

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO
SUL**

INSTITUTO DE QUÍMICA

Curso de Química – Bacharelado em Química Tecnológica

**CONVERSÃO FOTOELETROQUÍMICA DE METANO EM ENERGIA
UTILIZANDO FOTOCÉLULAS A COMBUSTÍVEL BASEADAS EM
FOTOÂNODOS DE $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$**

Alessandra Petisco Rodrigues

Campo Grande – MS

2026

Alessandra Petisco Rodrigues

**CONVERSÃO FOTOELETROQUÍMICA DE METANO EM ENERGIA
UTILIZANDO FOTOCÉLULAS A COMBUSTÍVEL BASEADAS EM
FOTOÂNODOS DE $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Instituto de Química como requisito básico para a conclusão do Curso de Química- Bacharelado em química tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Heberton Wender Luiz dos Santos

Campo Grande - MS

2026

ALESSANDRA PETISCO RODRIGUES

**CONVERSÃO FOTOELETROQUÍMICA DE METANO EM ENERGIA
UTILIZANDO FOTOCÉLULAS A COMBUSTÍVEL BASEADAS EM
FOTOÂNODOS DE $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora para obtenção do Grau de Bacharel, no Curso de Química- Bacharelado em química tecnológica da Universidade da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

Campo Grande, 12 de fevereiro de 2026.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Heberton Wender dos Santos - Doutor - (UFMS) – Orientador

Prof. Renato Vitalino Gonçalves - Doutor - (USP)

Prof. Martha Janete Giz - Doutora - (UFMS)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre estar ao meu lado, especialmente nos momentos difíceis, me concedendo sabedoria para tomar decisões importantes.

Agradeço à minha mãe, Viviane, que sempre me apoiou em todas as minhas escolhas e esteve presente nos momentos em que precisei. Foi por ela que cheguei aonde estou.

Agradeço ao Maxo pela amizade, momentos de aprendizado e pelas Coca-Colas na cantina do INFI. Nossas conversas sempre me motivaram a ser uma pesquisadora e estudante melhor.

Agradeço à irmã que a faculdade me trouxe, Joice, pelos bons momentos e por tornar a graduação mais leve, sempre me incentivando e apoiando.

Agradeço à Ester, pelos momentos de descontração durante as semanas difíceis.

Agradeço à Thalita, que entrou na minha vida de surpresa, mas que já se tornou muito especial para mim.

Agradeço ao Professor Heberton pela orientação ao longo de três anos de iniciação científica, pela paciência e pelos ensinamentos.

Agradeço aos professores do INQUI que contribuíram para minha formação e marcaram minha trajetória no instituto.

Agradeço aos colegas do LaTES pela troca de conhecimentos e pelos momentos de colaboração, os quais foram essenciais para minha formação acadêmica.

RESUMO

As mudanças climáticas associadas às emissões de gases de efeito estufa impulsionam a busca por tecnologias capazes de mitigar impactos ambientais e, simultaneamente, gerar energia de forma sustentável. Nesse contexto, o metano destaca-se por seu elevado potencial de aquecimento global e alto conteúdo energético, tornando-se um vetor estratégico para processos de valorização energética. Entre as tecnologias de conversão possíveis, a fotoeletrocatalise se destaca ao utilizar energia solar para promover reações eletroquímicas, aliando aproveitamento energético e mitigação ambiental. Este trabalho investiga o desempenho de uma fotocélula a combustível (PFC) alimentada com metano, baseada em fotoânodos de vanadato de bismuto (BiVO_4) modificados superficialmente com óxido de cobalto (CoO_x). O BiVO_4 tem se destacado como fotoânodo por sua lacuna de banda de 2,4 eV, capaz de absorver luz na região do visível, além de estabilidade química em meio aquoso e baixo custo relativo, características que o tornam promissor para aplicações fotoeletroquímicas. Os fotoânodos foram sintetizados por eletrodeposição seguida de conversão térmica, e o cocatalisador CoO_x foi ancorado na superfície por impregnação química e tratamento térmico. As caracterizações estruturais, morfológicas, ópticas e eletrônicas confirmaram a preservação da fase monoclinica do BiVO_4 , com *bandgap* de 2,46 eV, indicando que o cocatalisador atua predominantemente na interface semicondutor/eletrólito. As análises de Mott-Schottky revelaram um deslocamento do potencial de banda plana de $-0,02$ para $0,15 \text{ V}_{\text{RHE}}$ e aumento da densidade de portadores de carga após a modificação com CoO_x . A espectroscopia de impedância eletroquímica evidenciou redução significativa da resistência de polarização, indicando melhora na cinética de transferência de carga. Em operação na PFC, o fotoânodo $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$ apresentou aumento de 64% na densidade de potência máxima quando o anólito foi saturado com metano, alcançando 0,38 mW em regime de fluxo contínuo. Os resultados demonstram que o uso de CoO_x como cocatalisador é uma estratégia eficaz para aprimorar o desempenho fotoeletroquímico do BiVO_4 , evidenciando o potencial do sistema para a valorização energética do metano e geração sustentável de eletricidade.

Palavras-chave: Fotoeletroquímica, Energia renovável, Oxidação de metano, Semicondutores.

ABSTRACT

Climate change associated with greenhouse gas emissions has driven the search for technologies capable of mitigating environmental impacts while simultaneously enabling sustainable energy generation. In this context, methane stands out due to its high global warming potential and elevated energy content, making it a strategic target for energy valorization processes. Among the available conversion technologies, photoelectrocatalysis emerges as a promising approach by employing solar energy to drive electrochemical reactions, combining energy recovery with environmental mitigation. This work investigates the performance of a methane-fed photo fuel cell (PFC) based on bismuth vanadate (BiVO_4) photoanodes surface-modified with cobalt oxide (CoO_x). BiVO_4 has attracted significant attention as a photoanode material due to its suitable band gap of approximately 2.4 eV, enabling visible light absorption, chemical stability in aqueous solution, and relatively low cost, making it attractive for photoelectrochemical applications. The photoanodes were synthesized by electrodeposition followed by thermal conversion, while the CoO_x cocatalyst was deposited on the surface through chemical impregnation and thermal treatment. Structural, morphological, optical, and electronic characterizations confirmed the preservation of the monoclinic phase of BiVO_4 , with an unchanged band gap of 2.46 eV, indicating that the modification predominantly affects the semiconductor/electrolyte interface. Mott–Schottky analysis revealed a shift in the flat-band potential from -0.02 to $0.15 \text{ V}_{\text{RHE}}$ and an increase in charge carrier density after CoO_x modification. Electrochemical impedance spectroscopy demonstrated a significant reduction in polarization resistance, indicating improved charge transfer kinetics. During PFC operation, the $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$ photoanode exhibited a 64% increase in maximum power density when the anolyte was saturated with methane, reaching 0.38 mW under continuous flow conditions. These results demonstrate that the use of CoO_x as a cocatalyst is an effective strategy to enhance the photoelectrochemical performance of BiVO_4 , highlighting the potential of this system for methane energy valorization and sustainable electricity generation.

Keywords: Photoelectrochemistry. Methane. Photo fuel cell. BiVO_4 . Renewable energy.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO - TEMA E PROBLEMATIZAÇÃO	8
2. OBJETIVOS.....	12
2.1 GERAL	12
2.2 ESPECÍFICOS	12
3. METODOLOGIA DA PESQUISA	12
3.1 Síntese dos fotoânodos de BiVO_4 e $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$	12
3.2 Caracterização fotoeletroquímica.....	15
3.2.1 Célula estacionária de três eletrodos (meia-célula).....	16
3.2.2 Fotocélula a Combustível (PFC).....	16
3.3 Caracterização do material.....	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
5. CONCLUSÕES	26
6. REFERÊNCIAS.....	27
APÊNDICE A- ESTATÍSTICA DE REPRODUTIBILIDADE DAS AMOSTRAS DE BiVO_4	30
APÊNDICE B – CARACTERIZAÇÕES DA MALHA DE AÇO INOXIDÁVEL.....	32

1. INTRODUÇÃO - TEMA E PROBLEMATIZAÇÃO

As mudanças climáticas estão no centro dos principais desafios enfrentados pela sociedade contemporânea, motivando debates científicos e políticos em escala global, mobilizando a busca por alternativas para a mitigação de impactos ambientais e à transição para modelos energéticos mais sustentáveis. A crescente frequência de eventos extremos, como ondas de calor, secas prolongadas e incêndios florestais, evidenciam a urgência de estratégias que reduzam a concentração de gases responsáveis por alterar o equilíbrio climático global.

A compreensão de que a composição gasosa da atmosfera tem influência de forma direta sobre aspectos ambientais no planeta começou a ser delineada em meados do século XIX. Em 1856, a cientista americana Eunice Foote apontou que o dióxido de carbono poderia contribuir para o aumento da temperatura atmosférica. Posteriormente, em 1859, John Tyndall demonstrou experimentalmente que gases como o dióxido de carbono, o metano e o vapor de água apresentam propriedades físicas distintas em relação aos principais constituintes da atmosfera, principalmente no que se refere a interação com a energia térmica (Tyndall, 1859). Esses estudos serviram como base para o reconhecimento dos gases de efeito estufa (GEE), os quais passaram a ser reconhecidos por seu papel nos processos climáticos globais.

Esse processo, intensificado por ações humanas principalmente após a revolução industrial, tem favorecido o aumento da temperatura média global, fundamentada pelo sexto relatório de avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2023), onde os gases do efeito estufa foram responsáveis pelo aumento de cerca de 1,1°C da temperatura global entre 2011 - 2020. As consequências associadas a essas mudanças envolvem fatores nocivos como calor excessivo, escassez de água, incêndios e clima mais seco. A biodiversidade também pode ser afetada implicando em extinções prematuras (Casagrande, 2021).

Embora o dióxido de carbono seja responsável pela maior fração das emissões globais de GEE, cerca de 80,6 %, segundo estimativas da Agência Europeia do Meio Ambiente, o metano (CH₄), ocupa um papel de destaque no contexto climático atual. Sendo o segundo gás com mais emissão, representando aproximadamente 12,1 % das emissões totais de GEE em 2022, apresenta um potencial de aquecimento global de cerca de 20 vezes superior ao do CO₂ (European Parliament, 2022). As principais fontes de emissão de metano encontram-se em aterros sanitários, pecuária e pela exploração e transporte de petróleo e gás (Abreu, 2014; Karakurt, 2012).

O metano é simultaneamente um poluente climático relevante e um hidrocarboneto de elevado valor energético, amplamente disponível e com alta densidade energética. Essa dualidade posiciona

o CH₄ como um alvo estratégico para abordagens que busquem não apenas sua mitigação ambiental, mas também sua valorização como fonte alternativa de energia. No entanto, a ativação química e eletroquímica do metano permanece um desafio considerável, sobretudo em razão de sua elevada estabilidade estrutural, associada à alta energia das ligações C-H e à ausência de momentos dipolares significativos, o que dificulta sua conversão sob condições brandas.

As rotas catalíticas tradicionais empregadas para a conversão do metano geralmente demandam altas temperaturas e pressões, além de catalisadores caros e suscetíveis à desativação por espécies intermediárias, como o monóxido de carbono. Essas limitações comprometem a viabilidade econômica e ambiental desses processos, estimulando a busca por alternativas mais sustentáveis, eficientes e escaláveis (Liu *et al.*, 2023).

Nos últimos anos, uma estratégia moderna e promissora tem ganhado destaque: a utilização de energia solar para impulsionar a oxidação fotoeletroquímica desses gases poluentes, como metano, para geração de energia, (Rodrigues *et al.*, 2025). Essa abordagem, além de contribuir para a mitigação de GEE, explora rotas catalíticas mais sustentáveis ao integrar diretamente radiação luminosa, semicondutores e processos fotoeletroquímicos (Liu *et al.*, 2023), possibilitando a geração simultânea de energia elétrica e a oxidação de combustíveis sob condições mais brandas.

Diversos grupos de pesquisa no Brasil têm contribuído de forma expressiva para o avanço de sistemas fotoeletroquímicos baseados em semicondutores, com destaque para materiais óxidos, engenharia de interfaces e aplicações voltadas à conversão e ao armazenamento de energia. Estratégias fundamentadas na modificação do estado de oxidação de metais empregados como catalisadores, como a platina, bem como no controle de defeitos estruturais e no ajuste da morfologia, têm se mostrado eficazes para ampliar a atividade fotocatalítica de semicondutores com limitada absorção de luz, promovendo melhorias significativas em reações de oxidação de poluentes orgânicos (Gomes *et al.*, 2021). De forma complementar, estudos demonstram que o refinamento da estrutura cristalina e das propriedades eletrônicas de óxidos semicondutores, por meio de tratamentos térmicos e engenharia de nanoestruturas, exerce papel central na separação e no transporte de cargas fotogeradas, resultando em avanços consistentes no desempenho fotoeletroquímico desses materiais (Gonçalves *et al.*, 2012).

O desenvolvimento de dispositivos capazes de integrar conversão energética, aproveitamento de fontes renováveis e mitigação de impactos ambientais tem impulsionado o avanço de sistemas fotoeletroquímicos baseados em semicondutores. Nesse contexto, as células fotoeletroquímicas (PECs) e as células a combustível fotocatalíticas (PFCs, do inglês *photocatalytic fuel cells*) emergem como plataformas promissoras, uma vez que permitem a conversão direta de energia química em

energia elétrica sob irradiação luminosa, acoplada a reações de oxidação e redução de interesse energético e ambiental. Diferentemente das células fotoeletroquímicas convencionais, nas quais a principal reação anódica envolve a oxidação da água, as PFCs ampliam a aplicação ao explorar a oxidação de combustíveis alternativos, como álcoois, biomoléculas e hidrocarbonetos de cadeia curta, possibilitando simultaneamente a geração de energia elétrica e a conversão química de espécies (Gomes *et al.*, 2025). Esses dispositivos utilizam semicondutores fotoativos capazes de absorver luz solar e gerar pares elétron-lacuna (e^-/h^+). Os elétrons fotogerados no ânodo são conduzidos por um circuito externo até o cátodo, onde participam de reações de redução, enquanto as lacunas remanescentes promovem reações oxidativas na superfície do fotoânodo, resultando na geração espontânea de corrente elétrica, sem a necessidade de aplicação de potencial externo (Plaça *et al.*, 2022).

A eficiência desses sistemas está relacionada às propriedades eletrônicas e estruturais dos semicondutores. Esses materiais se caracterizam pela presença de uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC), separadas por uma lacuna de banda denominada *bandgap* (E_g). A absorção de fótons com energia igual ou superior à E_g promove a excitação eletrônica, ou seja, os elétrons que se encontram na BV migram para a BC, formando pares elétron-lacuna (e^-/h^+) que podem participar em reações redox na interface sólido-eletrólito. Fatores como o posicionamento termodinâmico das bandas, mobilidade dos portadores de carga e estabilidade química em meios oxidantes, determinam o desempenho fotoeletroquímico dos semicondutores (Baccaro *et al.*, 2018). Esses fatores têm impacto direto na densidade de corrente, potência gerada e eficiência em dispositivos voltados à geração de energia.

Os estudos iniciais envolvendo PFCs basearam-se predominantemente no uso de semicondutores clássicos, como TiO_2 e Fe_2O_3 , em razão de sua estabilidade química, facilidade de síntese e boa atividade fotocatalítica sob irradiação UV. Embora esses materiais tenham demonstrado a viabilidade para geração simultânea de energia elétrica e conversão química, a dependência de radiação UV e as perdas associadas à recombinação de cargas motivaram a busca por semicondutores ativos sob luz visível e por estratégias de modificação estrutural e interfacial capazes de ampliar a eficiência desses dispositivos (Lianos, 2017).

Nesse contexto, diversos semicondutores, como TiO_2 , WO_3 e Fe_2O_3 , já apresentaram desempenho satisfatório em PFCs operando com diferentes combustíveis, incluindo álcoois e hidrogênio (Plaça *et al.*, 2022; Xu *et al.*, 2022; Liu *et al.*, 2025). No entanto, a aplicação desses materiais na oxidação do metano permanece limitada, uma vez que a ativação da molécula de CH_4

exige semicondutores capazes de combinar absorção eficiente de luz visível e elevada atividade catalítica para superar a alta estabilidade da ligação C–H.

Entre os materiais investigados, o vanadato de bismuto (BiVO_4) destaca-se de forma notável. Com *bandgap* aproximado de 2,4 eV, o BiVO_4 apresenta excelente absorção de luz na região do visível, potencial elevado de oxidação e boa estabilidade sob irradiação luminosa. Além disso, esse material se consolidou como um dos principais fotoânodos para a oxidação da água e de pequenas moléculas orgânicas, sendo relativamente simples e de baixo custo sua síntese, favorecendo aplicações em larga escala (Choi, 2014). Por essas razões, o BiVO_4 destaca-se como um fotoânodo promissor para aplicações fotoeletroquímicas sob luz visível, além de apresentar boa estabilidade eletroquímica e alinhamento energético favorável para reações de oxidação (Rodrigues *et al.*, 2025).

Embora majoritariamente investigado em sistemas PEC voltados à oxidação da água, o BiVO_4 tem sido mais recentemente explorado em configurações do tipo PFC para a oxidação de combustíveis sob irradiação luminosa (Li *et al.*, 2014). Entre esses combustíveis, o metano apresenta elevado interesse energético e ambiental; entretanto, sua ativação permanece desafiadora devido à alta estabilidade da ligação C-H, sendo a maioria dos estudos baseada em semicondutores clássicos sob irradiação UV, nos quais a oxidação da água é termodinamicamente favorecida, limitando a contribuição efetiva do CH_4 para a geração de corrente elétrica (Kadosh *et al.*, 2021).

Além disso, o BiVO_4 apresenta limitações intrínsecas em sua forma pura, como mobilidade eletrônica reduzida, rápida recombinação elétron-lacuna e cinética lenta de transferência de carga na interface. Para superar essas limitações, estratégias como a modificação superficial com cocatalisadores, especialmente óxidos de metais de transição, têm sido amplamente adotadas com o objetivo de melhorar a separação de cargas e acelerar as reações oxidativas (Rodrigues *et al.*, 2025).

No contexto específico de PFCs, os estudos que combinam semicondutores, luz e metano são ainda escassos. Nesses dispositivos, a oxidação fotoinduzida do metano no ânodo representa uma rota conceitualmente atrativa, pois permite acoplar a mitigação de um gás de efeito estufa à produção direta de energia elétrica. No entanto, a eficiência desses sistemas depende fortemente da capacidade do fotoânodo em ativar a molécula de CH_4 e direcionar a reação de oxidação suprimindo a oxidação da água, o que exige controle rigoroso das propriedades eletrônicas, superficiais e catalíticas do material, bem como da arquitetura do dispositivo.

Diante desse cenário, a investigação de fotoânodos de BiVO_4 modificados com cocatalisadores, aplicados em células a combustível fotocatalíticas alimentadas com metano, surge como uma estratégia relevante e inovadora. A combinação entre engenharia de materiais, controle

interfacial e configuração adequada do dispositivo oferece uma oportunidade para a compreensão dos mecanismos de oxidação do metano em sistemas fotoeletroquímicos, além de contribuir para o desenvolvimento de rotas mais sustentáveis e eficientes de conversão energética.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Desenvolver e avaliar um dispositivo fotoeletroquímico do tipo PFC para a oxidação de metano, visando a geração de energia limpa utilizando fotoânodos à base de BiVO_4 decorados com óxido de cobalto (CoO_x).

2.2 ESPECÍFICOS

1. Sintetizar e otimizar filmes de vanadato de bismuto (BiVO_4) adequados para aplicação como fotoânodos em sistemas fotoeletroquímicos.
2. Modificar a superfície dos fotoânodos ancorando óxido de cobalto (CoO_x) na superfície do semicondutor, atuando como cocatalisador para melhora de reações oxidativas.
3. Caracterizar estrutural, morfológica, óptica e eletronicamente os materiais produzidos.
4. Operar e avaliar o desempenho de uma PFC fotoeletroquímica em regime de fluxo contínuo, com foco na geração de energia limpa.

3. METODOLOGIA DA PESQUISA

3.1 Síntese dos fotoânodos de BiVO_4 e $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$

A preparação dos materiais semicondutores à base de vanadato de bismuto (BiVO_4) foi conduzida com base em um método amplamente reportado na literatura (Choi, 2014), ilustrado no esquema 1. Inicialmente, filmes de oxi-iodeto de bismuto (BiOI) foram obtidos a partir da eletrodeposição de uma solução precursora de bismuto seguindo duas etapas:

- i) Dissolução de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,04 M) em 200 mL de uma solução contendo KI (0,4 M), seguida do ajuste do pH para 1,7 com HNO_3 diluído;
- ii) Dissolução de *p*-benzoquinona (0,23 M) em 80 mL de etanol absoluto (99,5%).

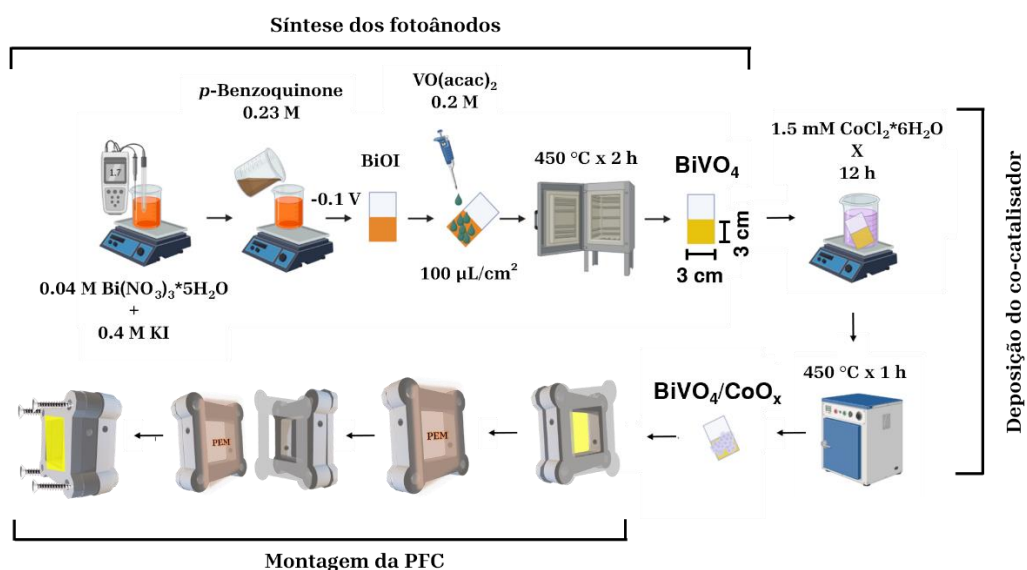
As soluções i e ii foram misturadas sob agitação vigorosa, formando o eletrólito de eletrodeposição.

Os nanoflocos de BiOI foram eletrodepositados sobre um substrato de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), com área geométrica de 9 cm^2 ($3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$), aplicando-se um potencial de $-0,1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl, KCl 3 M) até atingir carga de 320 mC/cm^2 , à temperatura ambiente. A eletrodeposição foi realizada em uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo o FTO o eletrodo de trabalho, um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3 M) como eletrodo de referência e uma folha de cobre com área de 18 cm^2 (peça com $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$, contabilizando ambos os lados expostos ao eletrólito) como contra eletrodo.

A conversão dos filmes de BiOI em BiVO_4 foi realizada por meio do gotejamento de $100 \mu\text{L/cm}^2$ de uma solução contendo acetilacetonato de vanádio ($\text{VO}(\text{acac})_2$) ($0,2 \text{ M}$), seguida do tratamento térmico a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2 \text{ }^\circ\text{C/min}$) durante 2 horas. O excesso de V_2O_5 formado durante o tratamento térmico foi removido por imersão dos filmes de BiVO_4 em uma solução de $0,5 \text{ M}$ de NaOH por 5 minutos, sob agitação branda. Após esse processo os filmes são lavados com água deionizada e secos a temperatura ambiente.

Foi utilizada uma metodologia já descrita na literatura para a ancoragem do cocatalisador de óxido de cobalto (CoO_x) (Huang *et al.*, 2020). Os filmes já preparados foram imersos durante 12 horas em uma solução contendo $1,5 \text{ mM}$ de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, foram submetidos a tratamento térmico por 1 hora a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (5°C/min). O Esquema 1 apresenta de forma ilustrativa as principais etapas envolvidas na síntese dos fotoânodos de BiVO_4 e $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$, bem como sua integração no dispositivo PFC.

Esquema 1. Processo esquematizado da montagem da fotocélula desde a síntese dos fotoeletrodos de BiVO_4 e $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$.



Fonte: Autora.

A PFC, apresentada na Figura 1, foi projetada e construída com arquitetura modular, sendo composta por quatro componentes fabricados por impressão 3D utilizando ácido polilático (PLA). Essa configuração permitiu o acoplamento preciso dos eletrodos, a separação controlada dos compartimentos eletroquímicos e a operação do dispositivo em regime de fluxo contínuo.

O dispositivo inclui duas peças nas extremidades, que atuam como suportes para os eletrodos. O suporte destinado ao cátodo abriga uma malha de aço inoxidável e possui geometria totalmente fechada, assegurando o confinamento do eletrólito catódico. Em contraste, o fotoânodo de BiVO_4 , depositado sobre um substrato condutor transparente (FTO), é acomodado em um suporte com abertura frontal alinhada à face não condutora do substrato, garantindo a incidência direta da radiação luminosa através do vidro/FTO, que funciona como janela óptica da fotocélula. Dessa forma, a iluminação do fotoânodo ocorre pelo lado oposto ao da interface BiVO_4 /eletrólito, caracterizando uma configuração *back-illumination* (iluminação por trás).

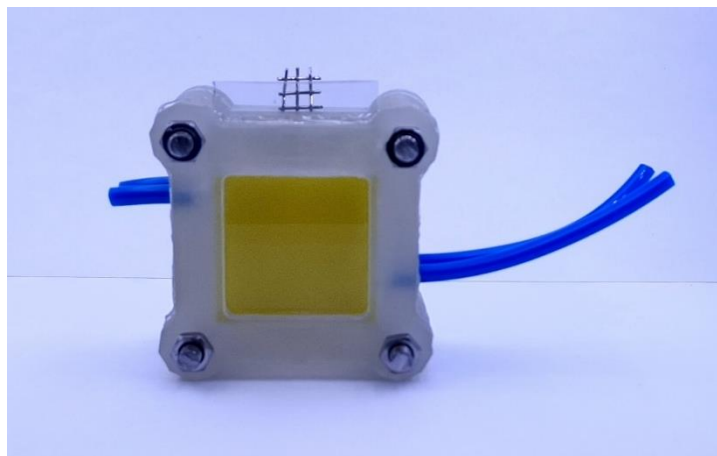
A região central da PFC é constituída por dois espaçadores, ambos projetados com canais dedicados para a entrada e saída dos eletrólitos, assegurando o escoamento controlado das soluções nos compartimentos anódico e catódico. Entre esses espaçadores foi inserida uma membrana de transferência de íons (Nafion 117), responsável por promover a separação efetiva entre os compartimentos anódico e catódico, evitando a mistura das soluções e permitindo a condução seletiva de íons durante a operação do dispositivo.

Para a junção dos componentes da célula, foi utilizada adesivo óptico transparente (Optical Clear Adhesive - OCA), a qual apresenta capacidade de adesão entre superfícies poliméricas e vidro. Após a remoção do filme protetor, o adesivo foi aplicado de modo a promover o contato entre as partes, assegurando a vedação eficiente da célula, prevenindo vazamentos do eletrólito.

Os quatro componentes do reator foram projetados com furos passantes para parafusos, garantindo vedação adequada do sistema durante a operação. As conexões hidráulicas para entrada/saída dos eletrólitos foram realizadas por meio de tubos de poliuretano com diâmetro de 4 mm, acoplados aos canais presentes nos espaçadores, assegurando estabilidade mecânica e controle de fluxo durante os experimentos.

No compartimento catódico, utilizou-se uma solução de persulfato de sódio (pH 9,0), previamente saturada com N_2 . No compartimento anódico, utilizou-se uma solução tampão de borato de sódio (pH 9,3) previamente saturada com metano (CH_4), que atuou como combustível a ser oxidado no fotoânodo sob iluminação.

Figura 1. Fotocélula a combustível desenvolvida por impressão 3D, utilizando eletrodo de BiVO₄ de 3 x 3 cm².



Fonte. Autora.

3.2 Caracterização fotoeletroquímica

As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas tanto em configuração de meia-célula quanto no dispositivo completo de fotocélula a combustível (PFC), visando avaliar o desempenho dos fotoânodos sob diferentes condições operacionais.

O eletrólito do compartimento anódico foi saturado com nitrogênio (N₂), para experimentos de oxidação da água, e com metano (CH₄), para experimentos de oxidação do metano. Em ambos os casos, o eletrólito do compartimento catódico foi saturado apenas com N₂, garantindo condições controladas para as reações catódicas.

O potencial aplicado foi convertido para a escala do eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) utilizando a equação de Nernst $E_{RHE} = E(Ag/AgCl) + 0,059 * pH + 0,197$.

A análise de Mott-Schottky foi realizada para determinar o potencial de banda plana (E_{fb}) e a densidade de portadores majoritários do semicondutor. A relação entre a capacitância da região de carga espacial e o potencial aplicado é descrita pela equação de Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right)$$

onde C é a capacitância da região de depleção, ϵ é a constante dielétrica do semicondutor, que para o BiVO₄ é de 68, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, e é a carga elementar, N_D é a densidade de doadores, E é o potencial aplicado, E_{fb} é o potencial de banda plana, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

3.2.1 Célula estacionária de três eletrodos (meia-célula)

As medidas fotoeletroquímicas em meia-célula foram realizadas com o objetivo de avaliar a reprodutibilidade das amostras e o comportamento intrínseco dos fotoânodos sintetizados. A estatística da resposta dessas amostras para a oxidação da água se encontra no apêndice A. Para isso, foi utilizada uma célula fotoeletroquímica de três eletrodos montada em um béquer (Figura 2), na qual os fotoânodos sintetizados atuaram como eletrodo de trabalho, um fio de platina foi utilizado como contraeletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3M) como eletrodo de referência. Empregou-se uma solução tampão de borato de sódio 0,5 M (BBS) com pH 9,3 como eletrólito.

Os fotoânodos foram iluminados pelo lado oposto ao do filme depositado (*back-illumination*) utilizando um simulador solar equipado com lâmpada de xenônio de 150 W, acoplada a um filtro AM 1.5G. A intensidade luminosa foi ajustada a 100 mW/cm² (1 Sol) em todos os experimentos realizados sob iluminação. As medidas de voltametria de varredura linear foram conduzidas com uma taxa de varredura de 10 mV/s, utilizando um potenciostato/galvanostato CS350M (CorrTest).

Figura 2. Arranjo experimental utilizado para as medidas em meia célula utilizando os eletrodos a base de BiVO₄ de 3 x 3 cm² de área geométrica ativa.



Fonte: Autora.

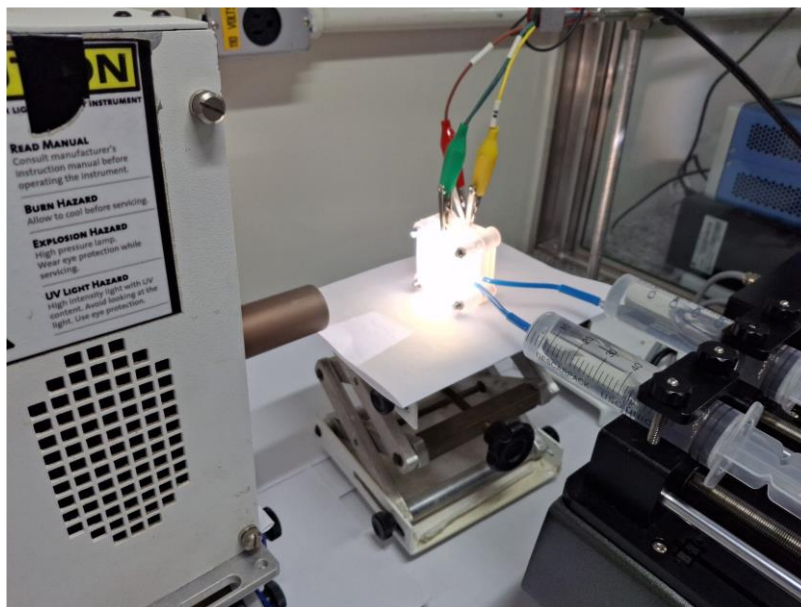
3.2.2 Fotocélula a Combustível (PFC)

As medidas na PFC foram realizadas em uma configuração de dois eletrodos (Figura 3), o fotoânodo de BiVO₄/CoO_x como eletrodo de trabalho e um eletrodo de malha de aço inoxidável AISI

318L como cátodo. Os eletrólitos consistiram em uma solução tampão de borato de sódio pH 9,3 no compartimento anódico e uma solução de persulfato de sódio 0,5 M com pH 9,0 para o compartimento catódico.

Para os experimentos conduzidos em regime de fluxo contínuo, a vazão dos eletrólitos foi controlada por meio de uma bomba de seringa (Holmarc, modelo HO-SPLF-2D), operando em vazões de 50, 100, 200, 300, 500 e 700 $\mu\text{L}/\text{min}$. As curvas de polarização foram obtidas por varredura do potencial desde o potencial de circuito aberto (OCP) até 0,01 V.

Figura 3. Arranjo experimental completo utilizado para as medidas da PFC.



Fonte: Autora.

3.3 Caracterização do material

As medidas de difração de raios X em incidência rasante (GIXRD) foram realizadas utilizando um difratômetro Rigaku Ultima IV, equipado com tubo de cobre ($\text{Cu-K}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), operando a uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, com ângulo de incidência fixo de $\omega = 1^\circ$. A técnica de GIXRD foi empregada com o objetivo de intensificar o sinal proveniente dos filmes dos fotoânodos, ao mesmo tempo em que se minimiza a contribuição do substrato condutor de óxido de estanho dopado com flúor (FTO).

As propriedades ópticas dos filmes foram investigadas por espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600i/UV-2700i, acoplado a um acessório de integração para amostras sólidas. As medidas foram realizadas na faixa espectral de 185 a 900 nm, assegurando elevada precisão fotométrica.

A morfologia superficial dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), empregando um microscópio JEOL JSM-6830LV operando a 20 kV. O equipamento foi acoplado a um sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS, Oxford Explore), permitindo a análise qualitativa e semiquantitativa elementar das amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os difratogramas de raios X das amostras de BiVO_4 e $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$, apresentados na Figura 4A, exibem um conjunto de reflexões coincidentes em posição angular (2θ) e perfis de intensidade comparáveis, indicando a preservação da estrutura cristalina do vanadato de bismuto antes e após a modificação superficial com óxido de cobalto (CoO_x). Todas as reflexões observadas podem ser associadas à fase cristalina do BiVO_4 , sem a detecção de picos adicionais atribuíveis a fases secundárias.

A ausência de deslocamentos significativos nas posições dos picos sugere que os parâmetros de rede do BiVO_4 permanecem inalterados dentro da resolução experimental da técnica. Os parâmetros da célula unitária estimados a partir do refinamento dos difratogramas, sendo eles $a = 5,195 \text{ \AA}$, $b = 11,701 \text{ \AA}$ e $c = 5,092 \text{ \AA}$, pertencentes ao grupo espacial 12/a, são consistentes entre ambas as amostras, confirmando a fase monoclinica do BiVO_4 (JCPDS 14-688) reforçando que o cobalto não foi incorporado à rede cristalina do semiconductor.

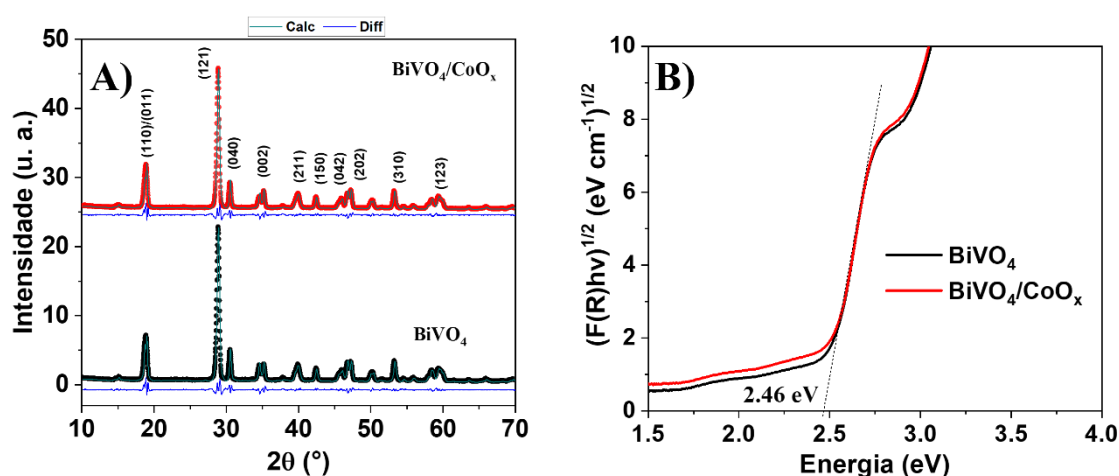
A inexistência de reflexões associadas ao CoO_x sugere que o cocatalisador encontra-se disperso na superfície do fotoânodo em baixa fração volumétrica e/ou sob a forma amorfa ou nanocristalina, abaixo do limite de detecção do DRX. Esse comportamento é característico de cocatalisadores depositados superficialmente e confirma que a modificação ocorre predominantemente na interface, sem perturbação da estrutura cristalina do bulk do BiVO_4 . Adicionalmente, a largura à meia altura (FWHM) das principais reflexões apresenta valores semelhantes para ambas as amostras, indicando que o processo de modificação com CoO_x não promove alterações significativas no tamanho médio dos domínios cristalinos do BiVO_4 . A partir do método Rietveld o tamanho médio dos cristalitos foi estimado em aproximadamente 33,48 nm para o BiVO_4 e 33,16 nm para o $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$, demonstrando que o cocatalisador não mudou as propriedades estruturais do BiVO_4 .

Os espectros de reflectância difusa das amostras, apresentados na Figura 4B, foram analisados por meio da aproximação de Kubelka-Munk. A partir do ajuste das curvas, foram obtidos os valores energia do bandgap de 2,46 eV tanto para o BiVO_4 quanto para o $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$. Esse resultado indica que a incorporação do cocatalisador CoO_x manteve inalterada as propriedades ópticas fundamentais

do material. Esse comportamento sugere que o CoO_x atua predominantemente na interface semicondutor/eletrólito, sem introduzir estados eletrônicos adicionais capazes de modificar a transição óptica do material.

Do ponto de vista fotoeletroquímico, esse resultado é particularmente relevante, pois garante que eventuais melhorias no desempenho do fotoânodo modificado estejam associadas a efeitos interfaciais, como o aumento da eficiência de separação e transferência de cargas ou a aceleração das reações oxidativas superficiais, e não a um aumento da absorção de luz visível.

Figura 4. Caracterizações estruturais e ópticas dos semicondutores BiVO_4 e $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$. **A)** Difratomogramas obtidos por GIXRD; **B)** Gráficos de Kubelka-Munk derivados do espectro de refletância difusa de UV-vis.



Fonte: Autora.

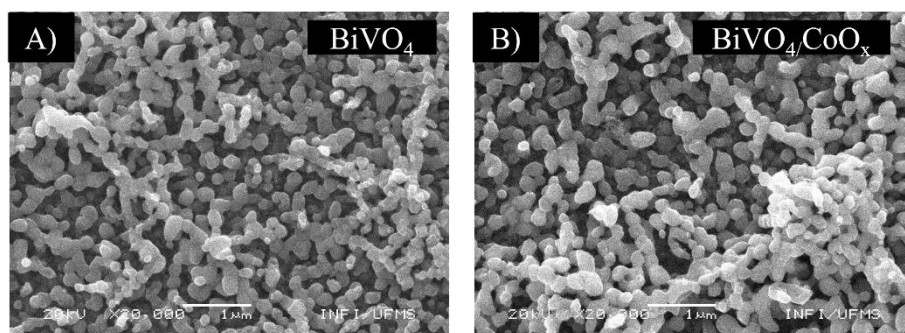
As Figuras 5A e 5B apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos eletrodos estudados, BiVO_4 , $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$. As micrografias dos fotoânodos exibem a morfologia composta por pequenos aglomerados interconectados de estruturas nanométricas, formando arranjos porosos, contínuos e homogêneos ao longo da superfície do fotoânodo. A análise morfológica indica que as partículas que constituem o filme de BiVO_4 são organizadas de modo a gerar poros intergranulares, essa arquitetura resulta em uma elevada área superficial específica e em uma rede de caminhos contínuos para o transporte de portadores de carga.

Após a modificação superficial com óxido de cobalto, o fotoânodo $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$ (Figura 5B) mantém essencialmente a morfologia observada para o BiVO_4 não modificado. Não foram observadas alterações significativas na distribuição de tamanho das partículas, na conectividade da rede porosa ou na textura superficial do filme, indicando que a deposição do CoO_x ocorre de forma conformal e predominantemente superficial, sem promover reconstruções morfológicas do semicondutor.

A ausência de contrastes morfológicos adicionais ou de aglomerados distintos associados ao CoO_x sugere que o cocatalisador encontra-se altamente disperso sobre a superfície do BiVO_4 , possivelmente na forma de domínios nanométricos ou fases amorfas, abaixo do limite de resolução espacial da técnica de MEV. Esse comportamento está em concordância com os resultados de DRX, que não indicaram a formação de fases cristalinas secundárias.

Do ponto de vista funcional, a preservação da morfologia nanoporosa após a modificação com CoO_x é um aspecto relevante, uma vez que essa arquitetura favorece simultaneamente o aumento da área de contato semiconductor/eletrólito e a redução das distâncias de difusão dos portadores de carga fotogerados. Essas características contribuem para uma separação de cargas mais eficiente e para a melhoria da cinética de transferência eletrônica na interface fotoeletroquímica.

Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura das amostras. **A)** BiVO_4 e **B)** $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$



Fonte: Autora.

Em sistemas fotoeletroquímicos, a eficiência das reações catódicas está diretamente relacionada à taxa de oxidação promovida no fotoânodo. Assim, o aprimoramento das reações oxidativas, como a oxidação da água ou de combustíveis, favorece o aumento da corrente elétrica disponível para reações de redução no cátodo, incluindo processos associados à produção de hidrogênio.

Nesse contexto, a malha de aço inoxidável AISI 318L foi empregada como eletrodo catódico, atuando como coletor de corrente e suporte para as reações de redução, sem participação ativa nos processos fotoinduzidos. Sua escolha baseou-se em critérios de estabilidade eletroquímica em meio alcalino, boa condutividade elétrica e disponibilidade, garantindo o adequado fechamento do circuito fotoeletroquímico e a confiabilidade das medições realizadas. A voltametria de varredura linear apresentada na Figura 6A, realizada na ausência de iluminação, evidencia que o aço inoxidável sustenta densidades de corrente catódica próximos a 7 mA em 0,2 V_{RHE} . Observa-se o início da corrente catódica em potenciais próximos a 0,55 V_{RHE} , associado ao potencial de início da reação de redução do persulfato. Esse comportamento demonstra que, nas condições experimentais

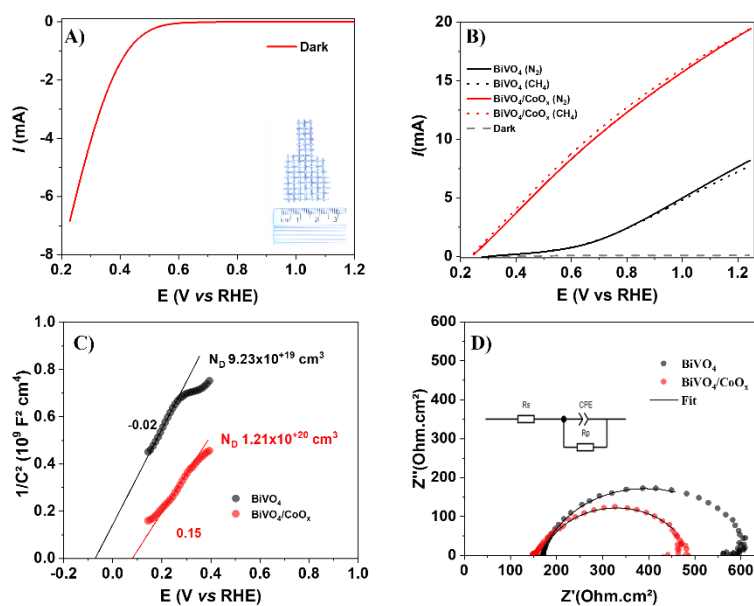
empregadas, o material apresenta atividade eletroquímica suficiente para promover a reação, dispensando o uso de catalisadores nobres. Dessa forma, o aço inoxidável atua como um suporte condutor estável e funcionalmente adequado para aplicação como cátodo na PFC, garantindo que o desempenho global do sistema esteja predominantemente associado ao comportamento fotoeletroquímico do ânodo. Informações adicionais sobre as características e o uso da malha de aço inox no sistema experimental são apresentadas no apêndice B.

Uma vez estabelecida a adequação do eletrodo catódico, procedeu-se à avaliação do desempenho fotoeletroquímico do fotoânodo com área geométrica de 9 cm^2 . Essas caracterizações permitiram avaliar as propriedades eletrônicas e o comportamento operacional do fotoânodo à base de BiVO_4 e $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$. As medidas de voltametria de varredura linear dos fotoânodos de BiVO_4 puro e modificado, indicadas na Figura 6B, representam densidades de fotocorrente para a oxidação da água (linha contínua) e para oxidação de água/metano (linha pontilhada). Para o BiVO_4 não modificado, as fotocorrentes para a oxidação da água em 0,6 e 1,23 V_{RHE} são de 0,81 mA e 8,2 mA, respectivamente, enquanto para o eletrodo decorado com CoO_x , obteve-se um aumento significativo desses valores para 8,3 mA e 19,4 mA, sob as mesmas condições experimentais. Este resultado representa uma melhora de 90% no potencial de 0,6 V_{RHE} e de 58% no potencial teórico da oxidação da água. Além disso a modificação superficial com óxido de cobalto promoveu um deslocamento do potencial de início da reação de 0,6 V_{RHE} para $\sim 0,2 V_{\text{RHE}}$, indicando uma redução significativa do sobrepotencial necessário para o início da oxidação. Esses resultados reforçam a atuação do CoO_x na diminuição das barreiras energéticas associadas às etapas iniciais da reação, tornando o sistema mais eficiente do ponto de vista energético.

Para a oxidação do metano, observa-se um comportamento distinto entre os fotoânodos, reforçando o efeito sinérgico da modificação com óxido de cobalto. Para o $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$, a introdução de CH_4 resulta em um aumento mensurável da densidade de corrente em potenciais intermediários, com destaque para a região em torno de 0,6 V_{RHE} , na qual a corrente atinge aproximadamente 8,7 mA. Esse valor é $\sim 5,4\%$ maior em relação à condição sem saturação com CH_4 , a resposta obtida pode subestimar o efeito real da oxidação do metano, sendo o desempenho mais evidente em condições de fluxo controlado. Nessa faixa de potencial, a oxidação do metano passa a competir de forma eficiente com a oxidação da água, contribuindo diretamente para o aumento da corrente fotoeletroquímica. Em contraste, para o BiVO_4 puro, não se observa diferença mensurável entre as curvas obtidas sob N_2 e CH_4 nessa mesma faixa de potenciais, indicando que o BiVO_4 puro apresenta baixa atividade para a oxidação do metano nessas condições. A distinção entre os dois sistemas torna-se perceptível apenas em potenciais mais elevados, próximos a 1,23 V_{RHE} , onde a presença de CH_4 resulta em uma redução

de ~9% da densidade de corrente, no fotoânodo sem cocatalisador, alcançando 7,5 mA. Esse comportamento pode ser atribuído à competição entre a oxidação da água e a oxidação do metano por sítios ativos limitados na superfície do BiVO_4 , além de possíveis efeitos de bloqueio superficial ou consumo de espécies oxidantes intermediárias.

Figura 6. **A)** Curvas de voltametria de varredura linear da malha de aço inoxidável AISI 318L utilizada como cátodo em PBS (pH 9,0); **B)** Curvas de voltametria de varredura linear do BiVO_4 e $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$ em BBS (pH 9,3), para oxidação da água (linha contínua) e água/metano (linha pontilhada); **C)** Curvas de Mott-Schottky e **D)** Diagramas de Nyquist de impedância eletroquímica do BiVO_4 e $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$, sob iluminação de 1 Sol a 1,23 V_{RHE} .



Fonte: Autora.

As curvas de Mott-Schottky obtidas para o BiVO_4 e $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$ apresentadas na Figura 6C, confirmam o comportamento tipo- n característico de semicondutores BiVO_4 . O potencial de banda plana, determinado a partir da extrapolação das regiões de maior linearidade, foi estimado em -0,02 e 0,15 V_{RHE} para o BiVO_4 e $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$ respectivamente. A presença do cocatalisador induz um rearranjo local da estrutura eletrônica na interface semiconductor/cocatalisador, modificação do campo elétrico interfacial, resultando no deslocamento catódico do potencial de banda plana.

Como o CoO_x não foi caracterizado isoladamente neste trabalho, os resultados refletem uma medida indireta de seu efeito eletrônico, obtida pela comparação entre o BiVO_4 antes e após a modificação. A literatura reporta que óxidos de cobalto empregados como cocatalisadores em fotoânodos apresentam comportamento típico de semicondutores do tipo p , devido à presença de lacunas como portadores majoritários associadas aos estados redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$. Nesse contexto, a interface BiVO_4 (tipo n) / CoO_x pode ser descrita com características semelhantes a uma junção p - n , promovendo alinhamento de níveis de Fermi e redistribuição de cargas na região interfacial.

A densidade de portadores de cargas, derivada da inclinação das curvas de Mott-Schottky, apresentou valores de $9,23 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para o BiVO_4 e $1,21 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para o $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$. O leve aumento na densidade de portadores de carga após a modificação indica maior disponibilidade de elétrons, que pode contribuir para a melhoria da condutividade elétrica do material e favorecer a separação de cargas, reduzindo indiretamente perdas por recombinação.

O diagrama de Nyquist (Figura 6D), associado a resistência de transferência de carga na interface/eletrólito, indica que o eletrodo modificado com CoO_x possui uma menor resistência, observada pela diminuição do raio da semicircunferência. O circuito equivalente utilizado incluiu um resistor em série (R_s), associado à resistência ôhmica do eletrólito e dos contatos elétricos, e um elemento resistivo em paralelo com um elemento de fase constante (CPE), empregado para modelar o comportamento capacitivo não ideal da interface semicondutor/eletrólito. A substituição de um capacitor ideal por um CPE se justifica pela presença de heterogeneidades superficiais e distribuição de tempos de relaxação, comuns em sistemas fotoeletroquímicos. O CPE é descrito pelos parâmetros CPE-T, relacionado à pseudocapacitância interfacial, e CPE-P, que expressa o grau de desvio do comportamento capacitivo ideal.

Os valores extraídos a partir do ajuste do circuito equivalente estão presentes na Tabela 1. Para o procedimento de ajuste, a resistência de solução (R_s) foi fixada em $169,01 \, \Omega$. Nesse contexto, as diferenças observadas no desempenho eletroquímico do sistema estão associadas principalmente às variações na resistência de polarização (R_p) e nos parâmetros do elemento de fase constante (CPE). De forma significativa, a resistência de polarização (R_p) diminuiu de $446,97$ para $321,19 \, \Omega$ no $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$, evidenciando que a cinética de transferência de carga ocorre de forma mais eficiente. Adicionalmente, o aumento do parâmetro CPE-T indica maior acúmulo de cargas na interface modificada, enquanto a redução de CPE-P sugere aumento da heterogeneidade superficial, compatível com a deposição do cocatalisador por impregnação.

Tabela 1. Parâmetros de ajuste obtidos a partir da espectroscopia de impedância eletroquímica (PEIS) para os fotoânodos de BiVO_4 e $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$.

Amostra	$R_s \, (\Omega)$	CPE-T	CPE-P	$R_p \, (\Omega)$
BiVO_4	169,01	$3,00 \times 10^{-5}$	$8,35 \times 10^{-1}$	446,97
$\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$	169,01	$6,21 \times 10^{-5}$	$8,29 \times 10^{-1}$	321,19

Fonte: Autora.

Considerando que a PFC opera como uma célula galvânica, na qual a energia elétrica é gerada a partir de reações redox espontâneas, a espontaneidade do dispositivo pode ser estimada por meio da variação da energia livre de Gibbs, definida por $\Delta G = -nF\Delta E$, onde n é o número de elétrons

transferidos, F é a constante de Faraday e E é o potencial da célula. Para que a PFC opere de forma espontânea, é essencial que o sistema apresente um potencial de célula positivo ($\Delta E > 0$) (Gomes *et al.*, 2026).

A viabilidade da operação da PFC depende diretamente dos potenciais de início das reações de redução no cátodo e de oxidação no ânodo, sendo o potencial da célula dado por $\Delta E = E_{\text{início de reação cátodo}} - E_{\text{início de reação ânodo}}$ (Gomes *et al.*, 2026). Os potenciais de início das reações foram determinados a partir das medidas de meia-célula de cada eletrodo (Figura 6A e 6B), sendo 0,27 V_{RHE} para o ânodo BiVO₄/CoO_x e 0,55 V_{RHE} para o cátodo de Inox.

Com base nesses valores, o potencial estimado de célula é de 0,28 V sob iluminação, demonstrando que a PFC é capaz de gerar simultaneamente energia elétrica, promover a oxidação da água/metano no compartimento anódico e a redução da água/persulfato no compartimento catódico de forma espontânea.

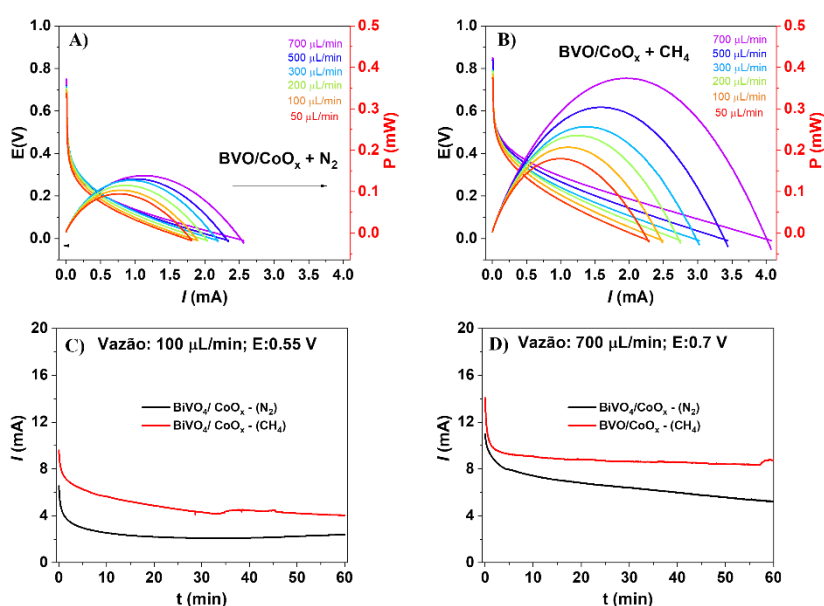
As curvas de polarização e potência do fotoânodo BiVO₄/CoO_x, realizadas na PFC com o eletrodo de 9 cm², foram avaliadas sob diferentes vazões de eletrólito, variando de 50 a 700 µL/min. A Figura 7A apresenta os resultados com eletrólitos saturados com N₂, condição adotada como controle experimental. Nessa configuração, a PFC exibiu um potencial de circuito aberto (V_{OC}) de 0,75 V, densidade de corrente de 2,52 mA e a densidade de potência máxima de 0,14 mW, obtida com vazão de 700 µL/min. Por sua vez, a Figura 7B mostra a resposta do sistema quando o anólito foi saturado com CH₄, permitindo a ocorrência da oxidação fotoeletrocatalítica do metano. Nessas condições, observou-se um aumento de 64% na densidade de potência, atingindo 0,38 mW, também na vazão de 700 µL/min, acompanhado por uma densidade de corrente de 4,05 mA, e V_{OC} de 0,85 V. O aumento do potencial de circuito aberto na presença de CH₄ indica uma ampliação da diferença de potencial entre os eletrodos, tornando a cinética anódica mais favorável e evidenciando a contribuição da oxidação de metano no balanço energético da célula.

O aumento da densidade de potência sob influência de CH₄ está diretamente relacionado à maior atividade fotocatalítica observada anteriormente na Figura 6B para o eletrodo BiVO₄/CoO_x, na qual a modificação superficial com CoO_x promoveu um aumento significativo da fotocorrente principalmente em potenciais mais baixos, como observado em 0,6 V_{RHE}. Isso indica que há oxidação do metano concomitante com a oxidação da água na interface BiVO₄/CoO_x, resultando na redução dos sobrepotenciais e, conseqüentemente, na melhoria do desempenho da PFC.

Esse comportamento reforça a sinergia entre a modificação com o cocatalisador CoO_x e a oxidação do metano, resultando em maior resposta fotoeletroquímica e melhor estabilidade,

especialmente na condição de vazão de 700 $\mu\text{L}/\text{min}$, que se mostra mais favorável ao desempenho do sistema. O aumento da fotocorrente indica maior taxa de reação oxidativa na interface anódica, sugerindo não apenas melhora na eficiência energética do dispositivo, mas também intensificação do processo de conversão química acoplado à geração de corrente, conforme esperado para sistemas do tipo PFC.

Figura 7. Curvas de densidade de potência do fotoânodo $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$, obtidas sob diferentes vazões (50 a 700 $\mu\text{L}/\text{min}$), realizadas na PFC com fotoânodo de área geométrica total 9 cm^2 : **A)** Compartimentos catódicos e anódicos saturados com N_2 ; **B)** Saturação com CH_4 no compartimento anódico (tampão borato, pH 9,3) e N_2 no compartimento catódico; **C)** e **D)** Curvas de cronoamperometria (por 1 hora) nas vazões de 100 e 700 $\mu\text{L}/\text{min}$, com potencial fixo de 0,55 V e 0,7 V respectivamente.



Fonte: Autora.

A estabilidade operacional do sistema foi investigada por medidas cronoamperométricas (Figura 7C e 7D), realizadas nas vazões extremas. A escolha do potencial aplicado se deu pelo cálculo de 4/5 da potência máxima de acordo com a vazão escolhida, por isso utilizou-se 0,55 V e 0,7 V para vazões de 100 e 700 $\mu\text{L}/\text{min}$, respectivamente. Nos primeiros 5 min, é observado uma queda de corrente acentuada, após esse período a corrente passa a variar de forma mais gradual, sendo esse regime adotado para a avaliação da estabilidade operacional. Em 0,55 V, a condição com CH_4 decaiu de 6,5 para 4,05 mA ao final de 1 h (queda de ~37,5%), enquanto sob N_2 a corrente reduziu de 3,15 para 2,43 mA (queda de ~22%). Apesar do decaimento em ambos os casos, a presença de CH_4 resultou em maiores valores de corrente ao longo de todo o ensaio.

Em 0,7 V, o efeito do combustível torna-se ainda mais evidente. O sistema alimentado com CH_4 opera de forma praticamente estável, com redução total de apenas ~5% até o final do ensaio

(8,73 mA). Em contraste, sob N_2 observa-se um decaimento contínuo após os 5 min, resultando em corrente final de 5,22 mA, correspondente a uma queda de ~35%. Em conjunto, esses resultados evidenciam que, especialmente em 0,7 V e maior vazão, o CH_4 contribui de forma efetiva para a manutenção da corrente faradaica, reforçando seu papel como combustível no desempenho global da PFC.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi demonstrado que a modificação superficial do fotoânodo de $BiVO_4$ com óxido de cobalto (CoO_x) promove melhorias significativas no desempenho fotoeletroquímico para oxidação de água e água/metano favorecendo maior geração de corrente e oxidação fotoeletrocatalítica na interface, sem comprometer as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do semicondutor. As análises de DRX confirmaram a preservação da fase monoclinica do $BiVO_4$, com parâmetros de rede inalterados após a modificação, indicando que o CoO_x não é incorporado à rede cristalina, atuando predominantemente na interface semicondutor/eletrólito. De forma consistente, as análises ópticas mostraram bandgap inalterado (2,46 eV), reforçando que os ganhos de desempenho não estão associados à absorção de luz, mas a efeitos interfaciais.

As caracterizações eletroquímicas evidenciaram que a introdução do CoO_x desloca o potencial de banda plana de -0,02 para 0,15 V_{RHE} e aumenta a densidade de portadores de carga de $9,23 \times 10^{19}$ para $1,21 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, indicando condutividade elétrica levemente maior. A espectroscopia de impedância eletroquímica confirmou uma redução significativa da resistência de polarização (de 446,97 para 321,19 Ω), evidenciando uma cinética de transferência de carga mais eficiente no sistema modificado.

Do ponto de vista fotoeletroquímico, o $BiVO_4/CoO_x$ apresentou aumento expressivo da densidade de fotocorrente para a oxidação da água, além de um deslocamento do potencial de início da reação para valores mais baixos, indicando redução do sobrepotencial para início das reações. Destaca-se ainda a atividade do eletrodo modificado para a oxidação do metano, com aumento da densidade de corrente no potencial de 0,6 V_{RHE} , comportamento não observado para o $BiVO_4$ puro.

A aplicação do fotoânodo $BiVO_4/CoO_x$ em uma PFC resultou em um aumento de até 64% na densidade de potência máxima quando o anólito foi saturado com CH_4 , alcançando 0,38 mW na vazão de 700 $\mu\text{L/min}$. Ensaios de estabilidade demonstraram que, a célula alimentada com CH_4 manteve a densidade de corrente praticamente constante ao longo de 1 h, com redução de apenas ~5% em 0,7 V, evidenciando a contribuição efetiva e estável da foto-oxidação do metano para o desempenho global do sistema.

De forma geral, os resultados demonstram que a modificação com CoO_x é uma estratégia eficiente para aprimorar a cinética de oxidação e a eficiência energética de fotoânodos à base de BiVO_4 , destacando o potencial do sistema para aplicações em células fotoeletroquímicas acopladas à conversão química do metano e à geração sustentável de energia.

6. REFERÊNCIAS

ABREU, F. V. Biogás: economia, regulação e sustentabilidade. Rio de Janeiro: **Interciência**, 2014.

BACCARO, A. L. B. et al. Photoelectrocatalysis on semiconductors: from the fundamentals to its conformation at the nanoscale level. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018.

CASAGRANDE, Alessandro; SILVA JÚNIOR, Pedro; MENDONÇA, Francisco. Mudanças climáticas e aquecimento global: controvérsias, incertezas e a divulgação científica. **Revista Brasileira de Climatologia**, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 30–44, 2021. Disponível em: <https://ojs.ufgd.edu.br/index.php/rbclima/article/view/13593/6987>. Acesso em: 27 Dez. 2025.

Emissões de gases com efeito de estufa por país e setor. **European Parliament**, 2022. Disponível em: <https://www.europarl.europa.eu/topics/pt/article/20180301STO98928/emissoes-de-gases-com-efeito-de-estufa-por-pais-e-setor-infografia>. Acesso em: 27 Dez. 2025.

FOOTE, Eunice Newton. 1856. "Circumstances affecting the Heat of the Sun's Rays." **The American journal of science and arts** 22(66), 382–383. Acesso em: 27 Dez. 2025.

GOMES, L. E. et al. CO_2 is Converted into Renewable Energy and Green Products in a Membraneless Solar-Driven Fuel Cell. **ACS Applied Energy Materials**, 2 fev. 2026.

GOMES, L. E. et al. Enhanced photocatalytic activity of $\text{BiVO}_4/\text{Pt}/\text{PtOx}$ photocatalyst: The role of Pt oxidation state. **Applied Surface Science**, v. 567, p. 150773–150773, 29 jul. 2021.

GONÇALVES, R. V. et al. Ta_2O_5 Nanotubes Obtained by Anodization: Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity for Hydrogen Production. **Journal of physical chemistry. C**, v. 116, n. 26, p. 14022–14030, 21 jun. 2012.

HUANG, J. et al. Facile loading of cobalt oxide on bismuth vanadate: Proved construction of p-n junction for efficient photoelectrochemical water oxidation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 570, p. 89–98, jun. 2020.

IPCC. Climate Change 2023: Synthesis Report, Summary for Policymakers. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland. **IPCC**, p. 1–34, 25 jul. 2023.

KADOSH, Y.; KORIN, E.; BETTELHEIM, A. Room-temperature conversion of the photoelectrochemical oxidation of methane into electricity at nanostructured TiO₂. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 5, n. 1, p. 127–134, 2021.

KARAKURT, I.; AYDIN, G.; AYDINER, K. Sources and mitigation of methane emissions by sectors: A critical review. **Renewable Energy**, v. 39, n. 1, p. 40–48, 2012. DOI: 10.1016/j.renene.2011.09.006.

KIM, T. W.; CHOI, K.-S. Nanoporous BiVO₄ Photoanodes with Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting. **Science**, v. 343, n. 6174, p. 990–994, 28 fev. 2014.

LI, G. et al. One-Step Self-Assembled WO₃/rGO Microspheres Photoanode Assembled Efficient Photocatalytic Fuel Cells for Simultaneous Organic Pollutant Degradation and Electricity Generation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 16, n. 36, p. 47784–47796, 29 ago. 2024.

LIANOS, P. Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 210, p. 235–254, ago. 2017.

LIU, X.-H. et al. A Dual-Function TiO₂@CoOx Photocatalytic Fuel Cell for Sustainable Energy Production and Recovery of Metallic Copper from Wastewater. **Inorganics**, v. 13, n. 12, p. 404, 12 dez. 2025.

LIU, Z. et al. Photocatalytic conversion of methane: current state of the art, challenges, and future perspectives. **ACS Environmental Au**, 2023. DOI: 10.1021/acsenvironau.3c00002.

PLAÇA, L. F et al. Black TiO₂ Photoanodes for Direct Methanol Photo Fuel Cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 15, n. 37, p. 43259–43271, 20 jul. 2022.

RODRIGUES, A. P. et al. Cobalt-doping and CoOx cocatalyst synergistically enhances BiVO₄ photoelectrochemical water and methane oxidation. **Materials Letters**, v. 392, p. 138569, 10 abr. 2025.

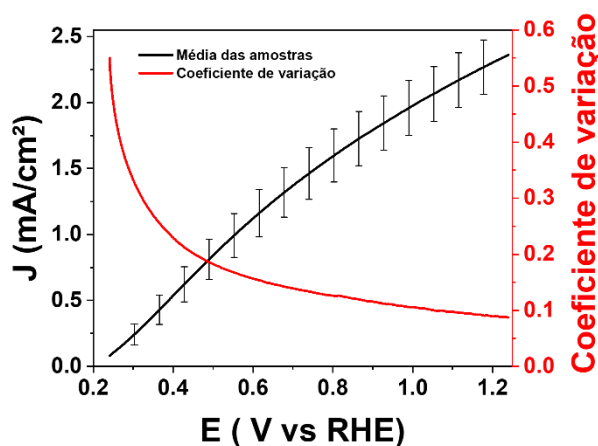
XU, Q. et al. Heterostructure Fe₂O₃/BiVO₄ as a Photoanode for a Visible-Light-Responsive Photocatalytic Fuel Cell. **ACS Applied Energy Materials**, v. 5, n. 11, p. 13562–13570, 14 nov. 2022.

APÊNDICE A- ESTATÍSTICA DE REPRODUTIBILIDADE DAS AMOSTRAS DE BiVO_4

Com o objetivo de avaliar a reprodutibilidade dos fotoânodos de $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$ foram analisadas sete amostras sintetizadas de forma independente. Todas as amostras foram submetidas a medidas de voltametria de varredura linear sob as mesmas condições experimentais para oxidação da água, previamente descritas, visando registrar a densidade de corrente inicial. A fim de assegurar um critério experimental consistente, apenas amostras que apresentaram densidades de corrente próximas a 2 mA/cm^2 foram selecionadas para utilização nas PFC.

A partir dos resultados obtidos, foi construída a curva apresentada na Figura A1, que correlaciona a densidade de corrente média das amostras analisadas com o respectivo coeficiente de variação (CV). As barras de erro associadas à densidade de corrente representam o desvio padrão entre as amostras, enquanto o CV fornece uma medida da dispersão relativa dos dados, permitindo uma avaliação mais robusta da consistência do processo de síntese.

Figura A1. Densidade de corrente média obtida a partir de sete amostras independentes de fotoânodos $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$, acompanhada do respectivo desvio padrão e do coeficiente de variação (CV), em função do potencial aplicado.



Fonte: Autora.

Embora o desvio padrão aumente gradualmente com o incremento da densidade de corrente, o coeficiente de variação apresenta uma tendência decrescente ao longo da faixa de potenciais analisada. Valores mais elevados de CV são observados em regiões de baixa densidade de corrente, comportamento esperado devido à pequena magnitude do sinal médio. Em contraste, na região de operação relevante do fotoânodo, o coeficiente de variação permanece em valores inferiores a aproximadamente 15%, indicando baixa dispersão relativa entre as amostras.

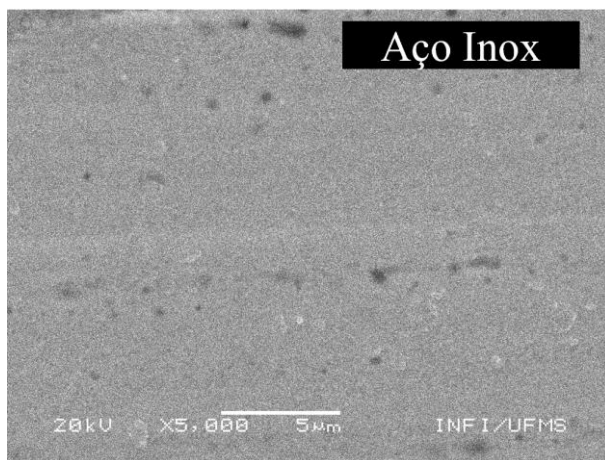
Esse comportamento evidencia que o processo de síntese do $\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$ é reprodutível, resultando em fotoânodos com respostas fotoeletroquímicas consistentes.

APÊNDICE B – CARACTERIZAÇÕES DA MALHA DE AÇO INOXIDÁVEL

A malha de aço inoxidável empregada como cátodo é de origem comercial do tipo AISI 318L. Embora o estudo esteja centrado no desempenho do fotoânodo, o material catódico desempenha papel fundamental no fechamento do circuito eletroquímico e na sustentação das reações de redução na PFC. Nesse sentido, foram realizadas caracterizações específicas da malha de aço inoxidável em configuração de meia célula, utilizando eletrólito de persulfato de sódio em pH 9,0.

A imagem de MEV da malha de aço inoxidável (Figura A2) revela uma superfície relativamente compacta e contínua, típica de substratos metálicos, sem a presença de estruturas porosas ou nanométricas comparáveis às observadas nos fotoânodos semicondutores. Essa morfologia é compatível com o papel do aço inox como eletrodo condutor no compartimento catódico da fotocélula, onde a condução elétrica e a estabilidade mecânica são os principais requisitos funcionais.

Figura A2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do eletrodo de aço inoxidável.



Fonte: Autora.