http://journal.unoeste.br/index.php/ca/index
DOI: 10.5747/ce.2019.v11.n4.e302
ISSN on-line 2178-8332

Colloquium Exactarum

Submetido: 16/08/2019 Revisado: 20/08/2019 Aceito: 29/08/2019

INVESTIGAÇÃO DOS PARÂMETROS FOTOELETROCATALÍTICOS DO m-$BiVO_4$ NA OXIDAÇÃO DE GLICOSE

INVESTIGATION OF PHOTOELETROCATALYTIC PARAMETERS OF m-$BiVO_4$ IN GLUCOSE OXIDATION

Nayara de Araujo Alves[1], Diego N. David Parra[1], Celso Xavier Cardoso[1], Marcelo Rodrigues da Silva Pelissari[2], Marcos F. S. Teixeira[1]

[1]Universidade Estadual Paulista - UNESP. [2]Colégio Técnico Industria - Universidade Estadual Paulista - UNESP.
E-mail: marcos.fs.teixeira@unesp.br

RESUMO – Este trabalho visa avaliar o comportamento do fotoanodo FTO/m-$BiVO_4$ em diferentes eletrólitos, pH, ânions e cátions, a fim de investigar a influência desses parâmetros na sua atividade fotoeletroquímica. O semicondutor m-$BiVO_4$ foi desenvolvido pela síntese de combustão em solução (SCS) e depositado através da técnica de *dip-coating* em substrato de vidro condutor revestido com óxido de estanho dopado com flúor. A avaliação do comportamento fotossensível do filme foi feita por voltametria linear e cronoamperometria na presença de luz visível pulsada. Após otimização dos parâmetros fotoeletroquímicos, foi realizado o estudo da fotoeletrocatálise na degradação de glicose. Assim, foi possível avaliar a eficiência do filme nos processos fotoeletrocatalíticos, apresentando-se como um potencial material para tais aplicações.
Palavras-Chave: fotoeletrodegradação; m-$BiVO_4$; glicose.

ABSTRACT – This work aims to evaluate the behavior of the FTO/m-BiVO4 photoanode in different electrolytes, pH, anions and cations, in order to investigate the influence of these parameters on their photoelectrochemical activity. The m-$BiVO_4$ semiconductor was developed by combustion synthesis in solution (SCS) and deposited by dip-coating technique on fluorinated doped tin oxide (FTO) coated glass substrate. The evaluation of the photosensitive behavior of the film was made by linear voltammetry and chronoamperometry in the presence of pulsed visible light. After photoelectrochemical parameters optimization, the study of photoelectrocatalysis in glucose degradation was performed. Thus, it was possible to evaluate the efficiency of the film in the photoelectrocatalytic processes, presenting itself as a potential material for such applications.
Keywords: photoelectrodegradation; m-$BiVO_4$; glucose.

1. INTRODUÇÃO

O descarte inadequado de resíduos poluentes contendo moléculas orgânicas podem alterar drasticamente ecossistemas aquáticos além de afetar a saúde humana e animal. Estima-se que mais de 4 bilhões de pessoas já passaram ou passarão por algum problema consequente disso, como a falta de abastecimento de água potável ou até mesmo a ausência dela, além da propagação de doenças através da sua contaminação (MALATO *et al.*, 2009).

Em consequência, muitos estudos têm sido voltados para o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento da água e seus efluentes de forma que se enquadre aos dos parâmetros permitidos pelas leis atuais, por exemplo, degradando moléculas orgânicas poluentes (ADEWUYI, 2001).

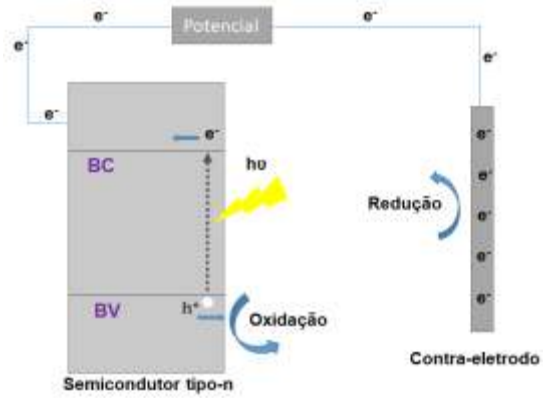
Dentre as diversas metodologias, a técnica de fotoeletrocatálise tem sido vastamente estudada e aplicada na degradação de compostos orgânicos, no tratamento de efluentes (BESSEGATO; GUARALDO; ZANONI, 2014), desinfecção (TEODORO *et al.*, 2017), se mostrando promissora na expectativa de resolver obstáculos na corrida entre desenvolvimento mundial versus sustentabilidade.

A fotoeletrocatálise é uma extensão da fotocatálise. Basicamente, ela consiste na aplicação do gradiente de potencial associado à irradiação de energia luminosa num sistema eletroquímico. A eficácia dos processos fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos ativados por luz solar, bem como seu uso na degradação de moléculas orgânicas em meio aquoso, é controlada predominantemente pelas propriedades do semicondutor utilizado, como por exemplo, a capacidade de absorver a luz visível, sua habilidade de reduzir a recombinação de elétrons fotogerados e vacâncias, fatores que contribuem efetivamente no incremento da eficiência fotoeletrocatalítica.

Em sistema eletroquímico, geralmente é empregado um semicondutor fotossensível, o qual participa de algum processo catalítico ativado por uma fonte de luz. Fixado em um substrato condutor, esse material confere ao eletrodo propriedades de oxidação ou de redução. Com aplicação de potencial elétrico sobre este eletrodo, pode-se obter o incremento na eficiência da separação de cargas (BERANEK, 2011). Neste presente trabalho foi utilizado o m-$BiVO_4$, que é um semicondutor do tipo-n, o qual permite a promoção de reações de oxidação.

Assim, o potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho (ET) onde é fixado o semicondutor e o eletrodo de referência (ER), faz com que os elétrons fotoexcitados fluam do eletrodo de trabalho ao contra-eletrodo (CE), diminuindo a recombinação e^-/h^+, aumentando o tempo de vida dos h^+ para que neles ocorram processos de oxidação, conforme ilustra a Figura 1 (BRUGNERA, 2009; FRAGA; PEREYRA; ALBERTIN, 2011; GARCÍA PÉREZ *et al.*, 2011) .

Figura 1. Ilustração do processo fotoeletroquímico utilizando um fotoanodo com semicondutor do tipo-n.



Fonte*:* Adaptado de: (KUDO e MISEKI, 2009).

Devido o material semicondutor ser do tipo n, (KARUNAKARAN *et al.*, 2014), sítios ativos (h+) são gerados na sua superfície provocando a oxidação parcial da água, na interface eletrodo/solução, produzindo radicais do tipo OH· altamente reativos que, segundo reportado na literatura, podem gerar a completa mineralização de compostos orgânicos a gás carbônico e água (MARTÍNEZ-DE LA CRUZ; PÉREZ, 2010).

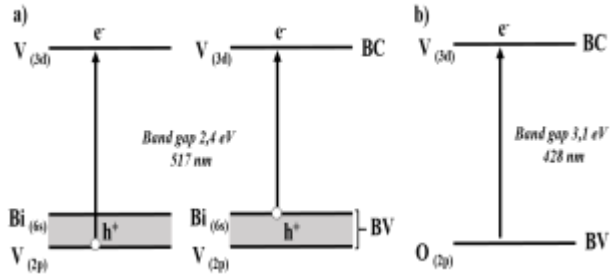
Essas propriedades fazem com que o $BiVO_4$ apresente elevada atividade catalítica quando irradiado por uma fonte de luz de comprimento de onda de aproximadamente 520 nm, sendo esse potencial aproveitado na fotoeletrólise da água.

Entretanto, a energia de *band gap* é insuficiente para quebra total da molécula de água em gás hidrogênio e oxigênio, pois o mínimo de sua banda de condução está em um nível energético menor do que o potencial de redução da água (E = 0 eV). Assim, tal material pode ser usado na quebra parcial da água, gerando gás oxigênio, já que o máximo de sua banda de valência está acima do potencial de oxidação da água (E = +1,23 eV) (KUDO *et al.*, 1998).

São vários os processos de síntese do vanadato de bismuto, como por exemplo: processo hidrotermal (KARUNAKARAN *et al.*, 2014) reação em estado sólido (PARMAR *et al.*, 2012), co-precipitação em meio aquoso (GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2012), síntese de combustão em solução (DA SILVA *et al.*, 2014; AFONSO *et al.*, 2016); (GARCÍA PÉREZ *et al.*, 2011), dentre outros. Neste trabalho optou-se pelo processo de síntese de combustão em solução, para a obtenção do $BiVO_4$ em pó. A escolha da rota de síntese foi devido ser uma via de simples realização, baixo custo e a energia necessária para a formação do composto é fornecida através de uma reação exotérmica, sendo mínima a energia gasta no sistema (RAJESHWAR; DE TACCONI, 2009). O método de síntese utilizado permite que o $BiVO_4$ possa ser formado em duas estruturas: *scheelita* ou zircônia. A primeira estrutura pode apresentar um sistema monoclínico ou tetragonal, enquanto que a segunda estrutura apenas tetragonal. Para aplicação em fotoeletrocatálise é de grande interesse a estrutura *scheelita* de sistema monoclínico (m-$BiVO_4$), pois apresenta elevada atividade fotocatalítica, devido seu valor de *band gap* de 2,4 eV, bem menor quando comparado ao sistema tetragonal (3,2 eV), o qual impossibilita o uso da luz visível como sua fonte de excitação (RAJESHWAR; DE TACCONI, 2009; ZHANG *et al.*, 2015).

A Figura 1 ilustra o diagrama de bandas para os sistemas tetragonal e monoclínico do vanadato de bismuto de estrutura *schellita.*

Figura 2. Diagrama de bandas do $BiVO_4$ nas fases **(a)** monoclínica *scheelita* e **(b)** tetragonal zircônia.



Fonte: Adaptado de (KUDO; et al 1999).

Sendo assim, o uso do $BiVO_4$ como material fotoeletrocatalítico se mostra vantajoso diante de suas propriedades intrínsecas em conjunto ao uso da luz visível na degradação de compostos orgânicos de interesse, como poluentes, fármacos entre outros.

Em geral, para uso deste dispositivo como alternativa para o tratamento de efluentes contaminados por substâncias orgânicas, bem como seu uso em degradação de moléculas orgânicas em geral, é necessária a otimização dos parâmetros que corroboram com o aumento de sua eficiência fotoeletrocatalítica, tais como: eletrólito, pH, custo da montagem do sistema fotoeletrocatalítico e investigação dos processos que acontecem na interface eletrodo/solução, a fim de melhor compreendê-los.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese do m-$BiVO_4$

A síntese do $BiVO_4$ foi feita de acordo com a síntese de combustão em solução (SCS) baseada no trabalho de Silva (SILVA, 2012) e dividida em três etapas.

Na primeira etapa, foram dissolvidos 0,48 g de ácido cítrico e 1,21 g de nitrato de bismuto em 50 mL de solução de ácido

nítrico a 1,5 mol L^{-1}, após adicionou-se hidróxido de amônio concentrado para ajustar o pH da solução a 7. Em seguida, adicionou-se 1 g de ureia sob agitação sendo esta chamada solução 1. Noutro recipiente 0,50 g de ácido cítrico e 0,30 g de metavanadato de amônio foram dissolvidos em 50 mL de água deionizada a 70°C sob agitação magnética por 30 minutos sendo obtida a solução 2. Na terceira etapa, misturou-se as soluções 1 e 2, posteriormente mantidas numa estufa a 80 °C num período de 20 horas obtendo um gel verde escuro.

Para a obtenção do filme, esse gel verde foi diluído em água onde o substrato FTO foi sequencialmente mergulhado de acordo com a quantidade de camadas. Entre cada camada depositada, a amostra é seca a temperatura ambiente seguida de calcinação por 10 min a 400°C. Após a deposição de 10 camadas, o filme foi calcinado por 1 hora a 500°C.

O estudo da atividade fotoeletroquímica em dependência do número de camadas já foi investigado por Silva e colaboradores (DA SILVA *et al.*, 2012). O substrato FTO foi previamente lavado segundo reportado em Rosa (ROSA, 2014).

2.3. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO FTO/m-$BiVO_4$

2.3.1. Difração de raios x (DRX)

As medidas foram realizadas nas formas de pó e de filme fino depositado em FTO em um difratômetro de Raios-X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando uma fonte de radiação Cukα (λ=1,5406 Å), com a varredura feita num ângulo entre 10° e 80° (2θ). Para identificação da fase do $BiVO_4$ utilizou-se o *software Search Match* que disponibiliza o próprio banco de dados PDF (*Powder Diffraction Files).*

2.3.2. Análise Térmica TG-DTA

As análises de TG-DTA foram realizadas num equipamento da *TA Instruments*, modelo SDTQ600. Para análise do decaimento da massa pela temperatura, o material foi submetido à rampa de aquecimento com velocidade controlada em 10°C min^{-1}, em atmosfera de ar em um cadinho de alumina com sua massa pré-definida.

2.3.3. Espectroscopia UV-Vis

Para a estimativa do valor de *band gap* do m-$BiVO_4$, foi assumiu-se que o material apresenta transição direta, sendo então n=1. Desta forma, o *band gap* pode ser estimado a partir dos gráficos de $(\alpha hv)^2$ vs. (hv) pelo intercepto da tangente com o eixo x (ZHOU *et al.*, 2006). Este experimento foi realizado com um Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível (*Shimadzu*, modelo UV-1650PC, com sistema de interfaceamento para computadores) em comprimentos de onda de 300 a 700 nm, utilizando as lâminas de FTO como branco.

2.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As análises de MEV foram realizadas em colaboração com o CDMF (Centro de desenvolvimento de materiais funcionais) junto ao Laboratório interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) na Universidade Federal de São Carlos.

2.4. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS E FOTOELETROQUÍMICAS

Para as análises eletroquímicas e fotoeletroquímicas usou-se uma célula eletroquímica de vidro com 3 eletrodos, sendo o filme FTO/$BiVO_4$, o eletrodo de trabalho (ET), Eletrodo de Calomelano Saturado- ECS (ER) como eletrodo de referência e um fio de platina como eletrodo auxiliar (EA), conectados a potenciostato *μ-Autolab type III (Eco Chimie*) e gerenciados pelo *software* NOVA 2.1.

Os estudos das propriedades eletroquímicas e fotoeletroquímicas foram realizados pelas técnicas de voltametria cíclica, linear e cronoamperometria para avaliar a estabilidade da corrente fotogerada num determinado tempo, avaliando o perfil

de decaimento da fotocorrente em um potencial fixo.

Como fonte de luminosa na região do visível nas medidas fotoeletroquímicas, foi utilizada uma lâmpada dicroica da AVANT de potência de 6 W posicionada a 25 cm da cela para excitação do óxido, com pulsos de luz de 5 segundos.

2.4.1. Efeito dos ânions e cátions no comportamento fotoeletroquímico do FTO/$BiVO_4$

Primeiramente foi realizada a técnica de voltametria linear na presença de diferentes eletrólitos de suporte a 0,1 mol L^{-1} a fim de estudar a influência de ânions e cátions no comportamento do filme de $BiVO_4$. Inicialmente foi fixado o cátion (Na^+), desta forma, foi possível o estudo o efeito do ânion, utilizando os seguintes íons (X^-) HPO_4^-, CO_3^{2-}, CO_3^{2-}, Ac^-, NO_3^- e SO_4^{2-}. Posteriormente fixou-se o melhor ânion avaliado, assim estudou-se o efeito dos cátions Na^+, K^+, Ca^+, Mg^{2+}e Ba^{2+}. Com isso, avaliou-se o melhor eletrólito.

2.4.2. Estudo fotoeletroquímico do FTO/$BiVO_4$ variando-se o pH

Após a avaliação do efeito dos ânions e dos cátions do eletrólito de suporte, investigou-se o efeito do pH na atividade do material. O pH foi estudado de 4 a 13, utilizando NaOH e HCl concentrado para ajuste do pH, minimizando a variação da concentração do eletrólito na solução. Deve-se ressaltar que em pH abaixo de 4 o $BiVO_4$ não tem boa atividade fotoeletroquímica pela perde de material através da lixiviação, devido aumento da solubilidade do óxido.

Para ajuste do pH foi utilizado um pHmetro, marca Metrohm.

2.4.3. Análise do comportamento fotoeletrocatalítico do FTO/$BiVO_4$ na oxidação da glicose

O comportamento eletroquímico e fotoeletroquímico do filme de FTO/$BiVO_4$, frente a oxidação da glicose, foi avaliado na ausência e na presença de luz visível utilizando a técnica de voltametria linear e cronoamperometria.

Inicialmente, foi avaliada a oxidação da glicose através da técnica de voltametria linear em eletrólito suporte Na_2CO_3 0,1 mol L^{-1}, em pH 13, na ausência e presença de luz visível utilizando o fotoanodo de $BiVO_4$.

Subsequentemente, o material fotossensível foi submetido à cronoamperometria de potencial fixo em uma solução contendo 0,1 mol L^{-1} de glicose; sendo utilizado o potencial de oxidação da molécula de orgânica.

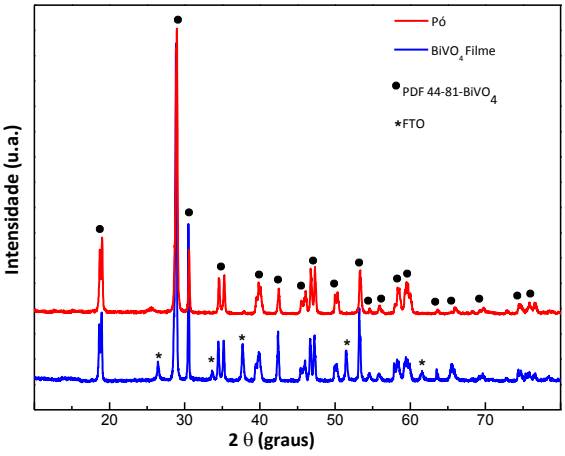
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO FTO/m-$BiVO_4$

3.1.1. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas obtidos por DRX do pó e do filme com 10 camadas de m-$BiVO_4$ depositadas pela técnica de *dip-coating*, submetido a tratamento térmico de 500°C por 1 hora, se encontram na Figura 3.

Figura 3. Difratograma de Raios X do óxido $BiVO_4$ na forma de pó (vermelho) e do filme FTO/$BiVO_4$ (azul) obtidos após 1 hora de calcinação a 500°C.



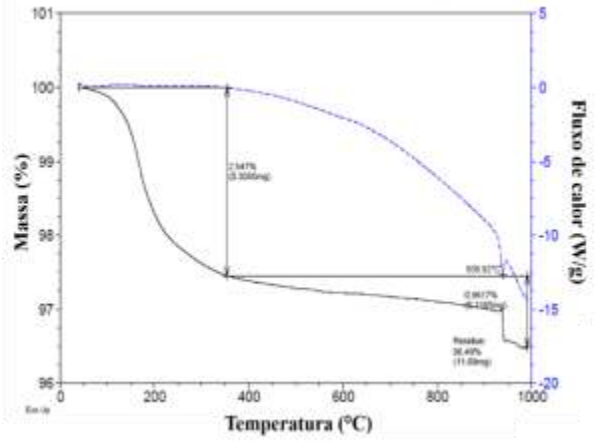
Foi possível observar os principais picos correspondentes à formação da fase monoclínica do vanadato de bismuto, ao comparar com a ficha cristalográfica (PDF-*Powder Diffraction File:* 44-81). Além disso, o filme e o pó apresentaram boa cristalinidade através da forma pontiaguda dos picos. De acordo com a literatura, a formação da fase

monoclínica é dada entre 350°C e 400°C através da transição irreversível da forma zircônia tetragonal para *scheelita* monoclínica, apresentando um incremento na cristalinidade em temperaturas maiores (BHATTACHARYA; MALLICK; HARTRIDGE, 1997; LI; ZHAO; GUO, 2010).

3.1.2. Análise Térmica TG-DTA

As análises de TG-DTA foram realizadas num equipamento da *TA Instruments*, modelo SDTQ600 e os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 4. Foi possível observar perda de massa em duas etapas. A primeira é compreendida entre a temperatura ambiente até 350°C com perda de 2,547% de massa atribuída à água adsorvida. A segunda perda de massa equivalente a 0,9617% está relacionada ao ponto de fusão do material em 940°C em concordância com a literatura (TOULBOUL e VACHON, 1988).

Figura 4. Termograma (linha preta) e curva DTA (linha pontilhada) do $BiVO_4$ na forma de pó obtidos após 1 hora de calcinação a 500°C.

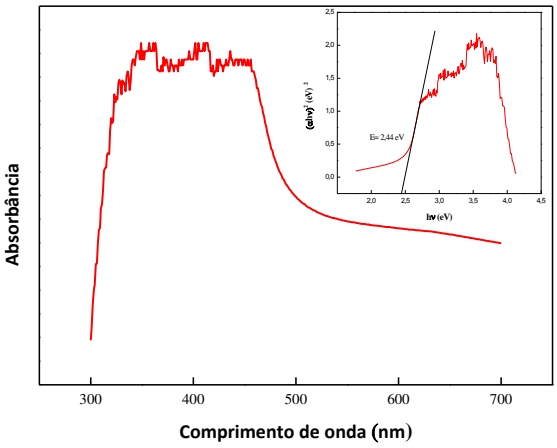


Desta forma, pode-se observar que não houve formação de outra fase na amostra avaliada entre 200°C e 400°C, evidenciando que a forma monoclínica é predominante e irreversível até a temperatura estudada.

3.1.3. Espectroscopia UV-Vis

A partir da construção da curva $(\alpha h\upsilon)^2 \; vs \; (h\upsilon)$, inset na Figura 5 foi possível calcular graficamente o valor de *band gap* de aproximadamente 2,44 eV, corroborando com alguns trabalhos presentes na literatura (CAO *et al.*, 2013; HERNÁNDEZ *et al.*, 2015; SHAN *et al.*, 2017).

Figura 5. Espectros de absorção na região do UV-Vis do FTO/$BiVO_4$. Inset: Curva de $(\alpha h\upsilon)^2 \; vs \; (h\upsilon)$.



3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A Figura 6 apresenta a imagem de MEV para o eletrodo de FTO/$BiVO_4$, contendo o filme de 10 camadas de $BiVO_4$ depositadas em substrato condutor (FTO).

A formação do filme apresentou uniformidade significativa ao longo de todo recobrimento da superfície do filme, com partículas de diferentes estruturas e formatos, porém bem distribuídas.

De acordo com a literatura, vários fatores interferem na morfologia da partícula, como as condições reacionais, tipo de síntese e o pH. Segundo *Dong et al.*, em um de seus trabalhos, estudou o efeito do pH na morfologia do $BiVO_4$, evidenciando que existe forte influência deste fator na formação das estruturas dos grãos (DONG *et al.*, 2014). O uso da síntese em solução em combustão, a não utilização de direcionadores de estrutura e o pH 7 podem ter sido decisivos para a formação da morfologia mista obtida.

Os eletrodos foram cortados transversalmente a fim de analisar a espessura aproximada e o perfil do filme de $BiVO_4$ formado ilustradas na Figura 7.

As imagens apresentam uma homogeneidade na espessura do filme, sendo possível estimar o valor aproximado da espessura do filme (1370 µm). Em (i) tem-se a área demarcada para aumento e detalhamento das camadas do eletrodo de FTO/$BiVO_4$.

Figura 6. Imagem de MEV da superfície do eletrodo FTO/$BiVO_4$ em 4000 vezes ampliada.

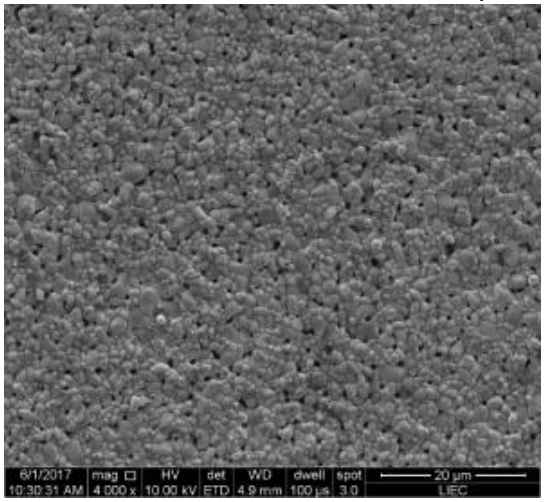
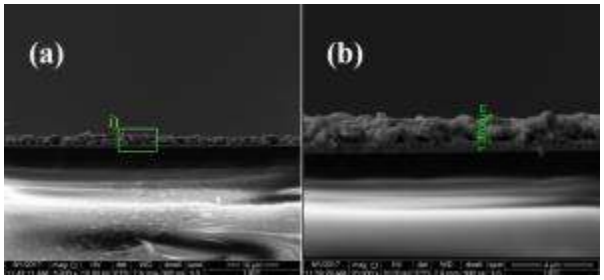


Figura 7. Imagens de MEV do perfil superficial do eletrodo FTO/$BiVO_4$ em diferentes ampliações. **(a)** 5000 vezes; **(b)** 20 000 vezes.



3.2. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS E FOTOELETROQUÍMICAS

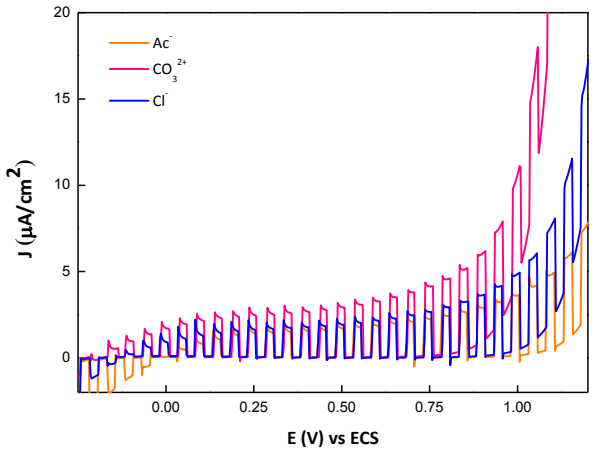
Os resultados aqui mostrados referem-se ao estudo do comportamento fotoeletroquímico do m-$BiVO_4$ na presença e ausência de luz visível em diferentes eletrólitos e em diferentes pH.

3.2.1. Efeito dos ânions e cátions no comportamento fotoeletroquímico do FTO/$BiVO_4$

Para o estudo do eletrólito de suporte no comportamento eletroquímico, inicialmente fixado um cátion (Na^+) estudando os seguintes ânions: cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}), perclorato (ClO_4^-), sulfato (SO_4^{2-}), fosfato dibásico (HPO_4^{2-}) e acetato (Ac^-). na atividade fotoeletroquímica do FTO/$BiVO_4$, analisando sua influência na geração da fotocorrente

Na Figura 8 é ilustrado o comportamento do filme de $BiVO_4$ em soluções eletrolíticas de acetato, carbonato e cloreto de sódio. Observou-se que a atividade fotoeletroquímica foi maior em carbonato de sódio, seguido pelo cloreto de sódio e em acetato de sódio o filme teve menor atividade dentre os três eletrólitos analisados.

Figura 8. Voltametria linear do fotoanodo de $BiVO_4$ em NaAc, Na_2CO_3 e NaCl, sob luz visível pulsada (v= 5 mV s^{-1}).

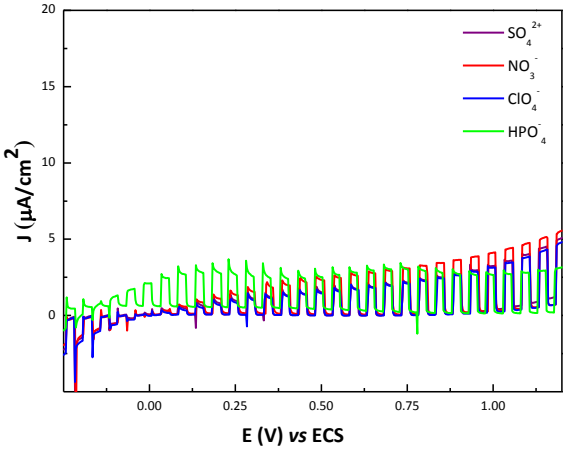


Na Figura 9, foram analisados os eletrólitos sulfato, nitrato, perclorato e fosfato dibásico. Foi analisada a fotocorrente gerada no potencial em torno de 1,0 V, em cada eletrólito para comparação dos valores aproximados. Nesses potenciais, os eletrólitos que proporcionaram melhor atividade fotoeletrocatalítica foram, em ordem decrescente: carbonato de sódio, cloreto de sódio, nitrato de sódio, acetato de sódio, sulfato de sódio, perclorato de sódio e fosfato dibásico de sódio.

Na Figura 10, há um estudo comparativo entre os eletrólitos de maior incremento de fotocorrente. Pode-se afirmar que, nestas condições, os melhores ânions que propiciaram maiores valores de

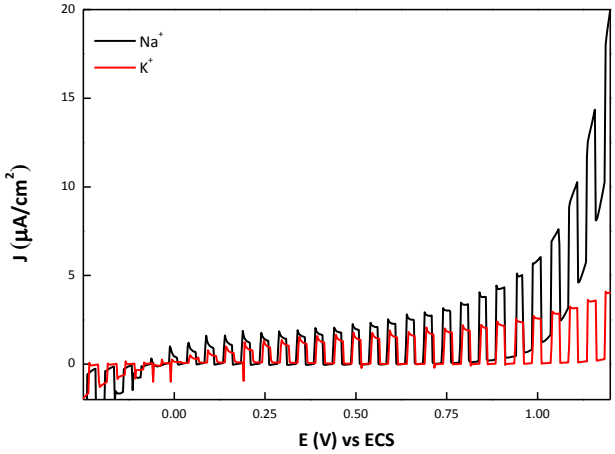
fotocorrente foram os íons carbonato seguido do cloreto e, por último, nitrato.

Figura 9. Voltametria linear do fotoanodo de $BiVO_4$ em Na_2SO_4, $NaNO_3$, $NaClO_4$ e $NaHPO_4$, sob luz visível pulsada (v= 5 mV s^{-1}).



Posteriormente, através dos melhores resultados de incremento de fotocorrente pelos eletrólitos, variando-se os ânions, foi realizado o estudo da influência dos cátions. Foram escolhidos os ânions cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-) e o carbonato (CO_3^{2}) para avaliar o efeito do cátion.

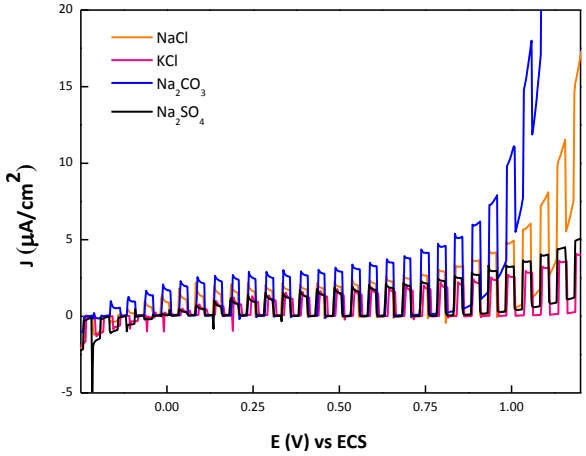
Figura 10. Voltametria linear do fotoanodo de $BiVO_4$ em NaCl e KCl, sob luz visível pulsada (v= 5 mV s^{-1}).



Estudou-se os cátions Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} para o ânion Cl^-. A Figura 10 ilustra o perfil do cloreto de sódio e cloreto de potássio a concentração de 0,1 mol L^{-1} sob pulso de luz de 5 segundos, em que o eletrólito cloreto de sódio apresentou maiores valores de fotocorrente em toda a faixa de varredura. Os outros cátions, magnésio, cálcio e bário, tiveram perfis semelhantes, no entanto, apresentando baixos valores de incremento da fotocorrentes. O eletrodo de FTO/$BiVO_4$ apresentou maiores valores de fotocorrente em meio de Na_2SO_4 quando comparado ao KCl, conforme reportado na literatura (SILVA, 2012). Porém, o carbonato de sódio destaca-se dentre esses eletrólitos com grande incremento de corrente frente ao mesmo potencial aplicado, assim como é ilustrado na Figura 11.

O íon carbonato possui em sua estrutura elétrons deslocalizados, explicado tanto pela teoria dos orbitais deslocalizados quanto pela ressonância eletrônica. Fato no qual implica uma maior estabilidade e, apesar de apresentar maior densidade eletrônica, consegue "transportar" mais efetivamente os elétrons da corrente formada quando o potencial é aplicado (CHANG; GOLDSBY, 2013).

Figura 11. Voltamograma linear do fotoanodo de BiVO4 em NaCl, KCl, Na_2CO_3 e Na_2SO_4, sob luz visível pulsada (v= 5 mV s^{-1}).



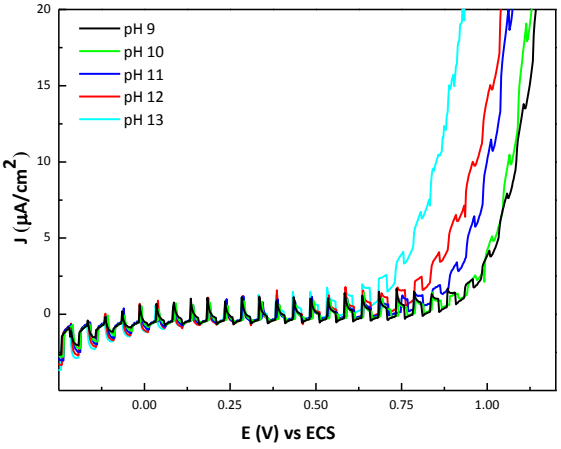
3.2.2. Estudo da influência do pH no desempenho fotoeletroquímico do FTO/$BiVO_4$

De acordo com o estudo do desempenho fotoeletroquímico do FTO/BiVO4 frente a variação de pH do meio, foi possível a observância de maiores valores de fotocorrente em solução eletrolítica de Na_2CO_3 em pH maiores.

O comportamento fotoeletroquímico do FTO/$BiVO_4$ em pH alcalinos se assemelha ao observado na literatura, onde o óxido $BiVO_4$, do tipo n, apresenta alta eficiência faradáica (BALACHANDRAN *et al.*, 2014), conforme os voltamogramas lineares da Figura 12.

Além disso, soluções com pH alcalinos possuem alta condutividade elétrica sem a necessidade de tampão ou adição de outros eletrólitos, quando comparados a outros eletrólitos em valores menores de pH (LICHTERMAN *et al.*, 2015).

Figura 12. Voltametria linear do fotoanodo de $BiVO_4$ em Na_2CO_3, em diferentes valores de pH sob luz visível pulsada (v= 5 mV s^{-1}).



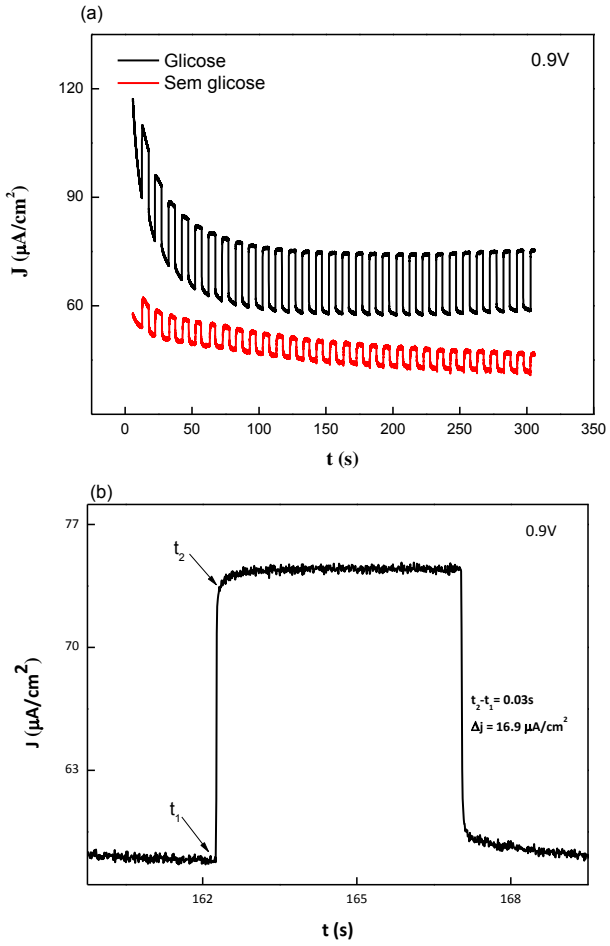
2.4.3. Análise do comportamento fotoeletrocatalítico do FTO/$BiVO_4$ na oxidação da glicose

Foi avaliado o pico de oxidação da glicose (0,9 V vs ECS), através da técnica de voltametria linear em eletrólito suporte Na_2CO_3 0,1 mol L^{-1}, em pH 13, na ausência e presença de luz visível utilizando o fotoanodo de $BiVO_4$, observando-se um incremento da fotocorrente a partir de 0,50 V *vs* ECS.

Em seguida, em 0,9V *vs* ECS, foi realizada a cronoamperometria na presença de glicose (em solução estoque de 1 mmol L^{-1}) para avaliar o tempo de resposta do eletrodo FTO/$BiVO_4$ na geração da fotocorrente.

Desta forma, a Figura 14 ilustra em (a) o perfil do decaimento da fotocorrente em Na_2CO_3 a 0,1 mol L^{-1}, na ausência (linha vermelha) e presença (linha preta) de glicose, e em (b) observa-se o tempo de resposta frente à excitação luminosa do fotoanodo, que foi de 0,03 segundos e a variação de fotocorrente gerada entre esse tempo de 16,9 μA/cm^2.

Figura 13. Cronoamperometria em (a) Na_2CO_3 a 0,1 mol L^{-1} na presença e ausência de glicose a 1,0 mmol L^{-1} a luz pulsada, velocidade de 5 mV s^{-1}, potencial de 0,9 V vs ECS e pH=13. (b) Tempo de resposta do eletrodo FTO/$BiVO_4$ na fototocorrente estável.



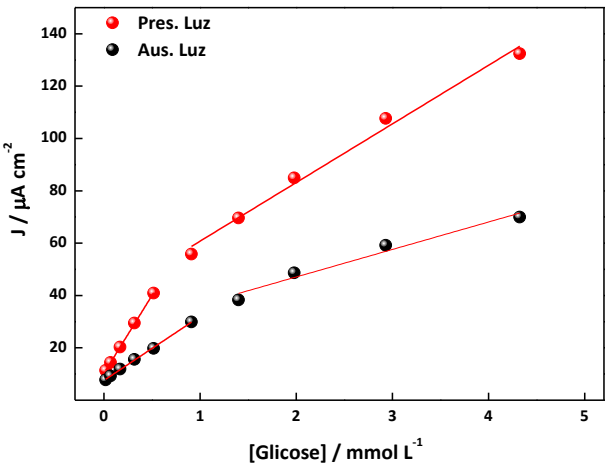
Observa-se um decaimento de corrente nos primeiros 100 segundos sendo que após esse tempo a fotocorrente adquire estabilidade até o tempo analisado de 300 segundos. Nota-se que no tempo de 13 s, à concentração zero de glicose, o nível de corrente fotogerada é de 61,50 μA/cm^2, valor baixo ao ser comparado com a presença da glicose quando a corrente é aumentada em para 109,64 μA/$cm^{2,}$ apresentando um Δj = 48,14 μA/cm^2, referindo-se num incremento de corrente de aproximadamente 78%. Fato, o qual indica que a detecção e oxidação da

glicose é mais evidente com a fotoexcitação do FTO/$BiVO_4$, sugerindo reações redox mais intensas atribuídas às lacunas fotogeradas e o transporte de elétrons. Além da maior estabilidade da resposta aos ciclos "luz/escuro" repetidos, confirmando as características de um bom fotoeletrocatalisador (TANG et al., 2014).

Para avaliar a desempenho do fotoanodo de FTO/$BiVO_4$ como um possível sensor de glicose, foram construídas duas curvas analíticas de calibração, feitas em solução de Na_2CO_3 a 0,1 mol L^{-1}, em pH 13, na presença (bolas vermelhas) e ausência de luz (bolas pretas), com adição padrão de glicose, variando sua concentração entre 1,99 x 10^{-5} a 4,32 x 10^{-3} mol L^{-1}, conforme apresentado na Figura 14.

Fica evidente a maior sensibilidade do FTO/$BiVO_4$ na presença da luz visível, devido ao incremento de corrente pela excitação luminosa do óxido catalisando a oxidação da glicose (ERTEK; AKGÜL; DILGIN, 2016).

Figura 14. Curva analítica de calibração da fotocorrente *versus* concentração de glicose, em solução de Na_2CO_3 a 0,1 mol L^{-1}, em pH 13, na ausência (Aus. Luz) e presença de luz. (Pres. Luz).



Com base na Figura 14 foi possível ilustrar na Tabela 1, a comparação entre os valores de sensibilidade e limite de detecção na ausência e na presença de luz, correspondentes ao primeiro intervalo linear de resposta (1,99 x 10^{-5} a 4,32 x 10^{-3} mol L^{-1}) (n=5).

Tabela 1. Valores de sensibilidade (S), e limite de detecção (L.D.) na presença e ausência de luz correspondente ao intervalo linear de resposta de 1,99 x 10^{-5} a 4,32 x 10^{-3} mo L^{-1}.

Luz	Sens. (µA/mol L^{-1})	L.D. (mol L^{-1})
Presença	5,95 x10^{-2}	5,14 x 10^{-4}
Ausência	2,44 x10^{-2}	9,21 x 10^{-4}

Portanto, de acordo com a Tabela 1 o FTO/$BiVO_4$ demonstrou elevada eficiência e sensibilidade quando excitado por luz visível. Apresentando maiores valores de sensibilidade (5,95 x 10^{-2} µA/mol L^{-1}) na presença de luz frente à medida realizada na ausência de luz (2,44 x10^{-2} µA/mol L^{-1}), assim como a diminuição dos valores de limite de detecção, sempre relacionados no mesmo intervalo linear de resposta.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso do vanadato de bismuto, na forma de filme depositado em substrato FTO, mostrou-se com melhor desempenho fotoeletrocatalítico em resposta à excitação da fonte luminosa e incremento da fotocorrente quando usado em solução eletrolítica de Na_2CO_3 a 0,1 mol L^{-1} em pH elevado.

Além de apresentar alta estabilidade da fotocorrente gerada com um grande incremento de sensibilidade na detecção da molécula de glicose quando utilizada a fonte luminosa na região do visível.

AGRADECIMENTOS

CAPES, CNPq (301298/2017-3)
CDMF (CEPID/FAPESP) 2013/07296-2

REFERÊNCIAS

ADEWUYI, Y. G. Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 22, p. 4681–4715, 2001. https://doi.org/10.1021/ie010096l

BERANEK, R. (Photo)electrochemical

methods for the determination of the band edge positions of TiO 2-based nanomaterials. **Advances in Physical Chemistry**, v. 2011, n. Iv, p. 80–83, 2011. https://doi.org/10.1155/2011/786759

BESSEGATO, G. G.; GUARALDO, T. T.; ZANONI, M. V. B. Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes. In: ALIOFKHAZRAEI, M. (ed.) **Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science**. Londres: [*s.n.*],2014. https://doi.org/10.5772/58333

BRUGNERA, M. F. Eletroanálise e oxidação fotoeletrocatalítica dos disruptores endócrinos bisfenol A e nonilfenol sobre eletrodos de nanotubos de Ti / TiO 2 auto-organizados2009. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

FRAGA, T. M. ; PEREYRA, I.; ALBERTIN, K. F. Production of TiO 2 nanotubes and nanoparticles. **ECS Transactions**, v. 39, n. 1, p. 131–136, 2011.

GARCÍA PÉREZ, U. M. *et al.* Photocatalytic activity of BiVO4nanospheres obtained by solution combustion synthesis using sodium carboxymethylcellulose. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 335, n. 1–2, p. 169–175, 2011. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.11.030

KARUNAKARAN, C. *et al.* Electrical, optical and visible light-photocatalytic properties of monoclinic BiVO4nanoparticles synthesized hydrothermally at different pH. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 21, n. 1, p. 122–131, 2014. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.01.040

KUDO, A. *et al.* Photocatalytic O2 evolution under visible light irradiation on BiVO4 in aqueous AgNO3 solution. **Catalysis Letters**, v. 53, n. 3, p. 229–230, 1998.

MALATO, S. *et al.* Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018

MARTÍNEZ-DE LA CRUZ, A.; PÉREZ, U. M. G. Photocatalytic properties of BiVO4 prepared by the co-precipitation method: Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 2, p. 135–141, 2010. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.09.029

SILVA, M. R. **Investigação das propriedades elétricas, ópticas e eletroquímicas eletroquímicas de filmes finos semicondutores de bivo4 e nio para aplicação em fotoeletrocatálise**. 2012. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru., 2012.

TEODORO, A. *et al.* Desinfecção de água cinza por fotocatálise heterogênea. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, n. 25, n. 5, p. 1017–1026, 2017. https://doi.org/10.1590/s1413-41522017144651