



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



Curso de ENGENHARIA FÍSICA - BACHARELADO

Trabalho de Conclusão de Curso

GUSTAVO SGURSCOW PEREIRA

Síntese e otimização de fotocátodos de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ e fotoânodos de $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$ aplicados em células a combustível fotocatalíticas alimentadas por glifosato e CO_2

Campo Grande – MS

Julho de 2025



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



Curso de ENGENHARIA FÍSICA - BACHARELADO

Trabalho de Conclusão de Curso

GUSTAVO SGURSCOW PEREIRA

Síntese e otimização de fotocátodos de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ e fotoânodos de $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$ aplicados em células a combustível fotocatalíticas alimentadas por glifosato e CO_2

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Física Bacharelado do Instituto de Física (INFI), da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS).

Orientador: Prof. Dr. Heberton Wender Luiz dos Santos

Campo Grande – MS

Julho de 2025



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



"A educação não transforma o mundo. A educação muda as pessoas. Pessoas transformam o mundo."

(Prof. Paulo Freire)



AGRADECIMENTOS

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. Em especial, ao meu orientador, Prof. Dr. Heberton Wender, pela orientação e paciência, e aos professores Prof. Dr. Diogo Duarte, Profa. Dra. Dorotéia Bozano e Prof. Dr. Vinícius Pascotto pela dedicação, ensinamento e contribuição para minha formação.

Agradeço à minha família pelo suporte em cada etapa dessa jornada. Aos meus avós Justino e Raimunda, pela receptividade. Às minhas tias Ivete e Ivanete, pelo acolhimento e por estarem sempre ao meu lado nos momentos em que mais precisei. Aos meus avós Olinda e Wagner, pelo imenso apoio. E aos meus tios Wagner Junior, Andressa, Alessandra e Irene, pelas conversas e gestos de incentivo e apoio que fizeram diferença.

À minha irmã Camila, obrigada por estar sempre disposta a me ouvir, mesmo nos momentos mais confusos. Ao meu irmão Rafael, e ao meu pai Laudemiro, que acreditou em mim e me apoiou, deixo minha sincera gratidão.

Sou grato também à família Fernandes, que me acolheu com carinho e esteve presente em momentos importantes. À Mayara, pelo apoio constante, pelas conversas e pela amizade que sempre fez questão de demonstrar. À Dona Sílvia, minha mãe de coração, e à Dona Deolinda, minha vó de coração, agradeço o afeto e cuidado de sempre.

Agradeço aos amigos que a vida me deu ao longo dessa trajetória — Júnia Maria, Maria Victória, Elisa, Mariana, Gabriella, Sophia, Giovanna, Julia e Suzana — e a todos os demais que estiveram, passaram e contribuíram de alguma forma durante minha formação, meu muito obrigado. Filipe, obrigado por estar ao meu lado, pelas conversas sinceras e por fazer parte de momentos importantes desta caminhada.

Por fim, deixo meu eterno amor e gratidão à minha mãe, Raquel Sgurscow, que sempre acreditou em mim e me incentivou em cada passo. Ainda que não possa ler este trabalho, acredito que esteja me acompanhando de onde estiver.



RESUMO

À medida que as mudanças climáticas se intensificam e aumentam as preocupações com os impactos ambientais das fontes tradicionais de energia baseadas em combustíveis fósseis, a busca por alternativas mais sustentáveis e limpas tornou-se uma prioridade global. As células fotocatalíticas a combustível (CCFs), que convertem energia solar em energia química (consequentemente em elétrica), oferecem uma solução promissora nesse contexto. Este trabalho apresenta o desenvolvimento e a otimização de CCFs baseadas em fotoeletrodos de $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$ (fotoânodo) e $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ (fotocátodo), com foco na redução de CO_2 e na oxidação do glifosato. Os resultados em meias células evidenciaram ganhos expressivos de fotocorrente após o tratamento térmico dos filmes de Cu_2O , que promoveu a formação de uma heteroestrutura $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, facilitando a separação de cargas e aumentando a densidade de portadores. A modificação do BiVO_4 com cocatalisador de CoO_x resultou em deslocamento do Onset para potenciais mais negativos e aumento significativo da fotocorrente, indicando extração mais eficiente de buracos e menor recombinação superficial. As análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) revelaram diminuição da resistência de transferência de carga tanto nos filmes de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ quanto nos de $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$, relacionada ao aumento da quantidade de portadores disponíveis para as reações redox. Em testes sob diferentes atmosferas, a presença de CO_2 no compartimento catódico elevou consideravelmente a densidade de fotocorrente, enquanto o glifosato atuou como combustível, promovendo um aumento adicional na eficiência do sistema. A célula completa, operando em eletrólito de borato com glifosato e saturada com CO_2 , atingiu uma tensão de circuito aberto de 0,63 V, densidade de fotocorrente de 0,58 mA/cm² e densidade de potência máxima de 0,05 mW/cm². Esses resultados demonstram que a engenharia dos fotoeletrodos, via tratamentos térmicos e adição de cocatalisadores, é fundamental para maximizar a separação de cargas, reduzir perdas resistivas e otimizar a conversão energética e a degradação de poluentes em sistemas fotoeletroquímicos.

Palavras-chave: BiVO_4 , Cu_2O , fotocatalise, eletrodeposição, nanopartículas.



ABSTRACT

As climate change intensifies and concerns about the environmental impacts of fossil fuel-based energy sources grow, the search for more sustainable and cleaner alternatives has become a global priority. Photocatalytic fuel cells (PFCs), which convert solar energy into chemical (and consequently electrical) energy, offer a promising solution in this context. This work presents the development and optimization of photocatalytic fuel cells based on $\text{BiVO}_4/\text{CoOx}$ (photoanode) and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ (photocathode) photoelectrodes, focusing on CO_2 reduction and glyphosate oxidation. Half-cell results showed significant photocurrent gains after thermal treatment of Cu_2O films, which promoted the formation of a $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ heterostructure, facilitating charge separation and increasing carrier density. The modification of BiVO_4 with a CoOx cocatalyst resulted in a shift of the Onset potential to more negative values and a significant increase in photocurrent, indicating more efficient hole extraction and reduced surface recombination. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analyses revealed a decrease in charge transfer resistance in both $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ and $\text{BiVO}_4/\text{CoOx}$ films, associated with an increase in the number of carriers available for redox reactions. In tests under different atmospheres, the presence of CO_2 in the cathodic compartment considerably increased the photocurrent density, while glyphosate acted as a fuel, further improving the system's efficiency. The full cell, operating in borate electrolyte with glyphosate and saturated with CO_2 , reached an open-circuit voltage of 0.63 V, a photocurrent density of 0.58 mA/cm^2 , and a maximum power density of 0.05 mW/cm^2 . These results demonstrate that photoelectrode engineering, through thermal treatments and cocatalyst addition, is essential to maximize charge separation, reduce resistive losses, and optimize both energy conversion and pollutant degradation in photoelectrochemical systems.

Keywords: BiVO_4 , Cu_2O , photocatalysis, electrodeposition, nanoparticles.



ÍNDICE FIGURAS

Figura 1 - Evolução das emissões globais de dióxido de carbono (CO ₂) por região, de 1750 a 2019.	8
Figura 2 - Panorama da produção, importação e comercialização de agrotóxicos no Brasil entre 2018 e 2021.	9
Figura 3 – Estruturação do funcionamento de uma CCF, ausente de oxigênio e apresentando um fotoânodo e um cátodo no escuro (1.A), e uma CCF com dois fotoeletrodos, fotoânodo e fotocátodo, ambos iluminados (1.B).	12
Figura 4 - Etapas do processo de síntese dos fotocátodos de Cu ₂ O/CuO A) Filme de Cu ₂ O eletrodepositado; B) Filme tratado termicamente, com formação superficial de CuO. .	21
Figura 5 - Imagens de MEV, em diferentes recortes, (A-B) Cu ₂ O e (C-D) Cu ₂ O/CuO.	22
Figura 6 - Espectro de EDS A) Cu ₂ O e B) Cu ₂ O/CuO.	23
Figura 7 - Diagrama de EIS para os fotoeletrodos de Cu ₂ O e Cu ₂ O/CuO, sob um potencial de -0,35 V vs. Ag/AgCl (KCLsat) em solução de BBS (purgado com N ₂) pH 9,4. Sob iluminação de 1 Sol.	24
Figura 8 - Curva de CCF, para fotoeletrodos de Cu ₂ O/CuO, sob um intervalo de potencial variando de 0,3 a -0,4 V vs. Ag/AgCl (KCLsat) em solução de BBS (purgado com N ₂) pH 9,4 e BBS (purgado com CO ₂) pH 6,85. Sob iluminação de 1 Sol.	25
Figura 9 - Etapas do processo de síntese dos fotoânodos de BiVO ₄ . A) Deposição de BiOI; B) Conversão térmica para BiVO ₄ com excesso de vanádio; C) Fotoeletrodo de BiVO ₄ após tratamento de remoção do excesso; D) Fotoeletrodo após adição do cocatalisador de cobalto.....	26
Figura 10 - Imagens MEV, em diferentes recortes, (A-B) BiOI; (C-D) BiVO ₄ e (E-F) BiVO ₄ /CoO _x	27
Figura 11 - Espectro de EDS A) BiOI; B) BiVO ₄ e C) BiVO ₄ /CoO _x	28
Figura 12 - Diagrama de EIS para os fotoeletrodos de BiVO ₄ e BiVO ₄ /CoO _x , sob um potencial de 0,23 V vs. Ag/AgCl (KCLsat) em solução de BBS pH 9,3. Sob iluminação de 1 Sol.....	29
Figura 13 - Curva de CCF, para fotoeletrodos de BiVO ₄ e BiVO ₄ /CoO _x , sob um intervalo de potencial variando de -0,65 a 0,4 V vs. Ag/AgCl (KCLsat) em solução de BBS pH 9,3. Sob iluminação de 1 Sol.	30
Figura 14 - Curva de CCF, para fotoeletrodos de BiVO ₄ /CoOX, sob um intervalo de potencial variando de -0,65 a 0,4 V vs. Ag/AgCl (KCLsat) em solução de BBS pH 9,3 e BBS + 20ppm de Glifosato pH 8,81. Sob iluminação de 1 Sol.....	31
Figura 15 - Curvas de polarização e densidade de potência da CCF com cátodo de Cu ₂ O/CuO e ânodo de BiVO ₄ /CoOx sob irradiação. Vermelho: BBS/BBS; azul: Gli/BBS; verde: BBS/CO ₂ ; roxo: Gli/CO ₂ . Medidas em célula H com membrana, varredura de OCV até 0,01 V a 0,01 V.	32



Sumário

1. INTRODUÇÃO	8
1.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELETRÔNICAS DOS SEMICONDUTORES.....	10
1.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL FOTOCATALÍTICAS	11
1.3 FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS E ELETROQUÍMICOS	13
1.4 MATERIAIS PROMISSORES.....	15
1.4.1 Vanadato de Bismuto (BiVO_4) e Óxido de Cobre (I) (Cu_2O).....	15
1.4.2 Eletrodeposição	15
2. OBJETIVO.....	18
2.1 OBJETIVO GERAL.....	18
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	18
3. METODOLOGIA.....	18
3.1 SÍNTESE FOTOELETRODOS DE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$	18
3.2 SÍNTESE FOTOELETRODOS DE $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$	19
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOELETRODOS	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
4.1 ANÁLISE DO FOTOCÁTODO.....	21
4.1.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	21
4.1.2 ESTUDOS FOTOELETROQUÍMICOS EM MEIA-CÉLULA.....	24
4.2 ANÁLISE DO FOTOÂNODO	25
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	25
4.2.2 ESTUDOS FOTOELETROQUÍMICOS EM MEIA-CÉLULA.....	29
4.3 ESTUDOS FOTOELETROQUÍMICOS EM CÉLULA COMBUSTÍVEL FOTOCATALÍTICA	31
5. CONCLUSÃO	34
6. REFERÊNCIAS	35

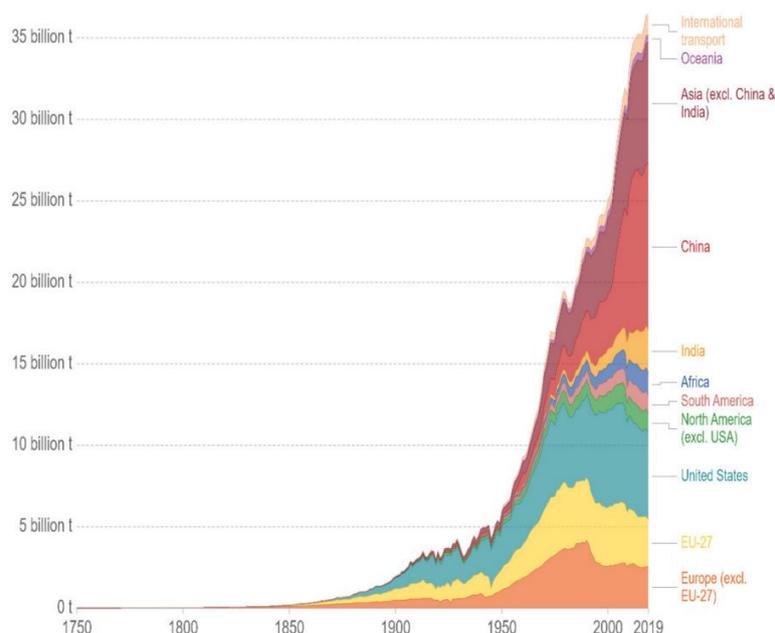


1. INTRODUÇÃO

A utilização de combustíveis fósseis ao longo dos últimos séculos tem provocado impactos ambientais significativos, como o aquecimento global, observado diretamente pelo aumento expressivo das emissões de dióxido de carbono (CO₂) [01], conforme ilustrado na Figura 1, que apresenta a evolução dessas emissões por região entre 1750 e 2019. A dominância histórica da Europa e América do Norte nas emissões totais é substituída, nos últimos anos, pela crescente contribuição da Ásia, revelando a urgência na diversificação da matriz energética global [01].

Com isso, a busca por alternativas de geração de energia limpa tem ganhado destaque, especialmente entre grandes potências, que passaram a investir em tecnologias verdes [01]. Além disso, o aumento da demanda industrial no mundo moderno intensificou a geração de resíduos poluentes, que acabam contaminando a biosfera de forma inadequada [01, 02].

Figura 1 - Evolução das emissões globais de dióxido de carbono (CO₂) por região, de 1750 a 2019.

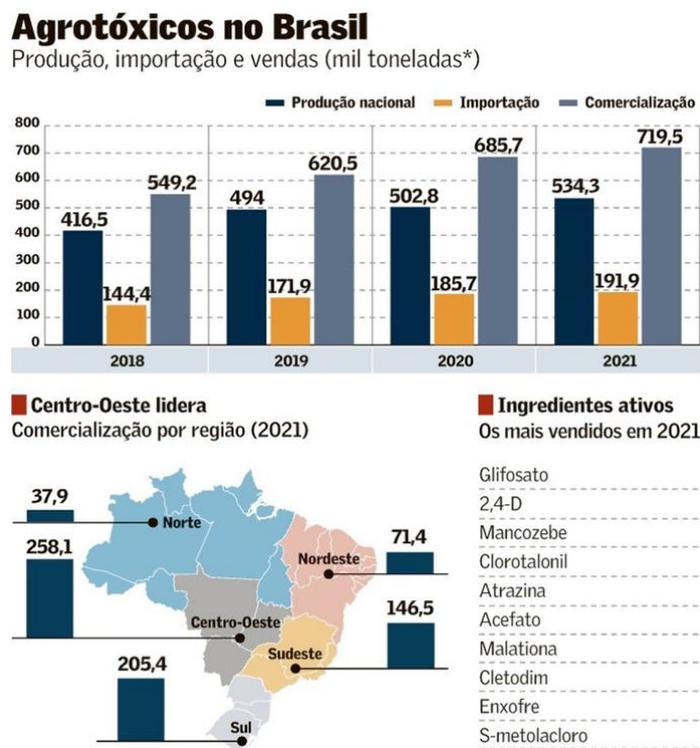


Fonte: Adaptado referência 02.



Paralelamente à questão energética, a intensificação do uso de agrotóxicos — como o glifosato — também se tornou um problema ambiental alarmante, em virtude de seus dados à saúde humana [02]. A Figura 2 mostra um panorama da produção, importação e comercialização desses compostos no Brasil entre 2018 e 2021, indicando um crescimento contínuo em todas as frentes [03]. Isso reforça a importância de estratégias tecnológicas que aliem geração de energia à degradação de poluentes como o glifosato [04].

Figura 2 - Panorama da produção, importação e comercialização de agrotóxicos no Brasil entre 2018 e 2021.



Fonte: Adaptado referência 03.

Nesse contexto, a crescente preocupação global com as mudanças climáticas, a limitação dos recursos fósseis e a necessidade de alternativas energéticas limpas impulsionaram o desenvolvimento de tecnologias inovadoras para conversão e armazenamento de energia. As células fotoeletroquímicas (PEC) e as células fotocatalíticas a combustível (CCF) destacam-se como plataformas promissoras para a



produção de energia sustentável e, simultaneamente, para a remediação ambiental [05, 06]. A relevância dessas tecnologias se amplia ao considerar a conversão de CO₂ em produtos de valor agregado e a degradação de poluentes orgânicos persistentes, como o glifosato, que se tornou alvo de preocupação devido ao seu uso intensivo na agricultura e potencial impacto ambiental [05].

1.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELETRÔNICAS DOS SEMICONDUTORES

Os semicondutores desempenham papel central nessas tecnologias devido à sua capacidade de absorver luz e gerar pares elétron-buraco, essenciais para a promoção das reações redox. A estrutura eletrônica dos semicondutores é caracterizada pela presença de uma banda de valência (BV), ocupada por elétrons, e uma banda de condução (BC), separadas por uma banda proibida de energia, denominada bandgap (E_g) [06].

Quando um fóton incidente possui energia igual ou superior ao bandgap, ele pode ser absorvido pelo semicondutor, promovendo um elétron da BV para a BC e deixando um buraco na BV. Este processo resulta na formação de um par elétron-buraco, cuja separação espacial e transporte são fundamentais para a eficiência dos dispositivos [07]. A energia do fóton é dada pela Equação 01 [06],

$$E_{foton} = h\nu \quad (01)$$

onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação incidente.

Para semicondutores do tipo-p, tal qual o Cu₂O [03, 34], o nível de Fermi (E_f) está próximo à sua BV, enquanto para o tipo-n, como o BiVO₄ [11], está mais próximo de sua BC. Desse modo, semicondutores do tipo-p geralmente são usados como fotocátodos, promovendo reações de redução, em contrapartida, o tipo-n é utilizado como fotoânodo, favorecendo reações de oxidação. O controle desses parâmetros é essencial para



maximizar a separação de cargas, a seletividade reacional e reduzir as perdas por recombinação [06].

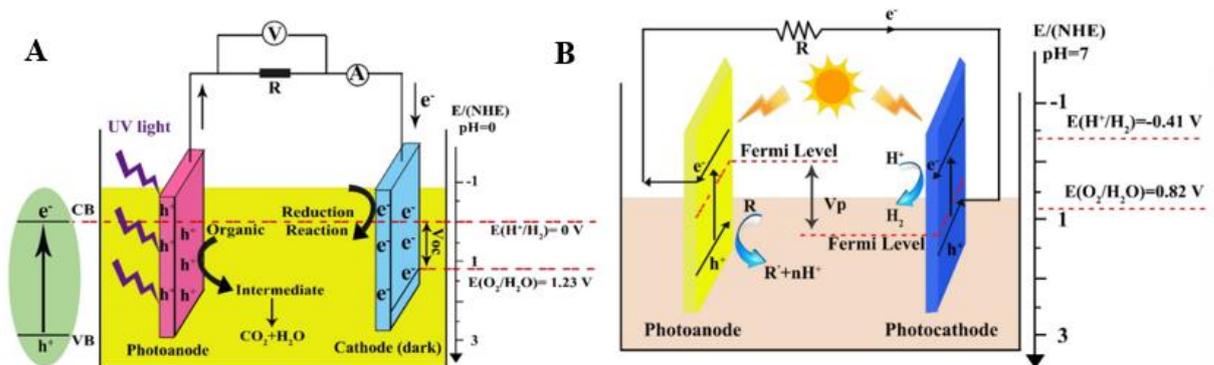
A eficiência de absorção depende do tipo de bandgap: semicondutores de gap direto permitem transições eletrônicas mais eficientes com a absorção apenas de fótons, enquanto semicondutores de gap indireto requerem a assistência de fônons para conservar o momento linear, tornando o processo menos provável de ocorrer [06]. O coeficiente de absorção é, portanto, maior em materiais de gap direto, o que os torna preferidos em aplicações fotoeletroquímicas de alta eficiência.

1.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL FOTOCATALÍTICAS

Historicamente, as células a combustível têm suas origens no século XIX, com os experimentos pioneiros de William Grove [07], mas seu desenvolvimento foi limitado pela abundância e baixo custo de combustíveis fósseis. A partir da segunda metade do século XX, com a intensificação da demanda energética e a emergência de questões ambientais, esses dispositivos passaram a ser investigados como alternativas viáveis para a geração de energia elétrica a partir de fontes químicas renováveis ou de baixo impacto ambiental. As CCFs (Células a Combustível Fotocatalíticas) evoluíram como uma resposta à necessidade de converter energia solar em energia química, integrando a geração de eletricidade à degradação de poluentes orgânicos, inclusive utilizando resíduos agrícolas e industriais como combustível [09].

A conversão de energia solar em energia elétrica ou combustíveis, por meio do uso de fotoeletrodos baseados em semicondutores, tem sido alvo de interesse para pesquisa e investimentos nas últimas décadas, com a utilização de fotocatalisadores em escala nanométrica pelo seu uso para degradação de poluentes e/ou produção de combustíveis, como H_2 [10, 11, 12]. As CCFs utilizam práticas já estabelecidas por meio de conversores fotovoltaicos, absorção de luz solar e separação de portadores de cargas, adicionados ao processo de eletrocatalise.

Figura 3 – Estruturação do funcionamento de uma CCF, ausente de oxigênio e apresentando um fotoânodo e um cátodo no escuro (1.A), e uma CCF com dois fotoeletródos, fotoânodo e fotocátodo, ambos iluminados (1.B).



Fonte: Adaptado referência 16.

O processo de uma CCF baseia-se na absorção de radiação solar, fótons, que excitam elétrons na BV do fotoânodo, sendo esses transferidos para o fotocátodo por meio de um circuito externo, gerando buracos, na BV oxidando o combustível (agentes de sacrifício, corantes, pesticidas etc.), fechando-se um processo constante e cíclico [16, 17].

Quando iluminado, o fotoânodo (como o BiVO_4), semiconductor tipo n, absorve fótons com energia superior ao seu gap, promovendo elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) e gerando lacunas (h^+) na BV, Equação 02. Essas lacunas migram para a superfície do material, onde atuam como fortes agentes oxidantes, promovendo a oxidação do glifosato adsorvido e conduzindo à sua degradação em subprodutos menos tóxicos [18].



Simultaneamente, semiconductor tipo p atuando como fotocátodo (como o Cu_2O), também é excitado pela luz, gerando elétrons na banda de condução que migram para a superfície do material, Equação 03. Esses elétrons são então utilizados na redução do CO_2 , por exemplo, processo que pode resultar na formação de diferentes subprodutos, a depender das condições experimentais, como potencial aplicado, pH e presença de



cocatalisadores. Entre os produtos mais comuns destacam-se o monóxido de carbono (CO), o metanol (CH₃OH) e o metano (CH₄), dentre outros (vide Tabela 01), que são compostos de maior valor agregado e interesse energético, contribuindo para o aproveitamento de um poluente como insumo para geração de combustíveis [19].



Tabela 01: Reações eletroquímicas envolvidas na redução aquosa de CO₂

Produto	Equação de Reação
Metano	$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$
Metanol	$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$
Monóxido de carbono	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$
Etileno	$2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_4 + H_2O$
Etanol	$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow C_2H_6 + H_2O$

Fonte: adaptado referência 13.

1.3 FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS E ELETROQUÍMICOS

O funcionamento das CCFs é fundamentado em princípios da física e da fisico-química, especialmente na termodinâmica das reações eletroquímicas [13]. A espontaneidade das reações é determinada pela variação da energia livre de Gibbs (ΔG), que, relaciona-se ao potencial da célula (ΔE) pela Equação 04 [20].



$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (04)$$

Em que n é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday e ΔE é a diferença de potencial entre os eletrodos.

Essa relação estabelece que, para que uma reação redox ocorra de forma espontânea, a célula deve apresentar um potencial positivo ($\Delta E > 0$), o que corresponde a uma variação negativa da energia livre ($\Delta G < 0$) [21]. Em sistemas fotoeletroquímicos, a absorção de fótons por semicondutores promove a excitação de elétrons da BV para a BC, gerando pares elétron-lacuna. A separação desses portadores de carga ocorre sob a ação do campo elétrico interno da junção semicondutora, direcionando elétrons ao fotocátodo e lacunas ao fotoânodo. Esse mecanismo permite a ocorrência de reações redox acopladas — redução no fotocátodo e oxidação no fotoânodo — e define o fluxo unidirecional de carga, fundamental para a operação do sistema.

Os potenciais de oxidação e redução que regem essas reações são determinados pelos potenciais redox dos pares envolvidos, e não pela absorção de luz em si. Esses valores podem ser obtidos experimentalmente por medidas em meia-célula, nas quais um potencial externo é aplicado ao eletrodo em análise. A partir disso, determina-se o potencial de início da fotocorrente (onset potential), definido como o valor de potencial a partir do qual a densidade de corrente sob iluminação supera a corrente medida no escuro — evidenciando o início da reação fotoeletroquímica.

Ao mapear os onsets de oxidação (no fotoânodo) e de redução (no fotocátodo), é possível estimar o potencial gerado pela célula a combustível fotocatalítica (CCF) completa, que opera sem viés externo. Esse potencial corresponde à diferença entre os potenciais de início dos eletrodos, como demonstrado na Equação 05 [21].

$$E_{célula} = E_{cátodo\ vs\ ref} - E_{ânodo\ vs\ ref} \quad (05)$$



Esta análise permitindo estimar a diferença de potencial teórica da célula CCF, que, por sua vez, define os limites superiores de potência e tensão do sistema.

1.4 MATERIAIS PROMISSORES

1.4.1 Vanadato de Bismuto (BiVO_4) e Óxido de Cobre (I) (Cu_2O)

Entre os materiais semicondutores mais estudados para aplicações em CCFs, destacam-se o Vanadato de Bismuto (BiVO_4) [12, 18] e o Óxido de Cobre (I) (Cu_2O) [10, 11].

O BiVO_4 , um semicondutor do tipo n com bandgap de aproximadamente 2,4 eV [12], é amplamente utilizado como fotoânodo devido à sua abrangente absorção de luz visível, estabilidade em meio aquoso e potencial adequado para a oxidação da água ou de poluentes orgânicos [14]. Estratégias como a modificação superficial com cocatalisadores e a deposição de camadas bloqueadoras têm sido empregadas para aprimorar sua eficiência fotoeletroquímica, promovendo melhor separação de cargas e reduzindo a recombinação superficial [18].

O Cu_2O , por sua vez, é um semicondutor do tipo p com bandgap em torno de 2,0 eV [10], adequado para absorção de luz visível e atuação como fotocátodo. A formação de heteroestruturas com CuO ou outros materiais favorece a separação de cargas devido à forte curvatura de banda na interface, reduzindo a recombinação e melhorando o desempenho fotoeletroquímica [10]. A combinação de BiVO_4 e Cu_2O em fotocélulas permite a realização eficiente de processos como a divisão da água ou a degradação de poluentes sem a necessidade de aplicação de viés externo, tornando o sistema mais atrativo do ponto de vista energético e ambiental [12].

1.4.2 Eletrodeposição

Dentre as diversas abordagens para a preparação de semicondutores nanoestruturados, a eletrodeposição se destaca por permitir o crescimento controlado de filmes finos diretamente sobre substratos condutores, com controle morfológico e



composicional adequado às exigências da fotoeletrocatalise [21, 23, 24]. Trata-se de uma técnica eletroquímica versátil, que permite a formação de interfaces eficientes entre semicondutor e eletrodo.

A eletrodeposição é uma técnica eletroquímica amplamente empregada na formação de filmes finos, na qual um potencial externo é aplicado a uma célula eletrolítica contendo íons do material a ser depositado [23, 25]. O substrato condutor atua como cátodo (salvo casos de eletrooxidação), onde ocorre a eletroredução dos íons metálicos presentes na solução eletrolítica, promovendo o crescimento de uma camada sobre sua superfície. Dependendo do sistema, o ânodo pode ser inerte ou composto pelo próprio material que se deseja eletrodepositar [25].

Diversos parâmetros afetam diretamente as características morfológicas e estruturais do filme obtido, como o valor do potencial ou corrente aplicada (que influencia a taxa de deposição e o regime de nucleação), a composição e concentração da solução, além de condições físico-químicas como temperatura e pH [23, 25]. A presença de aditivos também pode ser explorada para modulação de propriedades como aderência, crescimento preferencial e tamanho de grão [25].

A principal vantagem da eletrodeposição está na sua simplicidade experimental, baixo custo e elevado controle sobre a espessura, morfologia e composição do material sintetizado. Além disso, trata-se de uma técnica compatível com substratos de geometrias variadas, incluindo materiais semicondutores, o que a torna particularmente atrativa para aplicações em microeletrônica, dispositivos optoeletrônicos e catálise [21, 24].

No contexto da síntese de semicondutores para aplicações em fotocatalise e fotoeletrocatalise, a eletrodeposição se destaca por permitir a obtenção de filmes finos de óxidos metálicos, como Cu_2O e BiVO_4 [13, 17], diretamente sobre eletrodos condutores. Essa abordagem permite o crescimento direcionado e a formação de interfaces otimizadas, importantes para o transporte eficiente de cargas fotoinduzidas [16].



A etapa inicial do processo, a nucleação, é determinante para a formação e qualidade do filme. Como descrita e estudada por Allen, C. et al. (2017) [21], ela ocorre quando os primeiros aglomerados de átomos se formam na superfície do eletrodo. Existem dois regimes principais de nucleação: o progressivo, caracterizado pela formação contínua de núcleos durante o tempo de deposição, e o instantâneo, onde todos os núcleos se formam quase simultaneamente no início do processo. Em geral, a nucleação instantânea está associada a sobrepotenciais mais altos e favorece superfícies mais homogêneas, enquanto a nucleação progressiva, típica de menores sobrepotenciais, leva a superfícies mais rugosas e irregulares [21, 24].

Em aplicações fotoeletrocatalíticas, semicondutores obtidos por eletrodeposição podem atuar como fotocátodos ou fotoânodos em processos de conversão de energia e remediação ambiental, incluindo a produção de H_2 via decomposição da água, a redução eletrofotocatalítica de CO_2 e a degradação de poluentes orgânicos persistentes, como o glifosato [10, 12, 24]. Nesses sistemas, a morfologia e espessura do filme influenciam diretamente a eficiência de absorção de luz, transporte de portadores de carga e separação de pares elétron-buraco. Além disso, o controle sobre a composição e dopagem permite ajustar propriedades eletrônicas como o band gap e o alinhamento de bandas [14].

Portanto, o avanço das células fotoeletroquímicas e das células a combustível fotocatalíticas depende da integração de fundamentos históricos, físico-químicos e de ciência dos materiais, com destaque para o papel dos semicondutores, o entendimento da termodinâmica das reações e a engenharia de catalisadores nanoestruturados [24]. O desenvolvimento de sistemas baseados em $BiVO_4$ e Cu_2O , aliados à utilização de poluentes como CO_2 e glifosato como reagentes, representa uma estratégia inovadora para aliar geração de energia limpa à remediação ambiental, contribuindo de forma decisiva para enfrentar os desafios contemporâneos relacionados à sustentabilidade ambiental e à transição energética global [10, 12, 21, 23].



2. OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudo e síntese de fotoeletrodos de Cu_2O e BiVO_4 - utilizando-se da técnica de eletrodeposição - avaliando suas propriedades morfológicas, eletrônicas e ópticas, com foco na aplicação como fotocátodo e fotoânodo, respectivamente, para a redução de CO_2 e oxidação de glifosato.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- I. Sintetizar filmes finos de Cu_2O por eletrodeposição, seguidos de têmpera controlada para formação da bicamada $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$;
- II. Preparar filmes de BiVO_4 e modificação com CoOx por imersão;
- III. Realizar caracterizações físico-químicas dos eletrodos obtidos, avaliando morfologia, composição e resistência de transferência de carga;
- IV. Avaliar a eficiência fotoeletroquímica dos fotoeletrodos em meia-célula frente à presença de CO_2 e glifosato;
- V. Integrar os fotoeletrodos em uma célula a combustível fotocatalítica (CCF) e determinar sua tensão de circuito aberto, densidade de fotocorrente e potência gerada em diferentes condições experimentais.

3. METODOLOGIA

3.1 SÍNTESE FOTOELETRODOS DE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$

Com base na síntese proposta por Bao et al. (2012) [10], foi preparada inicialmente uma solução eletrolítica para eletrodeposição de Cu_2O . Para isso, 0,4 M de



CuSO₄ foram dissolvidos em 3,0 M de ácido láctico. O pH foi ajustado para 9,0 mediante adição controlada de NaOH sob agitação constante.

Os filmes foram eletrodepositados, em sistema de três eletrodos, WE, CE e RE, sendo substrato de FTO (do inglês, *Fluorine-doped Tin Oxide*), contra-eletródo de platina e eletródo de referência de Ag/AgCl (KCl_{sat}), respectivamente. O processo foi conduzido aplicando-se um potencial de -0,4 V vs. Ag/AgCl, durante 1800 segundos, com a temperatura da solução mantida em 60 °C. Finalizada a deposição, as camadas foram lavadas com etanol e água deionizada e secas naturalmente sobre chapa aquecida, 60°C.

Posteriormente, foram submetidos a tratamento térmico para conversão parcial da superfície em CuO, utilizando-se da técnica proposta por Yang et al. (2016) [11], em forno convencional a 400 °C por 2 horas, utilizando rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

3.2 SÍNTESE FOTOELETRODOS DE BiVO₄/CoO_x

Um filme inicial de iodeto de bismuto (BiOI) foi sintetizado a partir do processo proposto por Choi et al. (2014) [12], por meio de um precursor de nitrato de bismuto. A priori, foi preparada uma solução contendo 0,04 M de Bi(NO₃)₃ e 0,4 M de KI dissolvidos em 50 mL de água deionizada sob agitação magnética, até completa a solubilização, com pH final ≈ 1,7, foi ajustado com HNO₃. Em seguida, adicionaram-se 0,23M de p-benzoquinona previamente dissolvidos em 20 mL de etanol absoluto. A eletrodeposição dos filmes de BiOI foi realizada em sistema de três eletrodos – WE, CE e RE, sendo o substrato de FTO (do inglês, *Fluorine-doped Tin Oxide*), contra-eletródo de platina e eletródo de referência de Ag/AgCl (KCl_{sat}), respectivamente. Sob potencial constante de -0,1 V vs. Ag/AgCl, durante 240 segundos, e secos naturalmente à temperatura ambiente.

Em seguida, foi realizada a deposição de vanádio pela adição de 0,2 M de VO(acac)₂ dissolvido em 1,13 10⁻³ M de DMSO (Dimetilsulfóxido) diretamente sobre a superfície dos filmes. O material foi então submetido a tratamento térmico em forno convencional a 450 °C por 2 horas, com rampa de aquecimento de 2 °C min⁻¹. A remoção



do excesso de V_2O_5 foi realizada por imersão dos filmes em solução de $NaOH$ 1 mol L^{-1} durante 05 minutos, seguida de lavagem com água deionizada e secagem natural.

Seguiu-se para a deposição do cocatalisador, seguindo a síntese proposta por Dong et al. (2016) [18], os filmes secos foram submersos em solução de $CoCl_2$, preparada com $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de $CoCl_2$ em água deionizada, permanecendo imersos por 8 horas, sem agitação e temperatura ambiente. Após esse período, foram lavados com água deionizada, secos à temperatura ambiente e submetidos a uma etapa final de calcinação a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, utilizando rampa de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOELETRODOS

As análises eletroquímicas foram realizadas em um reator usinado em teflon, com janela de quartzo, operando com três eletrodos. O sistema foi composto pelo próprio fotoeletrodo como eletrodo de trabalho (WE), de um contra-eletrodo de platina (CE) e um eletrodo de referência de $Ag/AgCl$ (KCl_{sat}) (RE). Utilizou-se de um potenciostato/galvanômetro Corrtest modelo CS350M, além de dois simuladores solares.

As medições em meia célula foram realizadas por meio de Voltametria de Varredura Linear (LSV, do inglês *Linear Sweep Voltammetry*), em uma solução tampão de borato em pH 9,3 (BBS, do inglês *Borate Buffered Solution*). Para o fotocátodo, aplicou-se um potencial de varredura de 0,15 a -0,55 V vs. $Ag/Ag/Cl$, enquanto para o fotoânodo um potencial de -0,6 a 0,5 V vs.

A análise do comportamento da CCF, deu-se pelas medidas de LSV, em célula H de reator de teflon, duas janelas de quartzo e uma membrana Nafion[®] N324. Realizou-se as medidas em solução de BBS, BBS + Glifosato (20 ppm), BBS + CO_2 e Glifosato (20 ppm) + CO_2 . Os registros das respostas de corrente foram feitos desde a tensão em circuito aberto (OCV, do inglês *open-circuit voltage*) até 0,01 V com taxa de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$.



Para as medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS, do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*), aplicou-se um potencial de 0,23 V vs. Ag/AgCl para fotoânodo e -0,35 V vs. Ag/AgCl para o fotocátodo.

A caracterização morfológica do material foi dada por análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), modelo JEOL JSM-6380LV equipado com um Espectrômetro de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS, modelo Oxford Instruments Xplore 15).

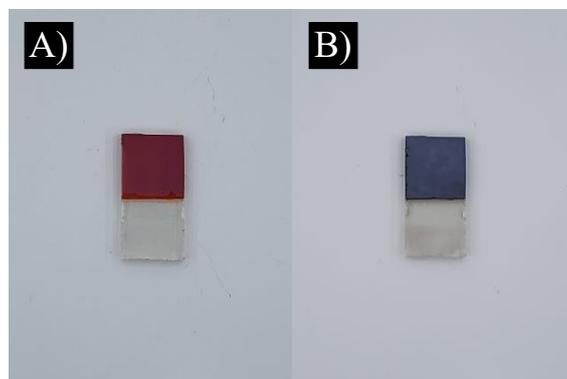
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE DO FOTOCÁTODO

4.1.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Os filmes preparados de Cu_2O apresentaram coloração avermelhada, conforme esperado para esse semicondutor quando obtido por eletrodeposição alcalina [10, 14]. Após o tratamento térmico, houve uma mudança visível na aparência das camadas, que passaram a exibir um tom preto brilhoso, compatível com a formação superficial de CuO [34], conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Etapas do processo de síntese dos fotocátodos de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ A) Filme de Cu_2O eletrodepositado; B) Filme tratado termicamente, com formação superficial de CuO .

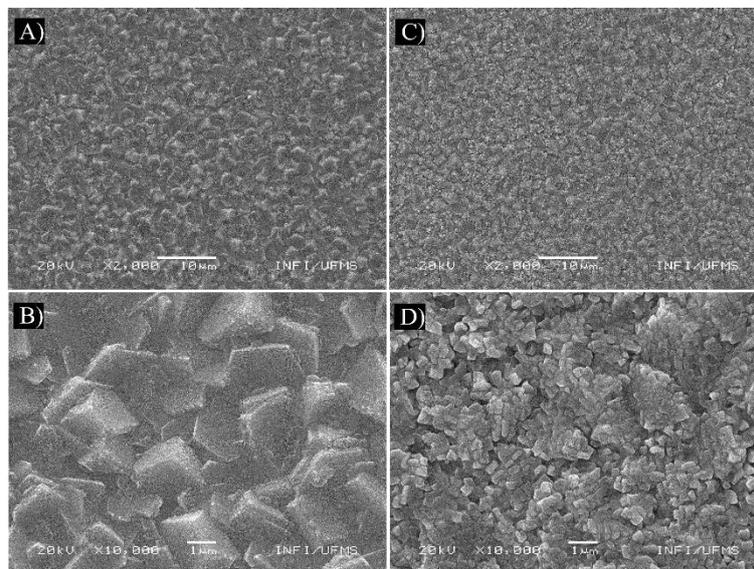


Fonte: próprio autor.

A caracterização morfológica por MEV dos filmes de Cu_2O (Figura 5A-B) revelou a presença de estruturas facetadas na ordem de micrômetros, conforme reportado por Bao et al. (2012) [10]. Observou-se que a eletrodeposição, especialmente em condições de pH elevado, favoreceu a formação de estruturas desordenadas.

Em contrapartida, para os filmes de bicamada de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, a estrutura apresentada é mais irregular e com grãos menores, como demonstrado por Yang et al. (2016) [11]. A superfície rugosa favorece a absorção de luz e aumenta a área ativa, o que pode beneficiar os processos redox em sistemas fotoeletroquímicos.

Figura 5 - Imagens de MEV, em diferentes recortes, (A-B) Cu_2O e (C-D) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$.



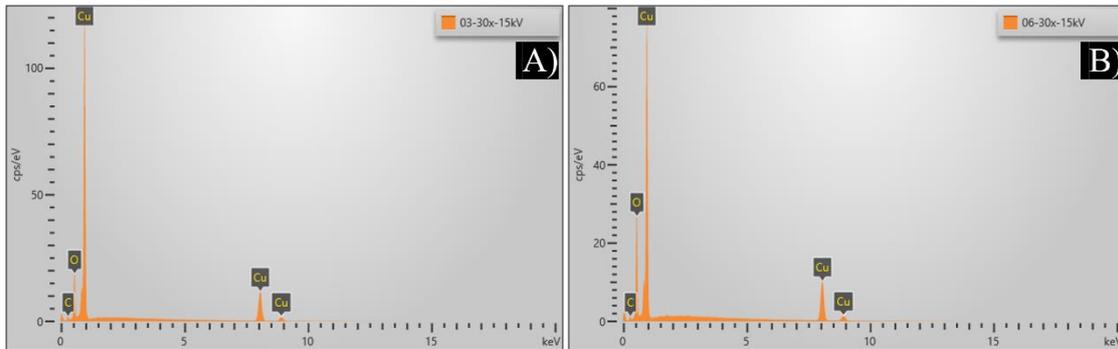
Fonte: próprio autor.

Nos filmes de Cu_2O , o espectro de EDS (Figura 6) revelou a presença majoritária de cobre, com 65,4% de Cu e 34,6% de O em porcentagem atômica. Essa razão se aproxima da estequiometria ideal do Cu_2O (2:1), validando a eficiência da eletrodeposição em meio alcalino [03]. Após o tratamento térmico, a composição apresentou alterações significativas, com redução do teor de Cu para 47,02% e aumento do teor de oxigênio para 52,72%. Esses valores indicam a oxidação superficial da camada, compatível com a conversão parcial de Cu^+ em Cu^{2+} , formando a heteroestrutura $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ conforme discutido por Yang et al. (2016) [11]. A modificação da razão O/Cu de 0,53 para 1,12 confirma o enriquecimento da superfície com oxigênio, característico



da presença de CuO, e reforça a efetividade do tratamento térmico na formação da bicamada funcional.

Figura 6 - Espectro de EDS A) Cu₂O e B) Cu₂O/CuO.



Fonte: próprio autor.

Tabela 02 – Quantificação dos elementos presentes nos filmes de Cu₂O e Cu₂O/CuO, por EDS.

Elemento	Cu ₂ O	Cu ₂ O/CuO
Oxigênio	34,60%	52,72%
Cobre	65,40%	47,02%

Fonte: próprio autor.

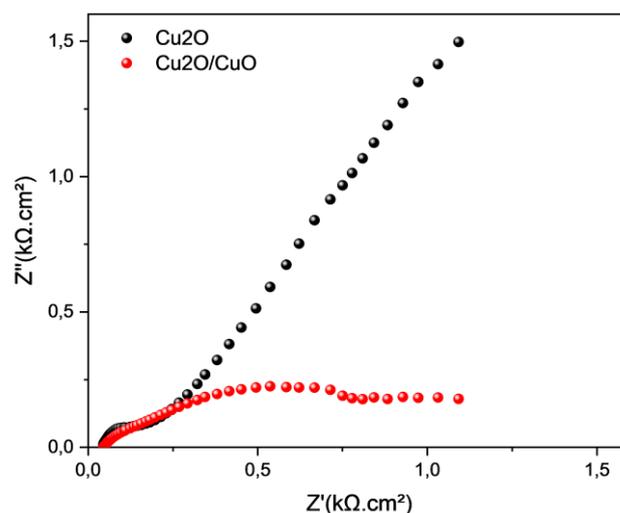
A análise de EIS foi empregada para comparar os mecanismos de transporte e transferência de carga nos diferentes estágios de desenvolvimento dos fotoeletrodos. Para os filmes de Cu₂O (Figura 7), observa-se um padrão retilíneo e não semicircular, característico do regime dominado por difusão [29]. Esse comportamento está associado à presença do elemento de Warburg [29], indicando que o processo limitante é o transporte de massa das espécies redox até a superfície do eletrodo, em vez da transferência de carga propriamente dita [29, 30].

Após a adição de uma camada de CuO sobre a superfície do Cu₂O (amostra Cu₂O/CuO), observa-se uma diminuição no diâmetro do semicírculo resultante na medida de EIS (Figura 7), o que está relacionado com uma redução na resistência de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. Esse comportamento sugere que a heterojunção Cu₂O/CuO favorece a separação eficiente dos pares elétron-lacuna e melhora o transporte das cargas fotoinduzidas, minimizando os processos



recombinativos. Além disso, a presença da camada de CuO pode atuar como uma barreira de bloqueio para lacunas, promovendo a extração preferencial de elétrons e, conseqüentemente, otimizando a eficiência fotoeletroquímica do sistema. Esses resultados indicam uma melhoria significativa no desempenho interfacial do fotoeletrodo, evidenciada pela menor impedância registrada nas medidas EIS.

Figura 7 - Diagrama de EIS para os fotoeletrodos de Cu₂O e Cu₂O/CuO, sob um potencial de -0,35 V vs. Ag/AgCl (KCLsat) em solução de BBS (purgado com N₂) pH 9,4. Sob iluminação de 1 Sol.



Fonte: próprio autor.

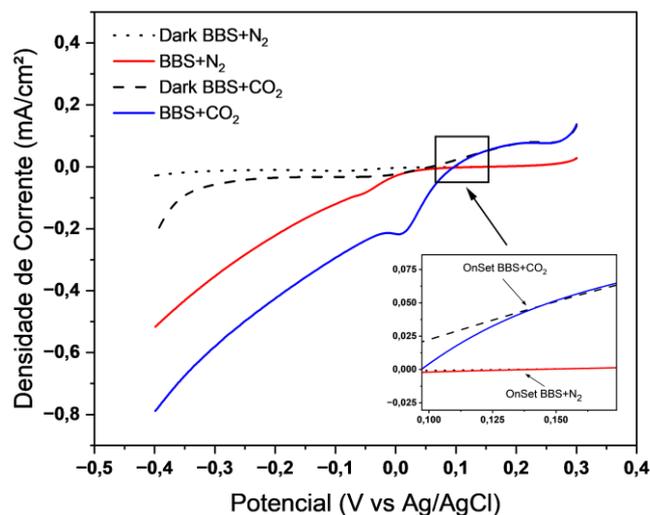
4.1.2 ESTUDOS FOTOLETROQUIMICOS EM MEIA-CÉLULA

Para os fotoeletrodos de Cu₂O/CuO, Figura 8, os testes foram realizados com e sem purga (borbulho de gás no eletrólito) de CO₂, permitindo avaliar a influência direta da atmosfera sobre os processos de redução. Apesar de os potenciais de início de fotocorrente (Onset) se manterem semelhantes nas duas condições, aproximadamente 0,138 V vs. Ag/AgCl, a presença de CO₂ no eletrólito levou a um aumento expressivo da densidade de fotocorrente. Isso sugere que o CO₂ não apenas está disponível como reagente, mas também participa ativamente da dinâmica da reação na interface eletrodo/solução [24, 27].



Em $-0,3$ V, o eletrodo de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ apresentou fotocorrente de $-0,354$ mA/cm^2 na ausência de CO_2 , valor que aumentou para $-0,581$ mA/cm^2 após a introdução do gás no compartimento catódico. Esse acréscimo de aproximadamente 64% sugere maior eficiência na separação de cargas e indica que o CO_2 foi reduzido, atuando como agente aceptor na interface semicondutor/solução.

Figura 8 - Curva de CCF, para fotoeletrodos de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, sob um intervalo de potencial variando de $0,3$ a $-0,4$ V vs. Ag/AgCl (KCL_{sat}) em solução de BBS (purgado com N_2) pH 9,4 e BBS (purgado com CO_2) pH 6,85. Sob iluminação de 1 Sol.



Fonte: próprio autor.

4.2 ANÁLISE DO FOTOÂNODO

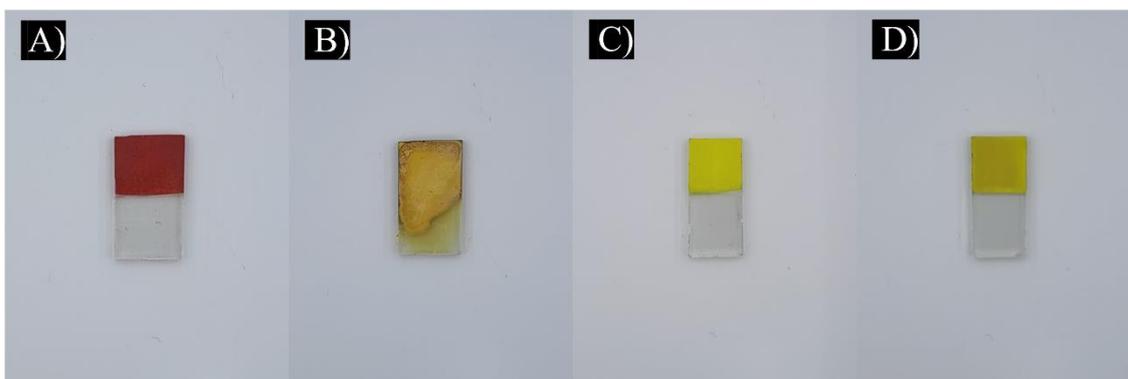
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Os filmes de BiOI foram inicialmente obtidos com aspecto avermelhado e uniforme. Após a adição do precursor de vanádio e o processo de calcinação, os filmes apresentaram coloração amarela intensa, porém com superfície visivelmente rugosa. Após a remoção do excesso de vanádio em solução alcalina, os filmes exibiram coloração amarelo-claro e aparência mais homogênea, compatível com a formação de BiVO_4 bem



distribuído [12], conforme mostrado na Figura 9. A adição do cocatalisador CoOx resultou no escurecimento dos nanofilmes, tornando-os um tom de amarelo fechado, mas ainda homogêneo [18].

Figura 9 - Etapas do processo de síntese dos fotoânodos de BiVO_4 . A) Deposição de BiOI ; B) Conversão térmica para BiVO_4 com excesso de vanádio; C) Fotoeletrodo de BiVO_4 após tratamento de remoção do excesso; D) Fotoeletrodo após adição do cocatalisador de cobalto.

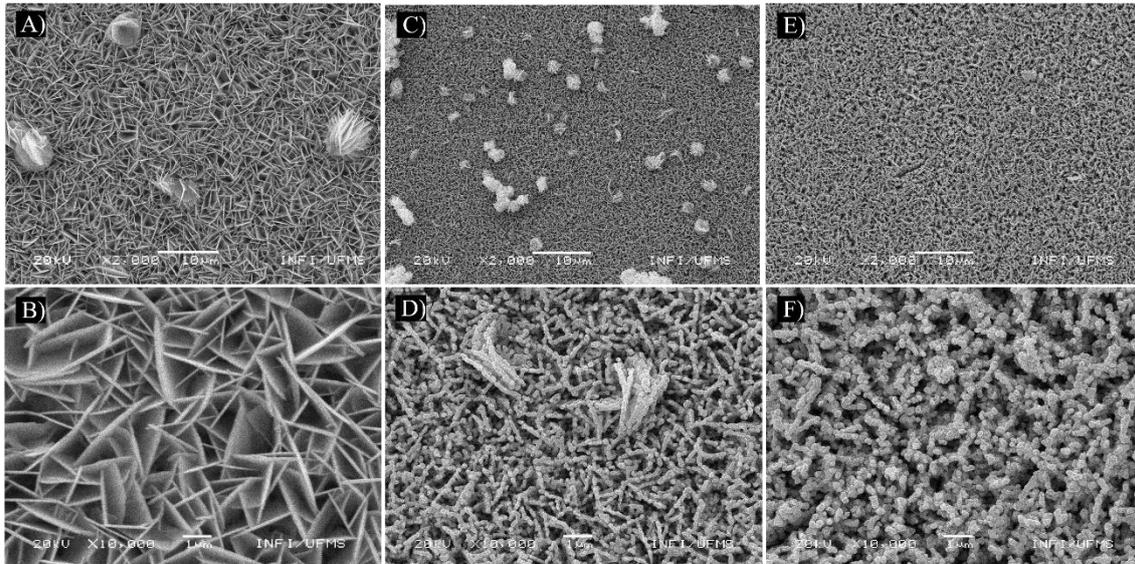


Fonte: próprio autor.

As análises de MEV (Figura 10A-B), mostraram que os nanofilmes de BiOI apresentam morfologia composta por placas, formando uma rede porosa sobre a superfície do substrato. Essa morfologia é compatível com o reportado por Choi et al. (2014) [12], onde a formação de BiOI é caracterizada por estruturas lamelares que favorecem a posterior conversão para BiVO_4 .

Após a calcinação e tratamento (Figura 10C-D), o BiVO_4 resultante apresentou aglomerado de partículas na escala de centenas de nanômetros, com distribuição homogênea. Para os revestimentos com CoOx , não foram observadas mudanças significativas na morfologia, no entanto, as estruturas de cobalto não puderam ser observadas diretamente devido à limitação de resolução do equipamento utilizado, reportado por Dong et al. (2021) [18].

Figura 10 - Imagens MEV, em diferentes recortes, (A-B) BiOI; (C-D) BiVO₄ e (E-F) BiVO₄/CoO_x.



Fonte: próprio autor.

Nos filmes de BiOI, a análise de EDS (Figura 11A) indicou a presença de 39,26% de iodo, 32,5% de oxigênio e 28,24% de bismuto em porcentagem atômica, refletindo uma composição próxima à estequiometria ideal do composto. A razão I/Bi \approx 1,39 sugere leve excesso de iodo, o que é comum em filmes obtidos por eletrodeposição rápida, como discutido por Choi et al. (2014) [12].

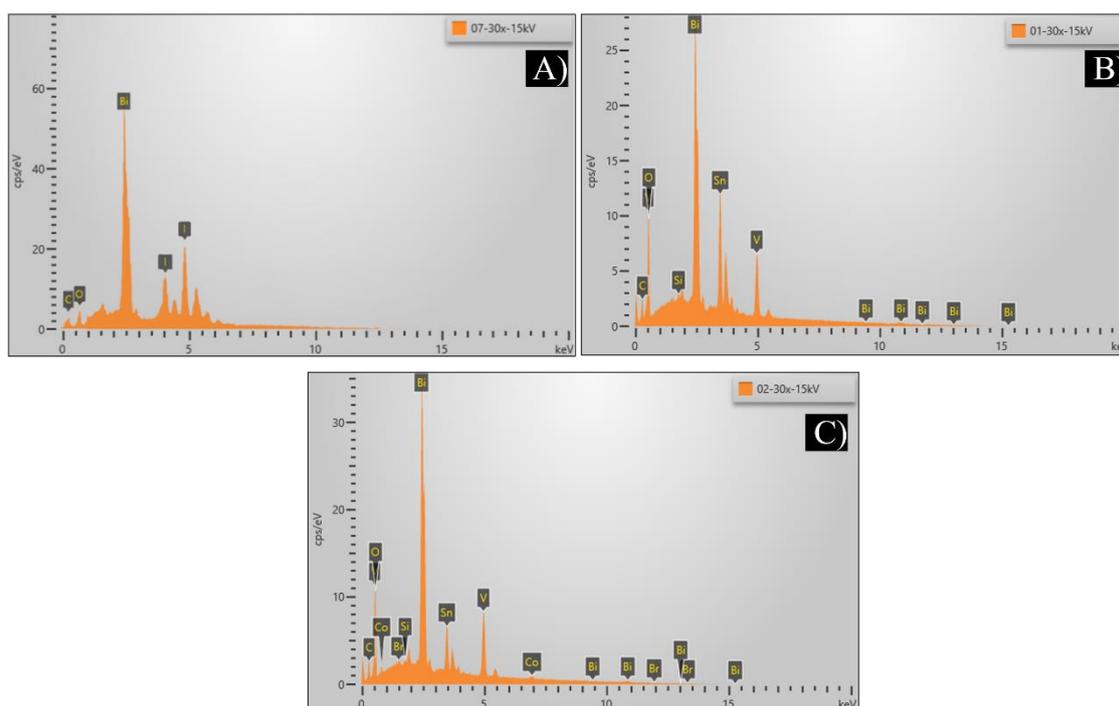
Após a calcinação com VO(acac)₂ e remoção do excesso de V₂O₅, os filmes de BiVO₄, Figura 11B, mostraram 50,97% de Bi e 49,03% de V em porcentagem atômica, resultando em uma razão Bi:V \approx 1,04, próxima da proporção estequiométrica ideal de 1:1.

Nos filmes BiVO₄/CoO_x, Figura 11C, a composição obtida foi de 48,49% de Bi, 46,80% de V e 3,99% de Co, confirmando a presença do cocatalisador de cobalto após imersão prolongada em CoCl₂ e posterior calcinação [18]. A proporção Bi:V foi mantida



praticamente inalterada ($\approx 1,04$), indicando que a modificação superficial não comprometeu a composição do semiconductor base. A quantidade de Co detectada está de acordo com a esperada para a decoração com o cocatalisador, típica de estruturas de CoO_x depositadas por método de imersão prolongada [18].

Figura 11 - Espectro de EDS A) BiOI ; B) BiVO_4 e C) $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$.



Fonte: próprio autor.

Tabela 03 – Quantificação dos elementos presentes nos filmes de BiOI , BiVO_4 e $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$, por EDS.

Elemento	BiOI	BiVO_4	$\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$
Oxigênio	32,50%	-	-
Vanádio	0%	49,03%	46,80%
Cobalto	0%	0%	3,99%
Iodo	39,26%	0%	0%
Bismuto	28,24%	50,97%	48,49%

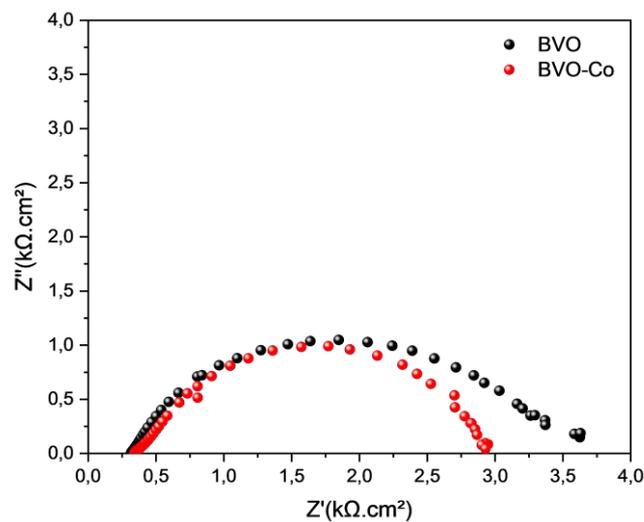
Fonte: próprio autor.

A análise eletroquímica prosseguiu com a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), permitindo avaliar os processos de transferência e recombinação de



carga. Nos filmes de BiVO_4 (Figura 12), pode-se analisar o diâmetro do semicírculo formada em ambas as situações, com e sem a presença do cocatalisador de cobalto nos filmes de BiVO_4 . A diminuição desse arco com a presença do cobalto pode indicar uma menor recombinação de cargas, desta forma diminuindo a resistência do sistema.

Figura 12 - Diagrama de EIS para os fotoeletrodos de BiVO_4 e $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$, sob um potencial de 0,23 V vs. Ag/AgCl (KCLsat) em solução de BBS pH 9,3. Sob iluminação de 1 Sol



Fonte: próprio autor.

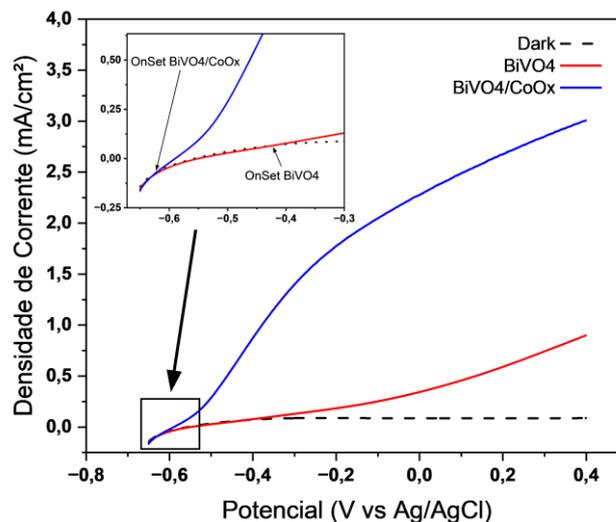
4.2.2 ESTUDOS FOTOLETROQUIMICOS EM MEIA-CÉLULA

O sistema de meia célula com fotoânodos de BiVO_4 (Figura 13) apresentou potencial de início (Onset) em $-0,421$ V vs. Ag/AgCl, valor compatível com as limitações intrínsecas desse semicondutor, especialmente sua baixa mobilidade eletrônica e a elevada taxa de recombinação superficial. Com a modificação pelo cocatalisador CoO_x , formando o filme $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$, observou-se aumento significativo da fotocorrente, além de um deslocamento do Onset para potenciais mais negativos ($-0,632$ V vs. Ag/AgCl). Isso reforça a função do CoO_x como extrator eficiente de buracos (h^+), o que reduz a recombinação e acelera as etapas de oxidação superficial, melhorando a eficiência da conversão fotoeletroquímica [18].



Em +0,3 V vs. Ag/AgCl, o filme de BiVO₄ apresentou densidade de fotocorrente de 0,742 mA/cm², enquanto a amostra funcionalizada com CoO_x atingiu 2,856 mA/cm². Esse aumento de 285% demonstra que o cocatalisador atua de forma eficaz na aceleração da reação de oxidação, além de favorecer a extração dos portadores de carga gerados por irradiação.

Figura 13 - Curva de CCF, para fotoeletrodos de BiVO₄ e BiVO₄/CoO_x, sob um intervalo de potencial variando de -0,65 a 0,4 V vs. Ag/AgCl (KCLsat) em solução de BBS pH 9,3. Sob iluminação de 1 Sol.



Fonte: próprio autor.

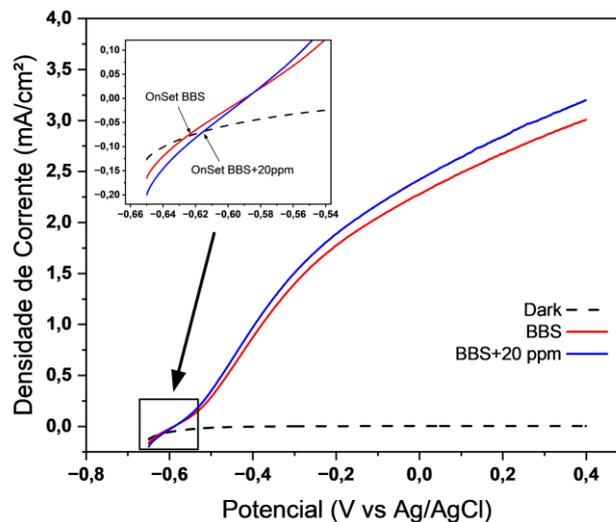
No segundo conjunto de medidas, o filme BiVO₄/CoO_x foi testado com e sem a adição de 20 ppm de glifosato comercial ao eletrólito, Figura 14. Ao mesmo tempo, o Onset foi ligeiramente deslocado para potencial mais positivo (-0,616 V vs. Ag/AgCl), indicando que, apesar de favorecer a oxidação global, o glifosato pode alterar a energia de ativação do processo inicial ou modificar temporariamente a dinâmica da dupla camada elétrica na interface sólido/líquido [05].

Com a adição de 20 ppm de glifosato à solução BBS, a densidade de fotocorrente aumentou de 2,856 para 3,052 mA/cm² em +0,3 V vs. Ag/AgCl, o que representa um incremento de 7%. Esse resultado sugere que o glifosato foi eficientemente oxidado no



fotoânodo, atuando como doador de elétrons e aumentando levemente o desempenho do sistema.

Figura 14 - Curva de CCF, para fotoeletrodos de BiVO₄/CoOX, sob um intervalo de potencial variando de -0,65 a 0,4 V vs. Ag/AgCl (KCLsat) em solução de BBS pH 9,3 e BBS + 20ppm de Glifosato pH 8,81. Sob iluminação de 1 Sol.



Fonte: próprio autor.

4.3 ESTUDOS FOTOELETROQUÍMICOS EM CÉLULA COMBUSTÍVEL FOTOCATALÍTICA

Com base nos potenciais de Onset extraídos das curvas de LSV é possível estimar a potência teórica gerável pela célula fotoeletroquímica, sendo 0,341 V vs. Ag/AgCl para o fotocátodo de Cu₂O/CuO e -0,616 V vs. Ag/AgCl para o fotoânodo de BiVO₄/CoO_x. Podemos definir o valor teórico gerável pela CCF, com base na Equação 05.

$$E_{célula} = 0,341 \text{ V vs Ag/AgCl} - (-0,616 \text{ V vs Ag/AgCl})$$

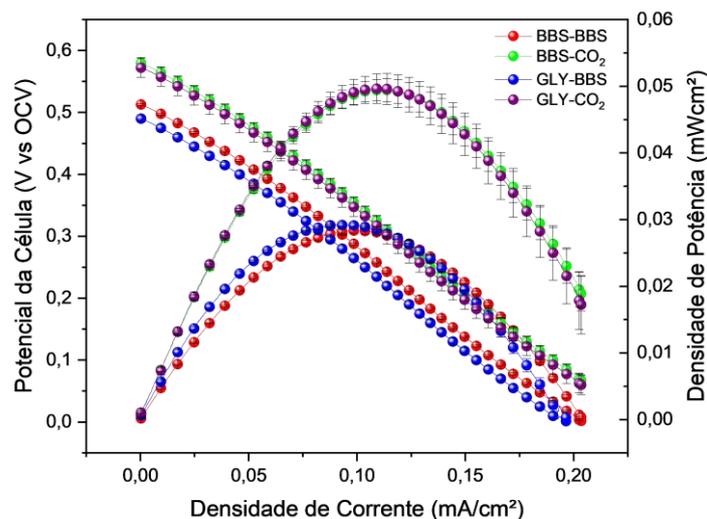
$$E_{célula} = 0,957 \text{ V}$$



A diferença de potencial entre os eletrodos, representa a força eletromotriz máxima disponível para impulsionar reações redox quando ambos os eletrodos operam simultaneamente sob iluminação de forma espontânea. Esse valor é particularmente expressivo ao se considerar que a célula é composta apenas por semicondutores, sem aplicação de bias externo, e que tanto o fotoânodo quanto o fotocátodo apresentam resposta fotoeletroquímica ativa [21].

A Figura 15 apresenta os dados médios para potencial e densidade de potência, em função da densidade de corrente, para a CCF.

Figura 15 - Curvas de polarização e densidade de potência da CCF com cátodo de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ e ânodo de $\text{BiVO}_4/\text{CoOx}$ sob irradiação. Vermelho: BBS/BBS; azul: Gli/BBS; verde: BBS/ CO_2 ; roxo: Gli/ CO_2 . Medidas em célula H com membrana, varredura de OCV até 0,01 V a 0,01 V.



Fonte: próprio autor.

A medida de célula completa permitiu verificar a eficiência conjunta dos eletrodos em quatro configurações distintas. Na configuração inicial, com BBS presente nos dois compartimentos, foi obtido potencial de circuito aberto de 0,513 V e densidade de potência máxima de $0,028 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, servindo como linha de base para comparação.

A substituição do eletrólito anódico por uma solução contendo 20 ppm de glifosato comercial elevou discretamente a potência máxima para $0,031 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, ainda



que o potencial tenha caído para 0,489 V. O comportamento é coerente com o apresentado por Guima et al. [27], que observou ao inserir fontes orgânicas oxidadas no compartimento anódico, mostrando um aumento de potência vinculado à atuação do substrato como doador de elétrons [05, 27]. A principal alteração foi na corrente, indicando que o glifosato contribui como agente oxidável, mas não modifica de forma significativa a dinâmica redox total da célula [05].

Por outro lado, a introdução de CO₂ no compartimento catódico, mantendo BBS no lado anódico, resultou em salto expressivo de desempenho: o potencial subiu para 0,572 V e a potência atingindo 0,054 mW·cm⁻². Esse efeito foi ainda mais evidente quando CO₂ foi combinado com glifosato no lado anódico, elevando levemente o potencial a 0,580 V, mas mantendo a densidade de potência. Essa tendência confirma o que Li et al. [16] também apontou ao comparar sistemas com e sem atmosfera reativa de CO₂ — a contribuição dominante vem do cátodo, especialmente quando se empregam fotocátodos capazes de facilitar a redução do carbono, e o eletrólito favorece a transferência de elétrons [05, 16, 28].

O resultado sugere que o desempenho da célula está fortemente limitado pelo processo de redução, e que a oxidação do glifosato contribui, mas com impacto secundário. O padrão obtido é compatível com o observado por Li et al. [26] em sua célula CCF, onde a maior eficiência foi alcançada ao introduzir CO₂ no cátodo [16, 27, 28], enquanto os testes com substratos alternativos no ânodo resultaram em melhorias modestas, geralmente associadas à facilidade de extração de buracos e à menor recombinação superficial [16, 28].

De forma geral, os dados obtidos aqui validam a proposta de uso de materiais combinados para promover reações acopladas de oxidação de poluentes e redução de CO₂, e reforçam o papel estratégico da escolha do eletrólito e da atmosfera no desempenho final da célula [16, 27]. Ainda que os valores de potência estejam abaixo de aplicações práticas, o sistema já apresenta tendência de resposta favorável e mostra potencial de otimização com ajustes em área, iluminação e engenharia dos filmes [05, 16, 27]



5. CONCLUSÃO

O sistema desenvolvido evidenciou que a integração dos fotoeletrodos de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ e $\text{BiVO}_4/\text{CoOx}$, obtidos por eletrodeposição combinada a modificações térmicas e superficiais, resulta em desempenho expressivo para células a combustível fotocatalíticas. As análises morfológicas por MEV mostraram a formação de filmes uniformes, com morfologia favorável tanto à absorção eficiente da luz quanto ao transporte de cargas elétricas. A caracterização por EDS confirmou a presença dos elementos constituintes nas proporções adequadas para a formação das fases desejadas, com razão O/Cu próxima de 1,12 após o tratamento térmico e proporção Bi:V próxima de 1:1 nos filmes de BiVO_4 , garantindo a qualidade dos materiais sintetizados.

Os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) indicaram redução na resistência de transferência de carga após o tratamento térmico do Cu_2O e a modificação do BiVO_4 com CoOx , sugerindo melhora na separação de cargas e na mobilidade de portadores, aspectos fundamentais para o desempenho fotoeletroquímico da célula. Os testes em semicélulas confirmaram a atuação dos tratamentos realizados, com aumento da densidade de corrente no eletrodo de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ de 0,354 para 0,581 mA/cm^2 em $-0,3$ V frente à presença de CO_2 , e ganho de 64% na resposta fotoeletroquímica. Para o BiVO_4 , a modificação com CoOx elevou a fotocorrente de 0,74 para 2,85 mA/cm^2 em $+0,3$ V, representando um incremento de 285%, e a introdução de 20 ppm de glifosato resultou em aumento adicional para 3,05 mA/cm^2 , reforçando seu papel como substrato oxidável.



A célula a combustível fotocatalítica proposta apresentou resposta ativa frente à presença simultânea de CO₂ e glifosato, alcançando 0,63 V de tensão de circuito aberto, 0,58 mA/cm² de densidade de fotocorrente e densidade de potência de 0,05 mW/cm².

6. REFERÊNCIAS

- [1] RITCHIE, H.; ROSER, M. CO₂ emissions. Our World in Data, 2020. Disponível em: <https://ourworldindata.org/co2-emissions>.
- [2] CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel Cells – Fundamentals and Applications. Fuel Cells, v. 1, 2001. DOI: 10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G.
- [3] BRASIL. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama). Relatórios de comercialização de agrotóxicos. Brasília: Ibama, 2025. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br>.
- [4] CLARIZIA, L.; NADAGOUDA, M. N.; DIONYSIOU, D. D. Recent Advances and Challenges of Photoelectrochemical Cells for Hydrogen Production. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, v. 32, p. 100579, 2023. DOI: 10.1016/j.cogsc.2022.100579.
- [5] CLARIZIA, L. et al. Photoelectrochemical Degradation of Glyphosate Using BiVO₄. Journal of Environmental Sciences, v. 128, p. 536–547, 2023. DOI: 10.1016/j.jes.2023.03.019.
- [6] DONG, Y. et al. Morphology Engineering of BiVO₄ with CoOx Derived from Cobalt-containing Polyoxometalate. Chemistry – An Asian Journal, v. 16, n. 17, p. 2484–2491, 2021. DOI: 10.1002/asia.202100645.
- [7] CHEN, Y. et al. Fluorine-doped BiVO₄ photocatalyst: Preferential cleavage of C–N bond for green degradation of glyphosate. Journal of Environmental Sciences, v. 128, p. 222–231, 2023. DOI: 10.1016/j.jes.2022.10.029.
- [8] CHENG, S. K. S.; LI, T.; MEENA, S. S.; et al. Advances in Microfluidic Technologies for Energy Storage and Release Systems. Advanced Energy and Sustainability Research, v. 3, n. 4, 2022. DOI: 10.1002/aesr.202100186.



- [9] CHEN, T. W. et al. An overview of semiconductor electrode materials for photoelectrochemical water splitting and CO₂ conversion. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 18, 2023. DOI: 10.20964/2023.02.42.
- [10] BAO, M. et al. Electrodeposition and electrocatalytic activity of Cu₂O film. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 12, p. 5011–5017, 2012. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.12.120.
- [11] YANG, X. et al. Cu₂O/CuO heterostructures for efficient photoelectrochemical water splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 8, n. 34, p. 22202–22211, 2016. DOI: 10.1021/acsami.6b06136.
- [12] CHOI, K. S.; KIM, T. W. Nanoporous BiVO₄ Photoanodes with Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting. *Science*, v. 343, n. 6174, p. 990–994, 2014. DOI: 10.1126/science.1246793.
- [13] CLARIZIA, L.; NADAGOUDA, M. N.; DIONYSIOU, D. D. Photoelectrochemical Water Splitting and Environmental Applications. *Current Opinion in Electrochemistry*, v. 23, 2021. DOI: 10.1016/j.coelec.2020.10.001.
- [14] Aplicações de PEC e CCF com base em BiVO₄. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 2024. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2024.114506.
- [15] FOX, R. W.; McDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J. *Introdução à mecânica dos fluidos*. 9. ed. LTC, 2014.
- [16] Funcionamento da célula PEC: estrutura e reações. *Renewable Energy Journal*, 2022. DOI: 10.1016/j.renene.2022.03.014.
- [17] Mecanismos CCF e desempenho com diferentes substratos. *Electrocatalysis*, v. 12, n. 4, p. 289–299, 2021. DOI: 10.1007/s12678-021-00658-6.
- [18] DONG, Y. et al. CoO_x surface modification on BiVO₄ photoanodes: Improved charge separation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 284, 2021. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119729.
- [19] DA SILVA, G. T. S. T. et al. Redução de CO₂ em hidrocarbonetos e oxigenados: fundamentos, estratégias e desafios. *Química Nova*, v. 44, n. 5, p. 518–528, 2021. DOI: 10.21577/0100-4042.20170631.
- [20] CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. 2. ed. Wiley, 1985.
- [21] ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Físico-Química*. 10ª ed. LTC, 2019.



- [22] Integração Cu_2O e BiVO_4 em sistemas fotocatalíticos. *Applied Surface Science Advances*, 2023. DOI: 10.1016/j.apsadv.2023.100398.
- [23] CHEN, T. W. et al. Propriedades eletrônicas dos semicondutores aplicados em PEC. *Int. J. Electrochemical Science*, 2023. DOI: 10.20964/2023.03.24.
- [24] Técnicas de síntese PEC e arquitetura multicamada. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024. DOI: 10.1039/D4TA00052G.
- [25] ALLEN, P. et al. Nanoscale nucleation and growth of electrodeposited lithium metal. *Nano Letters*, v. 17, n. 3, p. 1433–1438, 2017. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b04555.
- [26] LI, Z. et al. A low-bias photoelectrochemical fuel cell for glyphosate degradation. *Journal of Power Sources*, v. 484, p. 229290, 2021. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229290.
- [27] GUIMA, K. E. et al. Desempenho de semicondutores tipo-p sob atmosfera de CO_2 . *Renewable Energy Journal*, 2021. DOI: 10.1016/j.renene.2021.03.067.
- [28] CHEN, T. W. et al. Transferência de carga na interface $\text{BiVO}_4/\text{CoOx}$. *Electrochimica Acta*, v. 404, 2022. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.139780.
- [29] GUIMA, K. E. et al. Estudo de impedância de Warburg em PEC. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 882, 2021. DOI: 10.1016/j.jelechem.2021.114989.
- [30] TENG, H.; ZANGARI, G.; LIAO, Y.-C.; KUNG, C.-W. EIS study applied to charge transfer. *Electrochimica Acta*, v. 390, 2021. DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2021.138924.
- [31] RAGHAVAN, S. S. R.; ANDREWS, N. G.; SELLAPPAN, R. Carbon-protected $\text{BiVO}_4\text{—Cu}_2\text{O}$ thin film tandem cell for solar water splitting applications. *Catalysts*, v. 13, p. 144, 2023. DOI: 10.3390/catal13010144.
- [32] BRITO, J. F. Espectroscopia de impedância eletroquímica: uma ferramenta nas investigações eletroquímicas. *Revista Virtual de Química*, v. 12, n. 6, p. 1626–1641, 2020. DOI: 10.21577/1984-6835.20200122.
- [33] CARVALHO, R. P.; ANDRADE, T. A.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 728–733, 2006. DOI: 10.1590/S0100-40422006000400017.
- [34] COSTAS-FERREIRA, C.; DURÁN, R.; FARO, L. R. F. Toxic effects of glyphosate on the nervous system: a systematic review. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 23, n. 9, p. 4605, 2022. DOI:10.3390/ijms23094605.



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

