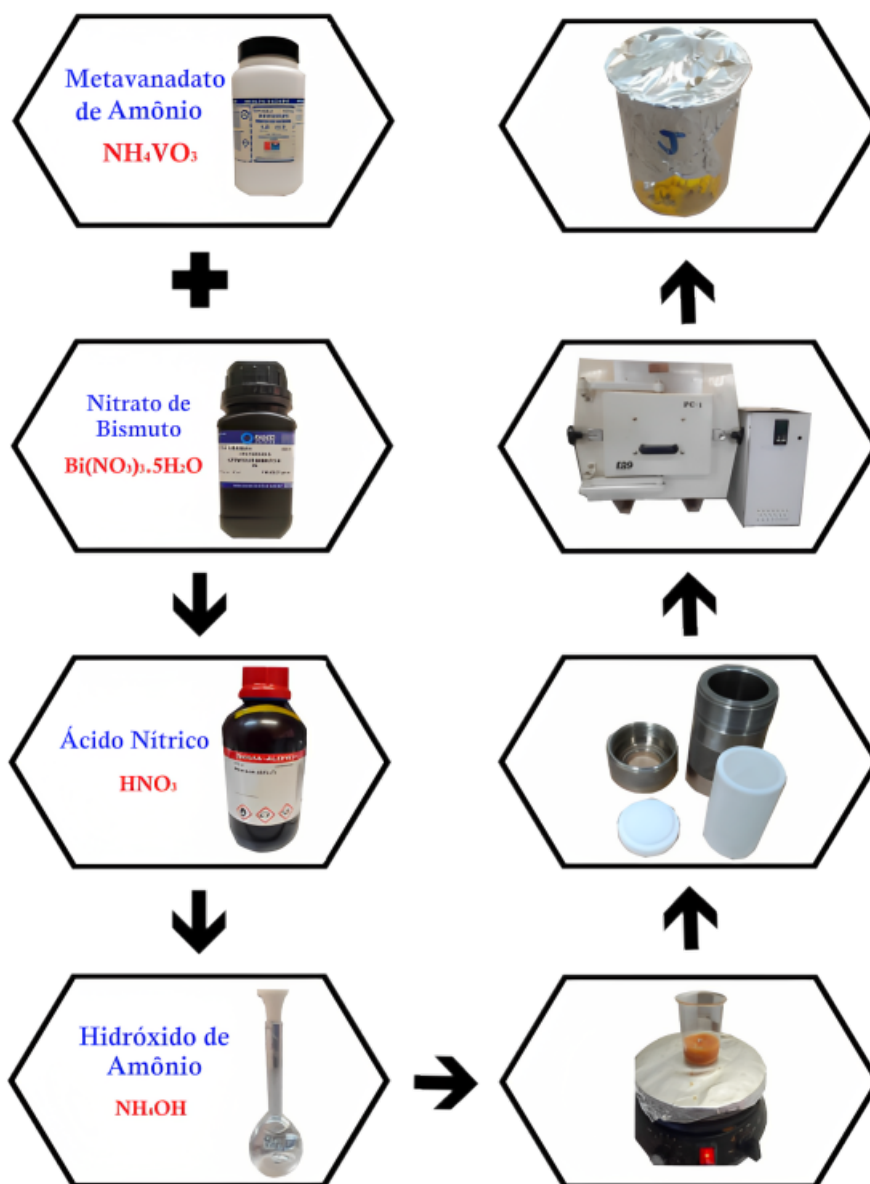


Figura 11 – Diagrama de produção do BiVO_4 pelo método hidrotérmico.

Fonte: Elaborada pelo autora

3.3 Síntese de Rutênio por impregnação

Após a síntese do $BiVO_4$, as partículas de Rutênio foram sintetizadas por impregnação química no fotocatalisador $BiVO_4$. Para obter 30mM de Rutênio ($RuCl_3 \cdot xH_2O$), 0,1014 g de Cloreto de Rutênio ($RuCl_3$) (Sigma Aldrich) com peso molecular de 207,43 g/mol foram dissolvidos em 15 mL de água destilada em um recipiente (Ver Figura 12).

Para obter $BiVO_4$ pH 1 @ 0,05% wt Ru, foram utilizados 60 mg de $BiVO_4$ e 9,5 μ L de $RuCl_3 \cdot xH_2O$. A mistura foi colocada em um recipiente e seca com auxílio de chapa quente a 50 °C. Posteriormente, foi levado à estufa a 350 °C por 1 hora com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min. Um processo semelhante foi realizado para obter $BiVO_4$ pH 1 @ 0,10% wt Ru e $BiVO_4$ pH 1 @ 0,15% wt Ru com a utilização de 19 μ L e 28,5 μ L de $RuCl_3 \cdot xH_2O$, respectivamente.

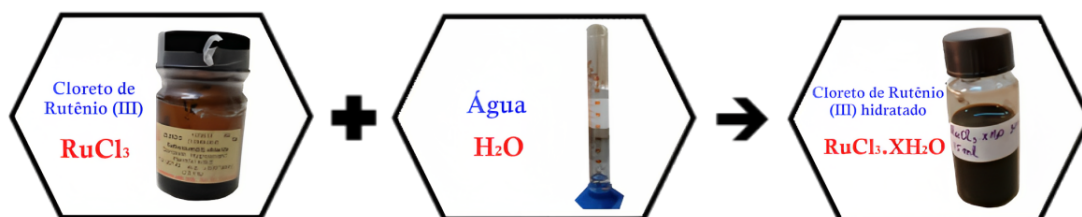


Figura 12 – Mecanismo de obtenção de partículas de rutênio .

Fonte: Elaborada pelo autora

3.4 Técnica de caracterização física

3.4.1 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica de análise química quantitativa de caráter não destrutivo baseada na interação dos raios X com a estrutura da matéria, o que resulta em um padrão de difração característico que pode ser analisado para determinar a estrutura cristalina, orientação e posição atômica da matéria, como também o tamanho da partícula e cristalinidade relativa (85).

O processo de difração ocorre quando a direção da onda dispersa é desviada em relação à onda incidente devido à densidade eletrônica dos átomos na rede, o que cria uma interferência construtiva formando um padrão de difração. Esse fenômeno foi descoberto em 1912 por William Bragg, estabelecendo posteriormente a Lei de Bragg (86).

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.1)$$

Onde θ é o ângulo do feixe incidente em relação às linhas horizontais que representam os planos cristalinos (hkl), "d" é a distância interplanar correspondente e "n" é um número inteiro positivo que dá a ordem de difração correspondente, como podemos observar na Figura 13.

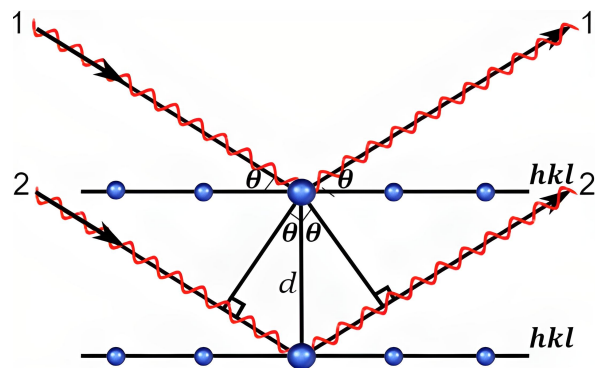


Figura 13 – Diagrama Físico expressa pela lei de Bragg.

Fonte: Elaborada pelo autora

A intensidade dos picos de difração é medida em função do ângulo 2θ , que compreende os ângulos de incidência e dispersão. As medidas de difração de raios X foram registradas usando um difratômetro Rigaku ultima IV (radiação $\text{CuK}\alpha$, comprimento de onda $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ com um filtro de k-beta) operando com 40 mA e 40 kV, escaneando os valores de 2θ entre 5° e 100° com um passo de $0,02^\circ$.

3.4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica complementar à difração de raios X que fornece informações sobre os modos vibracionais e rotacionais de uma molécula. Isso ocorre quando uma pequena fração da luz dispersa é desviada em diferentes frequências devido à sua interação com a matéria, seja quando perdem energia e, portanto, sua frequência diminui (efeito Raman de Stokes) ou quando ganham energia e, portanto, sua frequência aumenta (efeito Raman anti-Stokes) (87, 88)

Em outras palavras, no efeito Raman Stokes, o fóton incidente encontra a molécula em um estado vibracional fundamental e a deixa em um estado vibracional excitado, fazendo com que o fóton disperso perca energia. A diferença de energia correspondente é, portanto, a energia necessária para excitar esse nível vibracional. No efeito Raman anti-Stokes, o fóton disperso ganha energia a partir da vibração da molécula já excitada, e, portanto, sua frequência aumenta (88) como pode ser visto na seguinte Figura 14.

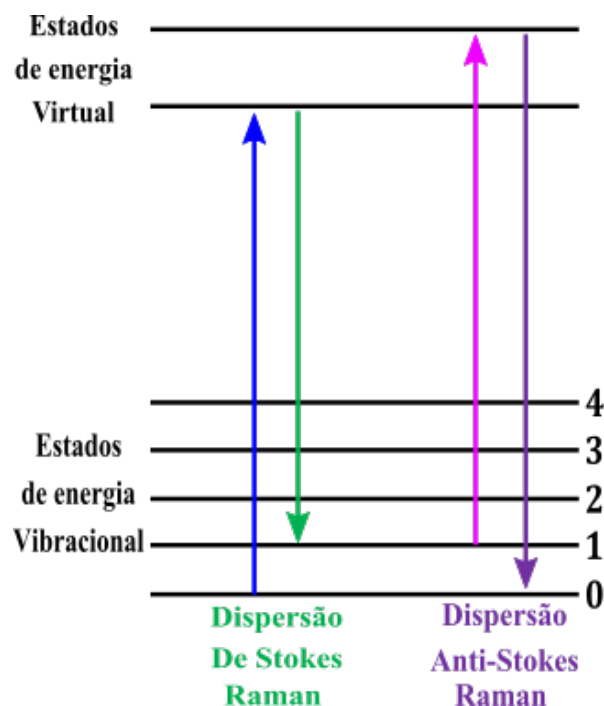


Figura 14 – Diagrama de Níveis de energia dos diferentes tipos de absorção de luz.

Fonte: Elaborada pelo autora

Portanto, a espectroscopia Raman é baseada nas mudanças de frequência da luz. Ou seja, dependem apenas das moléculas e são independentes do comprimento de onda da luz incidente. O deslocamento Raman é geralmente medido em número de ondas por centímetro ou cm^{-1} . As frequências de vibração dependem das massas dos átomos que vibram e das constantes de força das ligações entre eles. Quanto mais leves forem os átomos ou mais fortes forem as ligações, maior será a frequência vibratória (88).

3.4.3 Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia de absorção UV-vis é uma ferramenta eficiente que estima a absorbância de comprimentos de onda específicos no espectro da radiação ultravioleta (UV) e visível (Vis) e a energia de banda proibida de uma amostra. O mecanismo físico começa quando uma certa quantidade de luz incidente (I_O) passa por uma solução, parte da luz é absorvida e parte é transmitida (I_t), isso como consequência da absorção da radiação na matéria, onde átomos e moléculas passam de um estado de menor energia para um estado de maior energia. Essa quantidade de energia absorvida, também conhecida como absorbância, depende da estrutura eletrônica e, portanto, da relação logarítmica inversa entre a radiação incidente e transmitida (89).

Quanto à energia de banda proibida a equação de Tauc, proposta por Jan Tauc em 1966, estima a energia de banda proibida dos semicondutores a partir do espectro de absorbância. A equação (3.2) estabelece uma relação entre a absorbância e a energia do fóton, da seguinte forma: (90)

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu E_G) \quad (3.2)$$

Onde α é o coeficiente de absorção; h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, B é uma constante e E_G é a energia de banda proibida. Com relação ao fator γ , ele depende da natureza da transição eletrônica, sendo $\frac{1}{2}$ para banda de transição direta e 2 para banda de transição indireta (90).

As medições de espectroscopia UV-Vis foram realizadas em um espectrômetro Shimadzu UV-2600 equipado com uma esfera integradora para registrar os espectros de absorbância em função do comprimento de onda das amostras.

3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) é uma técnica de obtenção de imagens que utiliza um feixe de elétrons acelerados para caracterizar morfológica e estruturalmente uma amostra. O fundamento básico é baseado em um feixe de elétrons de alta energia que varre a superfície da amostra através de uma série de lentes eletromagnéticas, produzindo elétrons secundários e retroespalhados. Cada tipo de sinal transmite informações diferentes sobre a amostra. No caso dos elétrons secundários, apesar de sua baixa energia, sua detecção é bastante efetiva ao desviar os elétrons para o coletor e, assim, recolher informações suficientes; por outro lado, os elétrons dispersos, devido à sua alta energia e, portanto, maior alcance no interior do átomo, são mais difíceis de desviar (91,92).

Nessas condições, a alta resolução espacial do equipamento é garantida, fornecendo informações poderosas sobre uma determinada amostra. A morfologia da superfície foi analisada usando um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (modelo Zeiss Sigma Gemini) operando com uma tensão de aceleração de 20 kV.

3.5 Fotorredução de CO_2

3.5.1 Configuração do sistema reacional

O processo de fotoredução do CO_2 do $BiVO_4$ foi avaliado por meio de uma reação fotocatalítica realizada em um reator com capacidade de 100 ml. Foi inserida no reator uma solução de 30 ml de água e 15 mg de $BiVO_4$ previamente homogeneizada em ultrassom por 3 minutos. Em seguida, a solução foi borbulhada com argônio para eliminar qualquer tipo de gás dissolvido, e posteriormente conectada em uma linha de vácuo/ar para eliminar resíduos de oxigênio e CO_2 presentes no reator. Por fim, um fluxo constante de 1 mL/min de CO_2 foi adicionado como gás portador por 1 hora, seguido de 5 horas de reação sob um simulador solar. A (Figura 15A) mostra o arranjo do sistema de reação fotocatalítica, que inclui um simulador solar, um reator de quartzo, um agitador magnético e mangueiras de circulação de água.

Como fonte de iluminação foi utilizada uma lâmpada Xe de 300 W da marca Cermax. A densidade de potência de irradiação foi calibrada (fotômetro Gentec-EO XLP 12-3S-H2-D0) ajustando a distância entre a lâmpada e o reator.

O sistema do reator está conectado a um cromatógrafo de gases Agilent 7890B (ver Figura 15B), que realiza automaticamente injeções periódicas de gás e posteriormente fornece a quantificação dos volumes em micromolares evoluídos em CH_4 , CO, C_2H_6 e C_2H_6O . O reator fotocatalítico foi desenvolvido nas instalações do Laboratório de Fotossíntese Artificial do Grupo de Nanomateriais e Cerâmicos Avançados (NaCA) no Instituto de Física de São Carlos da USP.

A)



B)



Figura 15 – a) Configuração experimental para as reações de fotocatalise sob simulador solar b) Cromatógrafo de gases Agilent 7890B.

Fonte: Elaborada pelo autora

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos ao longo deste trabalho de mestrado na síntese do fotocatalisador $BiVO_4$ na redução fotocatalítica de CO_2 em meio líquido sob radiação UV/vis. Inicialmente será abordado o processo de síntese de $BiVO_4$ com pH controlado pelo método hidrotermal. Consecutivamente, será avaliada por caracterizações estruturais, morfológicas, eletrônicas e a atividade fotocatalítica. Finalmente, o cocatalisador $BiVO_4 @ Ru$ foi sintetizado por impregnação química, e avaliado por caracterizações estruturais, morfológicas, eletrônicas e a atividade fotocatalítica para produção de produtos químicos de alto valor agregado.

4.1 O $BiVO_4$

4.1.1 Síntese, Caracterização estrutural e morfológica

Com o objetivo de investigar a estrutura cristalina da amostra sintetizada $BiVO_4$ em pH variável, foi utilizada a técnica de DRX. Os difratogramas de raios X da amostra sintetizada com pH 0, 0,25, 0,5, 0,75 e 1 podem ser vistas na Figura 16

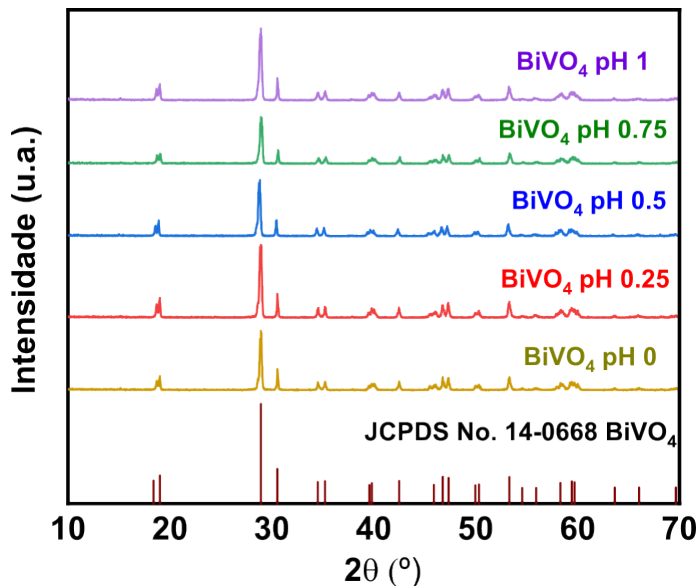


Figura 16 – Difratogramas de Raios-X do catalisador $BiVO_4$ sintetizados com pH controlado.

Fonte: Elaborada pelo autora

De acordo com os resultados de DRX das amostras tratadas pelo método hidrotérmico à 180 °C, os picos apresentaram uma alta cristalinidade demonstrado pelos picos estreitos e bem definidos. Os picos identificados: 15,18°(0 2 0), 18,74°(1 1 0), 19,02°(0 1 1), 28,94°(1 2 1), 30,6°(0 4 0), 34,52°(2 0 0) e 35,2°(0 0 2) foram observados em concordância à fase monoclinica do $BiVO_4$ de acordo com a ficha cristalográfica padrão JCPDS n° 14-0668 (93). Na tabela (4), pode-se observar os valores de FWHM em referência ao pico (1 2 1), tamanho médio do cristalito e a cristalinidade das amostras com pH variável.

O aumento da acidez não afetou a estrutura cristalina das amostras, porém, apresentaram algumas diferenças que podem ser observadas entre elas. Os tamanhos de cristalitos calculados demonstraram que seu tamanho diminuiu à medida que o pH aumentou, o que indica um aumento no grau de cristalinidade do material. Ou seja, a maior pH (pH 1), há uma menor concentração de íons H^+ , e uma maior taxa de nucleação do cristal, o que gera um maior número de pequenos cristais no mesmo espaço, formando apenas tamanhos de cristalitos menores; no entanto, a menor pH (pH 0), os cristalitos que o compõem são maiores devido à baixa taxa de nucleação (67). Pode-se observar também que as intensidades relativas dos picos mais intensos do padrão DRX, correspondentes aos planos (1 2 1), (1 1 0) e (0 4 0) apresentaram um leve aumento de intensidade em relação ao aumento do pH, o que indica uma maior preferência de crescimento nestas facetas (94). Nos difratogramas não foram observados picos de impurezas ou outras fases secundárias, o que confirma que o $BiVO_4$ na fase monoclinica foi sintetizado com sucesso

Tabela 4 – Valores da largura total à meia altura do pico (1 2 1) de difração do $BiVO_4$ sintetizado sob diferentes pH, tamanho médio do cristalito e a cristalinidade

Amostra	FWHM do pico (1 2 1)	Tamanho de cristalito (nm)	Cristalinidade
$BiVO_4$ pH 1	0,29537	27,41	86,26
$BiVO_4$ pH 0,75	0,28727	31,69	83,57
$BiVO_4$ pH 0,5	0,27158	34,50	80,13
$BiVO_4$ pH 0,25	0,27183	35,00	77,91
$BiVO_4$ pH 0	0,25210	36,59	74,37

Fonte: Elaborada pelo autora.

Para complementar as análises de DRX, a técnica Raman foi utilizado para analisar a ordem estrutural e a estrutura local em curto alcance. Os espectros Raman das amostras com $BiVO_4$ em diferentes pH foram identificados e apresentados na figura 17

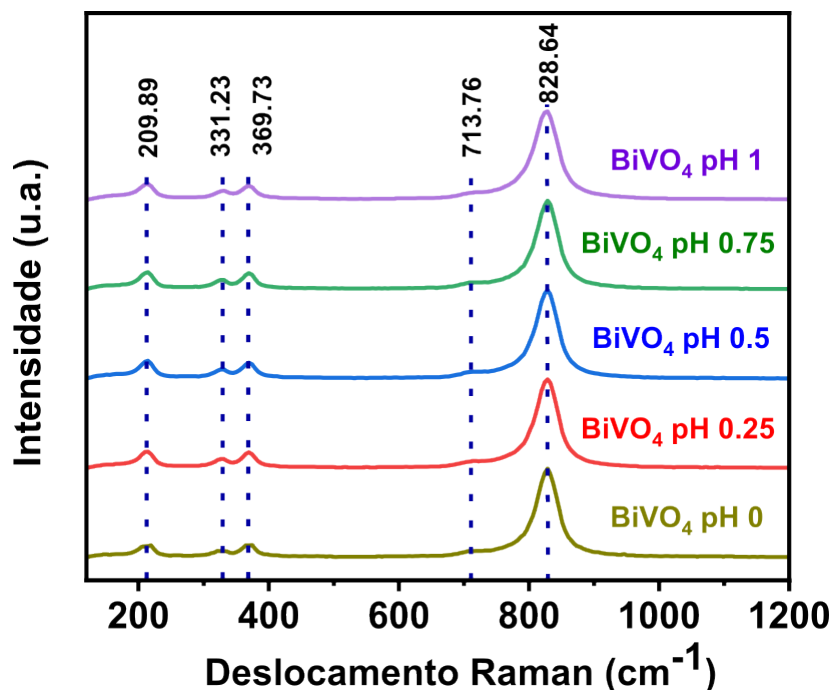


Figura 17 – Espectros Raman das amostras de $BiVO_4$ sintetizados com pH controlado.

Fonte: Elaborada pelo autora

Todas as amostras apresentaram 5 bandas vibracionais em torno de 209,89, 331,23, 369,73, 713,76 e 828,64 cm^{-1} os quais são característicos do $BiVO_4$ na fase monoclinica. O pico mais intenso localizado em torno de 828,64 cm^{-1} corresponde ao modo de estiramento simétrico da ligação V - O, enquanto o pico 713,76 cm^{-1} corresponde ao modo de estiramento assimétrico da ligação V - O. Com respeito as bandas 369,73 e 331,23 são atribuídos às deformações simétricas e assimétricas do VO_4^{-3} , respectivamente. O pico em torno de 209,89 cm^{-1} é considerado vibração externa por rotação/translação (95,96). A tabela (5) ilustra os modos vibracionais para o $BiVO_4$.

Não houve diferenças significativas entre os espectros Raman; no entanto, uma pequena mudança na posição do pico mais intenso foi observada nas amostras de $BiVO_4$ em diferentes valores de pH. A diminuição no deslocamento Raman da banda de 828,64 cm^{-1} , correspondente ao pH 0, para 827,18 cm^{-1} , correspondente ao pH 1, deveu-se de fato da média de simetria de curto alcance do tetraedro VO_4 tornou-se mais regular. Portanto, o aumento da intensidade da banda mais intensa, seguido da variação para um número de onda inferior, coincide com o aumento do pH (97,98).

Tabela 5 – Bandas identificadas na espectroscopia Raman para o $BiVO_4$ na fase monoclínica

Deslocamento Raman (cm^{-1}) observado	Referencia Gabriel, L (95)	Atribuição
209,89	210	Vibrações da rede
331,23	327	VO_4^{-3} <i>assimétrico</i>
369,73	367	VO_4^{-3} <i>simétrico</i>
713,76	712	$V - O$ <i>assimétrico</i>
828,64	826	$V - O$ <i>simétrico</i>

Fonte: Elaborada pelo autora.

A morfologia e o tamanho das partículas do $BiVO_4$ sintetizado em pH variável pelo método hidrotermal foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Como pode ser observado na figura 18, as morfologias apresentadas são de tipo decaedral, conforme na literatura reportada (93).

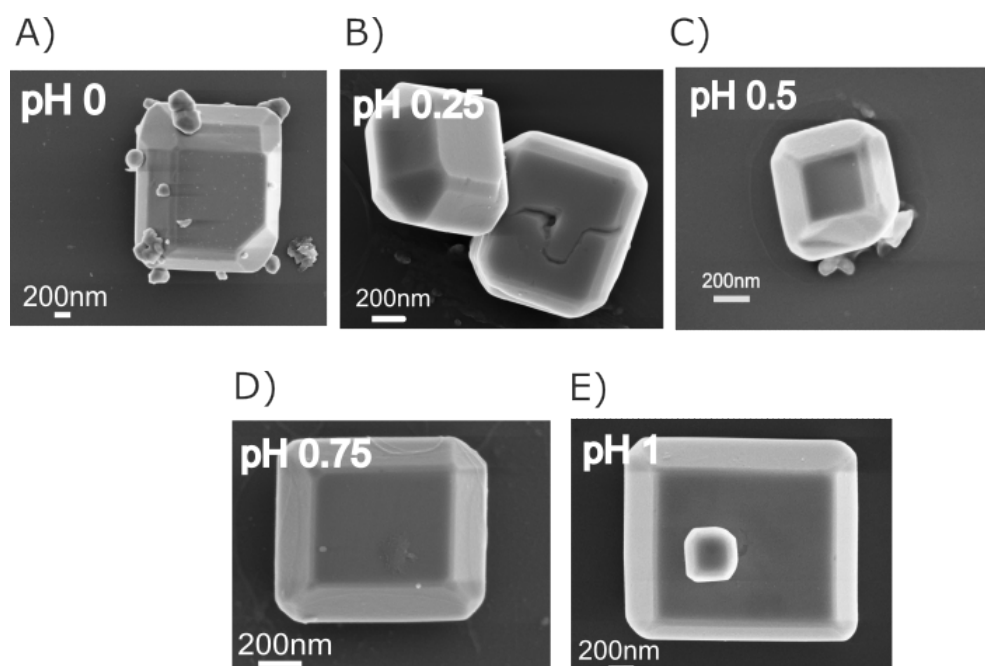


Figura 18 – MEV do $BiVO_4$ (a) pH 0 (b) pH 0,25 (c) pH 0,5 (d) pH 0,75 (e) pH 1 sintetizados com pH controlado.

Fonte: Elaborada pelo autora

A influência do pH na morfologia da amostra foi observada, pois para o $BiVO_4$ sintetizado em $pH = 0$, ele possui principalmente partículas com superfícies irregulares compostas de muitas nanopartículas. À medida que o pH aumentou de 0,25 para 1, notou-se uma enorme mudança (93), apresentando uma morfologia regular com superfície lisa, facetas mais definidas além de apresentar uma elevada área superficial específica para pH 1 (Ver tabela (6)) (98).

Tabela 6 – Área superficial específica das amostras de $BiVO_4$ com pH variável

Amostra	Área superficial específica (m^2/g)
$BiVO_4$ pH 1	35,88
$BiVO_4$ pH 0,75	31,03
$BiVO_4$ pH 0,5	28,51
$BiVO_4$ pH 0,25	28,10
$BiVO_4$ pH 0	26,90

Fonte: Elaborada pelo autora.

Em média, todas as amostras de $BiVO_4$ sintetizadas em pH diferentes apresentam tamanhos de partículas com dimensões de $1 \mu m$; no entanto, um ligeiro aumento no tamanho das partículas foi observado à medida que o pH da solução aumentava. Este comportamento foi esperado devido ao fato de haver uma menor concentração de íons H^+ que facilita a concentração livre de íons BiO^+ e VO_3^- , responsáveis pela formação das partículas de $BiVO_4$, melhorando o processo de cristalização. Além de apresentar uma taxa de nucleação mais rápida, um pH mais alto produz partículas maiores (54,99). Não há variação significativa na espessura das amostras.

4.1.2 Caracterização eletrônica e óptica

As medidas correspondientes às propriedades ópticas de $BiVO_4$ na região do UV-vis foram analisadas com o objetivo de calcular a absorvância e os valores de energia de band gap E_{gap} das amostras. Os espectros na região do UV-vis para as amostras de $BiVO_4$ em pH controlado foram as seguintes. (Ver figura 19)

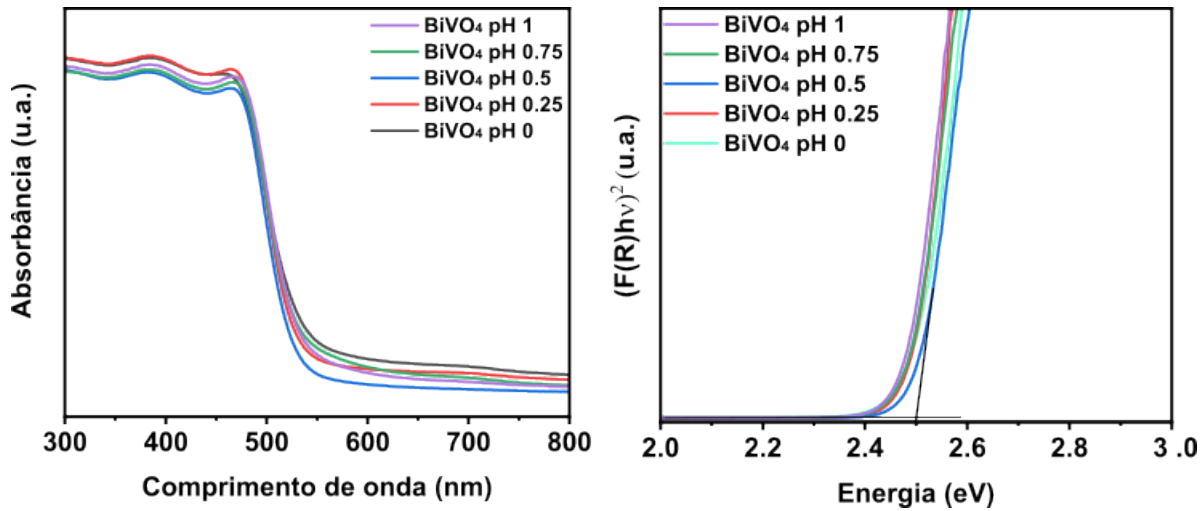


Figura 19 – Espectro de UV-vis do $BiVO_4$ sintetizados com pH controlado (a) espectro de absorvância (b) band gap.

Fonte: Elaborada pelo autora

A figura 19A mostra os espectros de absorvância característicos do $m-BiVO_4$ na região visível em relação ao comprimento de onda (nm). De modo geral, o material apresentou propriedades de fotoabsorção desde o espectro ultravioleta até a região visível, apresentando intensa absorção na faixa do visível. A borda de absorção exibiu uma pequena diminuição de 566 nm para 547 nm conforme o pH aumentou, levando a uma melhor eficiência de absorção de luz visível. Isso possivelmente é atribuído às variações morfológicas e eletrônicas correspondentes à transição dos elétrons do Bi 6s da banda de valência para o V 3d da banda de condução (100), o que torna esse material $BiVO_4$ um bom fotocatalisador. Os valores do band gap direto, apresentados na tabela (7), mostram-se compatíveis com o band gap característico de $BiVO_4$ na fase monoclinica por meio da análise de Tauc Plot (101).

Tabela 7 – Valores de band gap de $BiVO_4$ sintetizado baixo pH variável

Amostra	E_{gap} (eV)
$BiVO_4$ pH 1	2,460
$BiVO_4$ pH 0,75	2,467
$BiVO_4$ pH 0,5	2,510
$BiVO_4$ pH 0,25	2,472
$BiVO_4$ pH 0	2,489

Fonte: Elaborada pelo autora.

Da mesma forma, a diminuição em E_{gap} foi observada na figura 19B para valores de pH mais altos, conforme relatado por seus semelhantes (98,102). Isso pode ser atribuído, basicamente, à natureza da acidez da amostra, ou seja, em menores concentrações de íons H^+ , pH maior, sua respectiva atração pelos e^- é menor, portanto uma maior concentração de elétrons livres é concentrada. Uma alta concentração de e^- livre requer menor energia para excitá-los da banda de condução para a banda de valência, resultando numa mudança para um E_{gap} menor (103).

Continuando com o estudo de caracterização da estrutura eletrônica e composição química dos elementos à superfície, foi utilizada espectroscopia de fotoelétrons de raios X para todas as amostras presentes (Ver figura 20).

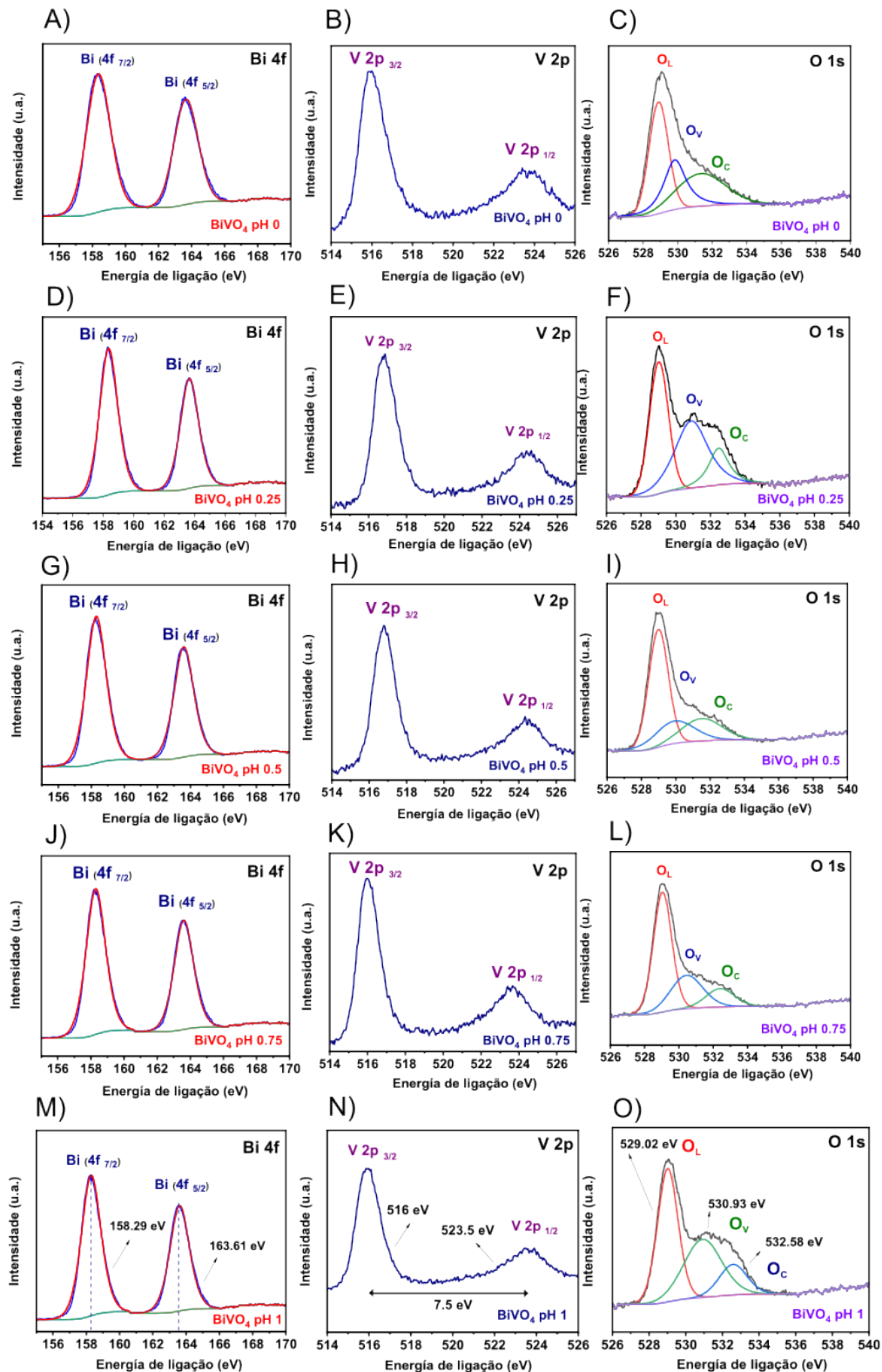


Figura 20 – Espectros XPS do $BiVO_4$ (a)Bi4f pH 0, (b)V2p pH 0, (c)O1s pH 0, (d)Bi4f pH 0,25, (e)V2p pH 0,25, (f)O1s pH 0,25, (g)Bi4f pH 0,5, (h)V2p pH 0,5, (i)O1s pH 0,5, (j)Bi4f pH 0,75, (k)V2p pH 0,75, (l)O1s pH 0,75, (m)Bi4f pH 1, (n)V2p pH 1, (o)O1s pH 1.

Fonte: Elaborada pelo autora

Os espectros plotados confirmaram a presença dos elementos Bi, V, O. O pico C 1s centrado em 284,8 eV foi usado para fins de calibração. Em relação ao acima, os espectros Bi relacionados às Figs. 20A, 20D, 20G, 20J e 20M exibiram picos característicos em torno de 158,29 e 163,61 eV com uma diferença de 5,32 eV correspondendo aos orbitais $Bi4f_{7/2}$ e $Bi4f_{5/2}$, respectivamente, confirmando o estado de valência do cátion Bi^{+3} na estrutura eletrônica do $BiVO_4$ (104,105).

Em relação ao espectro do V relacionado à Fig. 20B, 20E, 20H, 20K e 20N, os resultados mostraram picos de 516 eV e 523.5 eV para os orbitais $V2p_{3/2}$ e $V2p_{1/2}$, respectivamente, apresentando um desdobramento orbital de 7,5 eV, o que sugere a existência do cátion V^{+5} na estrutura eletrônica do $BiVO_4$. Além disso, devido à assimetria do pico $V2p_{3/2}$ e atribuído pelo efeito Coster-Kroning, sugere-se a existência do cátion V^{+4} (106,107,108).

A deconvolução dos espectros de O 1s relacionados às Fig. 20C, 20F, 20I, 20L e 20O indicaram a existência de outras espécies de oxigênio presentes na superfície. Os picos ligados aos átomos de oxigênio ligados à rede cristalina (O_L), à quantidade de vacâncias de oxigênio (O_V) e aos átomos de oxigênio ligados a espécies de carbono (O_C), são mostrados na tabela (8). Os resultados indicaram um aumento na intensidade relativa do pico de O_V à medida que o pH da amostra aumentava. Isso possivelmente se deve ao fato de que um aumento na falta de átomos de oxigênio na rede cristalina produz uma maior formação do íon hidroxilo na superfície do catalisador que, em combinação com o V^{+4} presente, diminui a recombinação dos pares e^-/h^+ que favorece suas propriedades fotocatalíticas (96,106,107).

Tabela 8 – Concentrações atômicas referentes aos átomos de oxigênio ligados a O_L , O_V , O_C

Amostra	O_L (%)	O_V (%)	O_C (%)
$BiVO_4$ pH 1	47,35	38,00	14,65
$BiVO_4$ pH 0,75	58,00	28,22	13,78
$BiVO_4$ pH 0,5	56,35	21,83	21,82
$BiVO_4$ pH 0,25	41,70	41,70	14,84
$BiVO_4$ pH 0	42,91	31,32	25,77

Fonte: Elaborada pelo autora.

4.1.3 Estudo da atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica do material $BiVO_4$ sintetizado em pH controlado e executada sob a incidência de luz, foi avaliada através do mecanismo de fotorredução de CO_2 em CO e CH_4 (Ver figura 21)

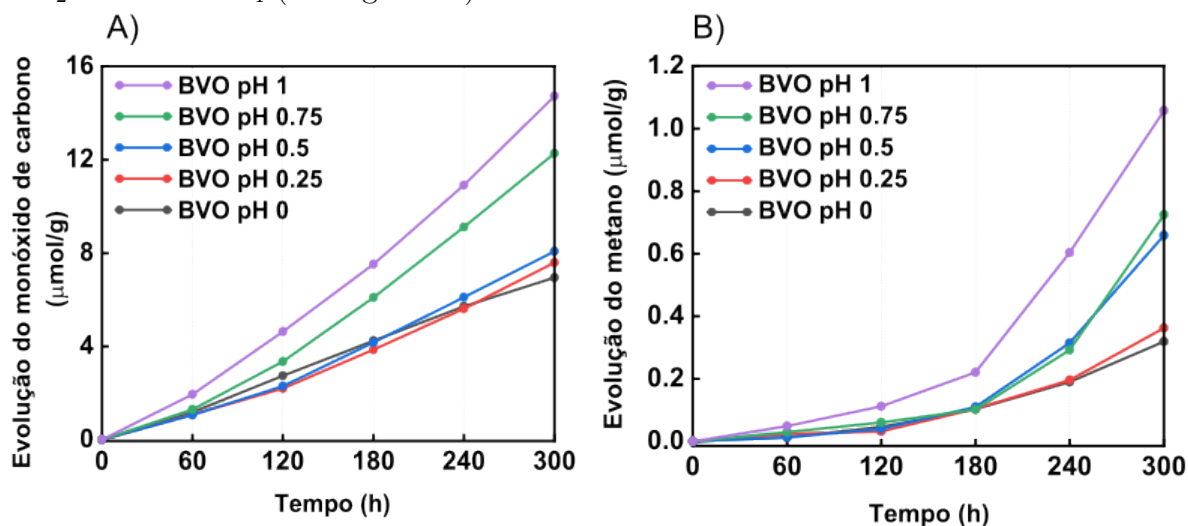


Figura 21 – Evolução de CO e CH_4 do $BiVO_4$ com pH variável utilizando 15 mg de fotocatalisador disperso em solução aquosa e irradiado com intensidade de 300 mW cm^2 e filtro AM 1,5G.

Fonte: Elaborada pelo autora

Analisando os resultados da evolução de CO obtidos na Fig.21A, observou-se um aumento na atividade fotocatalítica do $BiVO_4$ em função do pH (Ver tabela (9)), o que indicou um desempenho fotocatalítico positivo na produção de CO expresso em um aumento significativo de 2,11 vezes de pH 0 até pH 1. Com relação à evolução de CH_4 na Fig. 21B, foi observado um comportamento semelhante ao anterior. Um aumento expressivo de 3,32 vezes de pH 0 para pH 1 indicou uma atividade fotocatalítica favorável em relação ao pH.

Tabela 9 – Evolução de CO e CH_4 de $BiVO_4$ em pH variável

Amostra	Evolução de CO ($\mu\text{mol/g}$)	Evolução de CH_4 ($\mu\text{mol/g}$)
$BiVO_4$ pH 1	14,728	1,057
$BiVO_4$ pH 0,75	12,276	0,725
$BiVO_4$ pH 0,5	8,076	0,658
$BiVO_4$ pH 0,25	7,600	0,362
$BiVO_4$ pH 0	6,949	0,318

Fonte: Elaborada pelo autora.

Isso sugere que o aumento do pH da amostra gerou um maior número de sítios ativos na superfície do catalisador, o que proporcionou maior espaço para o e^- antes de se recombinar com o h^+ , prolongando o tempo de vida dos portadores de carga. Ou seja, uma maior quantidade de pH no $BiVO_4$ facilitou um maior número de sítios ativos capazes de produzir um maior número de reações responsáveis pela redução de CO_2 e CH_4 (109).

4.2 O $BiVO_4$ com partículas de Rutenio

4.2.1 Síntese, Caracterização estrutural e morfológica

De acordo com os resultados descritos anteriormente, é evidente que a atividade fotocatalítica do $BiVO_4$ com pH 1 apresentou um avanço significativo na evolução do CO e CH_4 em relação ao seu par $BiVO_4$ pH 0. No fotocatalisador estudado, partículas de Rutênio foram adicionadas superficialmente em $BiVO_4$ pH 1, em diferentes concentrações em peso, por impregnação química.

A morfologia do material $BiVO_4$ pH 1 sintetizado na presença de partículas de rutênio foi estudada usando um microscópio eletrônico de varredura (Ver Fig. 22). Para todas as amostras apresentadas, foram observadas partículas com morfologia regular do tipo decaédrica como visto na Fig. 18. À medida que a concentração de rutênio aumentou, aglomerados de nanopartículas de rutênio foram aumentando sobre a superfície de $BiVO_4$, permitindo a visualização de superfícies menos lisas. A adição de partículas de rutênio em diferentes concentrações influenciou significativamente a área de superfície da amostra de $BiVO_4$ (ver tabela (10)).

Tabela 10 – Área superficial específica das amostras de $BiVO_4$ com diferentes concentrações em peso de partículas de rutênio

Amostra	Área superficial específica (m^2/g)
$BiVO_4$ pH 1 @ 0,05% wt Ru	42,70
$BiVO_4$ pH 1 @ 0,1% wt Ru	41,64
$BiVO_4$ pH 1 @ 0,15% wt Ru	38,92

Fonte: Elaborada pelo autora.

Isso indicou que uma menor presença de Rutênio forma uma menor quantidade de aglomerados, o que permite uma maior área superficial e, portanto, um maior número de sítios ativos. Porém, em maiores concentrações de rutênio, a formação de aglomerados aumentou, logo sua área superficial diminui, o que reduz sua eficiência fotocatalítica na fotorredução de CO_2 .

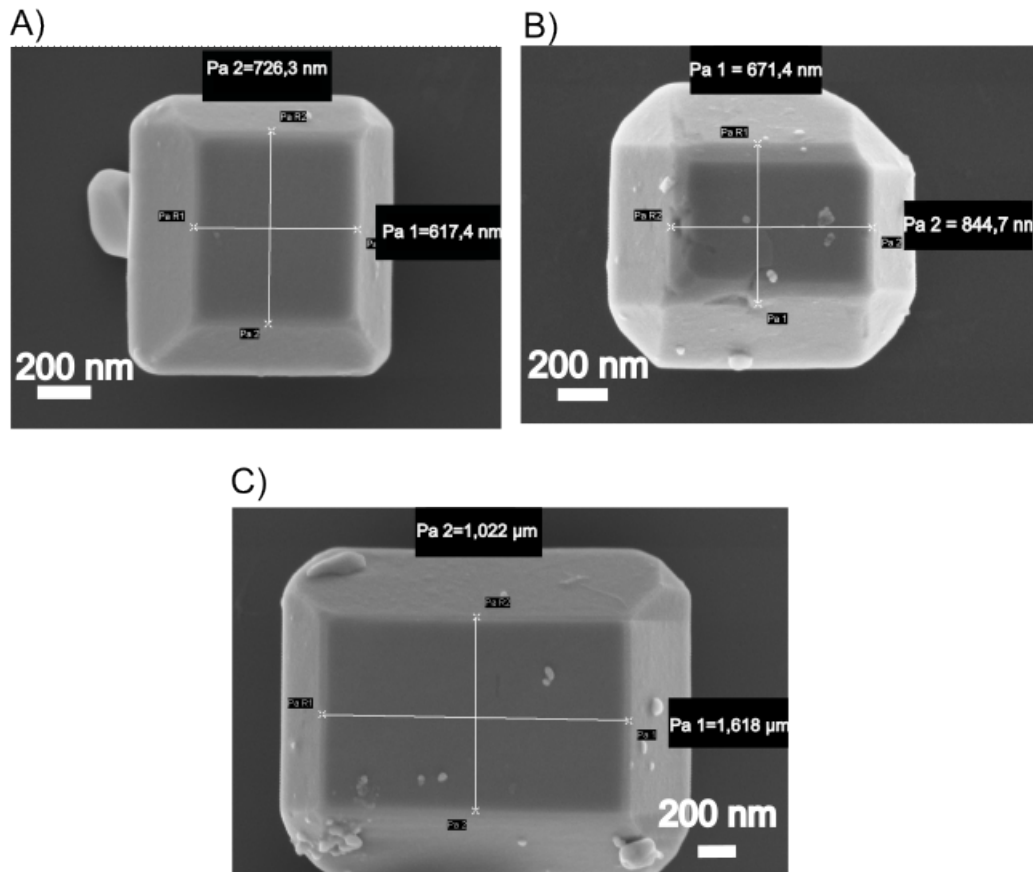


Figura 22 – MEV do $BiVO_4$ pH 1 em concentração de (a) 0,05% wt Ru (b) 0,10% wt Ru (c) 0,15% wt Ru. sintetizados com pH controlado

Fonte: Elaborada pelo autora

4.2.2 Caracterização óptica

Apresentar uma alta atividade fotocatalítica implica uma alta capacidade de absorção de luz, o que caracteriza a eficiência de um bom fotocatalisador. Portanto, um estudo de suas propriedades ópticas em relação aos espectros de absorbância e gap na região UV-vis são necessários (Ver Fig.23) Na Fig. 23A, a absorção de borda mostrou um variação de 561 nm a 545 nm, que correspondem a $BiVO_4$ pH 1 e $BiVO_4$ pH 1 @ 0,05%, respectivamente, demonstrando um aumento na absorbância da luz visível devido à presença de partículas de rutênio. Na Fig. 23B, foi observada uma redução no E_{gap} de 2,46 eV para 2,42 eV correspondente às amostras $BiVO_4$ pH 1 e $BiVO_4$ pH 1 @ 0,05%, respectivamente. Isso sugere que a presença do cocatalisador Rutênio na superfície do material promove um maior número de sítios ativos, o que por sua vez diminui a energia de ativação necessária para iniciar uma reação. Ou seja, a incorporação de Rutênio no $BiVO_4$ diminui o gap de energia entre BV e BC, levando a um menor band gap.

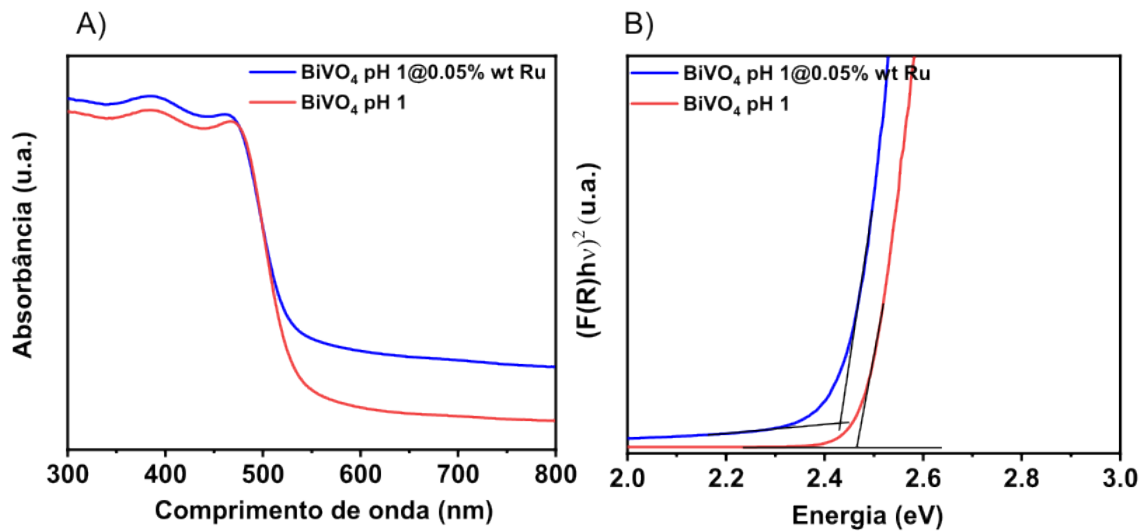


Figura 23 – Espectro de UV-Vis de (a) absorvância e (b) band gap do $BiVO_4$ pH 1 @ 0,05% wt Ru e $BiVO_4$ pH 1.

Fonte: Elaborada pelo autora

4.2.3 Estudo da atividade fotocatalítica

Para melhorar as propriedades fotocatalíticas do $BiVO_4$, partículas de Rutênio foram incorporadas na superfície da melhor amostra de $BiVO_4$ (pH 1) para analisar suas propriedades fotocatalíticas (Ver figura 24). Em relação à evolução de CO_2 em CO e CH_4 , foi observado um aumento respectivo na atividade fotocatalítica para cada tipo de reação devido à adição de Rutênio como cocatalisador (Ver tabela (11)).

Tabela 11 – Evolução de CO e CH_4 de $BiVO_4$ em pH 1 e baixo diferentes concentrações

Amostra	Evolução de CO ($\mu\text{mol/g}$)	Evolução de CH_4 ($\mu\text{mol/g}$)
$BiVO_4$ pH 1	14,728	1,057
$BiVO_4$ pH 1 @ 0,05% wt Ru	20,667	5,405
$BiVO_4$ pH 1 @ 0,10% wt Ru	9,583	1,305
$BiVO_4$ pH 1 @ 0,15% wt Ru	14,845	1,845

Fonte: Elaborada pelo autora.

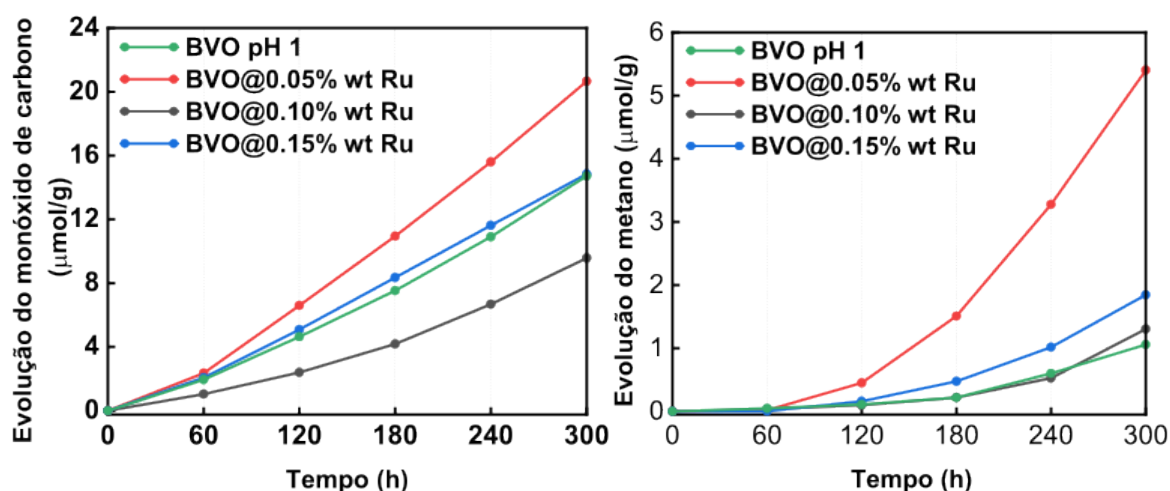


Figura 24 – Evolução de CO e CH₄ do BiVO₄ e BiVO₄ baixo diferentes concentrações de Rutênio utilizando 15 mg de fotocatalisador disperso em solução aquosa e irradiado com intensidade de 300 mW cm² e filtro AM 1,5G.

Fonte: Elaborada pelo autora

De acordo com a Fig. 24A, foi observado um aumento de 1,40 vezes para a amostra BiVO₄ pH1 @ 0,05% wt Ru em relação ao BiVO₄ pH 1; porém, em maiores concentrações de Rutênio parece bloquear a incidência de luz, diminuindo sua atividade fotocatalítica. Da mesma forma, na Fig. 24B, um aumento de 5,11 vezes foi observado para a amostra BiVO₄ pH 1 @ 0,05% wt Ru em relação ao seu similar BiVO₄ pH 1. Esses resultados confirmaram que a presença do cocatalisador rutênio na superfície do catalisador BiVO₄, alterou sua estrutura eletrônica promovendo um maior número de sítios ativos capazes de dar origem a mais reações químicas responsáveis pela fotorredução do CO₂ e conseqüentemente uma maior atividade fotocatalítica (110).

O fotocatalisador BiVO₄ pH1 @ 0,05% wt Ru confirmou que o cocatalisador Rutênio, impregnado na superfície do BiVO₄, melhorou significativamente as concentrações de CO e CH₄ e, portanto, as atividades fotocatalíticas; entretanto, a comparação com outros fotocatalisadores existentes gera um grande desafio para a proposta do fotocatalisador avaliado. Existem tipos de medições que permitem caracterizar o desempenho do fotocatalisador. A primeira, comparando-o com TiO₂ p25 e a segunda, calculando o rendimento quântico aparente (AQY).

O TiO_2 p25, fotocatalisador à base de dióxido de titânio amplamente estudado em aplicações fotocatalíticas e altamente comercial, foi utilizado para comparar a atividade fotocatalítica do $BiVO_4$. Após 4 horas de irradiação e nas mesmas condições experimentais, os fotocatalisadores $BiVO_4$ pH 1 @ 0,05% wt Ru e TiO_2 p25 apresentaram os seguintes resultados (Ver figura 25). Em relação às evoluções de CO e CH_4 , o fotocatalisador analisado apresentou produções de 15,59 $\mu\text{mol/g}$ e 3,27 $\mu\text{mol/g}$ em comparação com 7,10 $\mu\text{mol/g}$ e 0,16 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente, registrados no fotocatalisador TiO_2 p25, com o $BiVO_4$ pH 1 @ 0,05% wt Ru sendo 2 e 20 vezes maior que seu similar fotocatalisador TiO_2 p25.

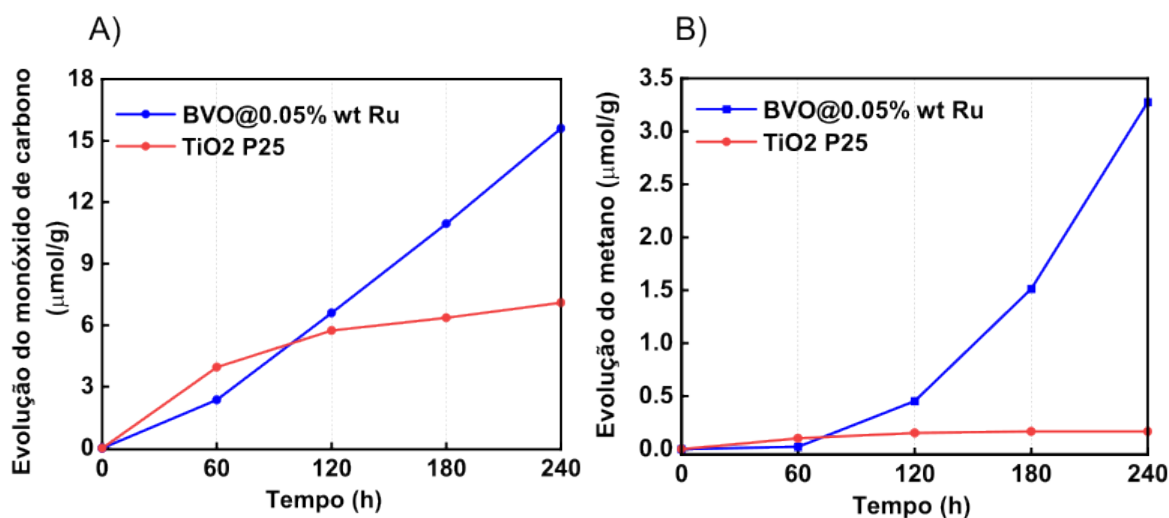


Figura 25 – Evolução de CO y CH_4 utilizando 15 mg de $BiVO_4$ pH 1 @ 0,05% wt Ru e TiO_2 p25 disperso em solução aquosa e irradiado com intensidade de 300 mW cm^{-2} e filtro AM 1,5G.

Fonte: Elaborada pelo autora

A medida referente à caracterização do fotocatalisador é a eficiência quântica aparente (AQY). O cálculo do AQY_{CO} é determinado a partir da razão entre a quantidade de CO fotogerado e a quantidade de fótons absorvidos, enquanto para AQY_{CH_4} depende da razão entre a quantidade de CH_4 gerado e a quantidade de fótons absorvidos.

Para obter tais valores, foi utilizada uma fonte monocromática com comprimento de onda igual a 420 nm e intensidade luminosa de 25 mW/cm^{-2} . Após 4 horas de irradiação e em uma área de $8,4 \text{ cm}^2$, foram obtidos 2,345 % e 9,963 % de AQY_{CO} e AQY_{CH_4} , respectivamente. Este último valor indicou que o AQY_{CH_4} do fotocatalisador $BiVO_4$ pH 1 com 0,05% em peso de Rutênio, foi eficaz em comparação com os resultados relatados por Han, onde o fotocatalisador TiO_2 e Pt/ TiO_2 apresentaram 8,85% e 10,03% de AQY_{CH_4} , correspondentemente (111).

Para avaliar a atividade fotocatalítica do $BiVO_4$ pH1 @ 0,05% wt Ru em função do tempo e exposição prolongada à luz, foi analisada a estabilidade fotoquímica da amostra com um total de 20 horas formada em 5 ciclos de 4 horas. (Ver figura 26).

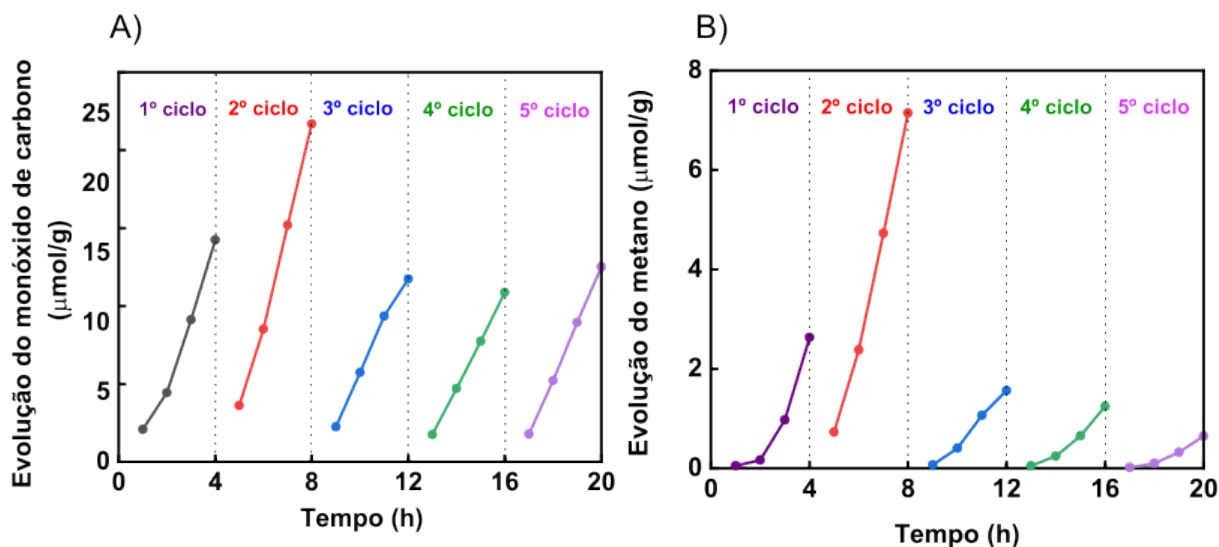


Figura 26 – Avaliação da estabilidade fotocatalítica do $BiVO_4$ pH 1 @ 0.05% wt Ru em comparação com o TiO_2 p25.

Fonte: Elaborada pelo autora

Em relação à evolução de CO, no primeiro ciclo obteve-se uma atividade fotocatalítica de 15,96 $\mu\text{mol/g}$, conforme aumentou o tempo de exposição à luz, foi evidenciado um aumento na taxa de evolução de CO no segundo ciclo com valor de 24,29 $\mu\text{mol/g}$, após o terceiro ciclo, o material apresentou um decréscimo para 13,15 $\mu\text{mol/g}$, sendo um valor muito próximo ao primeiro ciclo, finalmente após 20 horas de irradiação observa-se estabilidade. Isso possivelmente se deve ao fato de que o $BiVO_4$ em suas primeiras 8 horas de reação aumentou significativamente a formação de sítios ativos capazes de gerar maiores reações químicas, aumentando a atividade fotocatalítica; no entanto, uma exposição maior em relação ao tempo prejudica a atividade fotocatalítica devido à formação de possíveis espécies indesejadas (112). Comportamento semelhante foi evidenciado na evolução do CH_4 , que demonstrou que o fotocatalisador $BiVO_4$ pH 1 @ 0,05% wt Ru, é estável em exposições mais longas.

Em relação às quantidades produzidas na evolução de CO e CH_4 , a produção de CO é maior que a de CH_4 ao longo do tempo, basicamente devido ao fato de que a reação de redução da molécula de CO_2 a CO é termodinamicamente mais favorável e estável, exigindo apenas menor energia para quebrar as ligações do CO_2 ao contrário do CH_4 , que requer mais energia para dar origem às reações intermediárias, diminuindo sua eficiência de conversão e por tanto sua produção, decaindo com o tempo.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi demonstrado que a síntese de $BiVO_4$ com pH variável pelo método hidrotérmico apresentou boa morfologia decaédrica com superfícies lisas e facetas bem definidas, alta cristalinidade e área superficial além de uma band gap de 2,4 eV, referente à fase monoclínica.

Em relação à sua atividade fotocatalítica, o $BiVO_4$ apresentou o melhor desempenho para a produção de CO e CH_4 quando o pH foi 1. Quando o $BiVO_4$ foi sintetizado com partículas de rutênio por impregnação química, na presença de 0,05 % em peso de Ru como cocatalisador na amostra de $BiVO_4$ pH 1, aumentou significativamente a atividade fotocatalítica em mais de 1,4 vezes para a evolução do CO e 5,1 vezes para a evolução do CH_4 em relação ao $BiVO_4$ pH 1, confirmando que a presença do cocatalisador rutênio na superfície do catalisador $BiVO_4$ alterou sua estrutura eletrônica promovendo um maior número de sítios ativos capazes de originar mais reações químicas responsáveis pela fotoredução do CO_2 e conseqüentemente uma maior atividade fotocatalítica, melhorando o desempenho do fotocatalisador.

El rendimiento cuantico aparente do $BiVO_4$ pH 1 @ 0,05% em peso de Rutenio apresentou 2,345 % e 9,963 % de AQY_{CO} e AQY_{CH_4} , respectivamente, demostrando ser una interesante propuesta como fotocatalizador eficiente proporcionando resultados relevantes para aplicar e melhorar a produção de produtos químicos de elevado valor químico a travé de la fotosíntesis artificial.

REFERENCIAS

- 1 LEUNG, D.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 426–443, 2014. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.093.
- 2 FRIEDLINGSTEIN, P. *et al.* Global carbon budget 2022. **Earth System Science Data**, v. 14, n. 11, p. 4811–4900, 2022. DOI: 10.5194/essd-14-4811-2022.
- 3 WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. **WMO global annual to decadal climate update**. Disponível em: https://hadleyserver.metoffice.gov.uk/wmolc/WMO_GADCU_2022-2026.pdf. Acesso em: 23 mar. 2023.
- 4 UNFCCC. **Cop 26 the glasgow climate pact**. Disponível em: <https://webarchive.nationalarchives.gov.uk/ukgwa/20230401054904/https://ukcop26.org/wpcontent/uploads/2021/11/COP26-Presidency-Outcomes-The-Climate-Pact.pdf>. Acesso em: 24 mar. 2023.
- 5 UNEP. **The closing window: climate crisis calls for rapid transformations of societies**. Disponível em: <https://newclimate.org/sites/default/files/2022-10/egr2022.pdf>. Acesso em: 24 mar. 2023.
- 6 ALVES, A. F. **Fotoconversão de CO₂ em produtos com valor agregado**. 2021. 83 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.
- 7 HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. **Topics in Catalysis**, v. 34, p. 49–65, 2005. DOI: 10.1007/s11244-005-3788-2.
- 8 WANG, L. *et al.* Efficient solar water splitting via enhanced charge separation of the bivo₄ photoanode. **Applied Energy Materials**, v. 5, p. 6383–6392, 2022. DOI: 10.1021/acsam.2c00779.
- 9 LIU, Y. *et al.* Selective ethanol formation from photocatalytic reduction of carbon dioxide in water with bivo₄ photocatalyst. **Catalysis Communications**, v. 11, p. 210–213, 2009. DOI: 10.1016/j.catcom.2009.10.010.
- 10 NOGUEIRA, R.; JARDIM, W. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998. DOI: 10.1590/S0100-40421998000100011.
- 11 TORRES, A. **Síntesis de ZnO dopado con Ag, La y Cu mediante la técnica de solución nital para la reducción de CO₂**. 2016. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) — Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo León, 2016.
- 12 DONG, C. *et al.* Enhanced photocatalytic CO₂ reduction to ch₄ over separated dual co-catalysts au and ruo₂. **Nanotechnology**, v. 29, p. 11, 2018. DOI: 10.1088/1361-6528/aaad44
- 13 NAVARRETE, B. **Estudio de las opciones tecnológicas para la reducción fotocatalítica de CO₂**. 2015. 138 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Industrial) - Escola Técnica Superior de Engenharia, Universidade de Sevilla, Sevilla, 2015.
- 14 WANG, H. *et al.* Enhanced photocatalytic CO₂ reduction to methane over wo₃·0.33h₂o via mo doping. **Applied Catalysis B: environmental**, v. 243, p. 771–779, 2019. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.11.021.

- 15 XU, Q. *et al.* Cubic anatase TiO_2 nanocrystals with enhanced photocatalytic CO_2 reduction activity. **Chemical Communication**, v. 51, p. 7950–7953, 2015. DOI: 10.1039/c5cc01087j.
- 16 GUO, Q. *et al.* Improved photocatalytic activity of porous ZnO nanosheets by thermal deposition graphene-like $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for CO_2 reduction with H_2O vapor. **Applied Surface Science**, v. 509, p. 144773, 2020. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144773.
- 17 GONDAL, M. *et al.* Laser induced selective photo-catalytic reduction of CO_2 into methanol using $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ nano-composite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, v. 343, p. 40–50, 2017. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.04.016.
- 18 YANG, Z. *et al.* One dimensional SnO_2 nrs/ Fe_2O_3 nts with dual synergistic effects for photoelectrocatalytic reduction CO_2 into methanol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 486, p. 232–240, 2017. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.09.055
- 19 CHANG, X.; WANG, T.; GONG, J. CO_2 photo-reduction: insights into CO_2 activation and reaction on surfaces of photocatalysts. **Energy & Environmental Science**, v. 9, 2016. DOI: 10.1039/C6EE00383D.
- 20 LI, K. *et al.* A critical review of CO_2 photoconversion: catalysts and reactors. **Catalysis Today**, v. 224, p. 3–12, 2014. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.12.006.
- 21 KUDO, A.; HIJII, S. H_2 or O_2 evolution from aqueous solutions on layered oxide photocatalysts consisting of Bi^{3+} with $6s^2$ configuration and d^0 transition metal ions. **Chemistry Letters**, v. 28, p. 10, 1999. DOI: 10.1246/cl.1999.1103.
- 22 SILVA, C. **Síntese de catalisadores à base de bismuto e suas aplicações em fotocatalise heterogênea sob radiação visível**. 2016. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
- 23 ZHANG, X. *et al.* Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOx ($x = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nanoplate microspheres. **Journal Physical Chemistry**, v. 112, p. 747–753, 2008. DOI: 10.1021/jp077471t.
- 24 LIU, Z. *et al.* Effect of solvents on morphology and photocatalytic activity of BiOBr synthesized by solvothermal method. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 3753–3757, 2012. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.06.026.
- 25 LI, Y. *et al.* Hydrothermal synthesis of Bi_2WO_6 uniform hierarchical microspheres. **Crystal Growth Design**, v. 7, p. 1350–1355, 2007. DOI: 10.1021/cg070343z.
- 26 ZHAO, G. *et al.* Fabrication of electrospun Bi_2WO_6 microbelts with enhanced visible photocatalytic degradation activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 578, p. 12–16, 2013. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.05.022.
- 27 ZHANG, L.; CHEN, D.; JIAO, X. Monoclinic structured BiVO_4 nanosheets: hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties. **Journal of Physical Chemistry**, v. 110, p. 2668–2673, 2006. DOI: 10.1021/jp056367d.
- 28 LU, Y. *et al.* Preparation and efficient visible light-induced photocatalytic activity of m-BiVO_4 with different morphologies. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 85, p. 44–50, 2015. DOI: 10.1016/j.jpcs.2015.04.016.
- 29 XU, C. *et al.* γ - Bi_2MO_6 nanoplates: surfactant-assisted hydrothermal synthesis and optical properties. **Ceramics International**, v. 35, p. 2099–2102, 2009. DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.11.016.

- 30 BI, J. *et al.* Effects of the solvent on the structure, morphology and photocatalytic properties of Bi_2Moo_6 in the solvothermal process. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 2071–2075, 2013. DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.02.033.
- 31 MENG, X. *et al.* Surfactant-assisted hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic degradation of methylene blue over multiple morphological BiVO_4 single-crystallites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, p. 59–65, 2011. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.08.071.
- 32 SERAFIM, J. *et al.* Bismuth vanadate synthesized by solution combustion with different fuels: synthesis, characterization and study of photocatalytic activity. **Química Nova**, v. 37, 2014. DOI: 10.5935/0100-4042.20140191.
- 33 MA, Y. *et al.* Synthesis of hierarchical m-BiVO_4 particles via hydro-solvothermal method and their photocatalytic properties. **Ceramics International**, v. 40, p. 16485–16493, 2014. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.07.158.
- 34 JIANG, H. *et al.* High-performance porous spherical or octapod-like single-crystalline BiVO_4 photocatalysts for the removal of phenol and methylene blue under visible-light illumination. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217-218, p. 92–99, 2012. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.02.073.
- 35 ALVES, K. **Nanoestruturas de BiVO_4 obtidas via método hidrotérmico de microondas e avaliação da sua atividade fotocatalítica.** 2022. 45 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022.
- 36 EPA. **Emisiones de dióxido de carbono.** Disponível em: <https://espanol.epa.gov/la-energia-y-el-medioambiente/emisiones-de-dioxido-de-carbono>. Acesso em: 24 mar. 2023.
- 37 LA VANGUARDIA. **El gas del cambio climático marca un récord nunca visto en la historia humana.** Disponível em: <https://www.lavanguardia.com/natural/20190514/462242832581/concentracion-dioxido-cabono-co2-atmosfera-bate-record-historia-humanidad.html>. Acesso em: 26 mar. 2023.
- 38 AEMET. **Las concentraciones atmosféricas de CO_2 y CH_4 medidas en el Observatorio de Izaña continúan su tendencia ascendente.** Disponível em: <https://aemetblog.es/2022/06/23/las-concentraciones-atmosfericas-de-co2-y-ch4-medidas-en-el-observatorio-de-izana-continuan-su-tendencia>. Acesso em: 27 mar. 2023.
- 39 EPA. **Descripción general de los gases de efecto invernadero.** Disponível em: <https://espanol.epa.gov/la-energia-y-el-medioambiente/descripcion-general-de-los-gases-de-efecto-invernadero>. Acesso em: 28 mar. 2023.
- 40 RITCHIE, H. **Sector by sector: where do global greenhouse gas emissions come from?** Disponível em: <https://ourworldindata.org/ghg-emissions-by-sector>. Acesso em: 26 mar. 2023.
- 41 THE EUROPEAN COMMISSION'S SCIENCE. **CO_2 emissions of all world countries.** 2022. 261 p. Disponível em: [CO2_emissions_of_all_world_countries_2022_report.pdf](#). Acesso em: 23 Jan. 2023.

- 42 BENAVIDES, H.; LEÓN, G. **Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático**. Disponível em: <http://www.ideam.gov.co/documents/21021/21138/Gases+de+Efecto+Invernadero+y+el+Cambio+Climatico.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2023.
- 43 ENERDATA. **Consumo nacional de electricidad**. 2022. Disponível em: <https://datos.enerdata.net/electricidad/datos-consumo-electricidad-hogar.html>. Acesso em: 25 mar. 2023.
- 44 YNDURAIN, F. La energía de fusión: el proyecto ITER. **Política Exterior**, v. 18, n. 98, p. 115–124, 2004.
- 45 GONÇALVES, R. V. **Síntese e aplicação de nanotubos de óxido de tântalo fabricados por anodização: um promissor fotocatalisador para fotogeração de hidrogênio**. 2012. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/61841>.
- 46 ONU. **La repercusión de las tecnologías de la energía renovable en la eficiencia energética mundial**. Disponível em: <https://www.un.org/es/chronicle/article/la-repercusion-de-las-tecnologias-de-la-energia-renovable-en-la-eficiencia-energetica-mundial>. Acesso em: 25 mar. 2023.
- 47 BP. **Bp statistical review of world energy**. 71st ed. 2022. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/7617612/mod_resource/content/1/Relat%C3%B3rio%20Energ%C3%A9tico%20BP%202022.pdf. Acesso em: 23 jan. 2023.
- 48 EMBER. **Global electricity review 2022**. Disponível em: https://ember-climate.org/app/uploads/2022/03/SP_Report-GER22.pdf. Acesso em: 23 jan. 2023.
- 49 SUN, X. *et al.* Solar energy catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 61, p. 29, 2022. DOI: 10.1002/anie.202204880.
- 50 GARCÍA, U. **Síntesis de m-BiV O₄ por los métodos de combustión, co-precipitación e hidrotérmica en presencia de agentes estructurantes y evaluación de sus propiedades fotocatalíticas**. 2011. 220 p. Thesis (Doctor em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Mecânica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nueva León, Nueva León, 2011.
- 51 BARRIOS, C.; ALBITER, E.; ZANELLA, R. La fotosíntesis artificial, una alternativa para la producción de combustibles. **Mundo Nano**, v. 8, p. 1–16, 2015. Disponível em: <https://www.scielo.org.mx/pdf/mn/v8n15/2448-5691-mn-8-15-6.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2023.
- 52 AZENHA, M.; ROMEIRO, A.; SARAHA, M. Photodegradation of pesticides and photocatalysis in the treatment of water and waste. **Applied Photochemistry**, p. 247–266, 2013. DOI: 10.1007/978-90-481-3830-2_6.
- 53 GAYA, U. Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids. Paris: Springer, 2013. 213 p.
- 54 PANDOLI, O. *et al.* Prototipagem de microrreatores fotocatalíticos e testes de fotodegradação de corantes orgânicos. **Química Nova**, v. 38, p. 859–863, 2015. DOI: 10.5935/0100-4042.20150079.
- 55 RODRIGUES, M. **Investigação das propriedades elétricas, ópticas e eletroquímicas de filmes finos semicondutores de BiV O₄ e NiO para aplicação em fotoeletrocatalise**. 2012. 157 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 2012.

- 56 WHITE, J. *et al.* Light-driven heterogeneous reduction of carbon dioxide: photocatalysts and photoelectrodes. **Chemical Reviews**, 2015. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00370.
- 57 MARKEWITZ, P. *et al.* Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂. **Energy Environmental Science**, v. 2012, p. 7281 – 7305, 2012. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00370.
- 58 KALAMARAS, E. *et al.* Solar carbon fuel via photoelectrochemistry. **Catalysis Today**, v. 317, p. 56–75, 2018. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.02.045.
- 59 SUN, Z. *et al.* Catalysis of carbon dioxide photoreduction on nanosheets: fundamentals and challenges. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 26, p. 7610–7627, 2018. DOI: 10.1002/anie.201710509.
- 60 SILVA, C. **Desenvolvimento de catalisadores à base de bismuto para a redução fotocatalítica do CO₂ sob radiação UV/VIS**. 2020. 141 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.
- 61 MONFORT, O.; PLESCH, G. Bismuth vanadate-based semiconductor photocatalysts: a short critical review on the efficiency and the mechanism of photodegradation of organic pollutants. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 19362–19379, 2018. DOI: 10.1007/s11356-018-2437-9.
- 62 FERNÁNDEZ VELASCO, L. **Fotodegradación oxidativa de Fenol con catalizadores TiO₂-C**: análisis de la respuesta fotoquímica de la base carbonosa. 2012. 203 p. Thesis (Doctor) - Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de Oviedo, Oviedo, 2012.
- 63 SERPONE, N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, v. 104, p. 1–12, 1997. DOI: 10.1016/S1010-6030(96)04538-8.
- 64 HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 104, p. 1–12, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8).
- 65 IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. **Catalysts**, v. 3, p. 189–218, 2013. DOI: 10.3390/catal3010189.
- 66 LINSEBIGLER, A.; LU, G.; YATES, J. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735–758, 1995. DOI: 10.1021/cr00035a013.
- 67 KHAN, N. *et al.* Recent advances on z-scheme engineered BiVO₄-based semiconductor photocatalysts for CO₂ reduction: a review. **Applied Surface Science Advances**, v. 11, p. 100289, 2022. DOI: 10.1016/j.apsadv.2022.100289.
- 68 LONG, C.; HORST, K. Visible light induced photoelectrochemical properties of n-BiVO₄ and n-BiVO₄/p-Co₃O₄. **Journal of Physical Chemistry**, v. 112, p. 548–554, 2008. DOI: 10.1021/jp075605x.
- 69 LIM, A.; LEE, K.; CHOH, S. Domain wall of ferroelastic BiVO₄ studied by transmission electron microscopy. **Solid State Communications**, v. 83, p. 185–186, 1992. DOI: 10.1016/0038-1098(92)90833-U.

- 70 HIROTA, K. *et al.* Formation, characterization and sintering of alkoxy-derived bismuth vanadate. **Materials Research Bulletin**, v. 27, p. 823–830, 1992. DOI: 10.1016/0025-5408(92)90177-2.
- 71 ZHANG, X. *et al.* Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of BiVO₄ with different crystalline phases. **Materials Chemistry and Physics**, v. 103, p. 162–167, 2007. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2007.02.008.
- 72 LIU, W. *et al.* Ultrasound assisted synthesis of monoclinic structured spindle BiVO₄ particles with hollow structure and its photocatalytic property. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, p. 669–674, 2010. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2009.12.012.
- 73 ZHAO, Z.; LI, Z.; ZOU, Z. Electronic structure and optical properties of monoclinic clinobisvanite BiVO₄. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 46–53, 2011. DOI: 10.1039/c0cp01871f.
- 74 NAGABHUSHANA, G.; TAVAKOLI, A.; NAVROTSKY, A. Energetics of bismuth vanadate. **Journal of Solid-State Chemistry**, v. 225, p. 187–192, 2015. DOI: 10.1016/j.jssc.2014.12.030.
- 75 CANEDO, A. **Estudo da eficiência fotocatalítica de heteroestruturas de BiVO₄/CePO₄**. 2020. 152 p. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e Tecnológicas) — Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2020.
- 76 KUDO, A.; OMORI, K.; KATO, H. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline bivo₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 49, p. 11459–11467, 1999. DOI: 10.1021/ja992541y.
- 77 NOOR, M. *et al.* Effect of pH variation on structural, optical and shape morphology of BiVO₄ photocatalysts. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELECTRICAL AND COMPUTER ENGINEERING, 10., 2018, Dhaka. [Proceedings...] Dhaka: IEEE, 2018. p. 81–84. DOI: 10.1109/ICECE.2018.8636721.
- 78 SLEIGHT, A.; CHEN, H.; COX, D. Crystal growth and structure of BiVO₄. **Materials Research Bulletin**, v. 14, p. 1571–1581, 1979. DOI: 10.1016/0025-5408(72)90227-9.
- 79 TAYYEBI, A. *et al.* Improved photocatalytic and photoelectrochemical performance of monoclinic bismuth vanadate by surface defect states (bi1-xvo4). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 514, p. 565–575, 2018. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.12.067.
- 80 DEEBASREE, J.; MAHESKUMAR, V.; VIDHYA, B. Investigation of the visible light photocatalytic activity of bivo₄ prepared by sol gel method assisted by ultrasonication. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 45, p. 123–132, 2018. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.02.002.
- 81 GARCÍA PEREZ, U. M.; MARTINEZ, A. Síntesis por coprecipitación de BiVO₄ y evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B. **Ingenierías**, v. 13, n. 46, 2010. Disponível em: http://eprints.uanl.mx/10429/1/46_Sintesis.pdf. Acesso em: 23 jan. 2023.
- 82 KARATHUPARATHOTTATHIL, D. **Synthesis and photocatalytic properties of TiO₂/BiVO₄ nanocomposites and heterostructures**. 2021. 151 p. Thesis (Doctor) - Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Le Mans Université, Le Mans, 2021.

- 83 OBREGÓN, S.; CABALLERO, A.; COLÓN, G. Hydrothermal synthesis of BiVO₄: structural and morphological influence on the photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: environmental**, v. 117, p. 59–66, 2012. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.12.037.
- 84 NAGABHUSHANA, G. *et al.* Synthesis of bismuth vanadate: its application in h₂ evolution and sunlight-driven photodegradation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 388–394, 2013. DOI: 10.1039/C2TA00490A.
- 85 APARICIO, M.; CARBAJAL, G. Utilidad de la difracción de rayos x em las nanociencias. **Mundo Nano**, v. 3, n. 2, p. 62–72, 2010. DOI: 10.22201/ceiich.24485691e.2010.2.52223.
- 86 BLEICHER, L.; SASAKI, J. Cristais à difração de raios-x em cristais. Disponível em: <http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf>. Acesso em: 01 abr. 2023.
- 87 SINGH, G.; MOHAN, R. Raman spectroscopy – basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, v. 6, p. 209–215, 2016. DOI: 10.1016/j.ejfs.2015.06.001.
- 88 FARIA, D.; SANTOS, L.; GONÇALVES, N. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. **Química Nova**, v. 20, 1997. DOI: 10.1590/S0100-40421997000300014.
- 89 PAVIA, D. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- 90 MAKULA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. **American Chemical Society**, v. 9, p. 6814–6817, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b02892.
- 91 CLAVIJO, J. Caracterización de materiales a través de medidas de microscopia electrónica de barrido (SEM). **Revista Elementos**, p. 1–14, 2013. DOI: 10.15765/e.v3i3.420.
- 92 RENAU-PIQUERAS, J.; FAURA, M. Princípios básicos del microscópio electrónico de barrido. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/61904764.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2023.
- 93 ZHAO, Y. *et al.* Significance of crystal morphology controlling in semiconductor-based photocatalysis: a case study on bivo₄ photocatalyst. **Crystal Growth Design**, v. 17, p. 2923–2928, 2017. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00291.
- 94 LEI, B. *et al.* Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of visible-light induced BiVO₄ with different morphologies. **Advanced Powder Technology**, v. 25, p. 946–951, 2014. DOI: 10.1016/j.appt.2014.01.014.
- 95 RABELO, L. G. **Development of sputtered BiVO₄-CuO Tandem cells for bias-free solar water splitting**. 2023. 112 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade São Paulo, São Carlos, 2023.
- 96 SANTOS, A. S. **Desenvolvimento de heterojunções n-BiVO₄/p-FeMO_x (M =Ni, Co e Mn) por pulverização catódica: elucidação da estrutura eletrônica e alinhamento interfacial de bandas na fotoeletrolise da água**. 2022. 177 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade São Paulo, São Carlos, 2022.
- 97 ZHANG, A.; ZHANG, J. Characterization of visible-light-driven BiVO₄ photocatalysts synthesized via a surfactant-assisted hydrothermal method. **Spectrochimica Acta Part A**:

- molecular and biomolecular spectroscopy, v. 73, p. 336–341, 2009. DOI: 10.1016/j.saa.2009.02.028.
- 98 KARUNAKARAN, C. *et al.* Electrical, optical and visible light-photocatalytic properties of monoclinic bivo4 nanoparticles synthesized hydrothermally at different pH. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 21, p. 122–131, 2014. DOI: 10.1016/j.mssp.2014.01.040.
- 99 SRINIVASAN, N. *et al.* Efficient catalytic activity of BiVO₄ nanostructures by crystal facet regulation for environmental remediation. **Chemosphere**, v. 289, p. 1–14, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.133097.
- 100 CHEN, L. *et al.* Shape-controlled synthesis of novel self-assembled bivo4 hierarchical structures with enhanced visible light photocatalytic performances. **Materials Letters**, v. 176, p. 143–146, 2016. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.04.112.
- 101 DADOBIYA, T.; SELVARASU, P.; MURUGAN, A. Tetragonal to monoclinic crystalline phases change of bivo4 via microwave-hydrothermal reaction: in correlation with visible-light-driven photocatalytic performance. **Inorganic Chemistry**, v. 58, p. 5096–5110, 2019. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00193.
- 102 ZHANG, A. *et al.* Effects of pH on hydrothermal synthesis and characterization of visible-light-driven bivo4 photocatalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, v. 304, p. 28–32, 2009. DOI: 10.1016/j.molcata.2009.01.019.
- 103 HE, B. *et al.* Fabrication of porous cu-doped bivo4 nanotubes as efficient oxygen-evolving photocatalysts. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, p. 2589–2599, 2018. DOI: 10.1021/acsanm.8b00281.
- 104 ZHANG, Y. *et al.* Construction of a bi₂wo₆/bivo4 photocatalytic system for efficient visible light degradation of tetracycline drugs. **RSC Advanced**, v. 13, p. 3612–3622, 2023. DOI: 10.1039/D2RA07460E.
- 105 BALACHANDRAN, S. *et al.* Facile construction of heterostructured BiVO₄–ZnO and its dual application of greater solar photocatalytic activity and self-cleaning property. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 8346–8356, 2014. DOI: 10.1021/ie404287m.
- 106 ZENG, J. *et al.* Improvement of photocatalytic activity under solar light of BiVO₄ microcrystals synthesized by surfactant assisted hydrothermal method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 27, p. 41–46, 2014. DOI: 10.1016/j.mssp.2014.06.014.
- 107 GUO, L. *et al.* Morphological evolution and enhanced photoelectrochemical performance of v₄p self-doped, [010] oriented BiVO₄ for water splitting. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 771, p. 914–923, 2018. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.09.037.
- 108 XUE, Y.; WANG, X. The effects of ag doping on crystalline structure and photocatalytic properties of BiVO₄. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 5878–5888, 2015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.028.
- 109 WANG, M. *et al.* Effects of Cu dopants on the structures and photocatalytic performance of cocoon-like Cu-BiVO₄ prepared via ethylene glycol solvothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 8–14, 2017. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.08.198.
- 110 CABRERO, M. *et al.* Solar-driven gas phase photocatalytic CO₂ methanation by multimetallic UiO-66 solids decorated with RuO_x nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 468, p. 8–14, 2023. DOI: 10.1016/j.cej.2023.143553.

111 HAN, S. *et al.* Improving photoreduction of CO_2 with water to CH_4 in a novel concentrated solar reactor. **Journal of Energy Chemistry**, v. 26, p. 743–749, 2017. DOI: 10.1016/j.jechem.2017.03.006.

112 MADI, M.; TAHIR, M. Highly stable LaCO_3 perovskite supported g-C $_3$ N $_4$ nanotextures with proficient charges migration for visible light CO_2 photoreduction to CO and CH_4 . **Materials science in semiconductor Processing**, v. 142, p. 1–16, 2022. DOI: 10.1016/j.mssp.2022.106517.