



Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Física



Curso de Física - Bacharelado
Trabalho de Conclusão de Curso

**Desenvolvimento de fotoânodos de BiVO_4 por *magnetron sputtering* e
sua aplicação na fotoeletro-oxidação de glicerol**

Andréa Laudelina Cristina Duarte de Avelar

Campo Grande – MS

2025



Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Física



Desenvolvimento de fotoânodos de BiVO_4 por *magnetron sputtering* e sua aplicação na fotoeletro-oxidação de glicerol

Andréa Laudelina Cristina Duarte de Avelar

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Bacharelado em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Heberton Wender Luiz dos Santos

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Eduardo Gomes

Campo Grande – MS

2025

Agradecimentos

A jornada até aqui foi marcada por muitos desafios, aprendizados e conquistas, e seria impossível chegar ao fim deste trabalho sem o apoio e a contribuição de algumas pessoas.

Primeiramente gostaria de agradecer à Deus por iluminar e guiar meu caminho e me conceder saúde, perseverança e fé.

Agradeço à Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), ao Instituto de Física (INFI) e a todo o corpo docente que contribuiu para minha formação ao longo desses anos.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Heberton Wender, por ter aceitado me orientar nessa jornada acadêmica, pela paciência, pela confiança e por todo o suporte durante todo o processo. Sua ajuda foi fundamental para a realização deste trabalho.

Agradeço imensamente ao meu co-orientador, Prof. Dr. Luiz Eduardo Gomes. Tive a sorte de conhecê-lo nesse processo, ao longo do tempo, ele se tornou não apenas um excelente professor, mas também um amigo. Espero que essa amizade seja para a vida. Sua confiança em mim, mesmo quando eu duvidava das minhas capacidades, foi essencial para seguir em frente. Sou muito grata pela paciência, pela disposição, pelas oportunidades, por todo o conhecimento que me transmitiu, e pelas conversas que compartilhamos ao longo do caminho. Do fundo do meu coração, muito obrigada.

Sou muito grata à minha família pelo incentivo ao longo de todo esse tempo. Em especial, agradeço à minha mãe, Maria Cristina, que mesmo distante, se manteve presente em todos os momentos, oferecendo força e dedicação. Seu apoio foi essencial, especialmente quando precisei tomar a decisão de mudar de cidade para que eu pudesse me dedicar ainda mais aos estudos. Foram muitos desafios e inúmeros sacrifícios enfrentados, e nada disso seria possível sem você. Obrigada por tudo.

Agradeço, com todo o meu carinho e eterna saudade, ao meu pai, Jorge Gomes de Avelar (in memoriam). Por mais que ele não esteja presente para ver aonde cheguei, muito do que sou hoje devo a ele. A educação que recebi, os valores que me foram ensinados e o incentivo aos estudos desde cedo foram fundamentais para que eu trilhasse esse caminho. Carrego comigo sua memória e tudo o que me ensinou com muito orgulho.

E por fim agradeço aos colegas de curso e de laboratório, pela companhia, pela troca de conhecimentos e pelo apoio durante toda essa caminhada. Os momentos de colaboração, as conversas e até os desafios enfrentados juntos tornaram essa experiência ainda mais significativa. Sou muito grata por ter compartilhado essa etapa com vocês.

Resumo

A produção crescente de biodiesel gera grandes quantidades de glicerol como subproduto. O descarte inadequado desse material provoca impactos ambientais e desperdiça um recurso com potencial econômico. Para evitar isso, é necessário adotar estratégias sustentáveis que permitam transformar esse composto em materiais de maior valor agregado. Entre as tecnologias de conversão possíveis, a fotoeletrocatalise se destaca por combinar energia solar e reações eletroquímicas, promovendo conversões seletivas. O vanadato de bismuto (BiVO_4) é um dos materiais mais promissores para essa aplicação, devido à sua boa absorção de luz visível e estabilidade em meio aquoso. Neste trabalho, foram desenvolvidos fotoânodos de BiVO_4 por *magnetron sputtering* e aplicados à fotoeletro-oxidação do glicerol. Diferentes parâmetros de deposição, tempo, potência e fluxo de gás, e condições de tratamento térmico foram avaliados. A caracterização por MEV, DRX, XPS e UV-Vis confirmou a formação da fase monoclinica do BiVO_4 , com banda proibida de 2,8 eV. A condição selecionada, 50 min, 50 W, 50 sccm, com tratamento térmico de 500 °C, apresentou densidade de corrente de 0,31 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 1,23 V vs. RHE sob iluminação simulada. Experimentos fotoeletrocatalíticos em células estacionária e em fluxo (célula impressa em 3D) mostraram aumento de corrente na presença de glicerol e influência de diferentes fluxos na seletividade dos produtos, com destaque para gliceraldeído, ácido glicólico, ácido fórmico e ácido láctico. Os resultados indicam que filmes de BiVO_4 obtidos por *magnetron sputtering* são promissores para a valorização fotoeletroquímica do glicerol e abrem caminho para melhorias futuras com cocatalisadores, ajustes no eletrólito e integração em sistema fotoeletroquímico completo.

Palavras-chave: BiVO_4 , *magnetron sputtering*, fotoeletrocatalise, glicerol.

Abstract

The increasing production of biodiesel generates significant amounts of glycerol as a byproduct. Improper disposal of this compound leads to environmental concerns and wastes a resource with economic potential. Sustainable strategies are therefore required to convert glycerol into higher-value products. Among the various conversion technologies, photoelectrocatalysis stands out by integrating solar energy with electrochemical reactions to enable selective transformations. Bismuth vanadate (BiVO_4) has emerged as a promising photoanode material due to its efficient visible light absorption and aqueous phase stability. In this study, BiVO_4 thin films were deposited via magnetron sputtering and evaluated for glycerol photoelectro-oxidation. Deposition parameters—including time, power, and gas flow rate—alongside thermal treatment conditions were systematically investigated. Morphological and structural characterizations by MEV, XRD, XPS, and UV-Vis spectroscopy confirmed the formation of monoclinic BiVO_4 with an optical bandgap of 2.8 eV. The optimized sample (50 min deposition, 50 W power, 50 sccm gas flow, with post-deposition annealing at 500 °C) exhibited a photocurrent density of $0.31 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 1.23 V vs. RHE under simulated solar illumination. Photoelectrochemical tests performed in both stationary and flow cells (the latter fabricated by 3D printing) demonstrated enhanced current densities in the presence of glycerol and revealed that flow rate influenced product selectivity, notably producing glyceraldehyde, glycolic acid, formic acid, and lactic acid. These findings highlight the potential of magnetron sputtered BiVO_4 films for the photoelectrochemical valorization of glycerol and suggest further opportunities for performance improvement via cocatalyst incorporation, electrolyte optimization, and system integration.

Keywords: BiVO_4 , magnetron sputtering, photoelectrocatalysis, glycerol

Sumário

Resumo	iv
Abstract	v
1. INTRODUÇÃO.....	7
2. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO.....	9
2.1. Glicerol.....	9
2.2. BiVO ₄	12
2.3. Sputtering.....	15
3. OBJETIVOS	17
3.1. Objetivos específicos.....	17
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	18
4.1. Preparo dos filmes de BiVO ₄	18
4.2. Medidas fotoeletrocatalíticas.....	19
4.3. Caracterizações.....	20
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
5.1. Otimização do filme de BiVO ₄	21
5.2. Fotoeletro-oxidação do glicerol.....	24
5.3. Caracterizações do BiVO ₄	29
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVA.....	33
7. Referência	35

1. INTRODUÇÃO.

Diante da urgência em conter os impactos das mudanças climáticas, cresce o interesse por alternativas tecnológicas que combinem a eficiência energética com a sustentabilidade. Baseado nisso, os sistemas fotoeletroquímicos (PEC's) têm chamado a atenção pela sua capacidade de transformar a energia solar não só para gerar eletricidade, mas também para produzir compostos químicos de alto valor agregado. (Hisatomi, Kubota e Domen, 2014)

Dentro desse cenário de busca por alternativas sustentáveis, destaca-se a possibilidade de aproveitar resíduos industriais como matéria-prima em processos de conversão energética e química. A integração entre tecnologias limpas e o reaproveitamento de subprodutos industriais representa uma estratégia promissora para aliar desenvolvimento tecnológico unindo o avanço tecnológico à redução dos danos causados ao meio ambiente.

O glicerol, por exemplo, é produzido como subproduto da produção de um combustível renovável e biodegradável, o biodiesel. A indústria de biodiesel é uma das indústrias que mais crescem no mundo, havendo assim uma prospecção de significativo aumento da produção de glicerol, gerando um problema relacionado ao descarte desse resíduo. O descarte do glicerol pode ter altos custos, sobretudo porque sua purificação exige processos caros devido à presença de diversas impurezas. Além disso, o descarte inadequado pode gerar impactos ambientais negativos. (He, McNutt e Yang, 2017)

A fotoeletro-oxidação do glicerol se destaca como um processo sustentável e com potencial para ser energeticamente eficiente, pois utiliza a energia solar reduzindo a necessidade do uso de eletricidade. Além disso, a oxidação do glicerol ocorre em potenciais eletroquímicos mais baixos do que a reação de oxidação da água, o que pode favorecer a geração seletiva de produtos de valor agregado e reduzir as perdas energéticas associadas ao processo. (Wen, Zhang e Abdi, 2024)

Para esse processo, o uso de fotocatalisadores que absorvem na região do visível tem contribuído para melhorar a sua eficiência, ao absorver luz solar inicia-se reações de oxidação de forma controlada, permitindo obter os produtos desejados. Com isso, essa tecnologia não só contribui para a valorização do glicerol, como também auxilia na redução dos impactos ambientais associados ao seu descarte. (Han *et al.*, 2023; He, McNutt e Yang, 2017; Wen, Zhang e Abdi, 2024)

Uma boa opção de semicondutor para aplicações fotoeletroquímicas é o vanadato de bismuto (BiVO_4), devido à sua combinação de propriedades eletrônicas e estruturais. O BiVO_4 apresenta uma banda proibida de aproximadamente 2,4 eV, permitindo a absorção eficiente de luz na região visível do espectro solar. Sua estrutura cristalina na fase monoclinica contribui para uma boa mobilidade de portadores de carga, o que favorece a separação de pares elétron-buraco gerados sob irradiação. Quando iluminado, o BiVO_4 atua como fotoânodo, gerando buracos que são capazes de promover a oxidação do glicerol na sua superfície. (Bora *et al.*, 2022; Rodrigues *et al.*, 2025; Wu *et al.*, 2021)

Para estudo do processo, as células eletroquímicas mais utilizadas são as convencionais (*batch cells*) e as células em fluxo (*flow cells*). Nas células convencionais, o eletrólito permanece estático em contato com o eletrodo, o que pode limitar a transferência de massa e afetar a eficiência do processo, resultando em taxas de reação mais lentas. Por outro lado, as células em fluxo promovem a circulação contínua do eletrólito, permitindo uma renovação constante dos reagentes na interface eletrodo-solução. Isso favorece taxas de conversão mais rápidas e maior produtividade. (Kim *et al.*, 2014)

Visando a otimização da geometria e o aprimoramento da eficiência dos sistemas eletroquímicos, o desenvolvimento de células eletroquímicas impressas em 3D tem se mostrado uma abordagem inovadora para experimentos fotoeletroquímicos, pois possibilita a criação de células personalizadas, compactas e com estrutura adaptadas às demandas específicas para cada aplicação. Além disso, as células eletroquímicas totalmente impressas em 3D apresentam baixo custo e, dependendo da solução utilizada, permitem o reuso após um processo de limpeza adequado. (Roveda *et al.*, 2025)

Portanto, este trabalho tem como objetivo desenvolver e otimizar eletrodos de BiVO_4 preparados por *magnetron sputtering*, aplicados à fotoeletro-oxidação de glicerol em uma configuração de fluxo na superfície (*flow-over*), explorando sua aplicação na conversão fotoeletroquímica do glicerol e a otimização das condições experimentais, buscando alcançar sua maior eficiência.

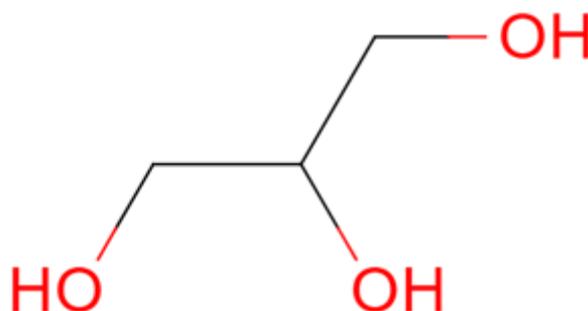
2. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

Esta seção tem como objetivo apresentar a fundamentação teórica necessária para compreender o desenvolvimento deste trabalho. Serão discutidos os principais conceitos referentes ao glicerol e sua valorização, os mecanismos da fotoeletrocatalise, as propriedades estruturais e eletrônicas do BiVO_4 e os parâmetros da técnica de deposição por sputtering. Essa abordagem permitirá contextualizar os métodos utilizados e justificar as escolhas experimentais adotadas.

2.1. Glicerol

O glicerol, também conhecido como glicerina, é um tri-álcool de fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. Sua estrutura possui uma cadeia linear de três átomos de carbono, cada um ligado a um grupo hidroxila ($-\text{OH}$). Essa configuração permite que a molécula tenha características como, alta solubilidade em água, natureza higroscópica (absorve umidade do ar), elevada viscosidade e a capacidade de formar ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. (Beatriz, Araújo e Lima, 2011) Para maiores detalhes da fórmula estrutural, vide Figura 1.

Figura 1- Fórmula Estrutural do glicerol



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o software ChemDraw (2025)

Devido ao aumento da produção de biodiesel, o glicerol passou a ser gerado em grandes quantidades como subproduto, o que levou a um excesso de oferta e consequente queda no seu valor de mercado. No entanto, esse composto pode ser significativamente valorizado, já que seus derivados geralmente possuem maior valor agregado. Uma forma promissora de aproveitamento do glicerol é por meio da sua oxidação fotoeletroquímica, que utiliza luz solar como fonte de energia renovável para promover reações químicas, tornando o processo potencialmente mais sustentável. (Kong *et al.*, 2025; Wen, Zhang e Abdi, 2024)

Para gerar produtos de valor a partir do glicerol e otimizar sua conversão, diversas estratégias têm sido exploradas, principalmente por meio de processos químicos, entre elas estão a eletrocatalise, fotocatalise e a fotoeletrocatalise. Cada uma dessas técnicas utiliza diferentes combinações de luz e/ou eletricidade para promover a valorização do glicerol.

A eletrocatalise é um processo que acelera reações químicas de oxidação ou redução por meio de catalisadores presentes na superfície de materiais condutores (eletrodos). Sob a aplicação de um potencial elétrico, esses catalisadores facilitam a transferência de elétrons entre o eletrodo e as moléculas reagentes. Isso resulta no aumento da eficiência e da seletividade das reações, mesmo na ausência de luz. (Terekhina *et al.*, 2023)

Massaneiro e colaboradores utilizaram a eletro-oxidação do glicerol em eletrodos de grafite modificados com hidróxidos de níquel e cobalto. Na melhor performance, alcançaram conversão de 99,8% após 4 horas de eletro-oxidação a 0,45 V vs Ag/AgCl em meio alcalino utilizando o eletrólito 0,5 M de NaOH contendo 1,0 M de glicerol. Foram gerados produtos de maior valor agregado, como ácido glicólico, oxálico, maleico e etilenoglicol. (Massaneiro *et al.*, 2024) Xia e colaboradores, empregaram óxidos de níquel dopados com cromo o que resultou na conversão de glicerol em ácido fórmico com 98% de seletividade. As medidas foram realizadas em eletrólito de KOH 1 M com 0,1 M de glicerol, sob potencial de 1,45 V vs RHE (*Reversible Hydrogen Electrode*). (Xia *et al.*, 2024)

Por outro lado, a fotocatalise é um processo em que a luz ativa um fotocatalisador promovendo reações químicas na superfície do semicondutor. Quando a energia dos fótons é igual ou superior à banda proibida do material semicondutor, elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução, gerando pares elétron-lacuna. Esses pares migram até a superfície do fotocatalisador, onde as lacunas na banda de valência promovem reações de oxidação, e os elétrons na banda de condução promovem reações de redução. No entanto, um dos principais desafios desse processo é a rápida recombinação dos pares elétron-lacuna, que reduz a eficiência do sistema. (Chakravorty e Roy, 2024; Khan *et al.*, 2022)

Para evitar a rápida combinação dos pares elétron-lacuna na fotocatalise, surge como uma estratégia a fotoeletrocatalise. Nesse processo, aplica-se uma tensão positiva

ao eletrodo semiconductor iluminado, como um fotoânodo. Essa tensão ajuda a separar as cargas geradas pela luz, facilitando a movimentação dos elétrons e tornando a reação de oxidação mais eficiente. Esse potencial contribui para a separação das cargas fotogeradas, direcionando os elétrons para o circuito externo e facilitando a oxidação na superfície do eletrodo. Como resultado, há um aumento significativo na eficiência do processo oxidativo. (Alulema-Pullupaxi *et al.*, 2021; Mazarin *et al.*, 2025)

Liu e colaboradores investigaram a fotoeletro-oxidação do glicerol utilizando Au/TiO₂ na presença de borato de sódio. Com 0,15 M de borato, pH 9, foi alcançada uma conversão de 46% do glicerol, com 67% de seletividade na fase líquida para a formação de di-hidroxiacetona, gliceraldeído e ácido láctico. Já em pH 12, a conversão atingiu 94%, com 58% de seletividade na fase líquida para os mesmos produtos. (Liu, Zou e Jiang, 2023)

Já Yu e colaboradores demonstraram que materiais à base WO₃ apresentam alta seletividade para a produção de gliceraldeído na oxidação fotocatalítica do glicerol. Os experimentos foram conduzidos sob irradiação UV de 5,60 mW cm⁻², utilizando uma solução aquosa de glicerol com concentração de 1,10 mmol L⁻¹, à temperatura ambiente. O catalisador WO₃ puro apresentou 29% de seletividade para gliceraldeído e 13% de rendimento, com conversão de 44%. Além do gliceraldeído, também foram identificados di-hidroxiacetona, ácido glicólico, ácido oxálico, ácido fórmico e ácido acético, porém em menores proporções. (Yu *et al.*, 2021)

Os produtos mais comuns obtidos a partir da fotoeletrooxidação do glicerol são a di-hidroxiacetona (DHA), o gliceraldeído (GLAD), o glicolaldeído (GCAD) e o ácido fórmico (FA), todos com ampla aplicação nas indústrias farmacêutica, cosmética e alimentícia. Dentre esses, destaca-se o DHA, utilizado principalmente como agente autobronzeador e na síntese de compostos bioativos, com valor de mercado estimado em aproximadamente 150 US\$/kg. Considerando que o glicerol, matéria-prima dessa transformação, custa cerca de 0,11 a 0,66 US\$/kg, a conversão seletiva para DHA representa uma via economicamente atrativa de valorização. (Luo *et al.*, 2022)

A Tabela 1 apresenta os preços médios por grama de alguns dos principais compostos obtidos a partir da oxidação do glicerol:

Tabela 1 - Preço dos compostos obtidos a partir do glicerol

Composto	Pureza	Preço (US\$)
Di-hidroxiacetona	≥98%	1,67/g *
Gliceraldeído	≥98%	1,98/g**
Glicolaldeído	≥99%	11/g***
Ácido fórmico	≥98%	0,41/mL**
Ácido láctico	≥98%	5,23/g**
Ácido glicólico	99%	0,996/g**

Fonte: *www.amazon.com em 14/07/25 **www.sigmaldrich.com em 14/07/25

***www.chemicalbook.com em 14/07/25.

2.2. BiVO₄

O BiVO₄ (vanadato de bismuto) é um semicondutor do tipo *n*, ou seja, seus principais portadores de carga são elétrons livres. Ele tem despertado grande interesse devido à sua capacidade de absorver luz visível e estabilidade em meio aquoso, o que o torna promissor para aplicações em processos sustentáveis. Ele possui três fases cristalinas principais: tetragonal zircão (tz - BiVO₄) é formada em temperaturas relativamente baixas, geralmente abaixo de 400 °C, a tetragonal *scheelita* (ts - BiVO₄) em temperaturas na faixa de 400 - 450 °C e a monoclinica *scheelita* (m- BiVO₄), entre 450 °C e 500 °C. (Dabodiya, Selvarasu e Murugan, 2019)

Por possuir uma *bandgap* de aproximadamente 2,4 eV, que permite uma ampla absorção de luz solar, a fase monoclinica do BiVO₄ é considerada a mais eficiente para aplicações fotocatalíticas. Além disso, apresenta potencial de início de oxidação da água em valores baixos, próximos de 0,1 a 0,3 V vs. RHE, e uma densidade teórica máxima de fotocorrente em torno de 7 mA/cm². (Cooper *et al.*, 2015; Liu, Zou e Jiang, 2023; Rodrigues *et al.*, 2025)

Apesar de suas qualidades, o BiVO₄ ainda apresenta limitações que comprometem seu desempenho. Entre os principais desafios estão a baixa mobilidade dos portadores de carga e a alta taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna. Esses fatores afetam negativamente a separação de cargas e a eficiência da reação fotoeletroquímica. (Rodrigues *et al.*, 2025; Zhao *et al.*, 2024))

Para superar essas limitações, diversas estratégias têm sido exploradas. O uso de cocatalisadores, por exemplo, pode auxiliar na separação de cargas e no transporte de

elétrons, enquanto dopagens e a formação de heteroestruturas contribuem para otimizar as propriedades eletrônicas do material. (Rodrigues *et al.*, 2025; Wu *et al.*, 2021)

O BiVO₄ tem se mostrado um material promissor na fotoeletro-oxidação do glicerol, graças à sua capacidade de absorver luz visível, estabilidade em meio aquoso e facilidade de síntese. Estudos têm demonstrado que a presença do glicerol no eletrólito melhora a separação de cargas e favorece a geração de produtos de valor agregado, contribuindo para o aumento da eficiência do processo fotoeletroquímico. (Wen, Zhang e Abdi, 2024) A seguir, serão apresentados alguns resultados encontrados na literatura sobre a aplicação do BiVO₄ nesse contexto.

Tateno e colaboradores desenvolveram um método fotoeletroquímico para converter glicerol em di-hidroxiacetona utilizando um fotoânodo de BiVO₄ dopado com tântalo (Ta:BiVO₄), mostrando 93% de seletividade para di-hidroxiacetona com eficiência faradaica de 41%. A dopagem com Ta aumentou a estabilidade do BiVO₄, evitando sua degradação em meio ácido. A densidade de corrente alcançou 3,07 mA/cm² em 1,2V *vs.* RHE sob irradiação de luz visível utilizando o eletrólito 0,25 mmol·L⁻¹ H₂SO₄ com 30 mmol·L⁻¹ glicerol. (Tateno *et al.*, 2022)

No estudo de Kang e colaboradores, foi desenvolvido um fotoânodo de BiVO₄ modificado com B:NiCoO_x, visando a conversão seletiva de glicerol em produtos de alto valor agregado. O trabalho utilizou uma solução de 0,5 mol·L⁻¹ de Na₂SO₄ com 0,1 mol·L⁻¹ de glicerol como eletrólito, cujo pH foi ajustado para 2 com H₂SO₄. O fotoânodo B:NiCoO_x/BiVO₄ atingiu uma densidade de corrente de 6,05 mA/cm² em 1,23 V *vs* RHE, e formou os produtos, ácido fórmico (48,7%) e di-hidroxiacetona (30,8%), com eficiência faradaica de 52,2% e 35,3% respectivamente. (Kang *et al.*, 2024)

No trabalho do Wu e colaboradores, os autores investigaram a oxidação fotoeletroquímica do glicerol utilizando eletrodos de BiVO₄ dopados com tungstênio (W:BiVO₄), com e sem a adição de um cocatalisador de níquel (NiO_x(OH)_γ). Com o eletrólito 0,5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ (pH neutro) contendo 0,1 mol·L⁻¹ de glicerol, a densidade de corrente observada para o eletrodo NiO_x(OH)_γ/W:BiVO₄ foi de 4,2 mA/cm² a 1,2 V *vs.* RHE. O sistema mostrou formação dos produtos ácido fórmico, di-hidroxiacetona, gliceraldeído e glicolaldeído com a eficiência faradaica de 70%, 19%, 11% e 10% respectivamente. (Wu *et al.*, 2021) A Tabela 2 apresenta um resumo de alguns dos principais trabalhos de fotoeletro-oxidação de glicerol utilizando BiVO₄, com as

condições experimentais e os melhores resultados obtidos em termos de densidade de corrente.

Tabela 2: Resumo dos estudos sobre fotoânodos de BiVO₄ para a oxidação fotoeletroquímica do glicerol, destacando os métodos de preparo, eletrólitos utilizados e os produtos obtidos.

Material	Condições experimentais	Resultados	Fonte
NiO _x (OH) _y /W:BiVO ₄	Eletrodeposição de BiVO ₄ dopado com W e deposição NiO _x (OH) _y como cocatalisador, eletrólito 0,5 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ com 0,1 mol·L ⁻¹ glicerol	Potencial aplicado de 1,2 V vs. RHE com seletividade 53% di-hidroxiacetona, 28% de gliceraldeído e 19% de glicolaldeído	(Wu <i>et al.</i> , 2021)
Ta-BiVO ₄	<i>Spin-coating</i> de óxidos de Bi, V e Ta (500 rpm, 15 s), eletrólito 0,25 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄ com 30 mmol·L ⁻¹ glicerol.	Potencial aplicado: 1,0 V vs. RHE com seletividade 99% di-hidroxiacetona e 1% ácido fórmico.	(Tateno <i>et al.</i> , 2022)
FeOOH/BiVO ₄	Eletrodeposição de BiVO ₄ , imersão em FeCl ₃ ·6H ₂ O, eletrólito 0,1 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ com 0,1 mol·L ⁻¹ glicerol (pH 8)	Potencial aplicado de 1,23 V vs. RHE com seletividade 63,3% de gliceraldeído e outros identificados como di-hidroxiacetona e ácido fórmico.	(Gao <i>et al.</i> , 2024)
B:NiCoOx/BiVO ₄	Eletrodeposição de BiVO ₄ , imersão em solução de NaBH ₄ com NiCl ₂ ·6H ₂ O e CoCl ₂ ·6H ₂ O, eletrólito 0,5 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ com 0,1 mol·L ⁻¹ glicerol (pH 2)	Potencial aplicado de 1,23 V vs. RHE com seletividade 51% di-hidroxiacetona.	(Kang <i>et al.</i> , 2024)
BiVO ₄ :Zr,Mo / Pt	Eletrodeposição de BiVO ₄ dopado com Zr e Mo, gotejada solução de Pt, eletrólito 0,5 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ com 1 mol·L ⁻¹ glicerol (pH 7)	Potencial aplicado de 1,23 V vs. RHE com seletividade 39% di-hidroxiacetona e 61% ácido fórmico.	(Hessel <i>et al.</i> , 2025)

O BiVO₄ tem sido fabricado por diversas técnicas ao longo dos anos, conforme a aplicação desejada e buscando sempre melhorar suas propriedades fotocatalíticas. Alguns dos métodos mais utilizados são: sol-gel (Deebasree, Maheskumar e Vidhya, 2018),

hidrotérmico (Obregón, Caballero e Colón, 2012), eletrodeposição (Tolod *et al.*, 2020), *spin-coating* (Tateno *et al.*, 2022) e *sputtering* (Correa *et al.*, 2023).

Até o momento não há registros na literatura de filmes de BiVO_4 preparados por *sputtering* sendo diretamente aplicados à fotoeletro-oxidação do glicerol. A maioria dos estudos utilizam métodos como *spin-coating* ou eletrodeposição. Sendo assim a utilização da técnica de *sputtering* pode representar uma oportunidade promissora.

2.3. Sputtering

A técnica de deposição por *sputtering* é utilizada para fabricação de filmes finos, sendo capaz de produzir camadas homogêneas, altamente aderentes ao substrato e com fino controle de espessura. O tipo de fonte utilizado depende das características do material que for depositado, podendo ser fonte de corrente contínua (DC) ou de radiofrequência (RF).

O processo de deposição ocorre em uma câmara de vácuo, quando se ejeta pequenas partículas (átomos ou clusters) de um material sólido, chamado de alvo, devido à colisão de íons produzidos a partir de um gás (como o argônio, por exemplo) na presença de um campo elétrico. Na região do campo elétrico próximo à superfície do alvo, é formada uma região de plasma do gás ionizado, que intensifica a ejeção de material do alvo. Esses átomos e/ou clusters removidos do alvo são direcionados à superfície do substrato formando um revestimento muito fino.

Figura 2: Imagem do equipamento de deposição por *sputtering* utilizado neste trabalho, da marca CY SCIENTIFIC INSTRUMENT CO., LTD sistema é composto por uma câmara de vácuo, fontes de corrente RF e DC, bomba de vácuo e sistema de controle.



Fonte: Autora.

Alguns parâmetros devem ser ajustados para garantir a eficiência e a qualidade do filme depositado, como o fluxo de gás, pressão de trabalho, potência elétrica aplicada no alvo, tempo de deposição, rotação e temperatura do substrato. A interação e a combinação entre esses parâmetros permitem a otimização das propriedades físico-químicas do material obtido. (Garg *et al.*, 2024)

Outro fator importante no processo de *sputtering* é a distância entre o alvo e o substrato. Quando o substrato está muito próximo do alvo, ele fica inserido na região de maior densidade de plasma, garantindo a formação de filmes mais densos. Por outro lado, se o substrato estiver mais afastado, ele receberá menos influência direta do plasma, o que pode resultar em filmes com menor densidade ou características estruturais diferentes. (Kelly e Arnell, 2000)

Uma fonte DC é preferencialmente utilizada para alvos condutores, pois no processo de *sputtering*, um potencial negativo é aplicado ao alvo, que atrai íons positivos. Quando o alvo é isolante, ocorre um acúmulo de carga negativa na superfície do alvo, o que impede a continuidade da descarga. Neste caso, é comumente utilizada uma fonte RF, pois a alternância do campo elétrico permite a remoção contínua das cargas acumuladas no alvo possibilitando uma descarga estável. Além disso, a fonte RF pode sustentar o plasma mesmo com pressões relativamente baixas. (Garg *et al.*, 2024; Obeydavi, Shafyei e Lee, 2024). Uma alternativa para alvos isolantes é a fonte DC pulsada.

3. OBJETIVOS

Desenvolver fotoânodos de BiVO_4 preparados por *magnetron sputtering* e estudá-los frente à fotoeletroconversão da água e do glicerol em produtos de valor agregado.

3.1. Objetivos específicos

- Desenvolver eletrodos de BiVO_4 por *magnetron sputtering*, explorando diferentes parâmetros de deposição como tempo, potência, fluxo de gás e tratamento térmico.
- Projetar e fabricar uma célula eletroquímica em fluxo contínuo, utilizando impressão 3D, para a aplicação em fotoeletro-oxidação do glicerol.
- Avaliar a eficiência fotoeletroquímica e estabilidade dos materiais frente à oxidação da água e do glicerol.
- Caracterizar os eletrodos preparados, por técnicas de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X), DRX (Difração de Raios-X) e UV-vis (Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível).

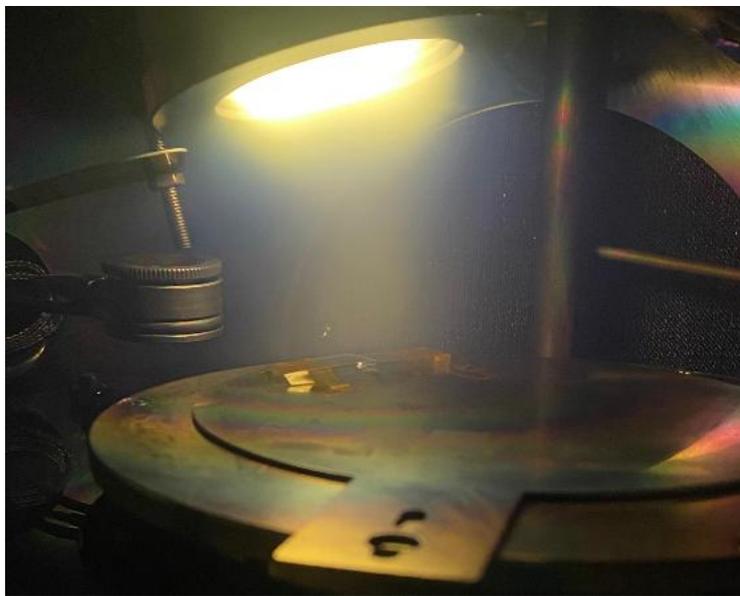
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os filmes de BiVO_4 foram obtidos sob substratos de vidro recobertos com FTO (óxido de estanho dopado com flúor). Para isso os substratos foram cortados em tamanhos de 2 x 1 cm, em seguida foi realizada a limpeza sendo aquecidos até o ponto de ebulição em três etapas de 15 minutos cada: na primeira, os substratos foram imersos em água e detergente neutro; na segunda, foram imersos em acetona e, na terceira, em álcool isopropílico. Após o processo de limpeza, os substratos foram secos utilizando gás nitrogênio. Em seguida, uma área de 1 cm^2 foi delimitada com fita *Kapton*, preparando a superfície para a deposição dos filmes de BiVO_4

4.1. Preparo dos filmes de BiVO_4

A deposição do BiVO_4 foi realizada utilizando o processo de *magnetron sputtering* com fonte RF, utilizando gás O_2 99,999% e um alvo de BiVO_4 especialmente preparado e otimizado. (Correa *et al.*, 2023) Os substratos de FTO foram posicionados na câmara de vácuo e a distância entre o alvo e o FTO foi fixada em aproximadamente 5,5 cm, como mostrado na Figura 3.

Figura 3: Imagem fotográfica no interior do *sputtering* durante a deposição.



Fonte: Autora.

A otimização das condições de deposição dos filmes foi realizada variando em etapas os parâmetros do processo de *sputtering*. Inicialmente, foi mantido fixo o tempo de deposição (50 min) e a potência (50 W), variando apenas o fluxo de gás oxigênio (330,

50 e 70 sccm). Na sequência, o fluxo de gás e o tempo de deposição foram fixados em 50 min e 50 sccm com variação na potência aplicada (30, 50 e 70 W).

E por fim, com o fluxo de gás e a potência determinada em 50 sccm e 50 W, o tempo de deposição foi o parâmetro variado (30, 50, 90 e 180 min). Após cada deposição, os filmes foram submetidos ao tratamento térmico de duas horas a 450°C. Posteriormente, também foi estudada a variação da temperatura desse tratamento térmico em 500°C.

4.2. Medidas fotoeletrocatalíticas

Para a otimização dos filmes de BiVO₄, foi inicialmente utilizada uma célula eletroquímica estacionária. Os testes fotoeletrocatalíticos foram realizadas com o auxílio de um potenciostato/galvanostato (Corrtest, modelo CS350M), conectado a uma célula eletroquímica de três eletrodos. A configuração incluiu o filme de BiVO₄ como eletrodo de trabalho, um eletrodo de Ag/AgCl como referência e um fio de platina como contraeletrodo. A iluminação foi fornecida por uma fonte de luz simulada, com a intensidade calibrada em 100 mW/cm² utilizando uma célula solar de referência ABET. Em seguida, com os filmes já otimizados, passou a utilizar uma célula em fluxo. Os experimentos foram realizados utilizando o eletrólito 0,5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ com pH 9,6 e para as análises de fotoeletro-oxidação de glicerol foi adicionado 0,1 mol·L⁻¹ de glicerol ao 0,5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄, o pH da solução foi de 9,4.

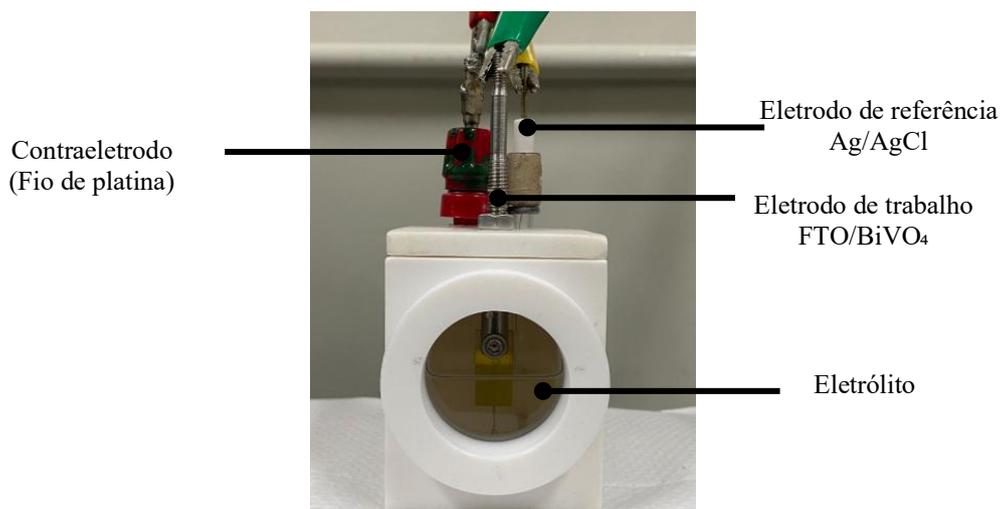
Para converter a escala de potencial de Ag/AgCl para RHE, utilizou-se a Equação 1, considerando o pH do eletrólito.

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + (0,059 \cdot pH) + 0,197 \quad (1)$$

Medidas Estacionárias

Para as medidas fotoeletroquímicas estacionárias foram realizadas as medidas de voltametria linear (LSV), aplicando potencial de -0,1 até 0,8 V vs. Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 10 mV/s, e com área ativa do fotoeletrodo de 1 cm². A montagem da célula está mostrada na Figura 4.

Figura 4 – Célula eletroquímica usada nas medidas sem fluxo, com eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contraeletrodo.



Fonte: Autora.

Medidas em fluxo

Para as medidas em regime de fluxo, foram realizadas voltametrias cíclicas aplicando-se um potencial de -0,3 a 1,4 V *vs.* Ag/AgCl. A célula eletroquímica utilizada foi fabricada por tecnologia de impressão 3D via estereolitografia (SLA).

4.3. Caracterizações

A morfologia do material foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o equipamento JSM-6380LV, fabricado pela JEOL (Tóquio, Japão). As análises foram realizadas em modo de alto vácuo, com uma voltagem de aceleração de 20 kV. As amostras foram fixadas sobre uma placa metálica com fita condutiva de carbono. Por ser um material semicondutor, foi depositado uma fina camada de ouro.

As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas utilizando um difratômetro da marca Rigaku Ultima IV, utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) no intervalo angular $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com passos de $0,02^\circ$, e tempo de 5 segundos de obtenção de dados por pontos.

A composição química superficial das amostras foi estudada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), utilizando um espectrômetro convencional (ESCA+, Scientia Omicron, Uppsala, Suécia) com um analisador hemisférico de alto desempenho (EAC2000) e radiação monocromática de Al K α de $h\nu=1486,6 \text{ eV}$ como fonte de excitação. A pressão de operação na câmara de vácuo durante a análise foi de 10^{-9} Pa . Os espectros de alta resolução foram registrados com energia de passagem

constante de 20 eV e incremento de 0,05 eV por passo. Os espectros de XPS foram processados utilizando o software Casa XPS (versão 2.3.26, Casa Software Ltd., Londres, Reino Unido)

As análises de espectroscopia UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2600i, equipado com esfera integradora para a análise de filmes sólidos. As medições foram conduzidas na faixa espectral de 300 a 800 nm, com intervalo de 0,5 nm, utilizando como referência o FTO. Foram obtidos espectros de transmitância e absorbância.

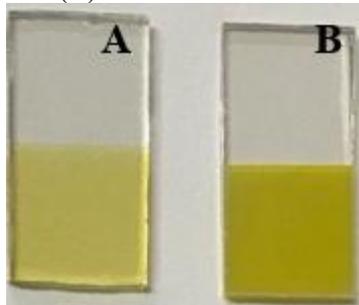
A análise dos subprodutos gerados a partir da fotoeletro-oxidação do glicerol foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando um sistema Shimadzu LC-6AD acoplado a um detector de índice de refração RID-20A, operando a 40°C. O sistema cromatográfico foi composto por uma pré-coluna Bio-Rad 1250131 e duas colunas em série, Aminex HPX-87H (Bio-Rad) e Shodex Sugar SH1011. A temperatura do forno foi mantida a 84°C. A fase móvel utilizada foi uma solução de H₂SO₄ 0,5 mM, com fluxo constante de 0,6 mL·min⁻¹.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Otimização do filme de BiVO₄

A Figura 5, mostra uma imagem das amostras antes e após o tratamento térmico das amostras obtidas por *magnetron sputtering*. As amostras de BiVO₄, quando depositadas, foram obtidos filmes finos bem aderidos ao substrato e apresentaram uma cor amarelo mais translúcido (Figura 5A) e após o tratamento térmico de 500°C por 2 horas ficaram com um amarelo mais intenso como mostrado na Figura 5B.

Figura 5: Imagem fotográfica do BiVO₄ (A) Antes do tratamento térmico (B) após o tratamento térmico

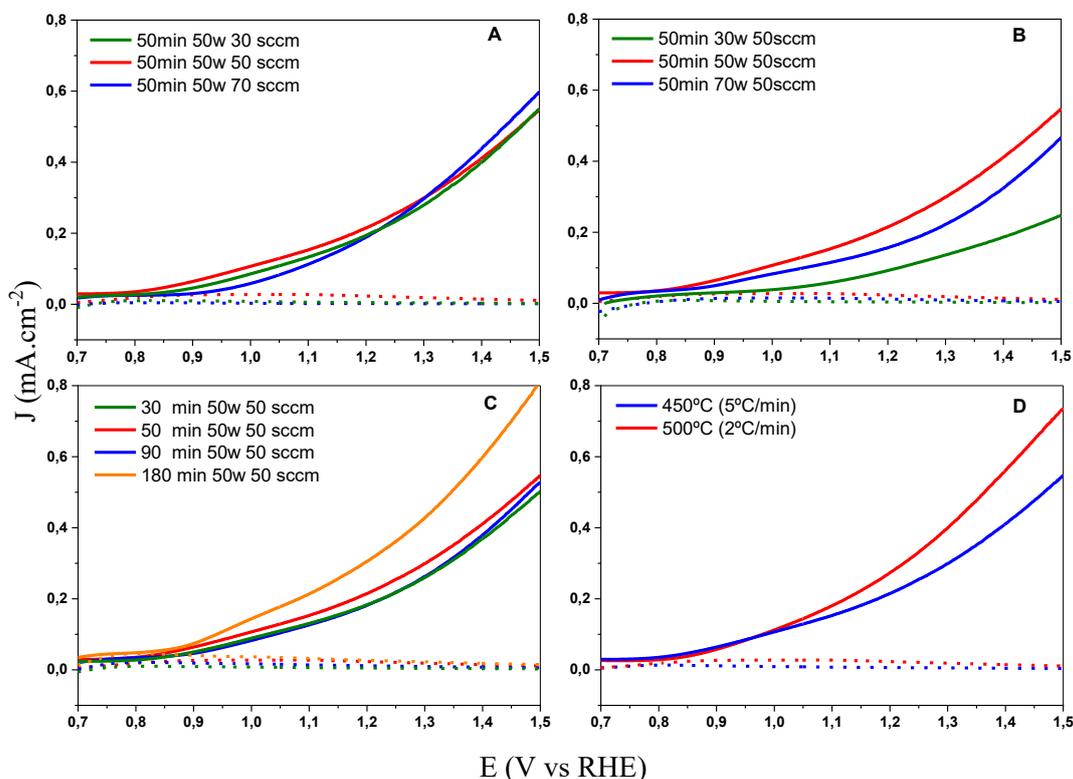


Fonte: Autora.

As condições de deposição do BiVO₄ foram modificadas variando-se o tempo de deposição, o potencial aplicado e o fluxo de gás. Após a preparação, todas as amostras obtidas foram submetidas a análises fotoeletroquímicas por voltametria linear.

Inicialmente para todos os filmes de BiVO_4 foi realizado o tratamento térmico de 450°C duas horas. As medidas estão mostradas na Figura 6.

Figura 6: Curvas de densidade de corrente (J) em função do potencial (E vs. RHE) para filmes finos de BiVO_4 preparados por *magnetron sputtering*, variando os parâmetros de deposição: (A) fluxo de gás (30, 50 e 70 sccm), (B) potência (30, 50 e 70 W), (C) tempo de deposição (30, 50, 90 e 180 minutos) e (D) temperatura no tratamento térmico após a deposição (450°C e 500°C).



Fonte: Autora.

A Figura 6A mostra o efeito da variação do fluxo de gás oxigênio na densidade de corrente, mantendo fixos o tempo de deposição e a potência durante o processo de *magnetron sputtering*. Em 1,23 V vs. RHE, a amostra obtida com fluxo de 50 sccm apresentou a maior densidade de corrente ($0,23 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), enquanto os fluxos de 30 sccm e 70 sccm resultaram em valores similares ($0,21 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Embora a amostra com 30 sccm tenha mostrado ligeiro aumento de corrente em potenciais inferiores, os três valores são próximos, indicando que não foi possível observar variações significativas de corrente com a alteração do fluxo.

A Figura 6B mostra a resposta fotoeletroquímica dos eletrodos de BiVO_4 em diferentes potências de deposição, com tempo fixo de 50 min e fluxo de oxigênio de 50 sccm. A amostra produzida com 50 W apresentou a maior densidade de corrente ($0,23$

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em 1,23 V vs. RHE), enquanto as amostras obtidas com 70 W e 30 W atingiram valores menores, de 0,17 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 0,10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente.

Na Figura 6C apresenta os resultados de voltametria linear para amostras de BiVO_4 depositadas em diferentes tempos (30, 50, 90 e 180 min), mantendo a potência em 50 W e fluxo em 50 sccm. A amostra com 180 min de deposição apresentou a maior densidade de corrente 0,34 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em 1,23 V vs. RHE. Enquanto a amostra de 50 min a densidade de corrente foi de 0,23 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, e as amostras de 30 e 90 min foram de 0,20 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, no mesmo potencial. Embora a amostra de 180 minutos tenha apresentado a maior densidade de corrente, essa melhoria representa um aumento de apenas 47,8% em relação à amostra de 50 minutos, enquanto o tempo de deposição foi 3 vezes maior. Assim, a amostra de 50 minutos foi escolhida como condição ideal.

E a Figura 6D, mostra as medidas de voltametria linear dos filmes de BiVO_4 submetidos a diferentes condições de tratamento térmico. Ambas as amostras foram depositadas sob as mesmas condições (50 min, 50 W, 50 sccm), variando a temperatura e a taxa de aquecimento, sendo uma tratada a 450 °C com uma taxa de 5°C/min, e a outra a 500 °C com uma taxa de 2°C/min.

Na literatura, alguns estudos também investigaram o desempenho fotoeletroquímico de filmes de BiVO_4 produzidos por *sputtering*. Correa e colaboradores produziram BiVO_4 por RF *magnetron sputtering* com foco em seu desempenho fotoeletroquímico obtendo uma densidade de corrente de 0,50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 1,23 V vs. RHE sob iluminação AM 1,5G (100 mW cm^{-2}), sem a presença de cocatalisadores. (Correa *et al.*, 2023) De forma semelhante Lu e colaboradores fabricaram filmes de BiVO_4 por *reactive magnetron sputtering*, alcançando uma densidade de corrente de 2,1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 1,23 V vs. RHE, sem adição do cocatalisador. Apesar dos resultados obtidos terem ficado abaixo dos valores da literatura, o que pode ser explicado por diferenças nos equipamentos, de como foi produzido o alvo, a distância entre o alvo e o substrato, ainda há espaço para otimizações que podem melhorar a densidade de corrente.

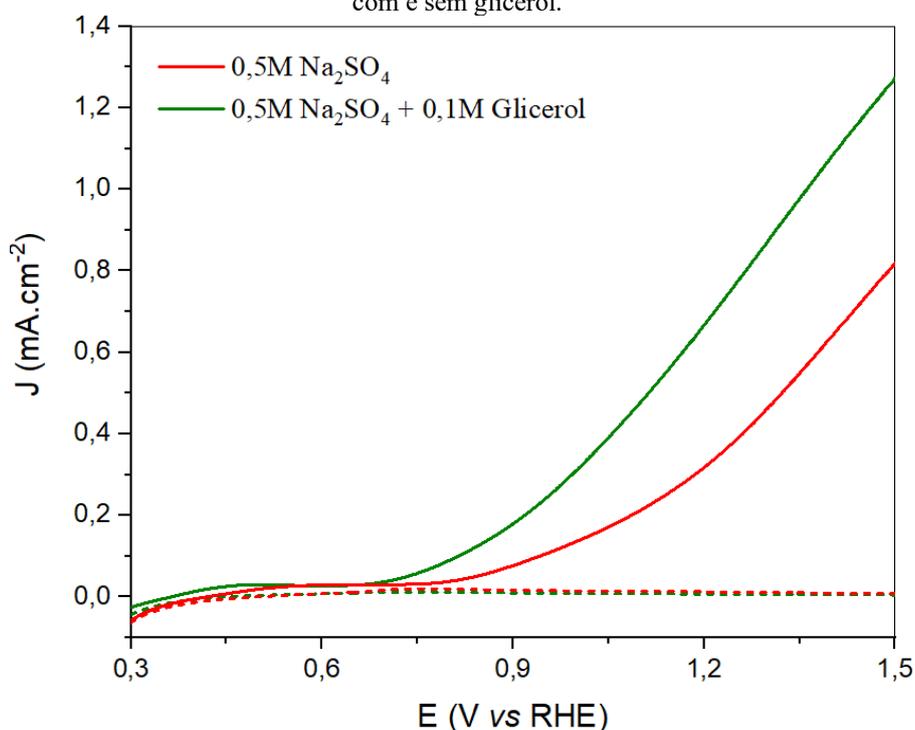
Dentre as diferentes condições avaliadas, foi escolhida a amostra preparada com potência de 50 W, fluxo de 50 sccm e tempo de deposição de 50 minutos, com tratamento térmico de duas horas a 500 °C. Resultando em uma maior densidade de corrente de aproximadamente 0,31 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 1,23 V vs. RHE, superando os resultados obtidos com a amostra tratada a 450 °C. O melhor desempenho da amostra tratada a 500 °C pode estar

associado ao maior grau de cristalização e melhorias na estrutura e morfologia do filme depositado. Considerando esses resultados, a amostra otimizada foi selecionada para os testes subsequentes de fotoeletro-oxidação do glicerol.

5.2. Fotoeletro-oxidação do glicerol

O objetivo dessa fase foi investigar a eficiência do material na conversão do glicerol sob iluminação simulada, analisando o comportamento fotoeletroquímico e os produtos formados durante o processo. Com o eletrodo selecionado foi feita a avaliação de sua capacidade na fotoeletro-oxidação do glicerol. Para isso foi realizada uma medida de voltametria linear de varredura (LSV), em condições estacionárias, visando avaliar o desempenho eletroquímico da amostra otimizada na presença e ausência de glicerol Figura 7.

Figura 7- Curvas de densidade de corrente (J) em função do potencial (E vs. RHE) utilizando eletrólito com e sem glicerol.



Fonte: Autora.

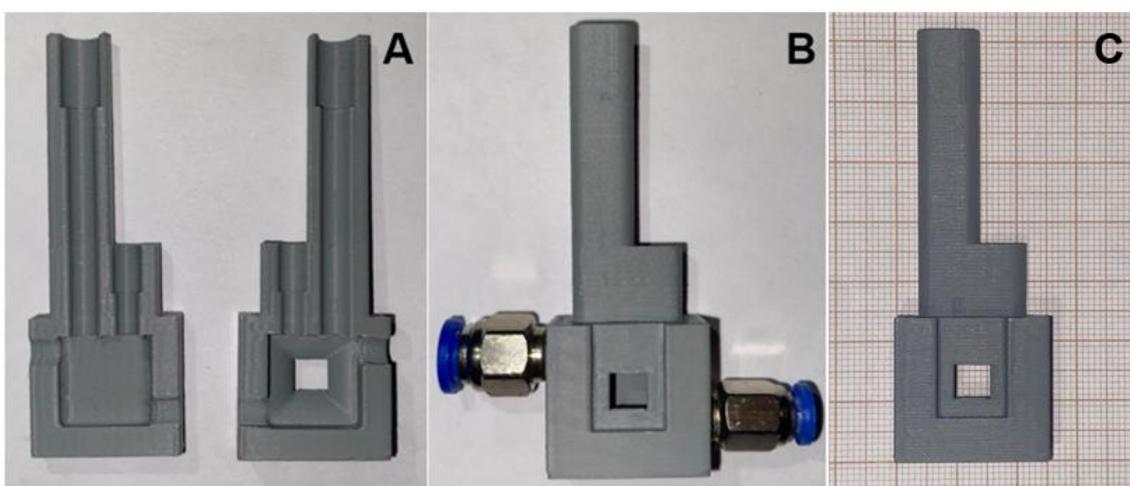
As análises foram conduzidas com e sem a adição de 0,1 mol·L⁻¹ de glicerol, sob iluminação. Na Figura 7 é possível observar um aumento significativo na densidade de corrente na presença de glicerol, principalmente em potenciais superiores a 0,7 V vs. RHE, o que indica a ocorrência da fotoeletro-oxidação do composto orgânico.

A partir desse resultado preliminar, foi então adotado o uso da célula eletroquímica em regime de fluxo, desenvolvida por impressão 3D utilizando a tecnologia

de estereolitografia (SLA), com o objetivo de melhorar a remoção dos produtos formados durante o processo e minimizar limitações de transporte de massa durante os experimentos subsequentes de fotoeletro-oxidação do glicerol.

Essa célula foi projetada para permitir a circulação contínua da solução eletrolítica sobre a superfície do fotoeletrodo, favorecendo a remoção eficiente dos produtos gerados durante a reação e garantindo uma maior renovação do eletrólito. A Figura 8 apresenta a imagem da célula em fluxo desenvolvida, destacando seu design compacto e a disposição dos compartimentos de entrada e saída de solução.

Figura 8- (A) Parte interna da célula impressa, (B) parte externa da célula com o conector pneumático acoplado nas laterais e (C) célula posicionada sobre papel milimetrado.



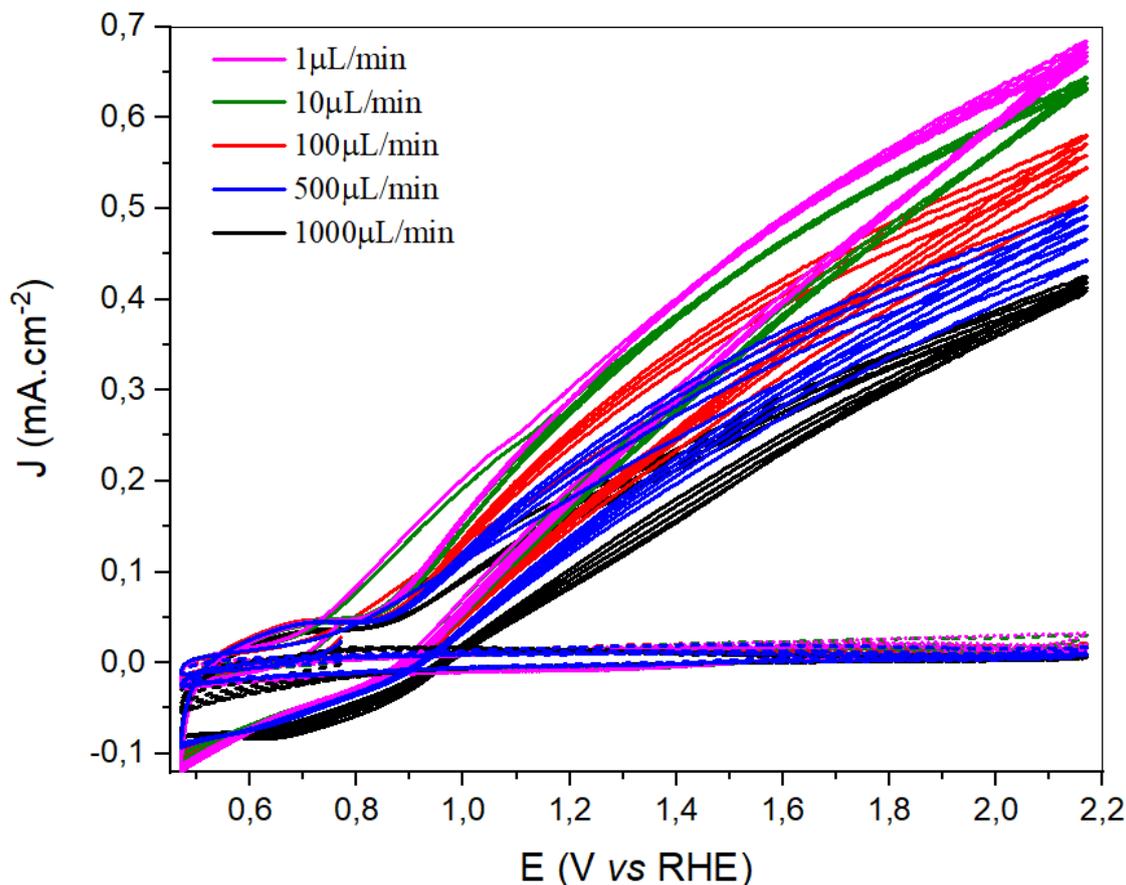
Fonte: Autora.

A estrutura possui uma base retangular com uma cavidade onde é inserido o eletrodo de trabalho, que foi aderida com adesivo de tela sensível ao toque, cola OCA (*Optically Clear Adhesive*). (Mazarin *et al.*, 2024) A área da amostra de BiVO_4 que fica em contato com o eletrólito é de $0,25\text{cm}^2$. Na parte superior possui duas entradas, uma para inserção do contra eletrodo e outra para o eletrodo de referência, permitindo a configuração de três eletrodos. Com capacidade para 1,4 mL, a base da célula apresenta duas aberturas laterais para a entrada e saída do eletrólito, possibilitando a circulação controlada da solução durante os experimentos.

Utilizando a célula em regime de fluxo, foram realizadas medidas de voltametria cíclica com o objetivo de investigar o comportamento fotoeletroquímico da amostra sob diferentes condições de fluxo. Esses experimentos permitiram avaliar a influência da renovação da solução eletrolítica e da remoção de produtos da interface eletrodo/solução,

fornecendo subsídios mais adequados para a condução dos ensaios de fotoeletro-oxidação do glicerol.

Figura 9 – Medidas de voltametria cíclica ao longo de 5 ciclos realizadas na ausência e na presença de luz em diferentes fluxos, utilizando o eletrólito $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 com adição de $0,1\text{M}$ de glicerol.



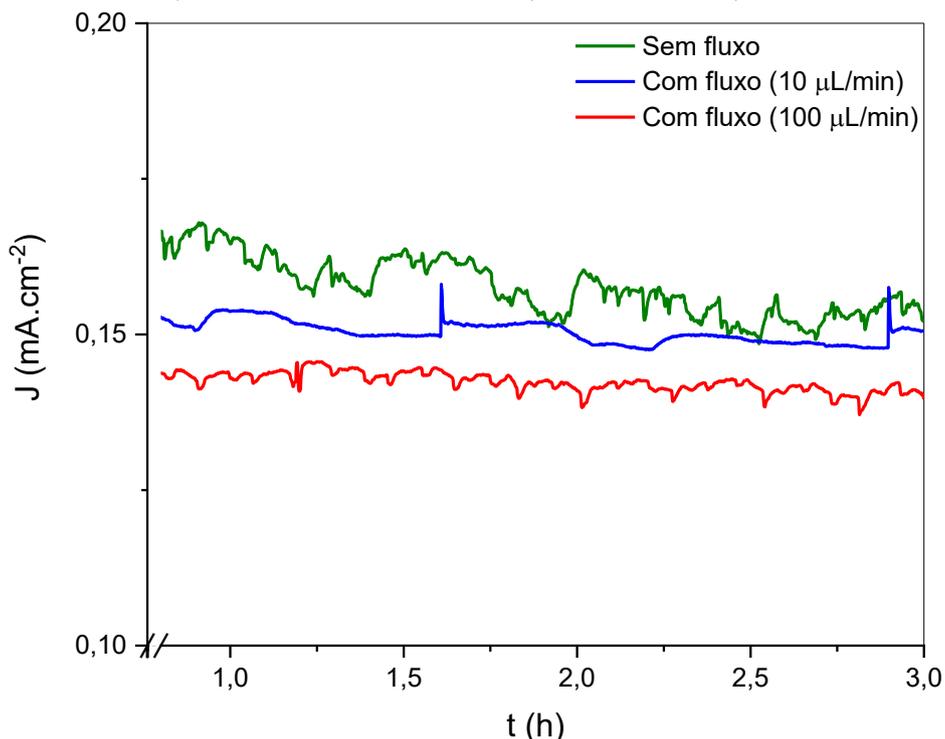
Fonte: Autora.

As medidas de voltametrias cíclicas apresentadas na Figura 9 compostas por 5 ciclos para cada condição, mostram a diferença da densidade de corrente de fotoeletro-oxidação do glicerol em relação a diferentes fluxos da solução. Observa-se que as curvas com maior densidade de corrente correspondem às menores taxas, em 1 e $10 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. A medida que a taxa aumenta para 100 , 500 e $1000 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, há uma diminuição progressiva na densidade de corrente.

Com base nos resultados obtidos nas medidas de voltametria cíclica, foi selecionado o potencial de $1,2 \text{ V vs. RHE}$ para a realização dos experimentos de cronoamperometria, visando avaliar o desempenho fotoeletroquímico do sistema na oxidação do glicerol. As cronoamperometrias foram realizadas tanto na célula estacionária quanto na célula em fluxo, sendo elas de $10 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Essa abordagem permitiu comparar o efeito da renovação da solução eletrolítica sobre a densidade de corrente gerada, a estabilidade da resposta ao longo do tempo de aplicação do potencial e, adicionalmente, avaliar se a variação das taxas de fluxo poderia influenciar na seletividade do processo de fotoeletro-oxidação do glicerol. A Figura 10 apresenta os resultados obtidos nos experimentos de cronoamperometria e na análise de seletividade para a fotoeletro-oxidação do glicerol.

Figura 10 - Curvas de cronoamperometria obtidas com potencial aplicado de 1,2 V vs RHE, nas condições sem fluxo, com fluxo de $10 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ e de $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

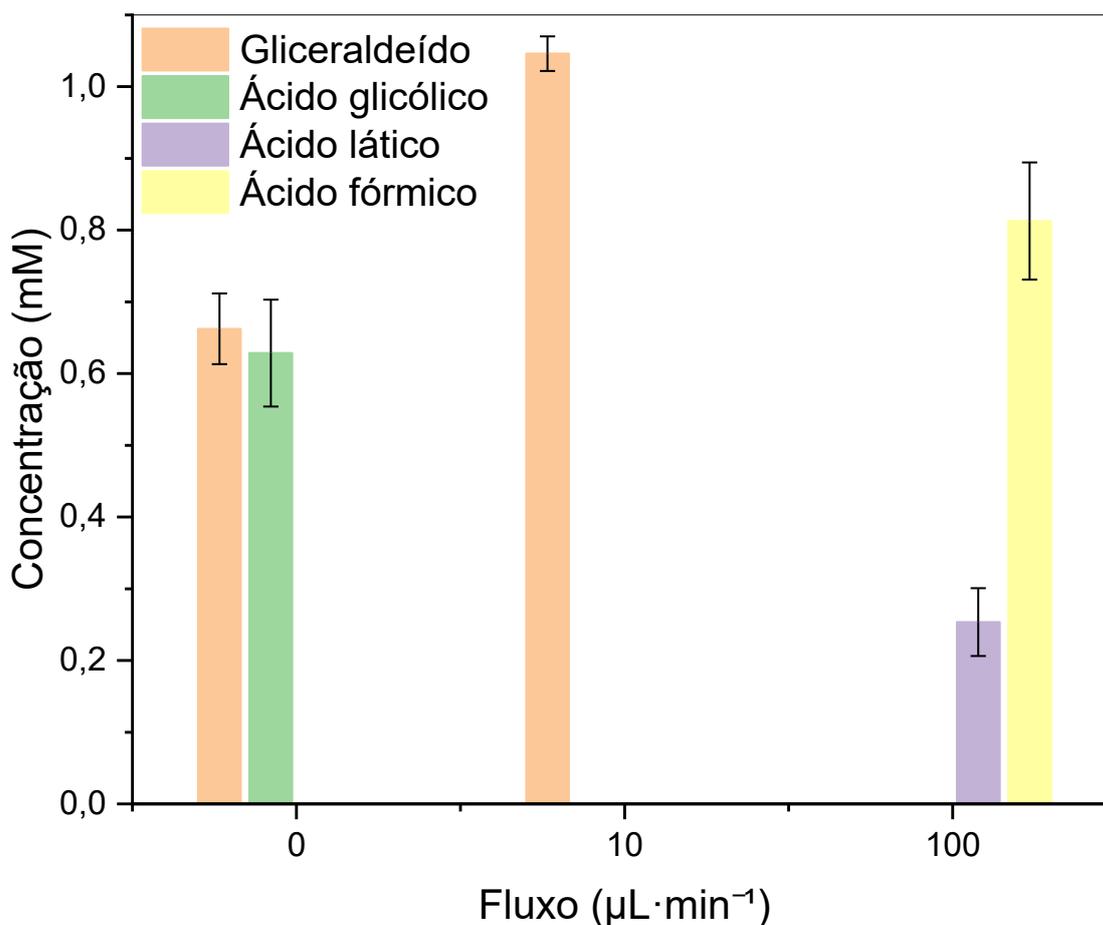


Fonte: Autora.

Foi observado na Figura 10 que após aproximadamente 1,5h ocorre uma leve diminuição da densidade de corrente da amostra parada o que pode indicar acúmulo de cargas reativas na superfície, já que o eletrólito não é renovado continuamente. A amostra com fluxo de $10 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ mostram um comportamento mais estável ao longo do tempo.

A Figura 11 apresenta as concentrações dos principais produtos formados durante a fotoeletro-oxidação do glicerol, quantificados por HPLC, em três condições distintas: célula estacionária, $0 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, e células com fluxo contínuo de 10 e $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura 11- Concentração dos produtos da fotoeletro-oxidação do glicerol determinada por HPLC, em experimentos realizados com diferentes fluxos.



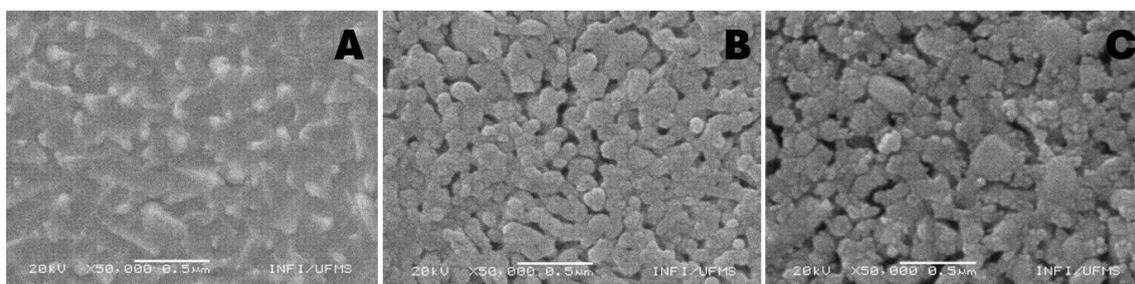
Fonte: Autora.

A quantificação dos produtos da fotoeletro-oxidação do glicerol por HPLC mostrou que a maior concentração de gliceraldeído foi obtida na condição com fluxo de $10 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, sendo este monoseletivo, com valor de $1,04 \pm 0,02 \text{ mM}$, enquanto na condição sem fluxo a concentração foi de $0,66 \pm 0,05 \text{ mM}$. O ácido glicólico foi detectado apenas na ausência de fluxo, com concentração de $0,62 \pm 0,07 \text{ mM}$, sugerindo uma via reacional diferente nessas condições. Já com fluxo de $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, o principal produto foi o ácido láctico, com concentração de $0,81 \pm 0,08 \text{ mM}$. Esses resultados mostram que a variação de fluxo afeta diretamente o perfil de produtos gerados, influenciando as rotas de oxidação do glicerol. (Song *et al.*, 2025)

5.3. Caracterizações do BiVO₄

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 12, permitiram avaliar a morfologia superficial das amostras de BiVO₄ submetidas a diferentes condições de tratamento térmico.

Figura 12: Imagens de MEV das amostras de BiVO₄ sob diferentes condições de tratamento térmico. (A) BiVO₄ sem tratamento térmico; (B) BiVO₄ tratado a 450 °C; (C) BiVO₄ tratado a 500 °C.

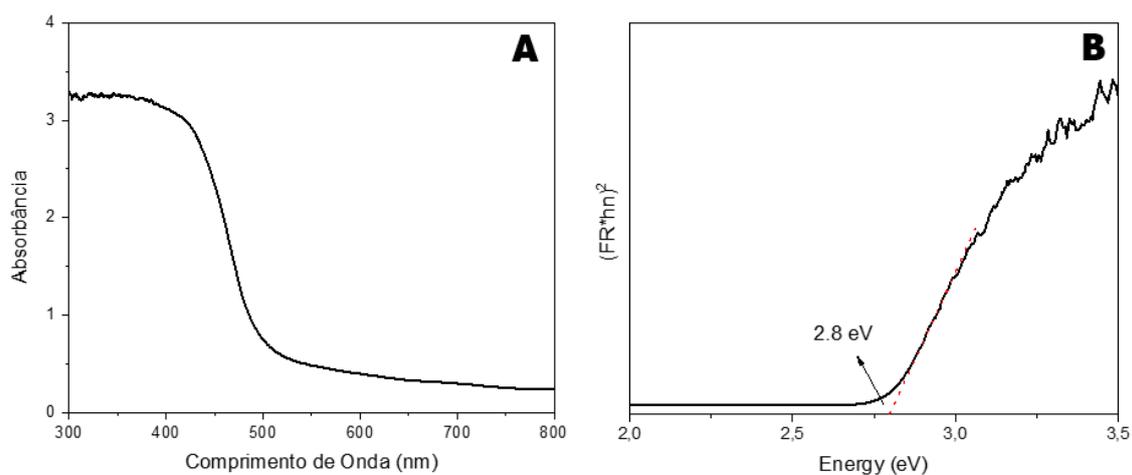


Fonte: Autora.

Na amostra sem tratamento térmico (Figura 12A), observa-se uma superfície relativamente lisa, com partículas características de material amorfo. A partir da taxa de deposição média de aproximadamente 3,7 nm/min, determinada por Microscopia de Força Atômica (AFM), estimou-se uma espessura de cerca de 185 nm para o filme depositado durante 50 minutos. Com o tratamento térmico a 450°C (Figura 12B), observa-se uma reorganização da superfície. As partículas tornam-se mais definidas e apresentam contornos arredondados indicando possível cristalização. A superfície também se mostra mais compacta em relação à amostra não tratada. Na amostra tratada a 500 °C (Figura 12C), o crescimento das partículas é mais evidente, apresentando tamanhos maiores e formas mais bem definidas, também são observadas regiões com mais porosidade, sendo esta condição que obteve a maior densidade de corrente conforme observado na Figura 6.

Para avaliar as propriedades ópticas do material e estimar sua largura de banda proibida (*bandgap*), foram realizadas medidas de espectroscopia UV-Vis. Essa técnica permite identificar a faixa de absorção do material e, a partir dos dados obtidos, aplicar o método de *Tauc* para determinar o valor aproximado do *bandgap*. A Figura 13 mostra a caracterização óptica do material.

Figura 13 - (A) Espectro de absorção UV-Vis, (B) Gráfico de *Tauc*

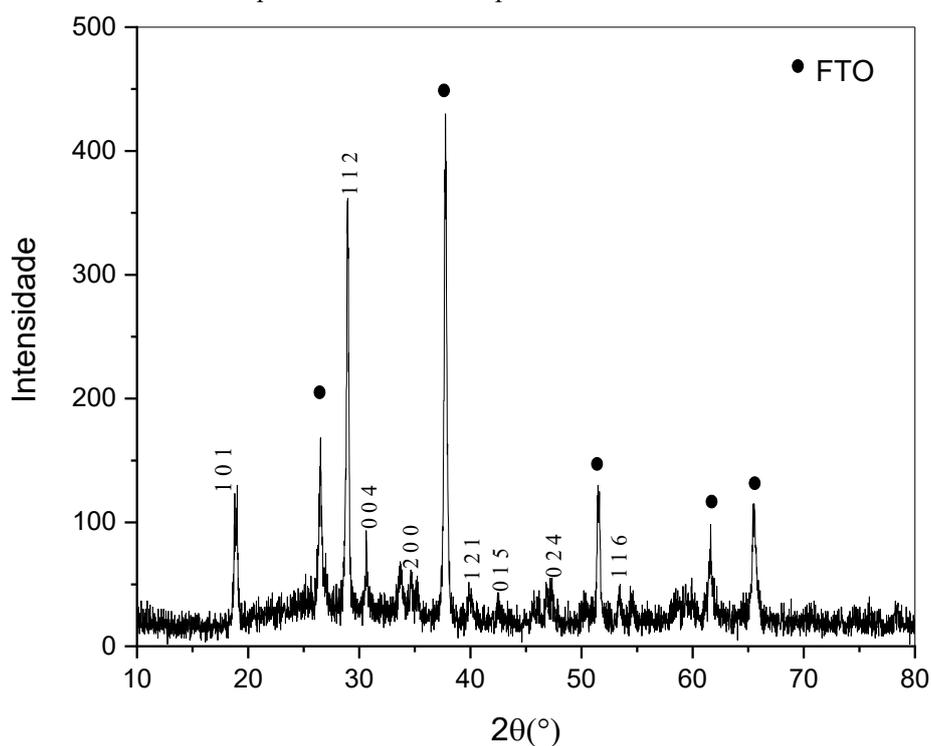


Fonte: Autora.

Na Figura 13A, temos o espectro de absorção UV-Vis, que apresenta uma queda na absorbância a partir de cerca de 400 nm, indicando absorção na região do ultravioleta e se estendendo até próximo de 510 nm, absorvendo na região visível também. Com base nesse espectro, foi construído o gráfico de *Tauc* Figura 13B para estimar a largura da banda proibida indicando um *bandgap* de aproximadamente 2,8 eV.

As características cristalinas da amostra de BiVO_4 foram investigadas por meio de análise de difração de raios - X (DRX), conforme representado na Figura 14.

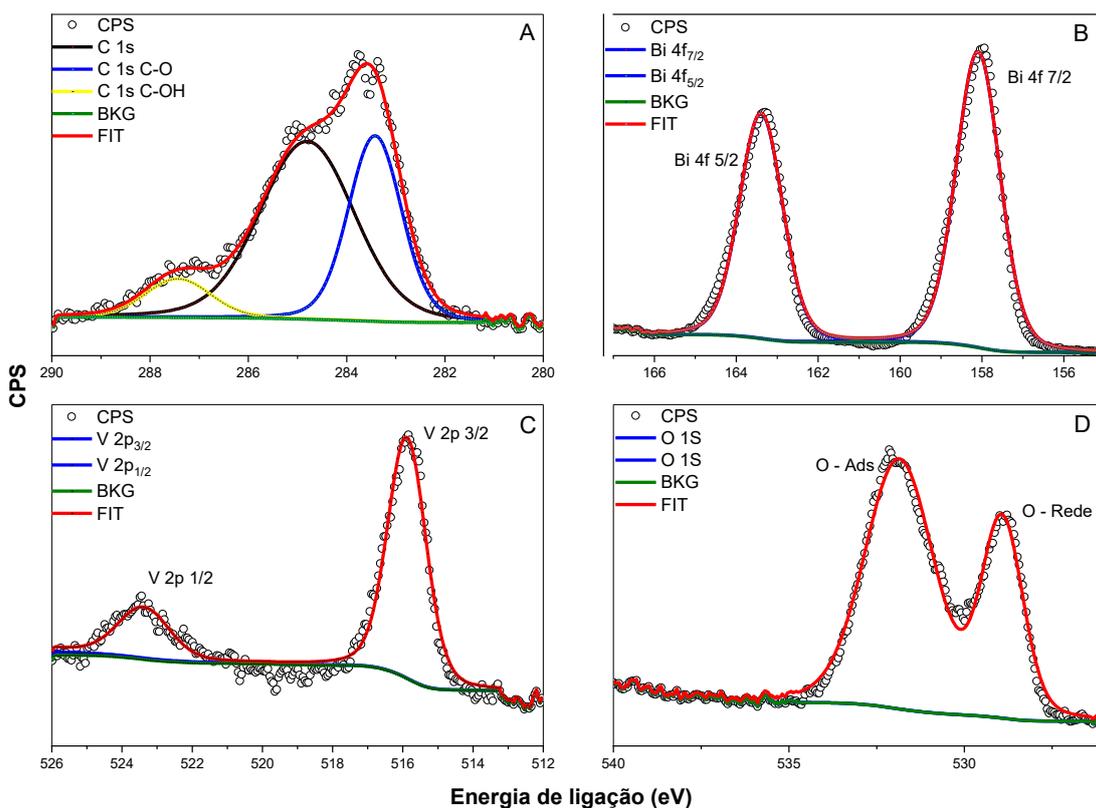
Figura 14 Difratoograma de raios - X (DRX) da amostra BiVO₄ depositado por *magnetron sputtering* com picos marcados correspondente ao FTO.



Fonte: Autora.

Os dados de difração de raios X revelam que os picos 101, 112, 004, 200, 121, 015, 024 e 116 correspondem à fase monoclinica (arquivo ICSD 96-901-2063). Isso indica a formação de BiVO₄ monoclinico de scheelita bem cristalino, com uma célula unitária pertencente ao grupo espacial I112/b. Os parâmetros de célula são: $a = 5,19 \text{ \AA}$, $b = 5,08 \text{ \AA}$, $c = 11,69 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 90,38^\circ$.

Figura 15 - Espectros XPS de alta resolução da amostra de BiVO_4 depositada por *sputtering*, (A) C 1s, (B) Bi 4f, (C) V 2p, (D) O 1s.



Fonte: Autora.

A composição química e os estados de oxidação dos elementos presentes na superfície do filme de BiVO_4 foram analisados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). As energias de ligação foram calibradas utilizando o componente de C1s a 284,8 eV como referência. (Correa *et al.*, 2023)

Na região do carbono C 1s Figura 15A, foram identificadas três componentes. O pico centrado em 284,8 eV é atribuído C–C, em 283,47 eV está relacionada ao carbono ligado a oxigênio na forma de C–O, enquanto a componente em 287,5 eV é atribuída ao grupo C–OH.

As energias de ligação observadas na Figura 15B para Bi $4f_{7/2}$ e Bi $4f_{5/2}$ foram de 158,9 eV e 164,2 eV, respectivamente, compatíveis com o estado de oxidação Bi^{3+} . Para o vanádio (Figura 15C), o componente principal de V $2p_{3/2}$ foi detectado em aproximadamente 516,7 eV, confirmando a presença de V^{5+} . O espectro de O1s (Figura 15D) apresentou duas componentes distintas: uma em 529,7 eV, atribuída ao oxigênio da rede (O^{2-}), e outra em 532,7 eV, relacionada a espécies de oxigênio adsorvido.

Esses resultados estão em concordância com os dados reportados na literatura para o BiVO₄ puro, que apresenta componentes característicos em 158,4 eV e 163,8 eV para Bi 4f, 515,8 eV para V2p_{1/2}, e componentes de O1s em 529,2 eV e 531,4 eV, confirmando a formação adequada da fase monoclinica do BiVO₄. (Wechprasit *et al.*, 2022)

As caracterizações realizadas permitiram avaliar as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos eletrodos de BiVO₄ obtidos por sputtering. A partir dos resultados de DRX e MEV, foi possível confirmar a formação da fase monoclinica do BiVO₄ e observar a morfologia dos filmes. As análises de UV-Vis indicaram boa absorção na região do visível, compatível com a aplicação proposta.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVA

Neste trabalho foi possível desenvolver com sucesso filmes finos de BiVO₄ por *magnetron sputtering* para aplicação na fotoeletro-oxidação de glicerol. Dentre as amostras analisadas, a condição com 50 W de potência, 50 sccm de fluxo de gás, 50 min de deposição e tratamento térmico a 500 °C foi escolhida como a mais adequada, atingindo uma densidade de corrente de 0,31 mA·cm⁻² a 1,23 V vs. RHE sob iluminação simulada.

As caracterizações realizadas por MEV, DRX, XPS e UV-Vis confirmaram a formação da fase monoclinica do BiVO₄, com estrutura cristalina bem definida e banda proibida adequada para absorção de luz visível de aproximadamente 2,8 eV.

Na fotoeletro-oxidação do glicerol demonstrou a eficiência do eletrodo otimizado, com aumento significativo da densidade de corrente na presença do composto orgânico. A utilização da célula em fluxo desenvolvida por impressão 3D permitiu avaliar o efeito de diferentes fluxos do eletrólito, mostrando que fluxos mais baixos favorecem a reação, ao permitir maior tempo de contato do glicerol com a superfície do eletrodo.

A análise por HPLC confirmou a formação de produtos de valor agregado, como ácido glicólico, gliceraldeído, ácido fórmico e ácido lático, sendo que o uso do sistema em fluxo influenciou a seletividade dos produtos.

Como perspectivas futuras, destaca-se a possibilidade de incorporar cocatalisadores ao BiVO₄ para melhorar ainda mais o desempenho fotoeletroquímico, bem como explorar eletrólitos alternativos em diferentes pH. Além disso, pretende-se evoluir para o

desenvolvimento de uma célula fotoeletroquímica completa, incluindo um cátodo ao sistema e realizar a quantificação dos subprodutos gerados durante a fotoeletro-oxidação do glicerol por meio de análise quantitativa por HPLC e avaliar a Eficiência Faradaica.

7. Referência

ALULEMA-PULLUPAXI, P. *et al.* Fundamentals and applications of photoelectrocatalysis as an efficient process to remove pollutants from water: A review. **Chemosphere**, v. 281, p. 130821, out. 2021.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. DE. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Química Nova*, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.

BORA, D. K. *et al.* Photoelectrochemical glycerol oxidation on Mo-BiVO₄ photoanodes shows high photocharging current density and enhanced H₂ evolution. **Energy Advances**, v. 1, n. 10, p. 715–728, 2022.

CHAKRAVORTY, A.; ROY, S. A review of photocatalysis, basic principles, processes, and materials. **Sustainable Chemistry for the Environment**, v. 8, p. 100155, dez. 2024.

COOPER, J. K. *et al.* Indirect Bandgap and Optical Properties of Monoclinic Bismuth Vanadate. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 6, p. 2969–2974, 12 fev. 2015.

CORREA, A. S. *et al.* Interfacial band alignment and photoelectrochemical properties of all-sputtered BiVO₄/FeNiO_x and BiVO₄/FeMnO_x p–n heterojunctions. *Energy Advances*, v. 2, n. 1, p. 123–136, 2023.

DABODIYA, T. S.; SELVARASU, P.; MURUGAN, A. V. Tetragonal to Monoclinic Crystalline Phases Change of BiVO₄ via Microwave-Hydrothermal Reaction: In Correlation with Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 8, p. 5096–5110, 15 abr. 2019.

DEEBASREE, J. P.; 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, jul. 2018.

GAO, Q. *et al.* Improved glyceraldehyde generation through FeOOH co-catalysts-modified BiVO₄ featuring Bi-O-Fe active sites for photoelectrocatalytic glycerol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 438, p. 115709, out. 2024.

GARG, R. *et al.* Sputtering thin films: Materials, applications, challenges and future directions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 330, p. 103203, ago. 2024.

HAN, Y. *et al.* Selective Valorization of Glycerol to Formic Acid on a BiVO₄ Photoanode through NiFe Phenolic Networks. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 15, n. 9, p. 11678–11690, 8 mar. 2023.

HE, Q. (SOPHIA); MCNUTT, J.; YANG, J. Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 63–76, maio 2017.

HESSEL, C. *et al.* Methanol, ethylene glycol, and glycerol photoelectrochemical oxidation reactions on BiVO₄: Zr,Mo/Pt thin films: A comparative study. **Electrochimica Acta**, v. 509, p. 145300, jan. 2025.

HISATOMI, T.; KUBOTA, J.; DOMEN, K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 22, p. 7520–7535, 13 jan. 2014.

KANG, Z. *et al.* Ultrathin B:NiCoO_x-modified BiVO₄ photoanode with abundant oxygen vacancies for photoelectrochemical glycerol conversion coupled with hydrogen production. **Chemical Engineering Journal**, v. 499, p. 156324, nov. 2024.

KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, n. 3, p. 159–172, mar. 2000.

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, out. 2022.

KIM, H. J. *et al.* Selective Glycerol Oxidation by Electrocatalytic Dehydrogenation. **ChemSusChem**, v. 7, n. 4, p. 1051–1056, 24 abr. 2014.

KONG, H. *et al.* Resolving Peak Overlap in HPLC Analysis of Glycerol Oxidation Products by Utilizing Various Detectors: Application to BiVO₄ Photoanodes. **ACS Omega**, v. 10, n. 12, p. 11786–11795, 1 abr. 2025.

LIU, J. *et al.* Effect of Radio-Frequency Power on the Composition of BiVO₄ Thin-Film Photoanodes Sputtered from a Single Target. **Energies**, v. 14, n. 8, p. 2122, 10 abr. 2021.

LIU, X.; ZOU, Y.; JIANG, J. Selective aerobic photocatalytic glycerol oxidation on Au/TiO₂ with borate additives. **Applied Catalysis A: General**, v. 660, p. 119216, jun. 2023.

LU, Q. *et al.* High transmittance BiVO₄ thin-film photoanodes by reactive magnetron sputtering for a photovoltaic-photoelectrocatalysis water splitting system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 71, p. 1142–1150, jun. 2024.

LUO, L. *et al.* Selective Photoelectrocatalytic Glycerol Oxidation to Dihydroxyacetone via Enhanced Middle Hydroxyl Adsorption over a Bi₂O₃-Incorporated Catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 144, n. 17, p. 7720–7730, 4 maio 2022.

MASSANEIRO, J. *et al.* Electrocatalytic oxidation of glycerol performed by nickel/cobalt alloys: Adding value to a common subproduct of chemical industry. **Electrochimica Acta**, v. 506, p. 145013, dez. 2024.

MAZARIN, S. M. *et al.* Converting Energy with Glycerol and CO₂ in a Microfluidic Fuel Cell Equipped with CuBiO₄/CuO Photocathode: Bypassing Bubbles Challenge of Concurrent Water Splitting. **ACS Omega**, v. 9, n. 43, p. 43658–43667, 29 out. 2024.

OBEYDAVI, A.; SHAFYEI, A.; LEE, J.-W. Effect of sputtering power and substrate bias on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of CoCrFeMnNi high entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering method. **Intermetallics**, v. 172, p. 108369, set. 2024.

OBREGÓN, S.; CABALLERO, A.; COLÓN, G. Hydrothermal synthesis of BiVO₄: Structural and morphological influence on the photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117–118, p. 59–66, maio 2012.

RODRIGUES, A. P. *et al.* Cobalt-doping and CoOx cocatalyst synergistically enhances BiVO₄ photoelectrochemical water and methane oxidation. **Materials Letters**, v. 392, p. 138569, ago. 2025.

ROVEDA, L. M. *et al.* Fully 3D printed electrochemical cell design with integrated electrodes array: A simple and versatile tool for sustainable electroanalysis. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 43, p. e01325, abr. 2025.

SONG, M. *et al.* Efficient strategies for the preparation of non-noble metal catalysts for electrocatalytic glycerol oxidation towards high-value-added chemicals. **RSC Advances**, v. 15, n. 26, p. 20513–20529, 2025.

TATENO, H. *et al.* Photoelectrochemical Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone Over an Acid-Resistant Ta:BiVO₄ Photoanode. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 10, n. 23, p. 7586–7594, 13 jun. 2022.

TEREKHINA, I. *et al.* Electrocatalytic Oxidation of Glycerol to Value-Added Compounds on Pd Nanocrystals. **ACS Applied Nano Materials**, v. 6, n. 13, p. 11211–11220, 14 jul. 2023.

TOLOD, K. R. *et al.* Optimization of BiVO₄ photoelectrodes made by electrodeposition for sun-driven water oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 1, p. 605–618, jan. 2020.

WEN, L.; ZHANG, X.; ABDI, F. F. Photoelectrochemical glycerol oxidation as a sustainable and valuable technology. **Materials Today Energy**, v. 44, p. 101648, ago. 2024.

WU, Y.-H. *et al.* Solar-driven valorisation of glycerol on BiVO₄ photoanodes: effect of co-catalyst and reaction media on reaction selectivity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 10, p. 6252–6260, 2021.

XIA, Z. *et al.* Vacancy Optimized Coordination on Nickel Oxide for Selective Electrocatalytic Oxidation of Glycerol. **ACS Catalysis**, v. 14, n. 3, p. 1930–1938, 2 fev. 2024.

YU, J. *et al.* Glyceraldehyde production by photocatalytic oxidation of glycerol on WO₃-based materials. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 299, p. 120616, dez. 2021.

ZHAO, H. *et al.* Enhancing Photoelectrocatalytic Efficiency of BiVO₄ Photoanodes by Crystal Orientation Control. **Nanomaterials**, v. 14, n. 23, p. 1870, 21 nov. 2024.