

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES AMBIENTAIS DO
NIOBATO DE BISMUTO E FERRO ($\text{Bi}_2\text{Fe}_x\text{NbO}_7$)**

Allan Ramone de Araujo Scharnberg

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre - RS

2019

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES AMBIENTAIS DO
NIOBATO DE BISMUTO E FERRO ($\text{Bi}_2\text{Fe}_x\text{NbO}_7$)**

Allan Ramone de Araujo Scharnberg
Engenheiro Ambiental

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre - RS

2019

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais

Orientadora: Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Adriane de Assis Lawisch Rodriguez

Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira

Dr. Fernando Bonatto

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, meus pais e especialmente à minha noiva por todo o apoio, incentivo, carinho, paciência e compreensão que me dedicaram ao longo desta jornada e em toda minha vida.

À Professora Doutora Annelise Kopp Alves, minha orientadora, pela confiança em mim depositada. Por acreditar no futuro deste projeto e contribuir para meu crescimento acadêmico e profissional. Sua participação e motivação em todos os momentos foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Agradeço a todos os colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos, especialmente à Anne, Gisele e Fernando pelas dicas, ajuda, parceria e companheirismo durante todo o mestrado.

Aos demais colegas, técnicos e professores da UFRGS que fizeram parte desta pesquisa sempre me ajudando com técnicas de caracterização e demais dúvidas durante a escrita desta dissertação.

Aos escritores Yuval Noah Harari, Eduardo Moreira, Mario Sergio Cortela, Arthur Conan Doyle, Júlio Verne, Stephen Hawking, Neil deGrasse Tyson, Leonel Brizola, Pirula e Meteoro Brasil. Seus excelentes livros me permitiram ampliar minhas visões de mundo durante o mestrado e têm me inspirado muito.

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela disponibilização das dependências e pelo apoio institucional durante a realização deste trabalho.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por financiar esta pesquisa através da bolsa de estudos.

“A ciência atua na fronteira entre o conhecimento e a ignorância sem medo de admitir o que não sabemos. Não há nenhuma vergonha nisso. A única vergonha é fingir que temos todas as respostas.”

Neil deGrasse Tyson

“Quando chega o momento de optar entre crescimento econômico e estabilidade ecológica, executivos, políticos e eleitores sempre preferem o crescimento. No século XXI, teremos de fazer melhor do que isso se quisermos evitar a catástrofe.”

Yuval Noah Harari

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo geral.....	4
2.2 Objetivos específicos	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Gases de efeito estufa e Mudanças Climáticas	5
3.2 Economia do Hidrogênio.....	8
3.3 <i>Water Splitting</i>	13
3.4 Fotocatalisadores	17
3.4.1 Fotoânodos compostos por filmes finos.....	20
3.4.2 Síntese de filmes finos.....	22
3.4.3 Fotocatalisadores para tratamento de águas residuais	23
3.5 Células eletrolíticas.....	25
3.5.1 Eletrólitos	27
3.6 Técnicas de Caracterização	28
3.6.1 Propriedades Óticas	28
3.6.2 Fotocorrente	31
4 METODOLOGIA	33
4.1 Materiais	33
4.2 Métodos	34
4.2.1 Sol-gel.....	34
4.2.2 <i>Dip-coating</i>	35
4.3 Caracterizações	36
4.4 Aplicações Ambientais.....	37
4.4.1 Produção de Hidrogênio	37

4.4.2 Fotocatálise Heterogênea.....	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 Partículas.....	41
5.1.1 Morfologia.....	41
5.1.2 Cristalinidade.....	43
5.1.3 Propriedades Ópticas.....	44
5.1.4 Fotocatálise.....	47
5.2 Filmes.....	50
5.2.1 Morfologia.....	50
5.2.2 Cristalinidade.....	53
5.2.3 Propriedades Ópticas.....	56
5.2.4 Produção de Hidrogênio - Fotocorrente.....	60
6 CONCLUSÕES	64
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	66
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
ANEXO I – Espectros de refletância difusa das partículas $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ tratadas termicamente em 500, 600, 700, 800 e 900°C.....	75
ANEXO II – Espectros de degradação por fotocatalise do azul de metileno sem uso de catalisador (a) e com as partículas BFNO tratadas à 900°C (b); 700°C (c); e 500°C (d).....	76
ANEXO III – Espectros de refletância difusa dos filmes tratados termicamente em 400, 500 e 600°C.....	77
ANEXO IV - Função Kubelka-Munk e band gap dos filmes.....	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Publicações indexadas no site www.sciencedirect.com referentes à produção de hidrogênio por eletrólise e fotoeletrólise (consulta: 25 de março de 2019).	2
Figura 2 - Média das matrizes energéticas em escala mundial Fonte: Agência Internacional de Energia (AIE), 2018 [16].	6
Figura 3 - Concentração média anual de CO ₂ na atmosfera e principais acordos ambientais nos últimos 50 anos. Adaptado Harari, 2016 [18].	6
Figura 4 - Formas de produção de hidrogênio. Adaptado de Minic (2012) [27].	10
Figura 5 - O efeito da geração e combustão do hidrogênio na emissão de carbono. Adaptado de Nowotny <i>et al.</i> , (2011) [1].	12
Figura 6 - Esquema de funcionamento eletrólise. Adaptado de Santos <i>et al.</i> , (2011) [32].	13
Figura 7 - Célula fotoeletrolítica. Adaptado de Nowotny <i>et al.</i> , (2002) [33].	14
Figura 8 - <i>Band gap</i> de vários óxidos semicondutores em contato com eletrólito aquoso a pH 2. Adaptado de Ahmad <i>et al.</i> , (2015) [36].	18
Figura 9 - Princípio das reações fotocatalíticas, requisitos mínimos para quebra da molécula da água. Adaptado de Ahmad <i>et al.</i> , (2015) [31], e Jang <i>et al.</i> , (2012) [33].	19
Figura 10 - Espectro de radiação solar normalizada incidente na superfície da Terrestre. Adaptado de Liou (2002) [42].	20
Figura 11 - Área superficial específica e <i>band gap</i> de filmes de Bi ₂ FeNbO ₇ sintetizados pelo método sol-gel em diferentes temperaturas. Adaptado de Garza-Tovar <i>et al.</i> , (2006) [43].	22
Figura 12 - Etapas do processo de deposição por <i>dip-coating</i> . Adaptado de Viana, (2011) [46].	23
Figura 13 - Mecanismo de funcionamento da fotocatalise heterogênea. Adaptado de Colmenares e Luque (2014) [50].	24

Figura 14 - Componentes básicos de um reator PEC. Adaptado de Qureshy <i>et al.</i> , (2019) [51].	25
Figura 15 - Teoria de bandas para transição direta (a) e indireta (b). Adaptado de Medina-Ramirez <i>et. al</i> , (2015) [56].	28
Figura 16 - Reflexão em uma superfície lisa (a) e heterogênea ou irregular (b). Esfera integradora acoplada ao Espectrômetro UV-Vis (c). Adaptado de Medina-Ramirez <i>et. al</i> , (2015) [56] e Murphy (2007) [58].	29
Figura 17 - <i>Band gap</i> de nanopartículas Bi-Fe-Nb-O calculadas pela função Kubelka-Munk; (a) para transição eletrônica direta e (b) indireta. Adaptado de Bencina <i>et al</i> , 2014 [60].	31
Figura 18 - (A) Curvas de corrente-tensão (I -V) de um fotoeletrodo de TiO ₂ em uma célula PEC no escuro e sob iluminação em pH 4 e pH 8. Adaptado de Medina-Ramirez <i>et al.</i> (2015) [56]. (B) Densidade de corrente vs tensão aplicada com e sem luz de nanopartículas de Bi-Fe-Nb-O. Adaptado de Yin <i>et al.</i> , (2017) [10].	32
Figura 19 - Fluxograma da metodologia usada para a realização deste trabalho.	33
Figura 20 - Esquema da célula fotoeletroquímica e aparatos utilizados no ensaio de fotocorrente. Fonte: Autor, 2019.	38
Figura 21 - Reator empregado nos ensaios de fotocatalise. Fonte: Autor, 2019.	39
Figura 22 - Tamanho de cristalito e área superficial das partículas em função da temperatura de tratamento térmico.	41
Figura 23 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas tratadas termicamente a 500, 700 e 900°C.	42
Figura 24 - Difratoograma de raios X das amostras tratadas em diferentes temperaturas.	43
Figura 25 - Espectro UV-Vis plotado como função Kubelka-Munk da refletância difusa das nanopartículas Bi ₂ FeNbO ₇ tratadas termicamente em diferentes temperaturas.	44
Figura 26 - Valores de <i>band gap</i> direto das nanopartículas de Bi ₂ FeNbO ₇ tratadas em diferentes temperaturas.	45
Figura 27 - Valores de <i>band gap</i> indireto das nanopartículas de Bi ₂ FeNbO ₇ tratadas em diferentes temperaturas.	45

Figura 28 - (a) Degradação do corante em função do tempo (C/C_0); e (b) Cinética das reações nos três cenários analisados.	47
Figura 29 - Coloração dos filmes. Bi_2NbO_7 (3); $\text{Bi}_2\text{Fe}_{0,8}\text{NbO}_7$ (6); $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ (9) e $\text{Bi}_2\text{Fe}_{1,2}\text{NbO}_7$ (12). Todos tratados termicamente em 600°C	50
Figura 30 - Imagem microscópica (MEV) dos filmes com diferentes concentrações de ferro tratados em diferentes temperaturas.	51
Figura 31 - Difratoograma de raios X do substrato (FTO) utilizado como suporte para os filmes.	53
Figura 32 - Difratoograma de raios X dos filmes de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ tratados termicamente em diferentes temperaturas.	54
Figura 33 - Difratoograma de raios X dos filmes de $\text{Bi}_x\text{FeNbO}_7$ tratados termicamente em 600°C	55
Figura 34 - Comparação entre os valores de <i>band gap</i> (E_g) em função da concentração de ferro (a) e temperatura de tratamento térmico (b).	56
Figura 35 - Radiação solar em Watts por metro quadrado para cada comprimento de onda e comprimento de onda equivalente dos filmes. Adaptado da norma ASTM G-173-03 [78].	59
Figura 36 - Medidas de fotocorrente dos filmes Bi_2NbO_7 (a) e $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ (b) tratados termicamente em 400, 500 e 600°C irradiados com luz visível.	60
Figura 37 - Medidas de fotocorrente dos filmes com diferentes concentrações de ferro tratados termicamente em 400°C (a) e 600°C (b) irradiados com luz visível.	62

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Relação de reagentes utilizados.	33
Tabela 2 - Quantificação dos reagentes utilizados.....	34
Tabela 3 - Configurações para nomenclatura dos filmes em função da temperatura de tratamento e quantidade de ferro.	35
Tabela 4 - Tamanho de cristalito e área superficial das partículas em função da temperatura de tratamento térmico.	41
Tabela 5 - Resultado das propriedades óticas das nanopartículas de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ obtidos nesta pesquisa (D) e comparação com a literatura.	46
Tabela 6 - Resultados obtidos quanto à caracterização das nanopartículas de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ e fotocatalise para degradação de azul de metileno (MB) nesta pesquisa e comparação com outros catalisadores de bismuto na literatura.	49
Tabela 7 - Valores de <i>band gap</i> óptico estimados pelo método de Kubelka-Munk e o comprimento de onda equivalente para os 12 filmes produzidos.....	58

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BFNO – Niobato de bismuto e ferro

DRX –Difração de raios X

E_g – Energia da banda proibida (*band gap*)

FTO –*Fluorinedopedtinoxide* (óxido de estanho dopado com flúor)

GEE – Gases de EfeitoEstufa

$h\nu$ – Energia dos fótons

IAHE – *International Partnership for Hydrogen Economy*

JCPDS – *Joint Committee on PowderDiffraction Standards*

MEV– Microscopia eletrônica de varredura

NHE –Eletrodo normal de hidrogênio

PEC – Célula fotoeletroquímica

UV – Radiação ultravioleta

ΔE – Força eletromotriz

ΔE^0 – Variação do potencial elétrico da reação (força eletromotriz)

ΔG^0 – Variação da energia livre de Gibbs

λ – Comprimento de onda

RESUMO

Atualmente, a matriz energética global é composta majoritariamente por combustíveis fósseis (81%). A queima destes combustíveis causa a emissão de CO₂ na atmosfera. A elevação dos níveis deste gás é uma das principais causas das mudanças climáticas e seus diversos impactos ambientais relacionados. Portanto, se torna um fator primordial o desenvolvimento de fontes limpas de energia. A economia do hidrogênio se mostra muito atrativa neste sentido, contudo, quando o mesmo é gerado a partir da reforma de metano se gera também gás carbônico. Em virtude disto, esta pesquisa tem como propósito desenvolver e caracterizar semicondutores fotocatalisadores baseados em niobato de bismuto e ferro (BFNO) para produção de hidrogênio via fotoeletrolise da água. Os filmes de Bi₂Fe_xNbO₇ foram sintetizados pelo método sol-gel e depositados sobre placas de vidro revestidas com FTO pela técnica de *dip coating*. A influência do tratamento térmico foi estudada em três temperaturas: 400, 500 e 600°C. Também foi analisada a influência da quantidade de ferro na estrutura do niobato (Bi₂Fe_xNbO₇; x = 0; 0,8; 1; 1,2) e suas propriedades. Foram avaliadas as propriedades ópticas, estruturais, morfológicas e a eficiência dos fotoânodos em ensaios de fotocorrente. Ademais, foram sintetizadas partículas na composição Bi₂FeNbO₇, as quais foram aplicadas em ensaios de fotocatalise. Os resultados indicam que o incremento da temperatura, bem como da quantidade de ferro, levam a uma maior capacidade de absorção da luz e menores valores de *band gap*. Quanto às propriedades estruturais, foi possível observar a formação da fase do BFNO nas amostras tratadas em 500 e 600°C. Os filmes tratados em 400°C apresentaram uma textura heterogênea e em 600°C há presença de trincas. Os filmes contendo mais ferro e tratados a 400°C apresentaram melhores respostas nos ensaios de fotocorrente. Quanto às partículas, se observou que a cristalinidade aumenta com a temperatura, sendo obtida a fase pura do BFNO a 900°C. A aplicação destas partículas como fotocatalisadores apresentou resultados promissores na degradação do azul de metileno. Pode-se concluir que o niobato de bismuto e ferro apresenta um grande potencial para aplicações ambientais, tanto para produção de hidrogênio por fotoeletrolise quanto para degradação de contaminantes.

Palavras-chave: Bi₂Fe_xNbO₇; Semicondutores; Hidrogênio; Fotocatálise.

ABSTRACT

Currently, the global energy matrix is mainly composed of fossil fuels (81%). The burning of these fuels causes large-scale emission of carbon dioxide into the atmosphere. Rising levels of this gas is one of the main causes of climate changes and its various related environmental impacts. Therefore, we have as a prime the development of clean sources of energy. The hydrogen economy is very attractive in this regard, however, when generated from the methane reform; there are also large-scale CO₂ emissions. Thus, this research aims to develop and characterize bismuth and iron niobate-based photocatalyst semiconductors for hydrogen production via water photoelectrolysis. Bi₂Fe_xNbO₇ films were synthesized by the sol-gel method and deposited on FTO coated glass plates by the dip coating technique. The influence of heat treatment was evaluated at three temperatures: 400, 500 and 600°C. The influence of the amount of iron on the structure (Bi₂Fe_xNbO₇ - x = 0, 0.8, 1, 1.2) was also analyzed. Optical, structural, morphological properties and photoanode efficiency in photocurrent assays were evaluated. In addition, particles were synthesized in the composition Bi₂FeNbO₇, which were applied in photocatalysis assays. The results indicate that the increase of temperature, as well as the amount of iron leads to a higher absorption capacity and thus lower band gap values. Regarding the structural properties, it was possible to observe the BFNO phase in the samples treated at 500 and 600°C. The films heat-treated at 400°C had a heterogeneous texture and a good covering. At 600°C there were some cracks in films surface. Thus, samples with more iron and treated at 400°C showed better responses in photocurrent assays. As for the particles, it was observed that the crystallinity increases with the temperature, and the purest phase was found at 900°C. The application in photocatalysis showed satisfactory results in the degradation of methylene blue. It can be concluded that bismuth-iron niobate has great potential for environmental applications, both for photoelectrolysis hydrogen production and for pollutants degradation.

Keywords: Bi₂Fe_xNbO₇; Semiconductors; Hydrogen; Photocatalysis.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente combustíveis fósseis compõem a maior parte da matriz energética global. O processo de combustão destes combustíveis é um dos principais fatores que levam à emissão de gases de efeito estufa, que causam o aquecimento global e seus diversos impactos ambientais. Devido a esta problemática e ao aumento da demanda energética global, se faz necessário o desenvolvimento de novas fontes de energia, especialmente renováveis e livres de emissões (limpas).

Uma das propostas mais interessantes neste sentido é a utilização da energia solar, considerada como uma fonte limpa. Porém, para ser limpa, deve-se considerar o processo como um todo, desde a captura até a conversão e distribuição de energia. Uma das principais linhas de estudo para o desenvolvimento de processos de geração de energia a partir do sol, considerada limpa, é através da produção de hidrogênio, uma vez que o hidrogênio apresenta a possibilidade de fácil armazenamento e a possível associação com outras fontes renováveis de energia [1], propiciando assim um ciclo de vida limpo e renovável.

Para que o hidrogênio possa ser considerado um combustível realmente livre de emissões, seu único subproduto deve ser água, e todo seu processo produtivo deve ser realizado de forma limpa. O processo mais utilizado atualmente para a produção de hidrogênio é a partir da reforma do metano a vapor. Esse processo lança cerca de 300 milhões de toneladas de CO₂ por ano na atmosfera [2], e assim não pode ser considerado um processo limpo. Portanto, o hidrogênio apenas será considerado como um combustível limpo se for produzido por uma fonte limpa, por mecanismos limpos.

A eletrólise (quebra da molécula da água) é uma das soluções possíveis para geração de hidrogênio de forma limpa. É um método promissor, ainda mais caro que a reforma do metano, contudo é vantajoso devido a não geração de poluentes. Portanto, estudos que busquem o aprimoramento da técnica de eletrolise merecem atenção na busca por soluções para nossas futuras demandas energéticas e de qualidade e preservação ambiental [3]. Uma opção que tem chamado atenção para melhorar o desempenho da eletrólise é utilizar

energia externa para aumentar o potencial do eletrodo, utilizando um fotocátodo. Este é um tipo de sistema híbrido de eletrólise da água e fotólise, sendo a fotoeletrólise. No sistema híbrido, o eletrodo deve ser um material que absorva a luz solar, normalmente um semicondutor ativado pela radiação solar, potencializando a geração de H₂ no cátodo [4].

A Figura 1 mostra o total de publicações indexadas no site www.sciencedirect.com referentes à produção de hidrogênio por eletrólise, comparada à produção por fotoeletrólise desde 2000. É possível observar um crescimento do interesse por estes temas, uma vez que o total de pesquisas relacionadas à produção de hidrogênio por estes métodos cresceu cerca de 5 vezes neste período. Ainda se pode observar que as pesquisas relacionadas à produção fotocatalítica cresceram quase que de forma exponencial, passando de apenas 6,8 para 17% do total de pesquisas do tema no período.

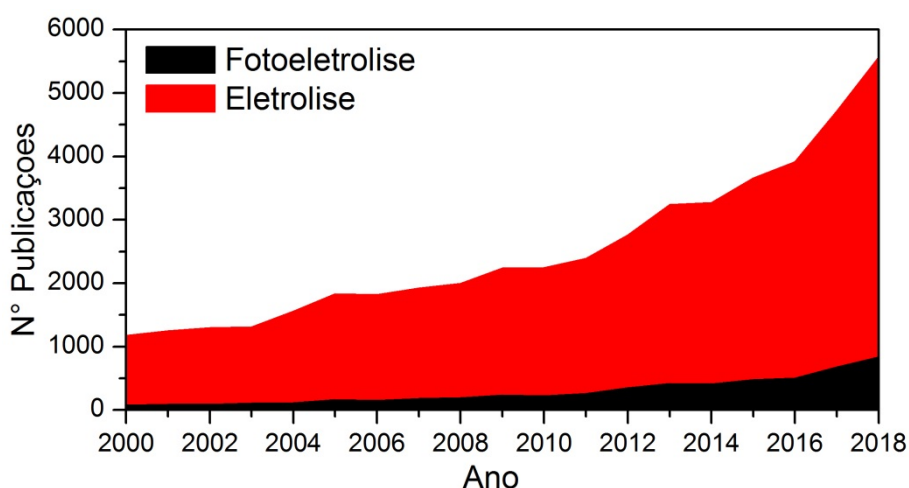


Figura 1 - Publicações indexadas no site www.sciencedirect.com referentes à produção de hidrogênio por eletrólise e fotoeletrólise (consulta: 25 de março de 2019).

Diversos estudos têm apontado óxidos com possível relevância para utilização neste processo [5]. A quebra da molécula da água em um eletrodo semicondutor é possível devido à sua transparência à luz visível. A água não pode ser decomposta diretamente, isto apenas ocorre por radiação em comprimentos de onda inferiores a 190 nm. Para que ocorra a decomposição eletroquímica da água, é necessário que exista uma diferença de potencial maior que 1,23 V entre os eletrodos. É nos eletrodos que ocorre os processos

anódicos e catódicos. Essa diferença de potencial é equivalente à energia de radiação com um comprimento de onda de aproximadamente 1000 nm. Portanto, se a energia da luz for transformada de forma eficaz no sistema eletroquímico, deve ser possível decompor água com luz visível [6].

Pesquisadores exploram catalisadores que possam ser ativados sob luz visível, como semicondutores acoplados, dopados e mistos de óxido metálico. Entre eles, os semicondutores de óxido misto à base de bismuto têm atraído interesse, devido à sua excelente estabilidade, absorção de luz visível e propriedades fotocatalíticas. Estes incluem, entre outros, o óxido de bismuto (Bi_2O_3), niobato de bismuto (Bi_3NbO_7), ferrita de bismuto ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$), ferrita de bismuto de perovskita (BiFeO) [7], [8]. Além destes, há interesse em estruturas pirocloro mistas, compostas por Bi-Fe-Nb-O [9], [10].

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal desta pesquisa é desenvolver e caracterizar semicondutores fotocatalisadores baseados em niobato de bismuto e ferro para produção de hidrogênio via fotoeletrolise da água. Busca ainda avaliar qual configuração confere maior capacidade de produção de hidrogênio através de ensaios de fotocorrente.

2.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo principal, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar óxidos semicondutores à base de nióbio, bismuto e ferro;
- Caracterizá-los em função de suas propriedades ópticas, morfológicas e estruturais;
- Avaliar a influência nas propriedades do material em função da quantidade de ferro presente e temperatura de tratamento térmico;
- Qualificar os filmes quanto a sua eficiência fotocatalítica através de ensaios de fotocorrente;
- Avaliar o desempenho das partículas em ensaios de fotocatalise.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Gases de efeito estufa e Mudanças Climáticas

Desde o início dos tempos, os avanços de nossa civilização se confundem com avanços tecnológicos [11]. Antes da revolução industrial, a principal fonte de energia era biomassa, com a queima da lenha. Depois disso, com a invenção do motor a vapor, o carvão natural substituiu gradualmente a lenha, pois sua capacidade energética é maior. Após a Segunda Guerra Mundial, devido ao desenvolvimento da indústria automobilística e do surgimento de empresas petrolíferas multinacionais, o consumo de petróleo cresceu exponencialmente, sendo que desde o início do século XXI, petróleo, carvão e gás natural tornaram-se as três principais fontes de fornecimento mundial de energia [12].

Desde a década de 1950, a população mundial tem crescido a uma taxa muito elevada. De acordo com estatísticas oficiais [13], a população mundial era de 3 bilhões de pessoas em 1959, cresceu para 6 bilhões em 1999 e atingiu 7 bilhões em 2011. A expectativa é que chegue a 9,7 bilhões em 2050. Aliado a este crescimento populacional elevado, o século passado teve um crescimento econômico muito acelerado, principalmente devido aos avanços da ciência e tecnologia, da urbanização e industrialização. No século XX, a taxa de crescimento da economia mundial registrou até 6% por ano. Em 1900, o PIB mundial era de cerca de 50 bilhões de dólares, em 2000 esse número chegava a 30 trilhões de dólares e em 2014 registrou 76,5 trilhões de dólares [14].

Acompanhando as tendências de crescimento econômico, tecnológico e populacional, a demanda energética mundial tem crescido continuamente. Nos últimos anos, a taxa de crescimento anual da demanda energética global foi mantida em 20% [15]. Segundo o documento *Global Energetic Matrix*, publicado pela Agência Internacional de Energia (AIE) em 2016, a média das diferentes matrizes mundiais ainda possuem como maiores contribuintes os combustíveis fósseis, com 81,1% de participação, como demonstrado na Figura 2. Assim, este crescimento tem dado origem a uma série de problemas ambientais, principalmente pela emissão de gases de efeito estufa (GEE)[16].

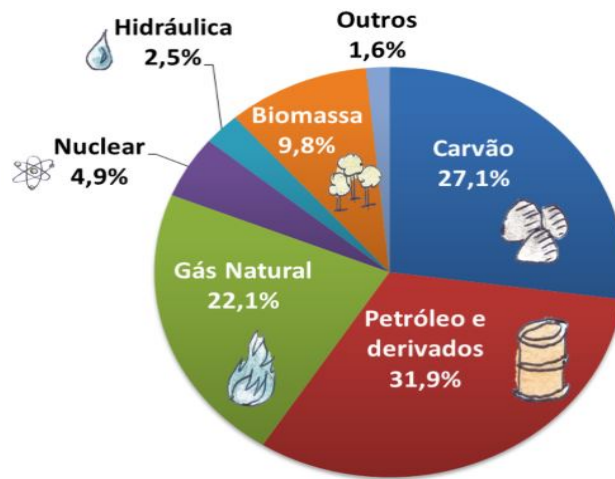


Figura 2 - Média das matrizes energéticas em escala mundial Fonte: Agência Internacional de Energia (AIE), 2018 [16].

O conhecido efeito estufa e o conseqüente aquecimento global são causados principalmente pela emissão de dióxido de carbono na atmosfera, em sua maioria oriunda da queima de combustíveis fósseis [17]. Estes lançamentos elevaram a concentração média de CO₂ na atmosfera de 270 para 400 ppm nos últimos 110 anos. Nos últimos 50 anos, o nível de CO₂ tem crescido em média 2 ppm por ano, como demonstrado na Figura 3, e estima-se que atinja 600 ppm até 2050 [15]. Além disso, a queima excessiva de combustíveis fósseis libera quantidades de dióxido de enxofre, óxido de nitrogênio e outros compostos nocivos para a atmosfera, causando graves problemas de saúde pública, ecológicos e ambientais [12].

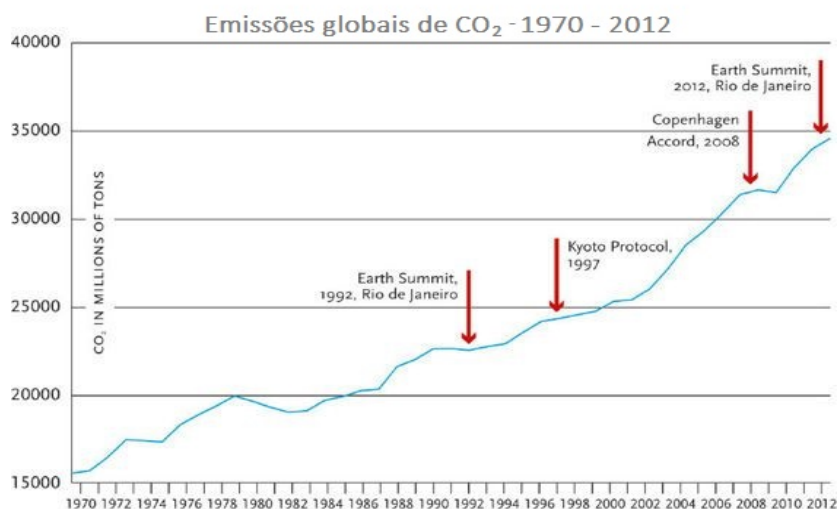


Figura 3 - Concentração média anual de CO₂ na atmosfera e principais acordos ambientais nos últimos 50 anos. Adaptado Harari, 2016 [18].

Em virtude do grande apelo da comunidade científica com respeito ao aquecimento global, existe uma tendência mundial favorecendo políticas que visam reduzir a emissão de CO₂ na atmosfera. O historiador e pesquisador Yuval Harari aponta de forma brilhante em sua obra [18] que, apesar de haver periodicamente eventos e acordos políticos visando à redução da queima de combustíveis fósseis, as emissões seguem crescendo muito aceleradamente. Nos anos subsequentes aos acordos, como no caso de Copenhague, em 2008, aparentemente ocorreu uma estabilização nas emissões. Contudo este efeito foi causado pela crise econômica global naquele ano e não pela conscientização das nações, tanto que após a crise, em 2010, as emissões continuaram a crescer. Assim, para se tornar efetiva, a redução das emissões deve ser exequível apenas se aliada ao crescimento econômico.

Apesar dos discursos, a diminuição das emissões de CO₂ implica diretamente em abrir mão de crescimento econômico. Esta barreira somente será transposta com o desenvolvimento de novas tecnologias limpas. Devido a este fato, há a necessidade de desenvolver novas tecnologias para geração de energia, uma vez que, como mencionado, a maior parte da matriz energética mundial advém da queima de combustíveis fósseis. Em seu artigo publicado na revista *Science* [19], o ex-presidente dos EUA Barack Obama emite um alerta muito claro sobre os efeitos do aquecimento global:

As emissões de dióxido de carbono (CO₂) e outros gases de efeito estufa (GEE) oriundos da atividade humana está aumentando a temperatura média global, perturbando os padrões climáticos, e acidificando os oceanos. Se não combatido, o aumento das emissões de GEE pode aumentar a temperatura global média em 4°C até 2100. A nossa compreensão sobre as mudanças climáticas é cada vez mais conturbada, e há muitos debates sobre o tema, porém pesando a crescente evidência econômica e científica, mantenho-me confiante de que uma economia baseada em fontes de energia limpa é uma tendência que só tem a crescer. Acredito que a tendência para a energia limpa é irreversível.

O aumento da concentração de CO₂ na atmosfera leva ao aumento da temperatura média do planeta, devido ao efeito estufa. O Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) estima que se mantivermos as taxas atuais de emissões, em cem anos a temperatura média do planeta será

em torno de 2°C mais alta do que hoje [20]. Parece não ser muito, porém com o aquecimento gradativo das últimas décadas já estamos testemunhando o derretimento de geleiras, elevação dos níveis e acidificação dos oceanos, extinção de corais, epidemias de doenças em que a temperatura faz muita diferença, tempestades tropicais e nevascas extremas. Tudo isto a uma velocidade absurda se comparado à escala de tempo geológica. Então, podemos sim estar sendo protagonistas de eventos que levarão a extinção de diversas espécies [21].

Mesmo para aqueles que não acreditam no aquecimento global e o tratam como uma conspiração internacional, há bons motivos para estudar novas fontes energéticas: As reservas fósseis são finitas. Estimativas mais otimistas afirmam que as reservas atuais serão suficientes para suprir a demanda apenas até 2100 [22].

Nas últimas décadas houve um desenvolvimento significativo de fontes não fósseis de energia, como solar, eólica, geotérmica e nuclear [23], o que tem contribuído para redução das emissões de GEE. O desafio é encontrar fontes de energia que sejam abundantes, livres de emissões e sustentáveis.

3.2 Economia do Hidrogênio

O conceito de uma economia do hidrogênio teve seu início no trabalho do engenheiro alemão Lawaceck em 1968, o qual foi realizado com a motivação de encontrar uma maneira de transmissão de energia de uma forma mais barata. Então, foi proposta a transferência de hidrogênio através de tubos ao invés da tradicional transmissão de eletricidade por cabos de cobre [24]. O primeiro artigo científico específico sobre o tema, com o título de “A Economia do Hidrogênio” foi publicado em 1972 [25]. Desde então o tema tem sido amplamente pesquisado. Em 1976 a Editora Elsevier fundou o *International Journal of Hydrogen Energy*, o qual foi o primeiro, e é considerado um dos mais importantes periódicos científicos da área, tendo publicado mais de 30 mil artigos revisados por pares desde então.

O hidrogênio (H₂) é encontrado na natureza em grande quantidade no seu estado molecular, é o elemento que forma cerca de 75% da massa do universo, é atóxico e pode se combinar com outros elementos, além de possuir um alto

poder calorífico. É um transportador de energia ideal, pois pode ser produzido e convertido em eletricidade com alta eficiência. Dentre seus benefícios tem-se que: A sua matéria prima para produção pode ser água, é um combustível renovável, pode ser armazenado em forma gasosa ou líquida, pode ser convertido em outras formas de energia de mais maneiras e de forma mais eficiente do que qualquer outro combustível, é compatível com o ambiente, uma vez que há como proceder sua produção, armazenamento, transporte e utilização final sem produzir poluentes, gases de efeito estufa ou quaisquer outros efeitos nocivos para o ambiente [26].

Dentre todas as formas possíveis de geração limpa de energia, há grandes expectativas na economia do hidrogênio. Isto se deve à percepção geral de que o hidrogênio como combustível é ambientalmente limpo, porque sua combustão resulta na geração de água. Consequentemente, se imagina que uma vez implantada a economia do hidrogênio, o ambiente estará livre de poluição do ar, à medida que os combustíveis fósseis serão substituídos pelo hidrogênio.

Todavia, é essencial considerar que a geração de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis, como gás natural e carvão, leva à emissão de gases de efeito estufa e, portanto, não é uma fonte limpa de energia. Então há necessidade de desenvolver formas limpas de produção de hidrogênio. Em sua pesquisa, Nowotny *et al.*, (2011) [1] lista três principais pontos que devem ser observados quando se pensa em implantar uma economia de hidrogênio.

- O hidrogênio gerado a partir de combustíveis fósseis, como a reforma a vapor do gás natural, não é ambientalmente limpo. Este processo é relativamente barato, contudo os custos relacionados ao seu impacto no meio ambiente são muito altos.
- O hidrogênio é ecologicamente correto somente quando é gerado pelo uso de energia renovável. Apesar de esta produção ter custos altos, pelo menos no estágio inicial, somente este tipo de hidrogênio é ecologicamente correto e não provoca impactos ambientais significativos.
- O hidrogênio gerado a partir da água (*Water Splitting*) usando energia limpa, como solar, é ecologicamente correto e, portanto, espera-se que seja o combustível do futuro.

É importante salientar que o hidrogênio é um transportador de energia, e não uma fonte dela disponível na natureza. Existem diversas formas de geração de hidrogênio, umas mais impactantes que outras. O diagrama da Figura 4 mostra as diversas formas de produção de hidrogênio, separando em renováveis e fósseis e enfatizando a fotoeletrólise.

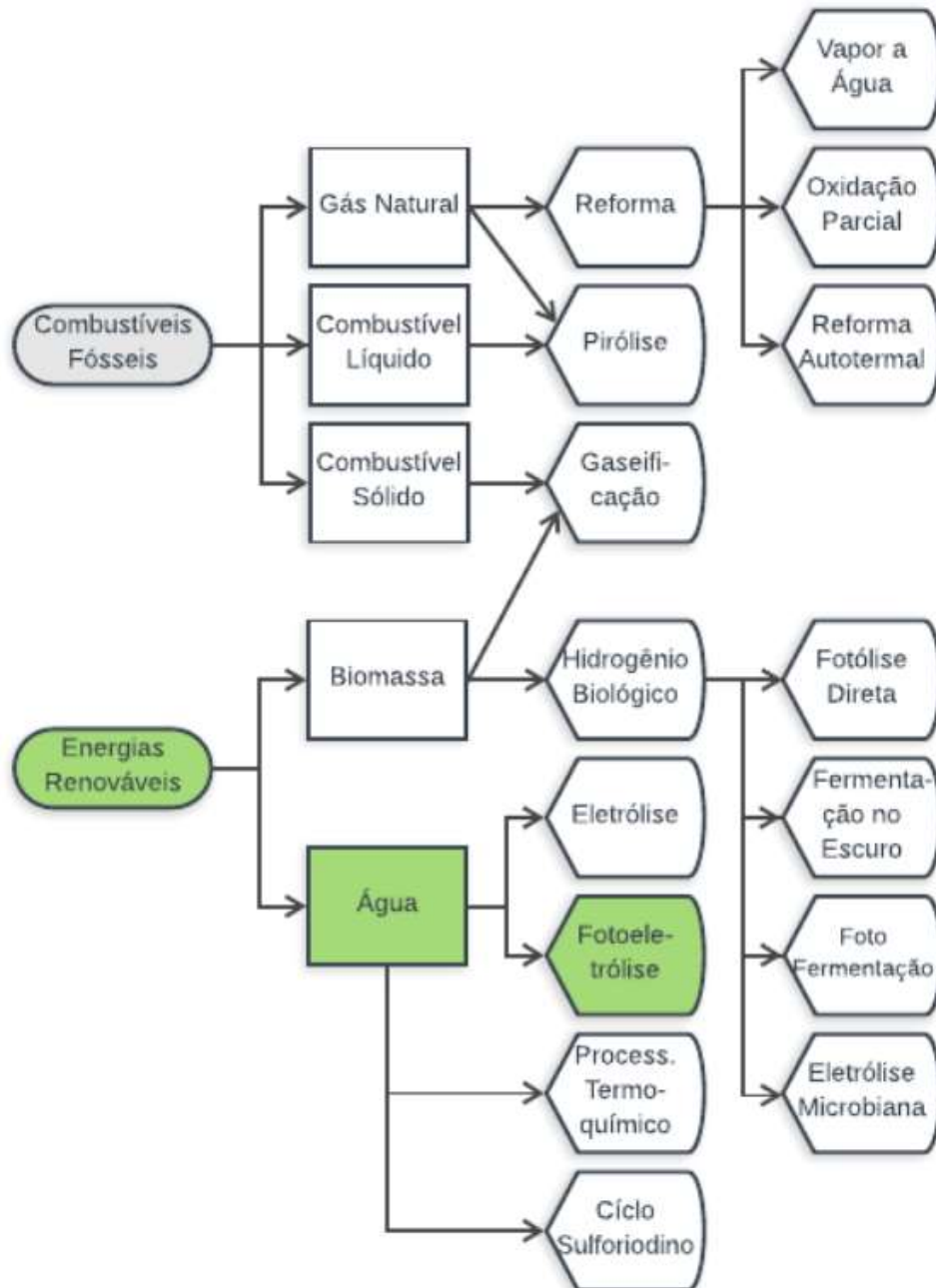


Figura 4 - Formas de produção de hidrogênio. Adaptado de Minic (2012) [27].

Esta questão está relativamente organizada, uma vez que existe uma cooperação internacional para o desenvolvimento de tecnologias relacionadas ao hidrogênio e implantação da economia do hidrogênio, denominada

International Partnership for Hydrogen Economy – IAHE. Seus objetivos são: Intensificação da colaboração bilateral e multilateral em tecnologias de hidrogênio; Recomendação de prioridades de pesquisa na geração de hidrogênio; Desenvolvimento de normas e regulamentos em âmbito internacional e local; e Abordar as questões técnicas, financeiras, legais, socioeconômicas e políticas relacionadas a economia de hidrogênio [28]. É formada por 19 países, incluindo o Brasil.

Uma futura economia baseada em hidrogênio impactaria nossa vida cotidiana de diversas formas. Há assuntos chave que estão sendo pesquisados e desenvolvidos em universidades e centros de pesquisa em todo o mundo [29], dentre os principais tem-se: Geração de hidrogênio; O hidrogênio como meio de armazenamento de eletricidade fotovoltaica; Seu armazenamento, segurança, transporte e distribuição; Utilização como combustível ou eletricidade; e Impacto da produção de hidrogênio no meio ambiente.

Quanto à geração de hidrogênio, se ocorrer a partir da reforma de gás natural, carvão, petróleo ou biomassa; ele produzirá CO₂ como subproduto na mesma medida que a combustão direta desses combustíveis fósseis. Se for produzido a partir da água pela eletrólise convencional, utilizará a rede elétrica, que tem como matriz energética 80% de combustíveis fósseis [12], ou seja, também contribuiria para a emissão de gases de efeito estufa durante o estágio de produção de eletricidade. O impacto da geração e utilização de hidrogênio na emissão de carbono, comparado com o nível de emissão usando combustíveis fósseis, é ilustrado na Figura 5.

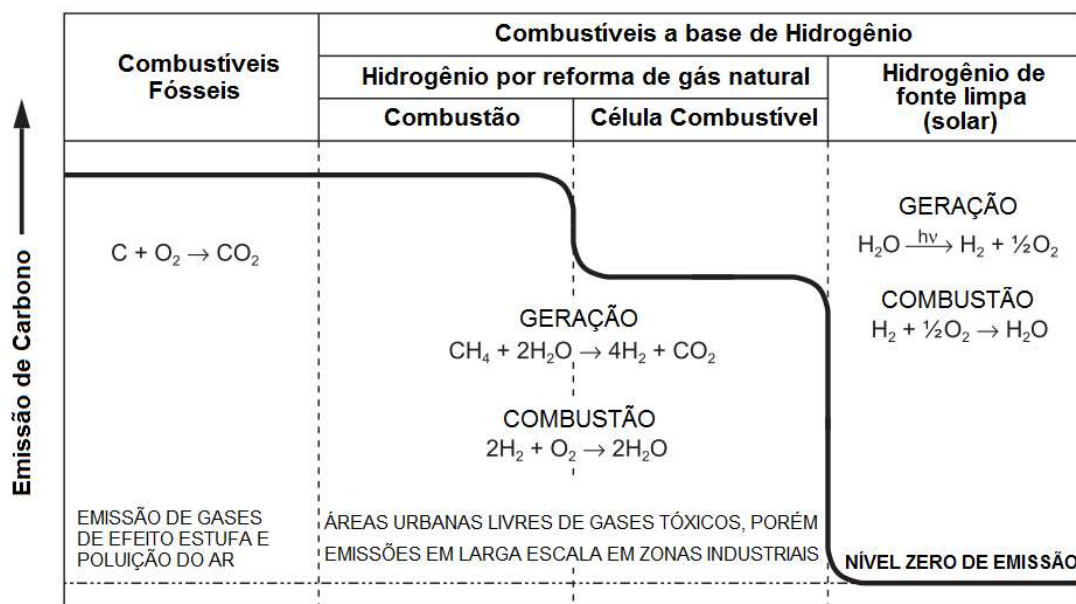


Figura 5 - O efeito da geração e combustão do hidrogênio na emissão de carbono. Adaptado de Nowotny *et al.*, (2011) [1].

Para a solução deste problema, é necessário utilizar uma matriz energética limpa para produção do gás, como a energia solar. Portanto, há uma crescente movimentação internacional para investimentos no desenvolvimento de tecnologias que permitam a produção de energia ambientalmente limpa, como o hidrogênio solar e a eletricidade solar [24], além de outras fontes tradicionais neste sentido, como eólica e geotérmica.

Como pode ser observado na Figura 5, a queima de combustíveis fósseis sempre causa emissão de gases de efeito estufa (CO_2), poluindo assim a atmosfera. Por outro lado, os combustíveis a base de hidrogênio podem ter dois aspectos. A sua combustão sempre é livre de emissões e seu único subproduto é a água. Contudo, quando ele é produzido a partir de alguma fonte fóssil, o processo de produção emite CO_2 , e apesar de não poluir a cidade durante queima, causa emissões em grande escala em zonas industriais, no processo de obtenção do H_2 . Assim, a única perspectiva em que a economia do hidrogênio é vista como totalmente limpa é quando ele é produzido a partir de fontes limpas, como por exemplo a energia solar, em que a radiação é utilizada para quebrar a molécula da água em oxigênio e hidrogênio e sua queima gera apenas água novamente [30].

3.3 Water Splitting

O hidrogênio gerado pela clivagem da molécula da água (*water splitting*) usando energia solar, ou outra energia renovável deverá ser o combustível do futuro, porque é obtido de uma fonte renovável, água, e uma matriz energética renovável, energia solar. O hidrogênio combinado à energia solar, conforme apontado no fluxograma da Figura 5, pode ser gerado principalmente de duas maneiras: fotoeletrólise ou eletrólise [1].

A eletrólise consiste em um processo de dissociação de elementos e compostos, passando através deles uma corrente elétrica. Este processo tem uma história de mais de 200 anos. É a mais simples de todas as técnicas de divisão de água e é comparativamente eficiente. A eletrólise é responsável por aproximadamente 3,9% da geração de hidrogênio mundial, variando desde módulos menores até os capazes de produzir milhares de metros cúbicos por hora [31]. A eletrólise da água decompõe H_2O em hidrogênio e oxigênio. Utiliza-se eletrólitos, que são substâncias que contêm íons livres e se comportam como um meio eletricamente condutivo. Este processo ocorre em uma célula eletrolítica, que consiste de dois eletrodos: cátodo e ânodo, onde reações de redução e oxidação ocorrem simultaneamente evoluindo H_2 no cátodo e O_2 no ânodo [26]. O principal problema desta tecnologia é que, em nível global, a eletricidade utilizada no processo é gerada principalmente pela queima de combustíveis fósseis [12]. A Figura 6 descreve o sistema utilizado em eletrólise.

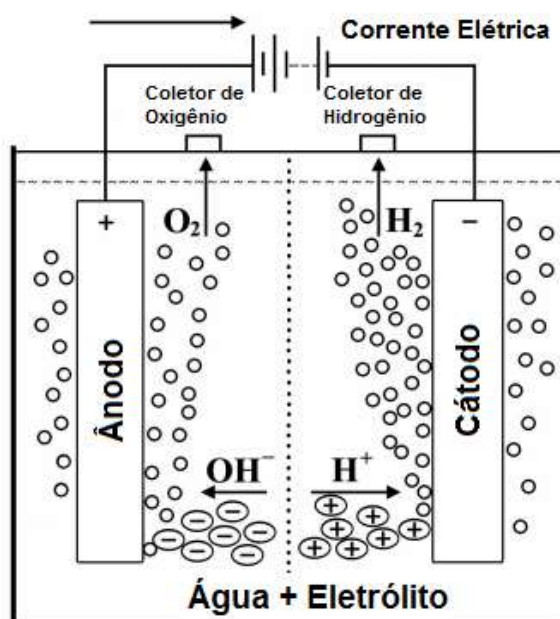


Figura 6 - Esquema de funcionamento eletrólise. Adaptado de Santos *et al.*, (2011) [32].

A fotoeletrólise é semelhante ao processo de eletrólise, porém faz uso direto da luz, ou seja, é a conversão da luz em corrente elétrica e depois a transformação da água em energia química útil (H_2) usando essa corrente. Uma célula fotoeletrolítica é composta por um dispositivo semiconductor que absorve a energia solar e gera a tensão necessária para separar as moléculas de água (Figura 7). A fotoeletrólise integra a geração de energia solar e a eletrólise da água em um único fotoeletrodo e é considerada o método renovável mais eficiente de produção de hidrogênio [26].

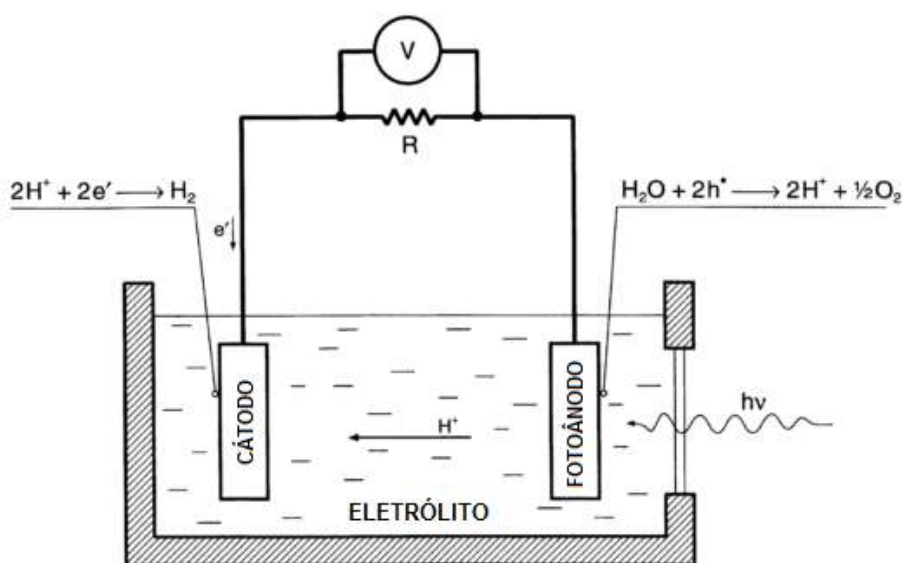


Figura 7 - Célula fotoeletrolítica. Adaptado de Nowotny *et al.*, (2002) [33].

Esta técnica teve seu início em 1972, quando Honda e Fujishima [6] utilizaram óxido de titânio como eletrodo para produção de hidrogênio em uma célula fotoeletroquímica (fotoeletrólise). No entanto, foi Edmond Becquerel quem realizou os primeiros estudos sobre a produção de tensão e corrente elétrica pela iluminação de uma interface eletrodo/eletrólito, ainda em 1839 [27]. Esta descoberta ficou conhecida como o efeito de Becquerel, e pesquisadores demonstram interesse em converter energia solar em energia elétrica ou obter combustíveis químicos como hidrogênio desde então.

Em linhas gerais, a fotoeletrólise é comparada e baseada no processo de geração de energia mais eficiente que existe na natureza: a fotossíntese. A fotossíntese é o método que os vegetais e algumas bactérias utilizam para transformar energia solar em energia química na forma de amido ou açúcar, tendo como subproduto apenas água e oxigênio [34]. A ideia de construir um

dispositivo artificial capaz de converter a energia solar em energia útil, imitando a conversão da fotossíntese, é uma importante base de pesquisas sobre *water splitting*, principalmente para fotoeletrolise.

A fotoeletrolise utiliza um reator, normalmente composto por um cátodo e um fotoânodo, este último revestido com um óxido semicondutor. Em seus estudos, Bak *et al.*, [33] examinam o reator de Honda e Fujishima [6] e demonstram que o mecanismo da fotoeletrolise é composto por quatro processos principais:

- 1) Ionização intrínseca induzida pela luz no material semicondutor (fotoânodo), resultando na formação de portadores de carga eletrônica (elétrons livres e buracos de elétrons);
- 2) Oxidação da água no fotoânodo pelos buracos de elétrons gerados, produzindo oxigênio gasoso (O₂) e íons H⁺;
- 3) Transporte de íons H⁺ do fotoânodo para o cátodo através do eletrólito e transporte de elétrons do fotoânodo para o catodo através do circuito externo;
- 4) Redução dos íons de hidrogênio no catodo pelos elétrons transportados.

Equacionando, a luz incidente ioniza o material semicondutor presente no fotoânodo, promovendo a excitação de elétrons à banda de condução e criando buracos de elétrons na banda de valência, conforme Equação 1.



Onde:

$h\nu$ – energia do fóton
 e' – elétron
 h° – buraco eletrônico

A reação descrita acima pode ocorrer quando a energia dos fótons ($h\nu$), ou seu comprimento de onda, for igual ou maior que o *band gap* do material do fotoânodo. Faz-se necessário aplicar um campo elétrico para evitar a

recombinação desses portadores de carga. Isto pode ser obtido através da modificação do potencial na interface eletrodo/eletrólito, com uma fonte externa.

Os buracos de elétrons gerados pela luz resultam na divisão de moléculas de água em oxigênio gasoso e íons de hidrogênio, conforme Equação 2.



Onde:

h° – buraco eletrônico
 $H_2O_{(líq.)}$ – água líquida
 $O_{2(gás)}$ – oxigênio gasoso
 H^{+} – íon hidrogênio

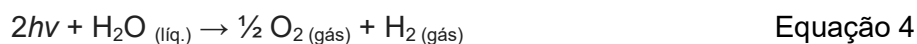
Este processo ocorre na superfície do fotoânodo. O oxigênio gasoso evolui no fotoânodo e os íons de hidrogênio migram para o cátodo através do circuito interno (eletrólito). Os elétrons gerados no fotoânodo como resultado da Equação 3 (corrente de polarização) são transferidos através do circuito externo para o cátodo, resultando na redução de íons de hidrogênio em hidrogênio gasoso, conforme Equação 3.



Onde:

H^{+} – íon hidrogênio
 e' – elétron
 $H_{2(gás)}$ – hidrogênio gasoso

Compilando as três equações, o processo completo da fotoeletrolise pode ser descrito conforme a Equação 4.



Onde:

hv – energia dos fótons;
 $H_2O_{(líq.)}$ – água líquida;
 $O_{2(gás)}$ – Oxigênio gasoso;
 H_2 – Hidrogênio gasoso.

Sob condições padrão, a água pode eletrolisar de forma reversível a uma determinada diferença de potencial, derivado da Equação 5. Em qualquer reação de redução e oxidação (redox), a energia liberada devido ao movimento de partículas carregadas dá origem a uma diferença de potencial. A diferença máxima de potencial é chamada de força eletromotriz (ΔE) [26].

$$\Delta G^0 = -nF \cdot \Delta E^0 \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

ΔG^0 – variação da energia livre de Gibbs;

ΔE^0 – variação do potencial elétrico da reação (força eletromotriz);

n – número de mols;

F – constante de Faraday.

A Equação 5 revela um processo endotérmico e envolve uma mudança na energia livre de Gibbs, que é o valor negativo do máximo trabalho elétrico, correspondente a 237,14 kJ/mol ou 2,46 eV para água. Então, a reação completa da fotoeletrolise pode ocorrer quando a energia do fóton absorvido pelo fotoânodo for igual ou maior 1,23 eV, pois este é um processo redox que utiliza dois elétrons [33].

3.4 Fotocatalisadores

O objetivo constante na pesquisa de fotoeletrolise é o desenvolvimento de um sistema eficiente, confiável, econômico e estável para obter hidrogênio a partir da água utilizando apenas a luz solar como entrada de energia. Hoje se sabe que a chave para alcançar estes objetivos passa pelo desenvolvimento de um material semicondutor para o fotoânodo com características suficientes para que o *input* de energia seja apenas solar [26].

Desde 1972, quando Honda e Fujishima [6] utilizaram óxido de titânio como fotoeletrodo, vários semicondutores de óxido metálico (TiO_2 , SrTiO_3 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , ZnO) e não-óxido (GaAs , CdS , InP) têm sido empregados como fotoânodo em células fotoeletrolíticas [3], [26], [35]. A estabilidade quanto à corrosão, resposta a uma faixa espectral, comportamento corrente-tensão e custo de produção são fatores chave no desenvolvimento de um bom fotoânodo [4].

Os materiais utilizados até o momento não conseguem reunir estas características necessárias, sendo preciso utilizar uma fonte complementar de energia. Por exemplo, materiais com menor valor de *band gap* necessitam de fótons com menor energia para promover a excitação de elétrons da banda de valência à banda de condução, sendo assim, utilizam melhor a luz do espectro visível, que compõe a maior parte do espectro, como será discutido no item 3.4.1. Porém são menos estáveis e mais propensos à corrosão do que os materiais com maior *band gap*. Por outro lado, estes, embora bastante estáveis quando em operação, absorvem uma parte significativamente menor da energia da luz incidente, necessitam fótons com maior energia para excitação de elétrons, o que somente se alcança na faixa UV do espectro, com comprimento de onda (λ) menor do que 400 nm [35]. A Figura 8 mostra o valor de *band gap* dos principais semicondutores utilizados em fotoeletrolise em pH ácido.

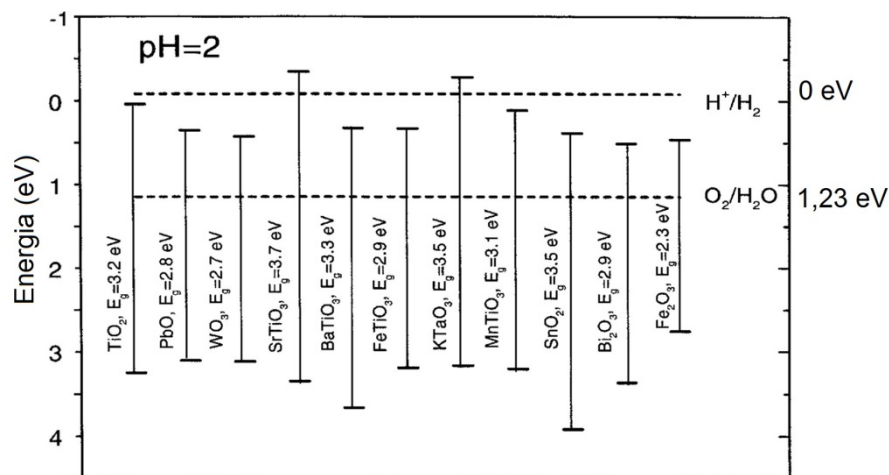


Figura 8 - *Band gap* de vários óxidos semicondutores em contato com eletrólito aquoso a pH 2. Adaptado de Ahmad *et al.*, (2015) [36].

O fotoânodo é composto por um semicondutor sobre substratos condutores transparentes aos comprimentos de onda ativos à reação [35]. A maior parte dos semicondutores estáveis é ativado somente dentro da região ultravioleta (UV), que representa apenas 6,6% do espectro solar que chega à superfície da terra. A luz visível compõe uma faixa espectral muito maior. Portanto, o desenvolvimento de semicondutores estáveis, com menores valores de *band gap* é altamente desafiador e necessário para a utilização mais eficiente da energia solar que chega à superfície terrestre [36].

Estudos referentes ao tema [36]–[38] apontam os requisitos para materiais fotocatalíticos. Dentre os principais, tem-se: estabilidade e durabilidade em operação; custo reduzido; melhor cristalinidade, poucos defeitos na estrutura cristalina; e excelente condutividade. É necessário unir esta resistência em operação com a capacidade de absorver comprimentos de onda referentes ao espectro visível, com menores valores de *band gap*, aproveitando assim de forma mais eficiente o espectro solar. Além disso, as propriedades estruturais e eletrônicas dos fotocatalisadores semicondutores basicamente determinam o processo de produção de H₂, incluindo etapas básicas como a absorção de fótons, separação e migração de carga e reações de interface eletrólito-material.

Em teoria, a reação completa da fotoeletrólise pode ocorrer quando a energia do fóton absorvida pelo fotoânodo for igual ou maior do que 1,23 eV [33]. Na prática, sobrepotenciais de energia são necessários para que a reação ocorra com rapidez suficiente e, portanto, o semicondutor deve possuir valores de *band gap* maiores que 1,6 a 1,8 eV para ser eficiente em operação. Para absorver uma grande parte da irradiação de luz visível, no entanto, seu valor deve ser inferior a 2,2 eV. Além disso, para reduzir e oxidar a água, a banda de condução deve estar localizada em um potencial mais negativo que o potencial de redução de água (0,0 eV vs. NHE), enquanto a banda de valência deve ser mais positiva que potencial de oxidação da água (1,23 eV vs. NHE) como indicado na Figura 9.

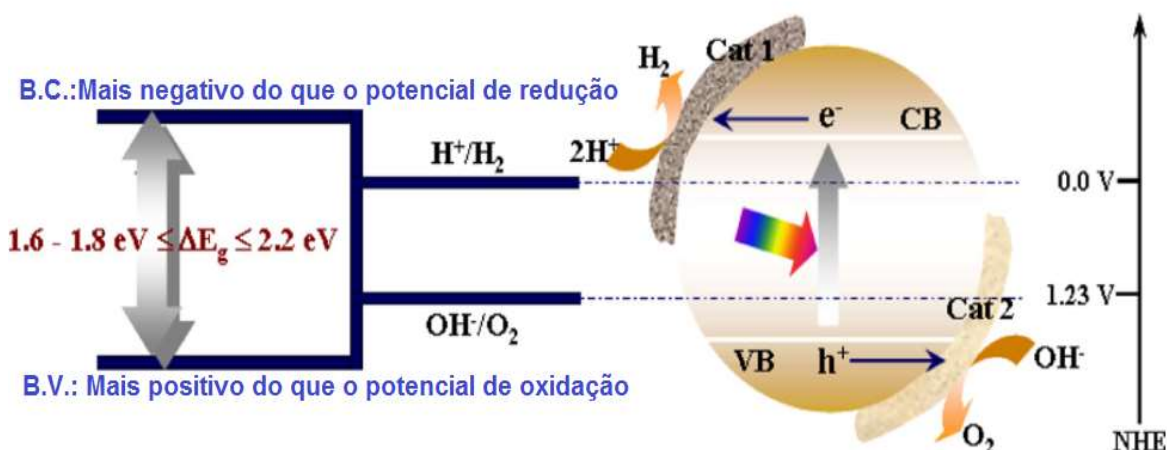


Figura 9 - Princípio das reações fotocatalíticas, requisitos mínimos para quebra da molécula da água. Adaptado de Ahmad *et al.*, (2015) [31], e Jang *et al.*, (2012) [33].

Deste modo, os materiais semicondutores ideais para fotoânodo devem apresentar *band gap* entre 1,6 e 2,2 eV, estrutura cristalina, serem estáveis em operação, terem custo acessível e estarem disponíveis para extração, transporte e processamento [36], [38].

3.4.1 Fotoânodos compostos por filmes finos

Diversos semicondutores têm sido estudados e utilizados com sucesso para aplicações catalíticas, contudo o dióxido de titânio (TiO₂) é o material conhecido mais estudado, devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas, alta estabilidade, não-toxicidade e baixo custo [2], [39]. No entanto, devido ao seu alto *band gap* (3,23 eV para a fase anatase e 3,02 eV para rutilo) [40], [41] este catalisador requer fótons com alta energia para a sua ativação, compreendidos na faixa UV do espectro solar. Assim, sua aplicação é limitada a uma pequena fração do da radiação incidente, 6,6% [42], como pode ser observado no gráfico da Figura 10.

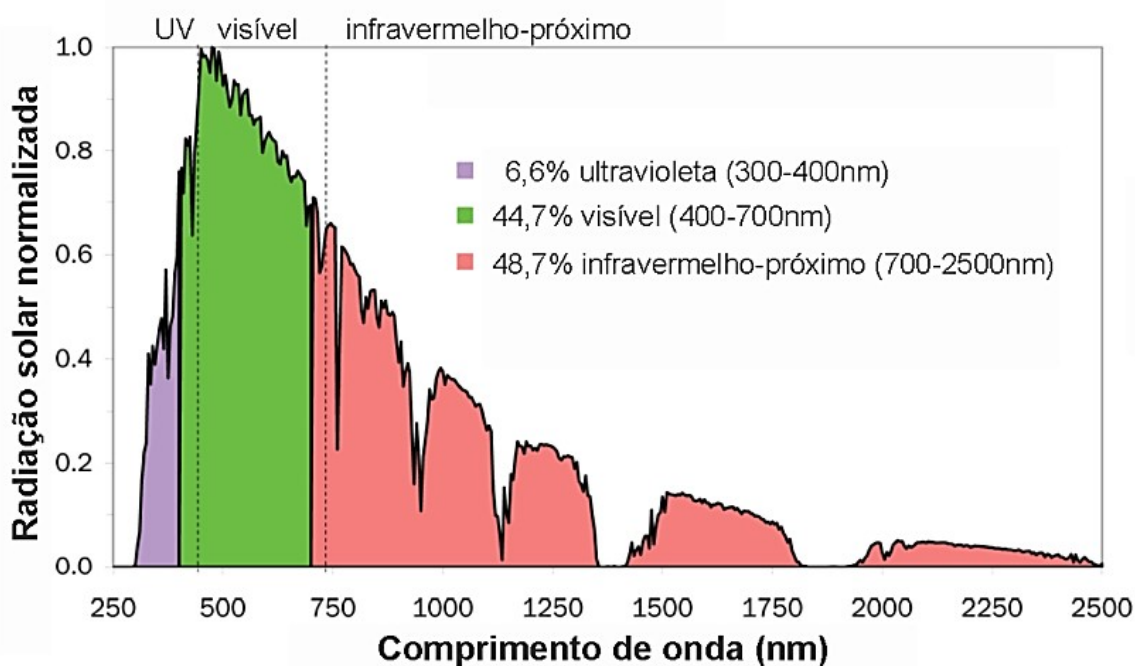


Figura 10 - Espectro de radiação solar normalizada incidente na superfície da Terrestre. Adaptado de Liou (2002) [42].

A busca por novos materiais que possam operar sob luz visível é um desafio importante para ampliar o desempenho da fotoeletrolise. Alguns semicondutores do tipo perovskita, volframita, pirocloro e estibotantalita (titanatos, vanadatos, niobatos e tantalatos) foram desenvolvidos e testados. Eles apresentaram resultados promissores, porém também algumas limitações, como área superficial específica baixa [8].

Para contornar este problema, recentemente tem-se optado pelo método de síntese sol-gel e a preparação de filmes finos em suportes transparentes rígidos (vidro) usando a técnica de *dip-coating*. Essa técnica tem a vantagem de ser simples, além disto, a microestrutura, morfologia e textura dos filmes podem ser facilmente controladas [7], [8].

Algumas pesquisas que exploram catalisadores que possam ser ativados sob luz visível apontam possibilidades como semicondutores acoplados, dopados e semicondutores mistos de óxido metálico, como os semicondutores de óxido misto à base de bismuto. Estes têm atraído interesse devido à sua excelente estabilidade, absorção de luz visível e propriedades fotocatalíticas. Estão inclusos, entre outros, o óxido de bismuto (Bi_2O_3), niobato de bismuto (Bi_3NbO_7), ferrita de bismuto ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) e ferrita de bismuto de perovskita (BiFeO)[7], [8].

Em sua pesquisa, Roper-Vega *et al.*, (2010) [8], relata a síntese por sol-gel de filmes finos a base de nióbio e bismuto, além de um metal, onde foram testados alumínio, gálio, índio e ferro. Foram realizadas caracterizações visando entender suas propriedades óticas e elétricas. O filme contendo gálio apresentou a maior cristalinidade, e assim menos partes amorfas entre os filmes. O filme contendo ferro ($\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$) exibiu o menor valor de *band gap* (2,47 eV), e a maior eficiência na geração de hidrogênio e degradação de fenol, devido à introdução de átomos de ferro, que formaram também as fases Bi_2O_3 e BiFeO_3

Estudos similares, envolvendo filmes compostos por $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ [43], foram realizados pelo método sol-gel variando a temperatura de tratamento térmico. Os resultados para *band gap* e área superficial específica estão demonstrados na Figura 11. É perceptível que o incremento na temperatura promove redução na área superficial do material, além de haver uma temperatura ótima para obtenção do valor de *band gap* desejado para aplicação

em questão. Na mesma pesquisa, os autores sintetizaram este filme pelo método do estado sólido, e trataram em 1050°C, obtendo um *band gap* de 1,84 eV.

Material	T (°C)	A. Sup. (BET) (m ² /g)	E _g (eV)
Bi ₂ FeNbO ₇	400	20	1.43, 1.71
	600	5	1.9
	800	<1	1.75

Figura 11 - Área superficial específica e *band gap* de filmes de Bi₂FeNbO₇ sintetizados pelo método sol-gel em diferentes temperaturas. Adaptado de Garza-Tovar *et al.*, (2006) [43].

Pesquisas como as apresentadas mostram que catalisadores da família Bi₂FeNbO₇ apresentam uma importante atividade fotocatalítica. Além disto, há uma forte relação entre suas propriedades catalíticas e seu valor de *band gap*, sendo este um parâmetro importante no desempenho do material.

3.4.2 Síntese de filmes finos

Há diversos métodos conhecidos para síntese de materiais. Dentre estes, os métodos químicos estão entre as principais técnicas de processamento para a produção de pós cerâmicos avançados com partículas nanométricas. Eles promovem reações a nível molecular, que levam à formação de partículas finas muito uniformes, as quais podem ser ajustadas às necessidades de projeto. Dentre estes, o método sol-gel é conhecido como uma das técnicas mais utilizadas. É empregado para produzir pós em escala nanométrica de óxidos, não-óxidos e compostos. Além disso, o método sol-gel propicia a síntese de materiais altamente puros utilizando compostos inorgânicos ou fontes metálicas como precursores [44].

A técnica de *dip-coating* (imersão) é amplamente utilizada para deposição de camadas e criação de filmes finos, principalmente devido a sua simplicidade operacional e facilidade quanto ao controle dos parâmetros envolvidos no processo [36], [45], [46]. Para a confecção de filmes finos pelo processo de imersão se utiliza um equipamento que permite prender os substratos ao braço do aparelho, controlando assim a velocidade e o tempo de imersão na solução.

Este método permite aperfeiçoar a qualidade dos filmes formados e o processo de deposição, pois permite avaliar a melhor velocidade de retirada do substrato da solução e a quantidade de mergulhos, ou seja, a quantidade de camadas depositadas sobre o substrato, o que influencia diretamente o perfil e espessura dos filmes [47].

Durante o processo de *dip-coating*, há quatro estágios: primeiramente o substrato é inserido na solução, a qual se adere a ele; então a lâmina é retirada da solução e ocorre a drenagem de material excedente e evaporação dos precursores. A Figura 12 ilustra de forma esquemática este processo.

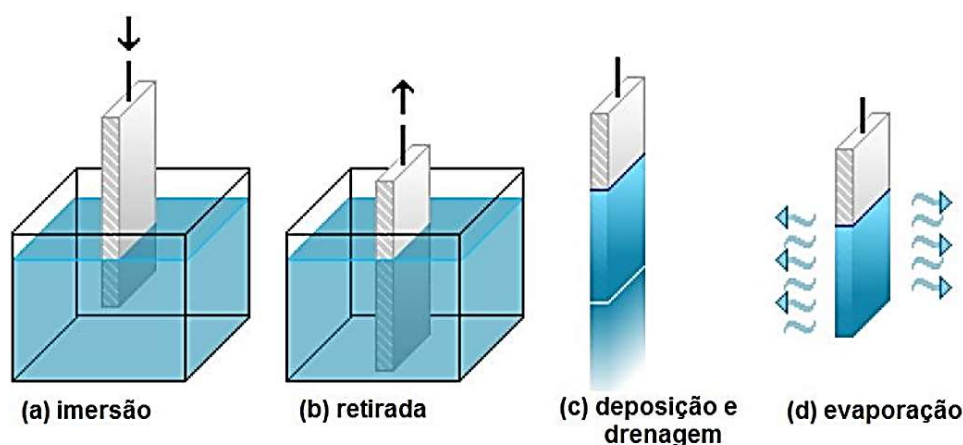


Figura 12 - Etapas do processo de deposição por *dip-coating*. Adaptado de Viana, (2011) [46].

3.4.3 Fotocatalisadores para tratamento de águas residuais

A pesquisa com materiais fotocatalisadores é muito versátil e abrangente. Além da aplicação principal explorada nesta dissertação (produção de hidrogênio), os materiais fotocatalisadores podem ser utilizados para outros fins, dentre eles para o tratamento de efluentes.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido propostos em diversas pesquisas visando a descontaminação ambiental. Uma das principais técnicas, a Fotocatálise Heterogênea (FH), foi aplicada pela primeira vez como remediação ambiental em 1983, onde se realizou a mineralização de clorofórmio e tricloroetileno através da irradiação de suspensão de TiO_2 [48]. A partir daí, o processo tem sido amplamente estudado como método de destruição de poluentes orgânicos e inorgânicos, entre outras aplicações.

A técnica de fotocatalise heterogênea consiste na geração de radicais livres de hidroxila (OH°), altamente oxidantes, capazes de mineralizar poluentes

orgânicos a formas não tóxicas, como CO₂ e H₂O. A grande vantagem dos POAs é que os poluentes são destruídos e não apenas transferidos de uma fase para outra, o que coloca como uma alternativa eficaz para o tratamento de efluentes. O processo envolve reações de redução e oxidação induzidas pela radiação, na superfície, de semicondutores minerais, utilizados como catalisadores [49]. A Figura 13 ilustra o mecanismo de funcionamento da FH.

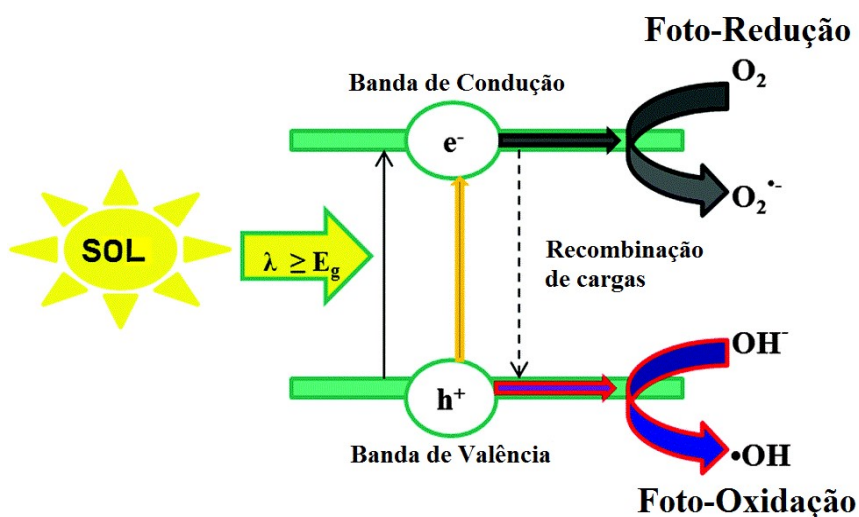


Figura 13 - Mecanismo de funcionamento da fotocatalise heterogênea. Adaptado de Colmenares e Luque (2014) [50].

O mecanismo é muito semelhante à quebra da molécula da água através da absorção de radiação. Quando o catalisador é irradiado com energia igual ou superior ao seu *band gap*, o par elétron/lacuna (e^-/h^+) é gerado na superfície da partícula. A recombinação destas cargas pode ocorrer muito rapidamente, contudo, caso haja oxigênio disponível para atuar como aceptor dos elétrons, ou se adicione H₂O₂ para auxiliar nesta função, ocorre a foto-redução, e a formação do radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$). Então a lacuna (h^+) pode oxidar água adsorvida no catalisador formando radical hidroxila (OH^\bullet). Estes radicais altamente reativos têm o potencial de mineralizar compostos orgânicos na solução [50].

3.5 Células eletrolíticas

Conforme exposto nesta revisão bibliográfica até o momento, foi visto que é possível gerar hidrogênio pela quebra da molécula da água, em um método conhecido como *water splitting*. Este processo fotoeletroquímico ocorre na interface da superfície eletrólito/eletrodo sendo o eletrodo composto por um filme semicondutor (fotoânodo). Este processo acontece em reatores fotoeletroquímicos conhecidos como PEC (*photo-electrochemical cell*), conforme ilustrado de forma básica na Figura 14. A célula é constituída por dois eletrodos imersos em um eletrólito aquoso, que funciona como meio para o transporte de íons [51].

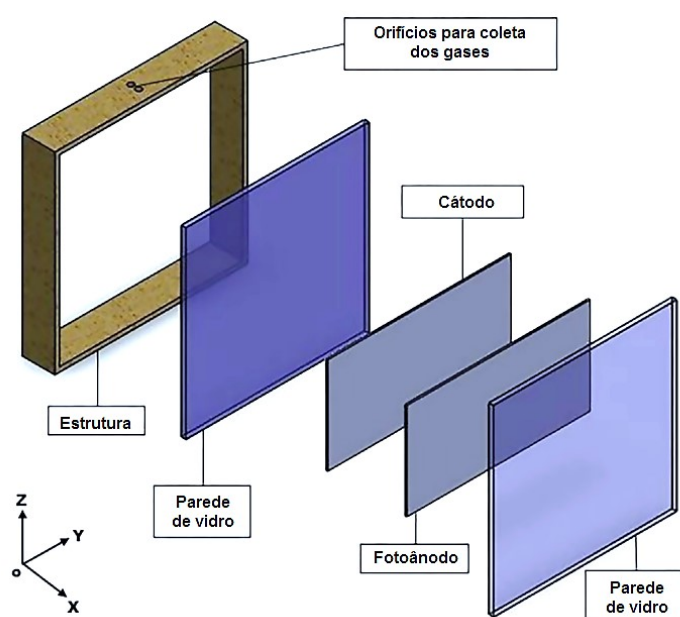


Figura 14 - Componentes básicos de um reator PEC. Adaptado de Qureshy *et al.*, (2019) [51].

Há diversos estudos na literatura sobre geração de hidrogênio [5], [7], [26], [37]. Grande parte deles foca seu objetivo no desenvolvimento de fotocatalisadores, como semicondutores tipo-n, tipo-p ou tipo híbrido, além de elementos químicos combinados, rotas de síntese e substrato, conexão elétrica monolítica ou monolítico-bipolar. Recentemente pesquisadores avaliaram o efeito dos parâmetros envolvidos no que diz respeito ao reator, como membranas, eletrólitos, fotocatalise, projetos de reatores e combinação entre os sistemas PEC com outros sistemas.

Em sua pesquisa, Qureshy *et al.*, (2019) [51] avaliou dois projetos de reatores PEC. Comparou a influência do fluxo solar, as distâncias entre os

fotoeletrodos e as janelas de vidro externas, a distância entre os fotoeletrodos, a eficiência de conversão e a taxa de produção de hidrogênio. Os resultados indicaram que a taxa de produção de hidrogênio aumenta à medida que a área do eletrodo aumenta, pois desta forma é possível absorver mais radiação solar. Além disso, com a diminuição da distância entre o fotoeletrodo e a janela externa, a eficiência de conversão de energia solar em hidrogênio aumenta, devido à maior quantidade de energia disponível para o processo.

Tendo como objetivo entender a engenharia por trás do funcionamento dos reatores PEC, Minggu *et al.*, (2010) [52] se concentrou principalmente em dispositivos fotoelocroquímicos menores, com foco no desenvolvimento de um reator prático. Em sua revisão, Carver *et al.*, (2012) [3] identificou os seguintes requisitos operacionais como críticos para o projeto de uma célula fotoeletrolítica prática:

1. A absorção de luz pelo fotoânodo semicondutor deve ser maximizada. O projeto do reator também deve ser adequado para uso com luz solar focada ou concentrada para intensificar o desempenho do reator PEC.

2. Separação de produtos para evitar reações de recombinação. Se os produtos da fotoeletrólise (H_2 e O_2) não forem separados, reações secundárias (redução de oxigênio no cátodo e oxidação de hidrogênio no fotoânodo) diminuirão a eficiência geral do processo. Além disso, em um reator não separado, é possível produzir misturas potencialmente explosivas destes gases. Portanto, a separação dos compartimentos anódico e catódico é essencial.

3. Otimização da distribuição de potencial no reator. O ânodo e o cátodo devem estar o mais próximo possível para minimizar perdas potenciais ôhmicas na solução. E ainda simetricamente opostas, para minimizar as não uniformidades nas distribuições de potencial e corrente.

4. O reator deve ser quimicamente resistente aos eletrólitos utilizados para eletrólise da água, álcalis relativamente concentrados e impermeáveis ao hidrogênio, permitindo assim a coleta efetiva.

Em seu estudo de revisão, Minggu *et al.*, (2010) [52] conclui que há muitas pesquisas relacionadas a fotoânodos, porém há poucos estudos sobre a

forma dos reatores PEC, o que se justifica por haver muita pesquisa e desenvolvimento a ser feito para melhorar a eficiência e a estabilidade do catalisador. Geralmente a forma e a geometria da célula estão relacionadas ao arranjo dos eletrodos. O autor afirma ainda que o design ideal da fotocélula é aquele que proporciona ao fotoânodo uma exposição máxima à luz. O sistema para captura dos gases e movimentação de íons na solução também deve ser considerado para a concepção de um reator PEC eficiente.

3.5.1 Eletrólitos

Há um elemento crítico que deve ser considerado para que as reações de fotoeletrólise ocorram de forma eficiente nos reatores PEC: o eletrólito e sua concentração no meio. O processo de *water splitting* ocorre quando, ao incidir no fotoânodo, a luz solar excita o semicondutor promovendo dois elétrons à banda de condução e gera dois buracos de elétrons na banda de valência. É neste elemento eletrônico que ocorre a oxidação de água à O_2 e H^+ . Na etapa subsequente do processo, os íons H^+ devem ser transportados para o cátodo, onde serão reduzidos a hidrogênio gasoso, o sub produto desejado da reação. Para que ocorra este transporte, a solução deve apresentar boa condutividade iônica.

Usualmente são adicionados sais inorgânicos à solução visando melhorar sua condutividade. As soluções iônicas à base de sulfato apresentam condutividades muito pequenas. Eletrólitos muito ácidos ou muito básicos podem levar a problemas de corrosão nos eletrodos e na célula eletrolítica. O eletrólito comumente utilizado em células PEC é o hidróxido de potássio (KOH), em concentrações de 25 a 30% [53]. Em sua dissertação de mestrado, Reolon (2013) [54] utiliza como eletrólito fosfato de potássio na concentração de 1 M, buscando obter hidrogênio por fotoeletrólise. Outros tipos de eletrólitos que podem ser utilizados são hidróxido de sódio (NaOH) e cloreto de sódio (NaCl). Contudo, há a possibilidade de os íons cloro serem oxidados no ânodo a gás cloro (Cl_2) no lugar dos íons OH^- . Devido a sua boa condutividade e inércia ao meio, o uso dos eletrólitos KOH e Na_2SO_4 são mais frequentes nos estudos sobre a eletrólise da água [55].

3.6 Técnicas de Caracterização

Este tópico apresenta os fundamentos teóricos das duas principais técnicas de caracterização utilizadas na presente pesquisa. São elas: espectroscopia UV-Vis e ensaio de fotocorrente.

3.6.1 Propriedades Óticas

Os materiais semicondutores são caracterizados por apresentarem um gap óptico na região infravermelho, visível ou ultravioleta. Isto representa uma barreira de absorção, relacionado à energia do fóton necessária para gerar um par elétron-buraco. A absorção inicia quando a energia do fóton incidente é igual à energia de separação entre as bandas de condução e valência - *band gap* (E_g), então há um espectro contínuo de absorção até determinada energia, que está relacionada à estrutura específica das bandas envolvidas e da densidade de estados (quantidade de bandas), além de outros fatores definidos pela mecânica quântica [56].

Há dois modelos mais comuns de transição de elétrons: direto ou indireto, como demonstrado na Figura 15. As duas transições podem ocorrer ao mesmo tempo, entretanto é difícil detectá-las devido à alta energia e baixa probabilidade. Para determinar com precisão o modelo de transição de um material, se faz necessário cálculo de DFT (Teoria Funcional da Densidade), que é uma teoria mecânico-quântica usada para resolver sistemas de cálculos da energia de ionização e análise da teoria de bandas. Contudo, é possível estimar qual é o modelo de transição de um material através do método de Kubelka-Munk [57].

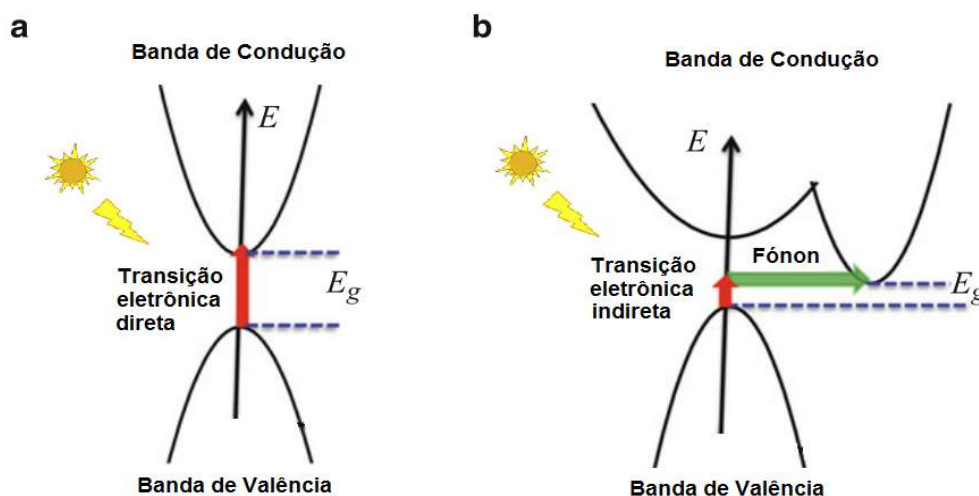


Figura 15 - Teoria de bandas para transição direta (a) e indireta (b). Adaptado de Medina-Ramirez *et. al.*, (2015) [56].

Usualmente a determinação do *band gap* óptico de um material com superfície lisa e homogênea, como no exemplo da Figura 16a, é realizada mensurando sua absorção, por medidas conjuntas de transmissão e refletância. Contudo, no caso de superfícies heterogêneas, rugosas ou opacas, como em pós e filmes rugosos, isto não é possível. Nestes casos, se utiliza a técnica de Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD). Nestes materiais, os raios de luz refletidos se difundem em muitas direções diferentes (Figura 16b), então se utiliza uma esfera integradora (Figura 16c), que permite realizar a leitura do somatório dos raios (R_d) e não apenas do sinal especular (R_s) [58]. Esta técnica fornece os valores referentes à refletância difusa em cada energia de fóton aplicada.

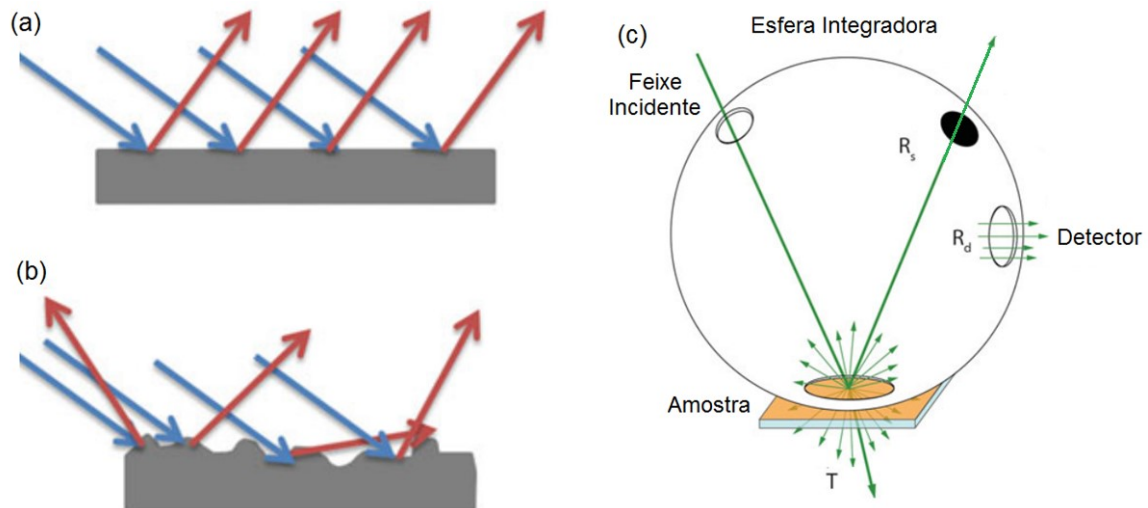


Figura 16 - Reflexão em uma superfície lisa (a) e heterogênea ou irregular (b). Esfera integradora acoplada ao Espectrômetro UV-Vis (c). Adaptado de Medina-Ramirez *et. al*, (2015) [56] e Murphy (2007) [58].

O modelo de Kubelka-Munk [59] utiliza os dados obtidos da refletância difusa (ERD) para calcular um coeficiente de espalhamento (s), o qual é constante, e um coeficiente de absorção (k), e então descrever as propriedades ópticas de um material, conforme Equação 6.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

- F(R) – Função Kubelka-Munk
- R - Refletância difusa
- k - Constante de absorção
- s - Fator de espalhamento (*scattering*)

É importante enfatizar que o modelo de Kubelka-Munk foi postulado para materiais sólidos (bulk). Assim ele funciona para filmes como uma aproximação, sendo possível assim a estimativa de um valor próximo ao que seria encontrado no material bulk. Contudo, quanto mais fino for o filme, menos preciso será o resultado desta técnica [58]. Além da determinação do F(R), é necessário transformar os valores de comprimento de onda que foram utilizados no ensaio em energia de fótons, na forma de elétron-volt (eV). A Equação 7 demonstra a conversão, que de forma simplificada é equivalente a $1240/\lambda$.

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \times 2,999 \cdot 10^8}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

- E_g – Energia de *band gap* (eV)
- h – Constante de Plank ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s)
- ν – Energia do fóton incidente (eV)
- c – Velocidade da luz ($2,999 \times 10^8$ m/s)
- λ – Comprimento de onda (nm)

Uma vez determinados F(R) e $h\nu$, é possível calcular o *band gap* óptico do material plotando a Equação 8. O coeficiente n está relacionado ao modelo de transição eletrônica do material: para transições diretas $n = 4$, para transições indiretas $n = 1$. Desta forma, se traça uma extrapolação na área linear da curva (Figura 17) até o ponto que intercepta o eixo das abcissas, que corresponde ao valor do *band gap* óptico do material.

$$[F(R) * h\nu]^{n/2} \text{ vs } h\nu \quad \text{Equação 8}$$

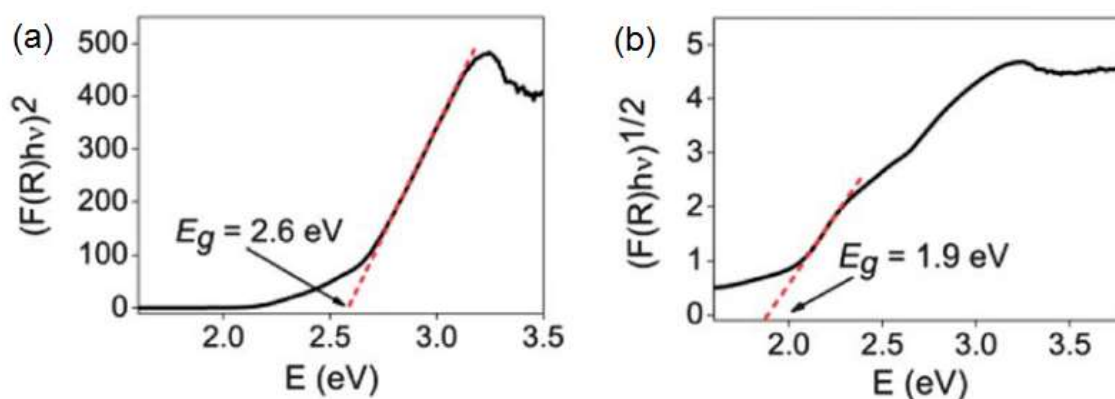


Figura 17 - *Band gap* de nanopartículas Bi-Fe-Nb-O calculadas pela função Kubelka-Munk; (a) para transição eletrônica direta e (b) indireta. Adaptado de Bencina *et al.*, 2014 [60].

Em seus estudos, Bencina *et al.*, 2014 [60] avaliou a relação entre a transição direta e indireta de elétrons em óxidos com estrutura pirocloro contendo Bi-Fe-Nb-O. Como demonstrado na Figura 17, foi concluído que a transição direta apresenta maiores valores de *band gap*. Wei *et al.*, 2009 [61] chegou aos mesmos resultados em outras estruturas do tipo pirocloro contendo óxido de bismuto. Isto demonstra que quando se considera a transição direta, se leva em consideração o pior caso, ou seja, há alguma absorção e excitação com níveis menores de energia, ou comprimentos de onda maiores.

Depois de se obter o valor de *band gap* do material, é possível encontrar seu comprimento de onda equivalente, ou seja, qual a energia mínima necessária para ativação do semicondutor relacionada ao comprimento de onda do espectro solar. Basta rearranjar a Equação 7 isolando o λ . Com este valor é possível estimar o maior comprimento de onda que ainda contém energia suficiente para promover excitação de elétrons no material, e assim estimar o percentual do espectro solar que o semicondutor é capaz de utilizar, e consequentemente estimar sua eficiência de conversão.

3.6.2 Fotocorrente

O ensaio conhecido como medida de fotocorrente consiste em uma técnica fotoelétrica usada para determinar parâmetros elétricos de semicondutores de óxido metálico. As curvas de fotocorrente *versus* potencial são normalmente obtidas fazendo-se uma varredura de potenciais na interface semicondutor-eletrólito em combinação com uma iluminação que simula a luz

solar. Esta técnica requer uma célula fotoeletroquímica típica de três eletrodos (PEC). Usualmente é composta de um fotoânodo semiconductor, ou seja, o material que se deseja caracterizar; um cátodo, geralmente feito de platina; e como referência, um eletrodo saturado de calomelano (SCE) ou de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). A incidência de luz se dá em uma área conhecida do fotoeletrodo [56].

O sinal de saída de corrente (I) depende do potencial (V) aplicado ao eletrodo de trabalho. A magnitude desses pulsos de corrente é uma função do potencial de superfície semicondutora (S). Quando $S=0$, o pulso de corrente desaparece, sendo igual a 0. Este ponto define diretamente o estado da tensão de banda plana do semiconductor ($V_{ON} = V_{Fb}$) [62]. Os gráficos da Figura 18 demonstram exemplos de leitura da corrente obtida (I) versus potencial aplicado (V) para filmes finos de TiO_2 e nanopartículas de $g-C_3N_4$ -Bi-Fe-Nb-O.

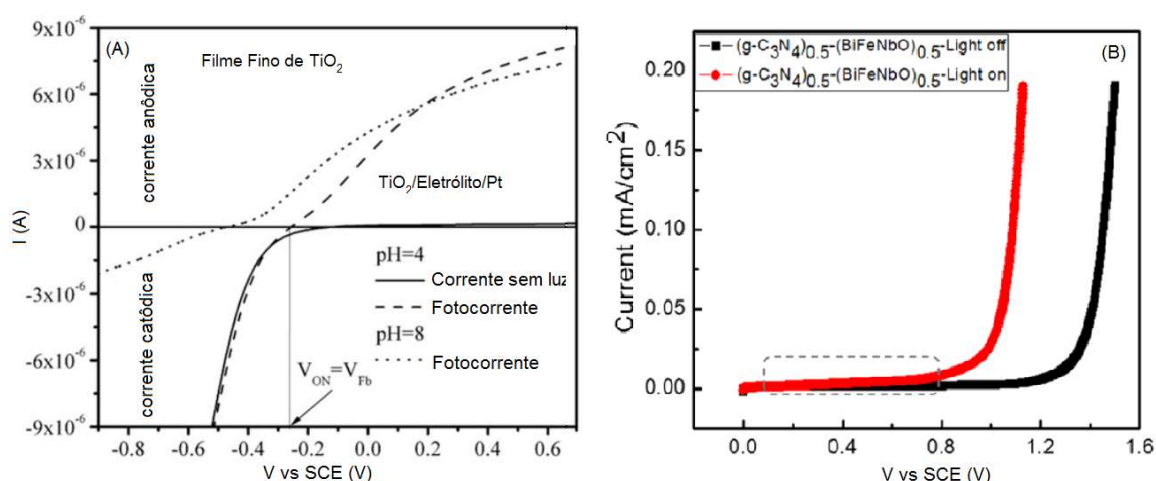


Figura 18 - (A) Curvas de corrente-tensão (I - V) de um fotoeletrodo de TiO_2 em uma célula PEC no escuro e sob iluminação em pH 4 e pH 8. Adaptado de Medina-Ramirez *et al.* (2015) [56]. (B) Densidade de corrente vs tensão aplicada com e sem luz de nanopartículas de Bi-Fe-Nb-O. Adaptado de Yin *et al.*, (2017) [10].

Observa-se que o incremento da corrente, quando da leitura com a presença de luz em comparação à ausência dela, se dá pela fotogeração de éxcitons, ou pares elétron/buraco. Assim, a intensidade da fotocorrente tem sido considerada como um dos parâmetros mais eficientes para avaliar a atividade fotocatalítica de um material. É consenso entre pesquisadores que uma alta intensidade de fotocorrente sugere uma alta eficiência para geração e separação de pares elétron/buraco e, portanto, uma alta atividade fotocatalítica [62].

4 METODOLOGIA

A metodologia empregada para realização desta pesquisa foi desenvolvida em duas correntes distintas: filmes e partículas. Ambos materiais foram sintetizados pelo método sol-gel. O fluxograma da Figura 19 ilustra as etapas desenvolvidas.

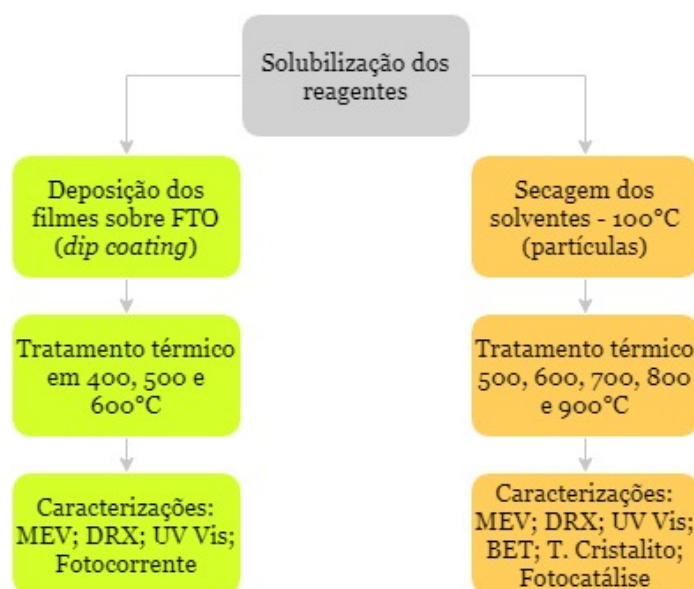


Figura 19 - Fluxograma da metodologia usada para a realização deste trabalho.

4.1 Materiais

Os materiais foram utilizados da forma que foram recebidos, sem processamento prévio. A Tabela 1 apresenta a relação de todos os materiais utilizados neste trabalho.

Material	Forma molecular	Pureza	Marca
Acetilacetona	$C_5H_8O_2$	99%	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico	HCl	38%	Dinâmica
Álcool etílico	C_2H_6O	95%	Reatec
Nitrato de bismuto III PA	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	98-100%	Vetec
Nitrato de ferro	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98-100%	Synth
Cloreto de nióbio V	$NbCl_5$	100%	CBMM

Tabela 1 - Relação de reagentes utilizados.

4.2 Métodos

4.2.1 Sol-gel

O sistema sol-gel Bi-Fe-Nb-O foi preparado em três etapas. As quantidades dos precursores foram calculadas em função da estequiometria desejada, conforme apresentado na Tabela 2:

Composição	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (g)	Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O (g)	NbCl ₅ (g)
Bi ₂ NbO ₇	-		
Bi ₂ Fe _{0,8} NbO ₇	0,6594	1,9799	0,4625
Bi ₂ FeNbO ₇	0,8242		
Bi ₂ Fe _{1,2} NbO ₇	0,9891		

Tabela 2 – Quantificação dos reagentes utilizados.

A síntese se deu da seguinte forma:

1) dissolução do precursor metálico (nitrato de ferro) em 5mL de acetilacetona sob agitação magnética por 15 minutos. Paralelamente a este processo, o nitrato de bismuto foi solubilizado em 5 mL de acetilacetona também sob agitação magnética por 15 minutos. O cloreto de nióbio foi solubilizado separadamente em 4 mL de ácido clorídrico sob agitação magnética por 5 minutos;

2) Após total solubilização, a solução contendo bismuto foi homogeneizada, em agitação, com a solução contendo ferro;

3) Então, a solução contendo nióbio foi titulada na anterior, mantida sob agitação constante até total solubilização, formando um sol homogêneo com coloração amarelo alaranjada.

Para a produção das partículas, a solução contendo 1 mol de ferro (Bi₂FeNbO₇) foi seca em 100 °C por 1 hora e tratada termicamente em 500, 600, 700, 800 e 900 °C, com patamar de 1h e taxa de 2°C.min⁻¹.

Para fabricação dos filmes, esses sóis foram depositados nos substratos pela técnica de *dip coating*.

4.2.2 Dip-coating

Para a confecção dos filmes pelo processo de imersão (*dip-coating*), foi utilizada uma máquina universal de ensaios mecânicos que permite prender os substratos ao braço do aparelho, controlando-se assim a velocidade imersão e remoção do substrato da solução.

Lâminas de vidro transparentes (15 mm × 25 mm) contendo uma camada condutora composta por óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foram utilizadas como substrato para deposição do sol e suporte para os filmes finos. Elas foram previamente limpas com álcool etílico em banho ultrassônico por 30 minutos e levadas ao forno em 400°C para eliminação de qualquer matéria orgânica presente, visando facilitar a formação dos filmes.

Foram realizadas cinco imersões para cada lâmina, com intervalo de 5 minutos entre cada uma para secagem do material depositado. A velocidade de retirada foi fixada em 5 cm.min⁻¹, por visualmente conferir maior uniformidade às camadas depositadas em cada etapa, após pré-testes utilizando outras velocidades.

Após este processo, as amostras foram submetidas a secagem à temperatura ambiente por 15 horas. Posteriormente, os filmes que possuíam de zero a 1,2 x 10⁻³ mol de ferro foram divididas em três grupos e passaram por tratamento térmico nas temperaturas de 400, 500 e 600°C, conforme configurações apresentadas na Tabela 3. Foram utilizadas estas três temperaturas uma vez que acima de 600°C o FTO que confere condutividade ao substrato pode se degradar, afetando o desempenho do filme [63]. Foi utilizada uma taxa de aquecimento lenta, 2°C.min⁻¹, e patamar de uma hora na temperatura máxima, visando produzir filmes cristalinos (com as fases bem definidas).

		Temperatura (°C)		
		400	500	600
Ferro (x10 ⁻³)	0	1	2	3
	0,8	4	5	6
	1,0	7	8	9
	1,2	10	11	12

Tabela 3 - Configurações para nomenclatura dos filmes em função da temperatura de tratamento e quantidade de ferro.

4.3 Caracterizações

Para caracterização dos filmes finos, foram realizados os ensaios de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia UV-Vis. Para caracterizar os pós, ainda foram realizados ensaios de área superficial específica (BET) e análise de tamanho de cristalitos.

As análises de Espectroscopia UV-Vis foram realizadas com um espectrômetro Cary 5000 do CEOMAT – Centro de Espectroscopia Óptica de Materiais da UFRGS. A leitura foi realizada no modo de refletância difusa e o valor de *band gap* foi estimado pelo método de Kubelka-Munk.

A cristalinidade dos materiais obtidos foi avaliada utilizando a técnica de difração de raios X (DRX). As fases cristalinas presentes foram identificadas através do banco de dados de padrões de difração JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) para compostos inorgânicos e com o auxílio do *software X'Pert High Score*. Se utilizou um difratômetro marca Philips, modelo X'Pert MDP, com geometria 2θ , utilizando um tubo de radiação Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 40 mA. A análise foi realizada a uma taxa de 0,05°/minuto, em intervalos de 1 segundo/passos e com a região angular 2θ de 5° a 75°.

Através dos dados coletados utilizando-se a técnica de DRX também foi realizada a análise de tamanho de cristalito, sendo possível determinar, através da Equação de Scherrer (Equação 10), o tamanho médio das partículas em um material [64].

$$t_c = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos(\theta)} \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

- t_c – Tamanho de cristalito (nm)
- k – Constante de Scherrer (0,91)
- λ – comprimento de onda de raios X incidente
- β – Largura a meia altura do pico de difração de maior intensidade
- θ – Ângulo de Bragg do pico de difração de maior intensidade

É importante pontuar que os ângulos são utilizados em radianos e que a constante de Scherrer (β) normalmente varia entre 0,89 e 0,94 dependendo da função usada para ajustar o pico, além de sua forma e simetria. A dimensão

obtida considera cristalitos como se fossem cubos, monodispersos em tamanho. Portanto, para diferentes reflexões e diferentes formas cristalinas, a interpretação de t_c deve ser tratada com algum cuidado. Para sistemas polidispersos, t_c é uma medida do tamanho médio do cristalito em volume [64].

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para caracterização morfológica dos filmes e partículas produzidos. Assim, foi possível avaliar propriedades como espessura, presença de trincas, tamanho e dispersão de partículas, porosidade e presença de impurezas. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo EVO MA10 a 10kV. As amostras foram metalizadas com ouro e afixadas em fitas de carbono, estas foram coladas sobre *stubs* que se encaixam no porta-amostras do microscópio.

A área superficial específica dos pós foi obtida pelo método BET (Nova 1000e, Quantachrome) utilizando nitrogênio líquido e nitrogênio gasoso 5.0. Para a medida foi utilizado 1g de amostra que foi seca em estufa a 100 °C por 24h, seguida de secagem à vácuo por mais 30 minutos.

4.4 Aplicações Ambientais

4.4.1 Produção de Hidrogênio

As análises qualitativas dos filmes visando avaliar sua capacidade de evolução de H₂ foram realizadas por ensaios de fotocorrente. Para tanto foi utilizada uma célula fotoeletroquímica (Figura 20).

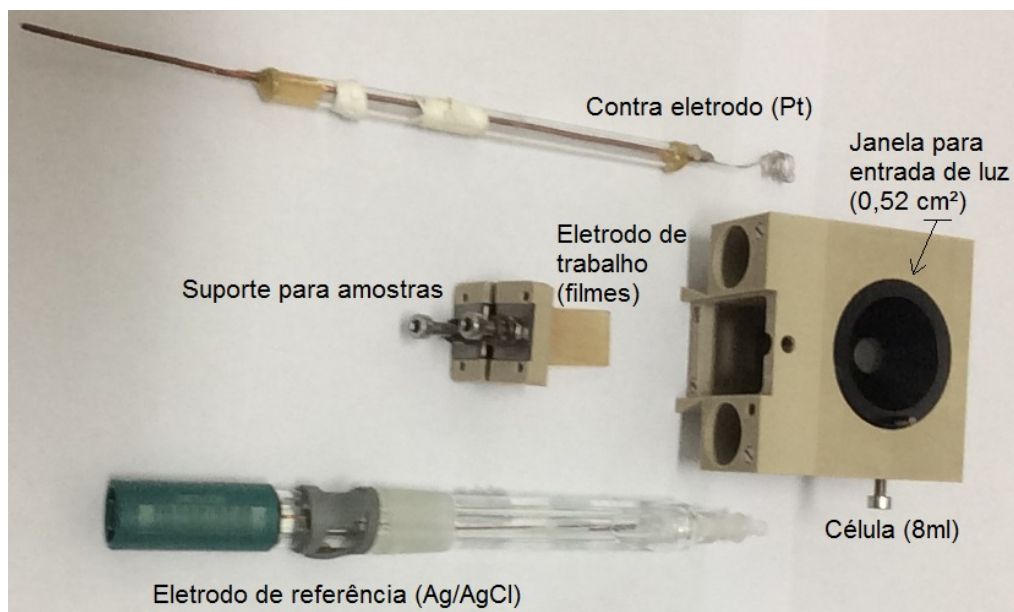


Figura 20 - Esquema da célula fotoeletroquímica e aparatos utilizados no ensaio de fotocorrente. Fonte: Autor, 2019.

Foi utilizado um potenciostato (AUTOLAB, PGSTAT 101N). As medidas foram realizadas na região de potencial entre -1,0 e 1,8 *versus* Ag/AgCl, com uma velocidade de varredura de 10 mV/s, com e sem iluminação. Foi utilizado um simulador de luz solar, (LOT Quantum Design, GmbH) com uma lâmpada de xenônio em uma potência fixa durante a realização da medida em 100 mW.cm^{-2} , (1 sol). Como eletrólito foi utilizado uma solução de 0,5 M de sulfato de sódio (Na_2SO_4). Os filmes foram utilizados como eletrodo de trabalho (WE). Como contra eletrodo (CE) se utilizou um fio de platina e como eletrodo de referência (RE) se utilizou um eletrodo Ag/AgCl.

4.4.2 Fotocatálise Heterogênea

Para avaliar a atividade fotocatalítica das partículas, foram realizados ensaios de fotocatalise para degradação da corante sintético Azul de Metileno (10 mg/L), substância orgânica utilizada como molécula modelo para estudos de atividade fotocatalítica de materiais.

Foi utilizado um reator de quartzo encamisado, como representado na Figura 21. O reator possui um envoltório para circulação de água em 30°C , para que não ocorra variação da temperatura ao longo da reação. O volume útil do

reator é de 130 ml. O catalisador (100 mg) foi homogeneizado por ultrassom durante 10 minutos antes dos ensaios e mantido suspenso com agitação magnética no reator. Para aeração do reator utilizou-se um aerador (Resun, 0,024 Mpa).

Foram coletadas alíquotas de 3 ml a cada 15 min e o tempo de reação foi de 150 min. A retirada de alíquotas não provocou alteração na concentração de catalisador, uma vez que a retirada removia também o material em suspensão sob agitação na solução. As amostras foram analisadas em espectrofotômetro UV-VIS (Agilent Technologies, modelo Cary 7000) nos comprimentos de onda de 500 a 800 nm, visando acompanhar a degradação pelo pico de maior intensidade (664 nm). Como fonte de irradiação, foram utilizadas 12 lâmpadas UV de 8 W, totalizando 96 W.

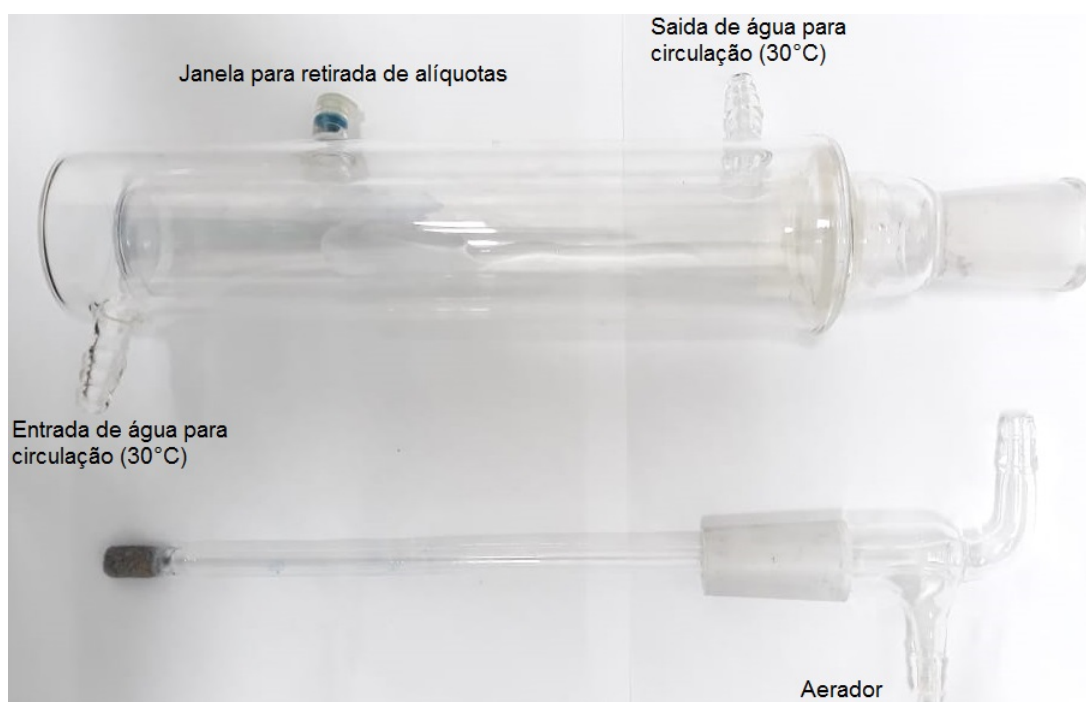


Figura 21 - Reator empregado nos ensaios de fotocatalise. Fonte: Autor, 2019.

A cinética das reações de fotocatalise se ajusta melhor ao Modelo de Langmuir-Hinshelwood (Equação 10), com a taxa de degradação de pseudo-primeira ordem. Além da constante cinética, é possível calcular o tempo de meia vida (Equação 11),

parâmetro que expressa o tempo necessário para que a concentração da solução em questão diminua à metade do seu valor inicial [65].

$$k_{ap} \cdot t = \ln(C_0/C) \quad \text{Equação 10}$$

$$t_{1/2} = \ln(2/k_{ap}) \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

- k_{ap} – Constante cinética aparente da reação (min^{-1});
- t – Tempo transcorrido (min);
- C_0 – Concentração inicial;
- C – Concentração no tempo t ;
- $t_{1/2}$ – Tempo de meia vida (min).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Partículas

5.1.1 Morfologia

O tamanho de cristalito dos óxidos produzidos foi avaliado utilizando a equação de Scherrer, considerando o pico de maior intensidade coletado a partir do difratograma de raios X de cada material. Para analisar a influência do tratamento térmico na área superficial específica das nanopartículas, foram realizadas análises de isotermas de adsorção de nitrogênio (BET). A Figura 22 ilustra os resultados obtidos nestes dois ensaios, os quais são expostos na Tabela 4.

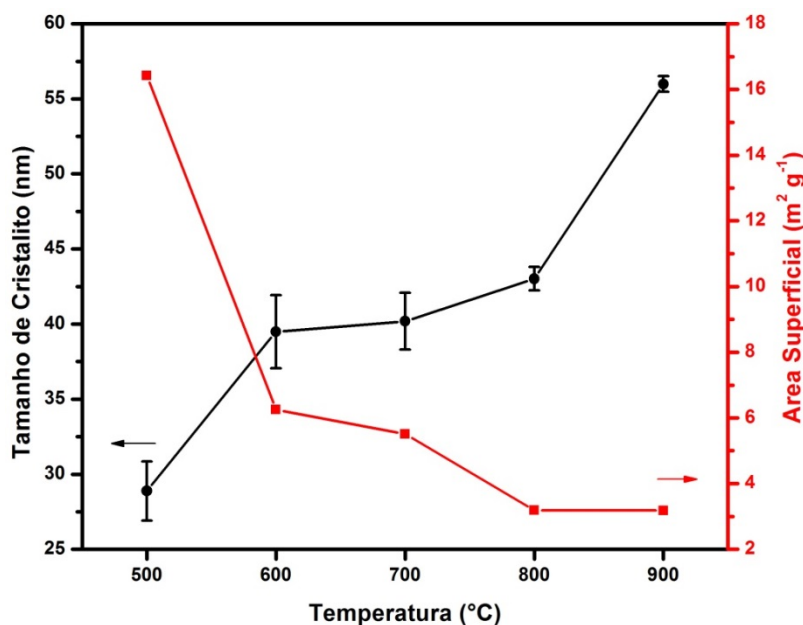


Figura 22 - Tamanho de cristalito e área superficial das partículas em função da temperatura de tratamento térmico.

Temperatura (°C)	Tamanho de Cristalito (nm)	Área Superficial (BET) (m ² g ⁻¹)
500	28,89 ± 1,97	16,421
600	39,49 ± 2,43	6,251
700	40,19 ± 1,89	5,507
800	43,02 ± 0,78	3,187
900	55,99 ± 0,52	3,186

Tabela 4–Tamanho de cristalito e área superficial das partículas em função da temperatura de tratamento térmico.

É possível observar que o incremento da temperatura de tratamento térmico faz com que ocorra uma redução na área superficial específica e um aumento no tamanho de cristalito do catalisador. O material tratado em 900°C apresentou diâmetro de aproximadamente 57 nm. Os catalisadores sintetizados a temperaturas menores tiveram tamanho menor, sendo 29 nm para a amostra tratada em 500°C.

Este fenômeno ocorre porque o tratamento térmico é um parâmetro crítico na síntese de materiais pelo método sol-gel. O incremento da temperatura diminui o tempo de todas as etapas do processo, inclusive o tempo de nucleação, e assim provoca uma taxa de reação mais rápida, levando à formação de cristais maiores, com menor área superficial específica [66].

A caracterização morfológica das partículas (Figura 23) foi realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura. No geral, é possível evidenciar a formação de partículas com dimensões na ordem de 100 nm. As partículas tratadas termicamente em 500°C apresentaram formato aproximadamente esférico, de tamanhos variados e formação de agregados. À medida que a temperatura de tratamento térmico é elevada, as partículas adquirem um formato mais oval, apresentando predominantemente esta forma em 900°C, provavelmente devido à formação da fase mais pura do óxido, segundo análise por difração de raios X.

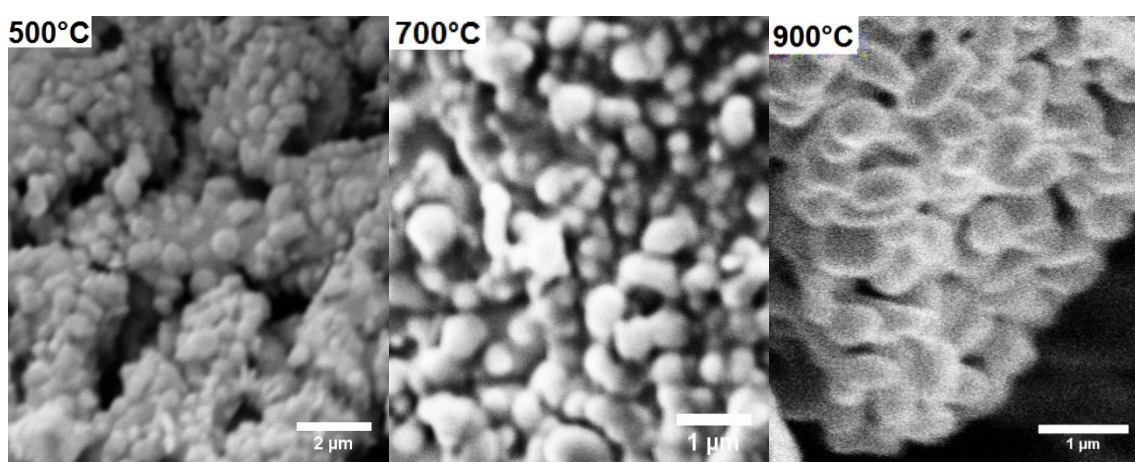


Figura 23 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas tratadas termicamente a 500, 700 e 900°C.

5.1.2 Cristalinidade

Visando avaliar a cristalinidade dos óxidos produzidos e as fases obtidas em diferentes temperaturas, foram realizadas análises de difração de raios X (DRX). Os resultados são apresentados na Figura 24.

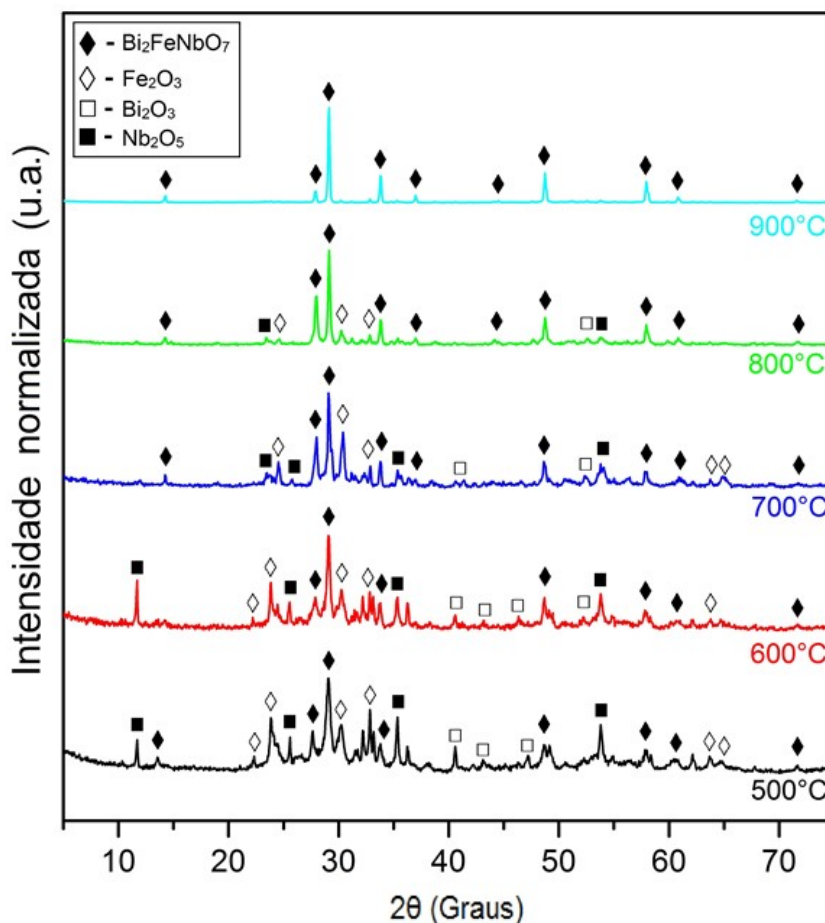


Figura 24 - Difratoograma de raios X das amostras tratadas em diferentes temperaturas.

As análises de DRX permitem evidenciar a presença dos picos referentes à formação do óxido Bi₂FeNbO₇, sem fases adicionais, à temperatura de 900°C, indicados com \blacklozenge . Eles pertencem à estrutura cristalina pirocloro, identificada pela ficha cristalográfica JSCP 52-1774. É possível destacar dois picos de maior intensidade, picos referentes a $2\theta = 34^\circ$ e $2\theta = 29^\circ$. O pico localizado na região posição $2\theta = 34^\circ$ é referente ao plano [400], já o pico na posição $2\theta = 29^\circ$ é referente ao plano [222].

Nos óxidos tratados em temperaturas menores, se observa, além desta fase principal, a formação de outros óxidos provenientes da conversão incompleta dos reagentes. São eles: óxido de ferro III (\diamond - Fe₂O₃) identificado

pela ficha cristalográfica JSCP 01-076-1821, óxido de bismuto III (\square - Bi_2O_3), ficha cristalográfica JSCP 01-074-1373 e óxido de nióbio V (\blacksquare - Nb_2O_5) identificado pela ficha cristalográfica JSCP 01-074-0298.

É importante notar que a nomenclatura $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ se dá devido às quantidades estequiométricas utilizadas na síntese. A ficha cristalográfica JSCP 52-1774, única que representa este óxido na base de dados PDF 2 do *software* X'Pert High Score, apresenta a fórmula $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$, indexada por Radha *et al.*, 2018 [67]. Os mesmos autores realizaram refinamento Rietveld deste óxido, identificando estrutura pirocloro cúbica, grupo espacial Fd-3m e volume de célula unitária de 1155.645 \AA^3 .

5.1.3 Propriedades Ópticas

Para avaliar a capacidade de absorção do catalisador na forma de pó, tratado nas temperaturas de 500 a 900°C, foram realizados estudos de espectroscopia UV-Vis em modo de refletância difusa. Os espectros são apresentados no Anexo I. Os resultados indicam que o comprimento de onda de absorção máxima para o material ocorre por cerca de 620 nm, como demonstrado pela Figura 25. É possível observar que há absorção na região visível para todas as temperaturas empregadas, o que pode trazer a possibilidade de utilizar a luz solar incidente com maior eficiência.

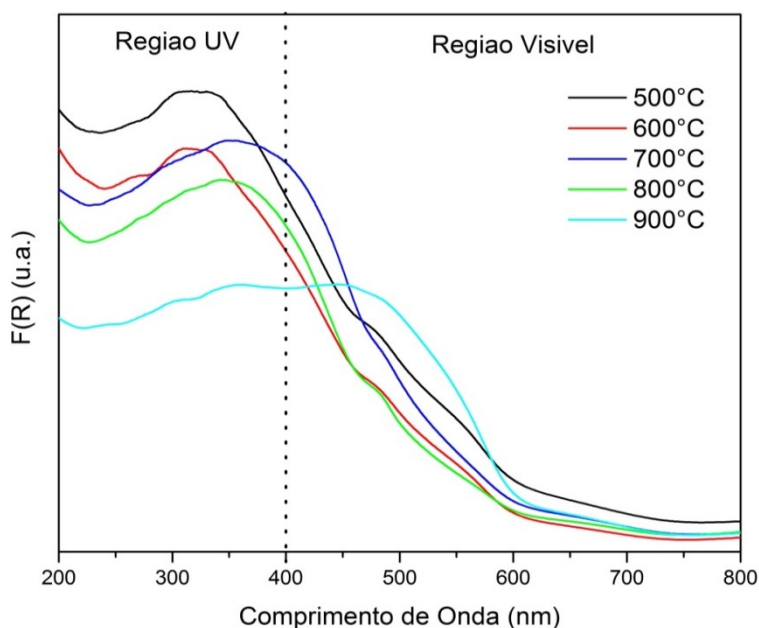


Figura 25 - Espectro UV-Vis plotado como função Kubelka-Munk da refletância difusa das nanopartículas $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

Os valores de *band gap* das nanopartículas foram calculados pelo método de Kubelka-Munk a partir de dados de refletância difusa. Visando avaliar qual modelo de transição eletrônica melhor se aplica ao material, foram plotados os gráficos para transição direta (Figura 26) e indireta (Figura 27).

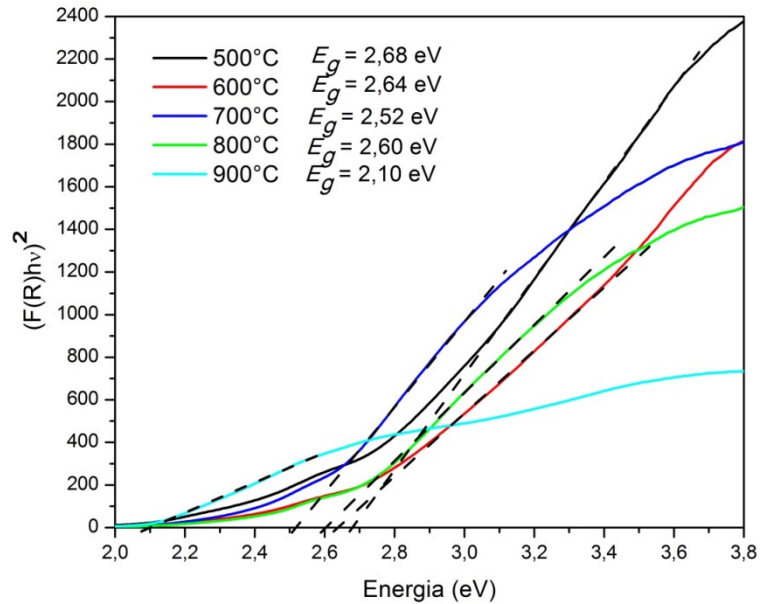


Figura 26 - Valores de *band gap* direto das nanopartículas de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ tratadas em diferentes temperaturas.

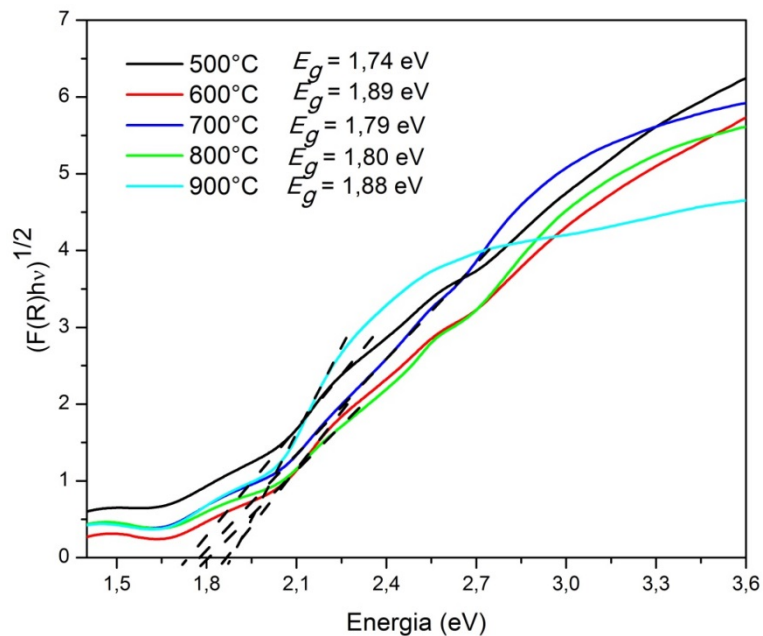


Figura 27 - Valores de *band gap* indireto das nanopartículas de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ tratadas em diferentes temperaturas.

Os valores de *band gap* direto obtidos para os catalisadores estão em torno de 2,6 eV, com exceção da amostra tratada a 900°C, que apresentou um valor menor, 2,1 eV; provavelmente devido à maior pureza do óxido Bi₂FeNbO₇ e sua cristalinidade, segundo resultados das análises por DRX (Figura 24). Os valores de *band gap* indireto são muito semelhantes para todas as temperaturas, cerca de 1,8 eV. Como foi possível observar uma região linear em ambos os modelos, não é possível classificar o material quanto sua transição de elétrons. Segundo o espectro de absorção, é provável que o material apresente as duas formas de transição. Se apenas a transição direta, com *band gap* de 2,68 eV fosse responsável pela absorção, ela deveria cessar em torno de 480 nm. Contudo, como é possível observar na Figura 25, ainda há absorção em comprimentos de onda maiores, causada provavelmente pela transição indireta. Ela somente cessa em torno de 620 nm, valor este que é compatível com *band gap* indireto de 1,8 eV. Desta forma, optou-se por aplicar o modelo direto para determinação do *band gap* dos filmes, por ilustrar o pior caso possível. Estes resultados são compatíveis com a literatura. Em seus estudos, Valant *et al*, 2014 [9], relata *band gap* direto de 2,6 e indireto de 1,9 eV para nanopartículas Bi-Fe-Nb-O. Em concordância, Roperro-Vega *et al*, 2010 [8] aponta *band gap* direto de 2,47 eV para filmes finos de Bi₂FeNbO₇ depositado sobre placas de aço.

A Tabela 5 demonstra os resultados obtidos nesta pesquisa e uma comparação com dados da literatura para o mesmo material.

Método de síntese	<i>Eg</i> Direto (eV)	<i>Eg</i> Indireto (eV)	Comp. de onda eq. λ_{eq} (nm) direto/indireto	Morfologia e tamanho	Ref.
Sol-gel 500°C	2,68	1,74	463/713	NP - 29 nm	(D)
Sol-gel 600°C	2,64	1,89	470/656	NP - 39 nm	(D)
Sol-gel 700°C	2,52	1,79	492/693	NP - 40 nm	(D)
Sol-gel 800°C	2,60	1,80	477/689	NP - 43 nm	(D)
Sol-gel 900°C	2,10	1,88	590/660	NP - 56 nm	(D)
Reação em estado sólido 880°C	2,60	1,90	477/653	NP, 40 - 60 nm	[60]
Sol-gel / dip coating 500°C	2,47		502	Filme fino 4 μ m	[8]
Sol-gel 600°C		1,90	653	Partículas - 0,5 μ m	[43]

Tabela 5 - Resultado das propriedades óticas das nanopartículas de Bi₂FeNbO₇ obtidos nesta pesquisa (D) e comparação com a literatura.

5.1.4 Fotocatálise

Tendo em vista a aplicação ambiental das partículas produzidas, elas foram empregadas em ensaios de fotocatalise heterogênea, visando avaliar a influência de suas propriedades na degradação do corante sintético azul de metileno. Optou-se por comparar o desempenho das partículas que apresentaram menor *band gap* e maior cristalinidade (900°C) e as que possuem maior área superficial específica e menor cristalinidade (700 e 500°C)

Em ensaios preliminares, se verificou que não houve degradação do corante utilizando apenas o catalisador. Alguns autores [9], [43], [60] atribuem este fato à alta taxa de recombinação do par elétron/lacuna foto gerado, e sugerem a utilização de algum aceptor de elétrons para inibir a recombinação, como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Contudo, esta substância também possui poder oxidante e pode degradar o corante. Então foram realizados ensaios utilizando 0,5 e 2 mL de H₂O₂ (30%) na solução, sem o catalisador, para avaliar seu potencial oxidativo. Os resultados demonstraram que ao utilizar 2 mL de H₂O₂ houve a degradação de 80% do corante em 2 horas. Ao se utilizar 0,5 mL, ele foi degradado em apenas 25%, o que coincide com a degradação causada apenas pela fotólise (UV) [68]. Desta maneira, se optou por utilizar 0,5 mL de H₂O₂ para atuar como aceptor de elétrons nos ensaios de fotocatalise com os catalisadores produzidos. As curvas de degradação e o cálculo das cinéticas das reações estão demonstrados na Figura 28.

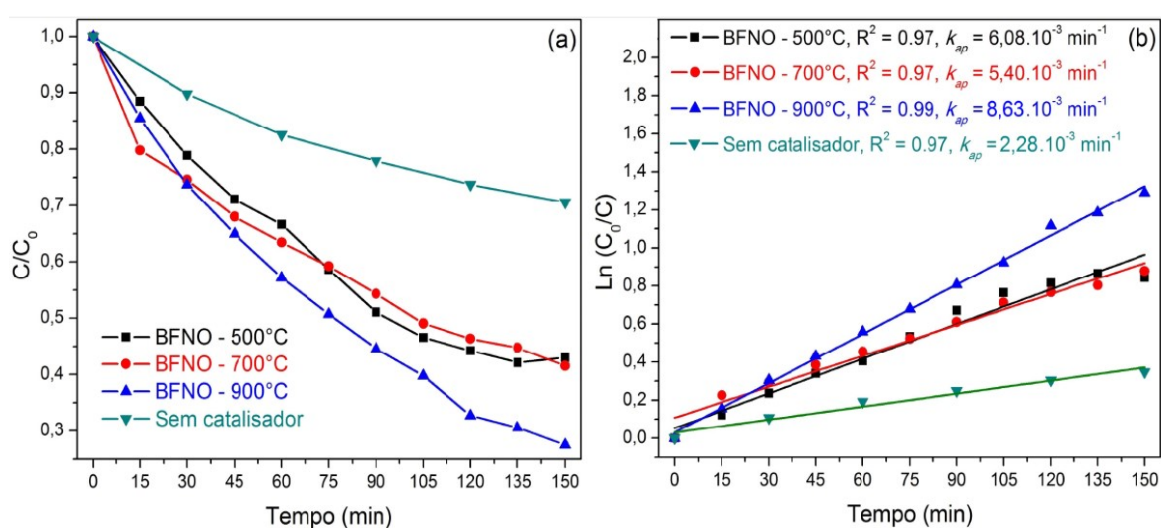


Figura 28 - (a) Degradação do corante em função do tempo (C/C_0); e (b) Cinética das reações nos três cenários analisados.

O ensaio sem a utilização de catalisador, com 0,5 mL de H₂O₂ (30%) e radiação UV, atingiu a degradação de 29% do corante em 150 minutos, sendo resultado puramente da radiação UV (fotólise) e interação com o peróxido de hidrogênio. Nos testes em que se mantiveram as mesmas condições, porém utilizando os catalisadores produzidos, se observa após 150 minutos de reação uma redução mais significativa nos picos de absorção do corante, e conseqüentemente, uma maior degradação do corante orgânico. Os espectros de absorção do corante são apresentados no Anexo II.

A Figura 28a revela que o catalisador tratado a 900°C apresentou uma atividade fotocatalítica maior do que as amostras tratadas a 700°C e 500°C: 73, 58 e 57%, respectivamente. Os resultados sugerem que a redução da energia de *band gap*, a maior cristalinidade, e a maior pureza da fase Bi₂FeNbO₇ conferida pelo tratamento térmico proporcionam uma maior capacidade para degradação do contaminante se comparado às amostras tratadas em temperaturas menores. Estas propriedades se mostraram mais importantes no processo de degradação do que a área superficial específica dos materiais, que decresce em função do aumento da temperatura (Figura 11). A Tabela 6 resume os resultados obtidos e os tempos de meia vida calculados para cada ensaio, além de compará-los com a literatura.

Resultados desta pesquisa					
Amostra	<i>Eg Direto</i> (eV)	<i>Eficiência em</i> <i>150min</i> (%)	<i>C. cinética</i> <i>k_{ap} x 10⁻³</i> (min ⁻¹)	<i>Tempo de</i> <i>meia</i> <i>vida</i> (<i>t</i> _{1/2}) (min)	<i>Área</i> <i>superficial</i> <i>específica</i> <i>m².g⁻¹</i>
Fotólise	-	29	2,28	304	-
BFNO/500°C	2,68	57	6,08	114	16,42
BFNO/700°C	2,52	58	5,40	128	5,51
BFNO/900°C	2,10	73	8,63	80	3,19

Resultados da literatura

Parâmetros	<i>E_g</i> <i>Direto</i> (eV)	<i>Eficiência</i> <i>de degrad.</i> <i>em (%)</i>	<i>C. cinética</i> <i>k_{ap} × 10⁻³</i> <i>(min⁻¹)</i>	<i>Tempo de</i> <i>meia vida</i> <i>(t_{1/2}) (min)</i>	<i>Ref.</i>
Bi _{0.84} La _{0.16} FeO ₃ MB (15mg/L) Luz Vis. 500W	2,05	83,5% 140min	12,24	58	[69]
BiVO ₄ MB (10mg/L) Luz UV 36W	2,46	66% 240min	4,3	161	[70]
Bi ₂ AlNbO ₇ MO (5mg/L) Luz UV 5,5W	2,79	34% 120min	3,41	203	[71]
Bi ₂ InNbO ₇ MO (5mg/L) Luz UV 5,5W	3,01	29% 120min	2,85	243	

Tabela 6 - Resultados obtidos quanto à caracterização das nanopartículas de Bi₂FeNbO₇ e fotocatalise para degradação de azul de metileno (MB) nesta pesquisa e comparação com outros catalisadores de bismuto na literatura.

O catalisador tratado em 900°C, mais eficiente, demonstrou a maior constante cinética entre os cenários analisados ($8,63 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Ele apresenta um tempo necessário para degradar o efluente à metade de sua concentração inicial ($t_{1/2}$) de 80 minutos. Os resultados se mostram coerentes com outras pesquisas que estudaram as propriedades fotocatalíticas de semicondutores baseados em bismuto, como demonstrado na Tabela 6. É possível observar que os parâmetros do ensaio, como potência da lâmpada, natureza e concentração do corante, têm grande influência nos resultados, e que estes, assim como nesta pesquisa, são mais eficientes para materiais com menores valores de *band gap*.

5.2 Filmes

5.2.1 Morfologia

Visualmente pode-se observar que o aumento da quantidade de ferro provoca uma mudança na cor branca amarelada do filme sem ferro (Bi_2NbO_7) para castanho claro na maior concentração de ferro ($\text{Bi}_2\text{Fe}_{1,2}\text{NbO}_7$), conforme ilustra a Figura 29. Este fenômeno é conhecido como *red shift* (desvio para o vermelho) [72], o que está relacionado à capacidade de absorção de radiação com comprimentos de onda maiores, e será discutido em mais detalhes no tópico sobre as propriedades ópticas.

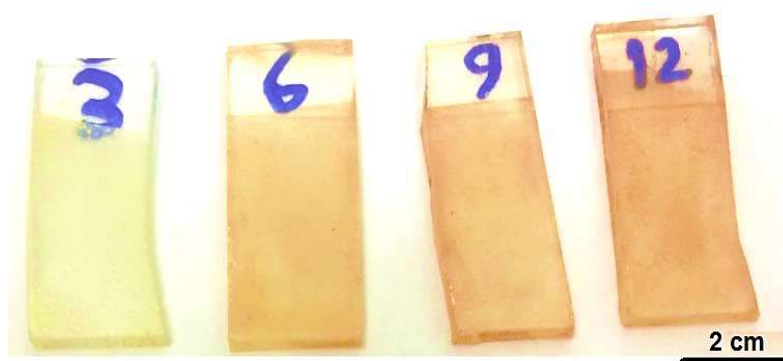


Figura 29 - Coloração dos filmes. Bi_2NbO_7 (3); $\text{Bi}_2\text{Fe}_{0,8}\text{NbO}_7$ (6); $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ (9) e $\text{Bi}_2\text{Fe}_{1,2}\text{NbO}_7$ (12). Todos tratados termicamente em 600°C .

A microestrutura dos filmes de óxido misto de $\text{Bi}_2\text{Fe}_x\text{NbO}_7$ foi avaliada com o auxílio da técnica de microscopia eletrônica de varredura, como demonstrado na Figura 30. As micrografias mostram que o aspecto da superfície dos filmes varia de acordo com a temperatura de tratamento térmico e a quantidade de ferro adicionada. Os filmes tratados em 600°C apresentam rachaduras distribuídas em toda a área analisada, o que é característico desse tipo de filme tratado em temperaturas mais elevadas [8], [71]. O filme que não contém ferro (Bi_2NbO_7) mostra menos rachaduras e apresenta uma superfície áspera com microporos distribuídos pela camada, provavelmente devido aos gases de escape durante o tratamento térmico. Isso pode ser benéfico para a reação de fotoeletrolise, uma vez que aumenta a área superficial do filme e, portanto, a interface eletrodo-eletrólito [36].

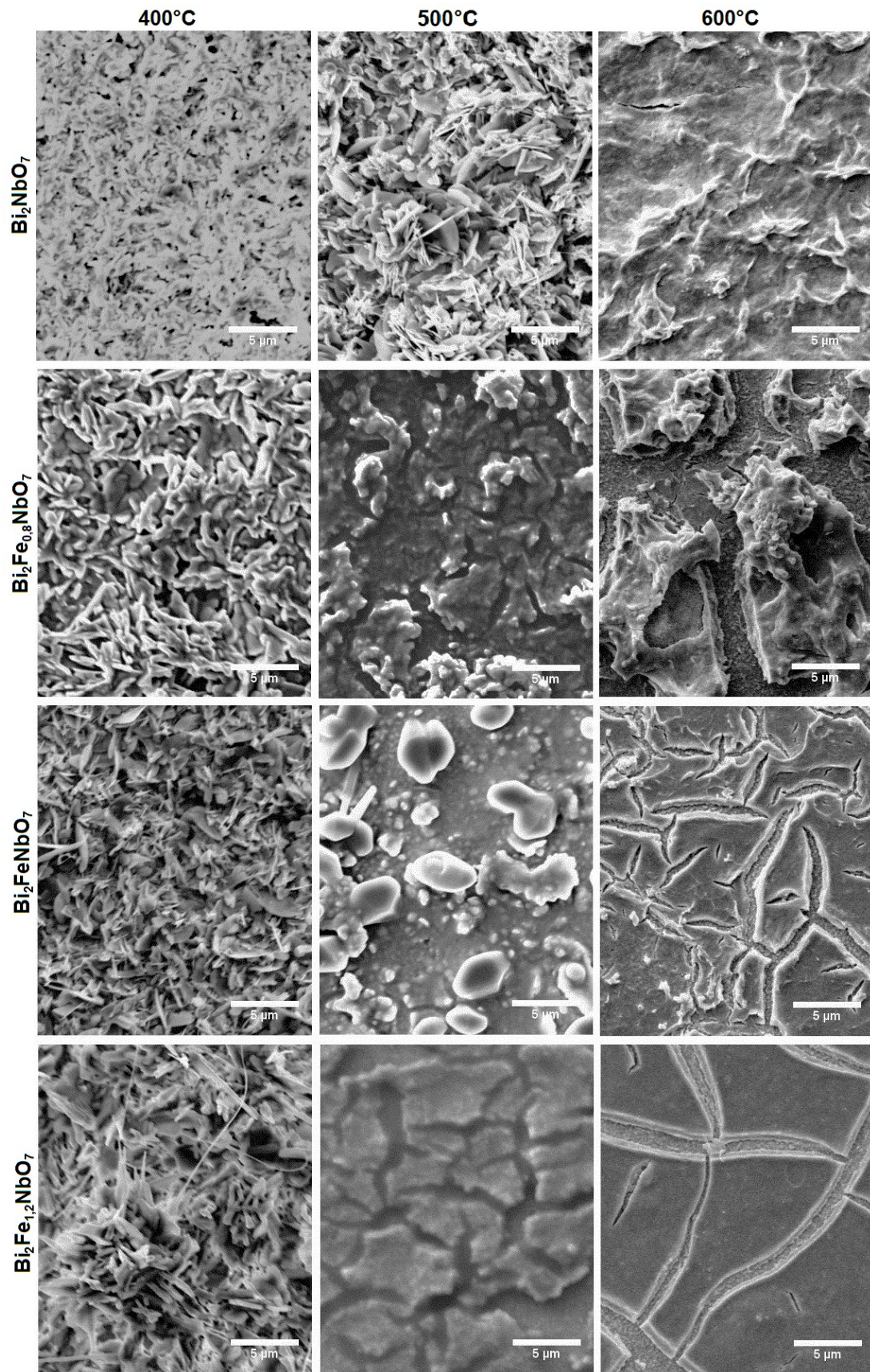


Figura 30 - Imagem microscópica (MEV) dos filmes com diferentes concentrações de ferro tratados em diferentes temperaturas.

Os filmes tratados em 600°C e que contêm ferro apresentam fissuras maiores, as quais ocorrem provavelmente devido à maior quantidade de nitratos (precursores), uma vez que estes sofrem decomposição térmica em torno de 400°C. É possível observar que o aumento na concentração de ferro causa uma diminuição na quantidade de trincas e um aumento no seu tamanho. Por outro lado, a superfície do filme é mais homogênea nestes casos. Em algumas rachaduras, é possível visualizar a camada condutora do substrato (FTO).

O surgimento de trincas é muito comum quando se trabalha com a deposição de partículas dispersas. Contudo, elas podem ser controladas através das condições de operação do processo de revestimento e pelo tratamento térmico aplicado. O número e o tamanho das trincas na superfície geradas são fortemente influenciados pela espessura da camada depositada [73]. Uma vez que o processo de imersão (*dip-coating*) foi aplicado igualmente em todas as amostras, a presença de trincas neste caso pode estar relacionada unicamente ao tratamento térmico e quantidade de nitratos (precursores).

Filmes depositados sobre substratos geralmente desenvolvem tensões de tração suficientemente grandes para causar trincas. Um filme tratado termicamente em alta temperatura e depois resfriado desenvolve tensões de tração quando o coeficiente de expansão térmica do filme excede o do substrato. Geralmente é o caso de óxidos depositados em substratos cerâmicos, como o vidro com FTO utilizado nesta pesquisa [74]. A superfície trincada pode ser benéfica no processo de fotoeletrolise, principalmente devido à maior área superficial, direcionalidade no transporte de elétrons e à disponibilidade de buracos eletrônicos (h^+) para oxidação da água [49]. No entanto, pode ser prejudicial ao expor o metal ao eletrólito e criar zonas preferenciais de fluxo de corrente. Então, se necessário, é possível gerenciar a presença de trincas alterando os parâmetros de tratamento térmico, com a diminuição da temperatura máxima.

Pode-se observar que em 400°C os filmes não apresentaram trincas, mas superfícies heterogêneas com formatos variáveis. Isto está possivelmente relacionado ao coeficiente de expansão térmica do material, que provavelmente coincide ou é próximo ao do substrato a esta temperatura. O vidro utilizado possui ponto de amolecimento acima de 400 °C, e ao ser aquecido acima desta

temperatura expande de maneira mais significativa. Ao mesmo tempo, os filmes apresentam poros oriundos de escape de gases, o que faz com que tenha uma área superficial aparentemente maior. Os filmes tratados em 500°C apresentaram texturas intermediárias, com a presença de trincas a medida em que a quantidade de ferro é aumentada.

Assim, a temperatura de tratamento térmico dos filmes se mostra um parâmetro importantíssimo no que tange à morfologia, pois o seu controle possibilita a obtenção de filmes lisos, rugosos, heterogêneos ou ainda com a presença de trincas, morfologias que podem ser de interesse para a aplicação desejada.

5.2.2 Cristalinidade

Com o intuito de identificar as fases presentes nos filmes e sua cristalinidade foram realizadas análises por DRX. Esta técnica apresenta algumas limitações quando aplicada à caracterização de filmes finos, pois o feixe de raios X pode transpassar o filme fino e interagir com o substrato. Este fenômeno dificulta a identificação do filme, uma vez que os picos do substrato, no caso da camada cristalina de FTO, são muito mais intensos do que os picos das fases sintetizadas. A Figura 31 apresenta o difratograma do substrato utilizado como suporte para os filmes (FTO).

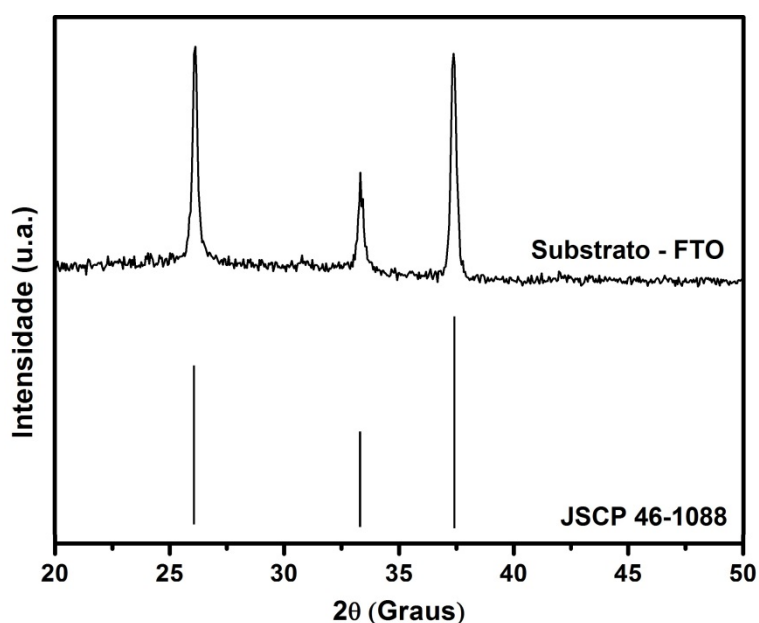


Figura 31 - Difratograma de raios X do substrato (FTO) utilizado como suporte para os filmes.

Como pode ser observado, o material apresenta três picos característicos compreendidos na faixa analisada, nas posições $2\theta = 26,6^\circ$; $33,7^\circ$ e $37,8^\circ$; identificados pela carta cristalográfica JSCP 46-1088 e se referem ao *Fluorine doped Tin Oxide* (Óxido de estanho dopado com flúor), material que confere a condutividade ao substrato vítreo.

A Figura 32 apresenta o difratograma de raios X comparando o efeito causado pela temperatura de tratamento térmico nos filmes contendo um mol de ferro ($\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$).

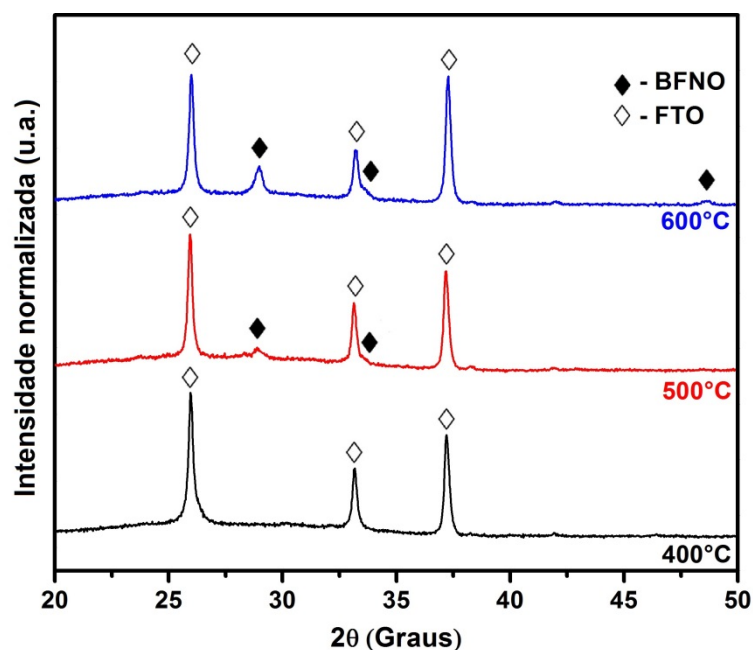


Figura 32 - Difratograma de raios X dos filmes de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ tratados termicamente em diferentes temperaturas.

É possível observar, por estes resultados, que em todas as amostras os picos de maior intensidade pertencem ao substrato (FTO). Contudo, pode-se perceber que o aumento da temperatura causa um aumento na intensidade dos picos referentes à fase esperada (BFNO), identificada pela ficha cristalográfica JSCP 52-1774. Pode-se identificar três picos na amostra tratada a 600°C , são eles: $2\theta = 29,46^\circ$, referente ao plano [222]; $2\theta = 34,14^\circ$, plano [400]; e $2\theta = 49,05^\circ$, plano [440]. A amostra tratada em 500°C apresenta apenas os dois primeiros picos, e em 400°C não é possível observá-los.

Estes resultados indicam que o aumento da temperatura promove a recristalização dos filmes de $\text{Bi}_2\text{Fe}_x\text{NbO}_7$, o que está de acordo com os

resultados obtidos por Radha *et al.*, 2018 [67] e com os resultados do material particulado (Figura 24). Contudo, em temperaturas maiores do que 500-600°C, o FTO presente no substrato pode se danificar, e assim perder sua propriedade condutora [8]. Esta adversidade e as limitações da técnica de DRX para caracterização de filmes finos motivaram a realização da síntese das partículas, para assim poder entender melhor suas propriedades estruturais e avaliar o efeito de temperaturas maiores durante o tratamento térmico.

A Figura 33 ilustra o resultado obtido em função da quantidade de ferro adicionada na temperatura de 600°C, onde o material tende a ser mais cristalino. Pode-se novamente observar a predominância dos picos do substrato, além dos picos mais intensos da fase BFNO nas amostras contendo ferro. A amostra sem o metal ($x=0$) apresenta apenas os picos do substrato.

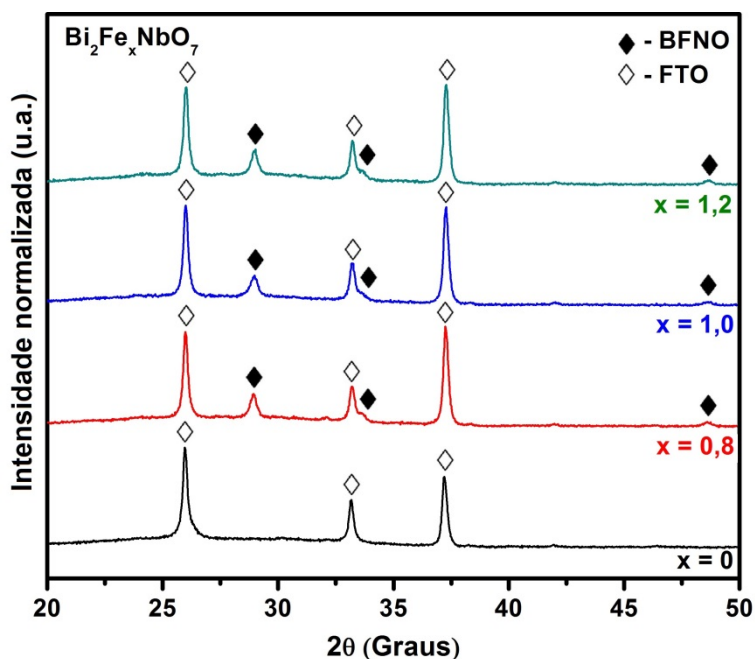


Figura 33 - Difratoograma de raios X dos filmes de Bi_xFeNbO₇ tratados termicamente em 600°C.

Tanto nos resultados obtidos para o catalisador particulado como na literatura [63], os materiais tratados nestas faixas de temperatura (400-600°C) apresentaram fases adicionais referentes aos reagentes utilizados na síntese, como óxido de ferro (Fe₂O₃); óxido de bismuto (Bi₂O₃); e óxido de nióbio (Nb₂O₅), além de combinações como perovskita de bismuto e ferro BiFeO₃ [7]. Estas fases podem ser vantajosas ao processo fotoeletroquímico e provavelmente estão presentes nos filmes produzidos. Contudo, não é possível identificá-las devido às limitações da técnica utilizada.

5.2.3 Propriedades Ópticas

Visando avaliar a capacidade de absorção de luz dos filmes produzidos, foram realizados ensaios de espectroscopia UV-Vis. Os espectros de Refletância Difusa são apresentados no Anexo III, a aplicação da função Kubelka-Munk e estimativa dos valores de *band gap* óptico estão apresentados no Anexo IV. A Figura 34 apresenta dois gráficos, relacionando os valores de *band gap* obtidos com as variáveis estudadas: quantidade de ferro adicionada e temperatura de tratamento térmico dos filmes.

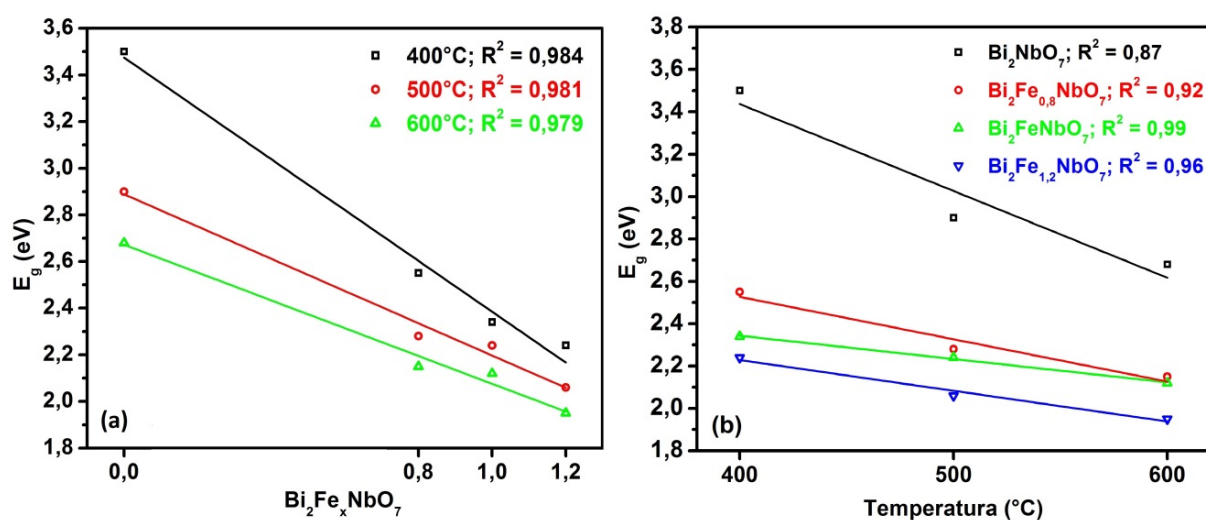


Figura 34 - Comparação entre os valores de *band gap* (E_g) em função da concentração de ferro (a) e temperatura de tratamento térmico (b).

Todos os filmes apresentaram comportamento semicondutor, com valores de E_g entre 3,5 e 1,95 eV. No tocante à concentração de ferro nos filmes, é possível observar na Figura 34a que o incremento deste metal diminui o valor do *band gap*. Foi realizada uma regressão linear, identificando polinômios de primeira ordem com coeficientes de determinação (R^2) na faixa de 0,98, confirmando uma fortíssima relação entre o incremento da quantidade de ferro adicionada e a diminuição do valor de *band gap*. Há diversas explicações possíveis para este fenômeno. Uma das mais recorrentes e consolidadas defende que a inserção do ferro, que é um material condutor, produz níveis intermediários de energia entre a banda de valência e condução se comparado ao filme sem ele [75]. Desta forma, o material é capaz de absorver uma maior parte do espectro solar, uma vez que requer fótons com menor energia para

promoção de elétrons de sua banda de valência para banda de condução. Este fenômeno é conhecido como *red shift* (desvio para o vermelho) [72], e é acompanhado por uma mudança na cor branca amarelada do filme sem ferro (Bi_2NbO_7) para castanho claro na maior concentração ($\text{Bi}_2\text{Fe}_{1,2}\text{NbO}_7$), como pode ser observado na Figura 29.

É possível inferir também, a partir da Figura 34b, que o valor de *band gap* diminui de acordo com o incremento da temperatura aplicada ao tratamento térmico dos filmes. O efeito da temperatura de recozimento no valor de E_g foi estudado em filmes de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ anteriormente por Garza-Tovaret *al.*, 2006 [43]. O grupo confirmou que o valor diminui de acordo com o aumento da temperatura. Também se pode apontar que a diminuição do valor de *band gap* pode estar relacionada à maior cristalinidade conferida aos filmes em temperaturas mais elevadas. Como ilustrado no difratograma de raios X (Figura 32), os filmes apresentam maior cristalinidade e, por consequência, menos partes amorfas conforme a temperatura de tratamento térmico é aumentada. O mesmo ocorre com as partículas (Figura 24), que apresentam maior pureza e cristalinidade da fase $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ conforme se aumenta a temperatura. Materiais cristalinos apresentam uma maior organização e repetição a longo alcance da estrutura com um todo. Assim, as bandas de condução e de valência destes materiais são mais bem definidas, o que pode contribuir para redução do valor de *band gap* mensurado nos filmes tratados em 600°C . Salomão, 2018 [76], indica que apesar de que em alguns materiais o amorfismo proporciona uma vacância de oxigênio, o qual pode contribuir para melhor transição eletrônica e assim diminuir o *band gap*, em geral estruturas organizadas em longo alcance apresentam melhor capacidade de transição de elétrons, como se pode observar neste caso.

A maior capacidade de absorção de luz apresentada pelos filmes que contêm mais ferro e que foram tratados em temperaturas maiores, sugere uma maior atividade fotocatalítica destes materiais. Além disso, devido ao efeito causado por elétrons e buracos eletrônicos na condutividade elétrica, valores menores de energia de *band gap* podem contribuir para a melhora da condutividade eletrônica nos fotoanodos; assim, levando a uma melhor

condutividade e transferência de íons na célula fotoeletroquímica [77], o que são características desejáveis para quebra da molécula da água.

Os valores de *band gap* para cada composição e temperatura estão mostrados na Tabela 7, bem como os valores de comprimento de onda equivalente (λ_{eq}), que representa o maior comprimento de onda do espectro solar capaz de fornecer energia suficiente para fotoativação dos filmes. Também foi calculada a porcentagem do radiação incidente que possui energia maior ou igual à requerida, de acordo com a normalização do espectro solar pela norma ASTM G-173-03 [78].

Filme	Amostra/ Temperatura	Band gap Eg (eV)	Comprimento de onda equivalente λ_{eq} (nm)	Porcentagem do espectro solar (%)
1	Bi ₂ NbO ₇ /400°C	3,50	354	3,21
2	Bi ₂ NbO ₇ /500°C	2,90	428	12,57
3	Bi ₂ NbO ₇ /600°C	2,68	463	17,45
4	Bi ₂ Fe _{0,8} NbO ₇ /400°C	2,55	486	21,03
5	Bi ₂ Fe _{0,8} NbO ₇ /500°C	2,28	544	29,89
6	Bi ₂ Fe _{0,8} NbO ₇ /600°C	2,15	577	34,87
7	Bi ₂ FeNbO ₇ /400°C	2,34	530	27,74
8	Bi ₂ FeNbO ₇ /500°C	2,24	554	31,42
9	Bi ₂ FeNbO ₇ /600°C	2,12	585	36,07
10	Bi ₂ Fe _{1,2} NbO ₇ /400°C	2,24	554	31,42
11	Bi ₂ Fe _{1,2} NbO ₇ /500°C	2,06	602	39,71
12	Bi ₂ Fe _{1,2} NbO ₇ /600°C	1,95	636	43,42

Tabela 7 - Valores de *band gap* óptico estimados pelo método de Kubelka-Munk e o comprimento de onda equivalente para os 12 filmes produzidos.

Como pode ser observado na Tabela 7, os filmes apresentam valores de *band gap* entre e 3,5 e 1,95 eV, capacidade de absorção de comprimentos de onda de até 636 nm, o que corresponde a 43% da quantidade de fótons que chegam à superfície terrestre. Este é um parâmetro muito importante quando se pensa em eficiência de conversão de energia solar, pois como pode ser observado na Figura 35, a quantidade de fótons que chegam à superfície é diferente para cada comprimento de onda do espectro [78]. Assim,

fotocatalisadores capazes de absorver comprimentos de onda maiores, podem fazer melhor uso da radiação incidente. Por exemplo, o filme 1 ($\text{Bi}_2\text{NbO}_7/400^\circ\text{C}$) apresenta *band gap* de 3,5 eV, portanto 354 nm é o maior comprimento de onda que contém energia suficiente para ativá-lo, assim ele é capaz de utilizar apenas 3,21% da radiação solar. Em contrapartida, o filme 12 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_{1,2}\text{NbO}_7/600^\circ\text{C}$) tem *band gap* de 1,95 eV, pode ser ativado por radiação de até 636 nm, o que corresponde a 43,42% do espectro solar, sendo possivelmente muito mais eficiente.

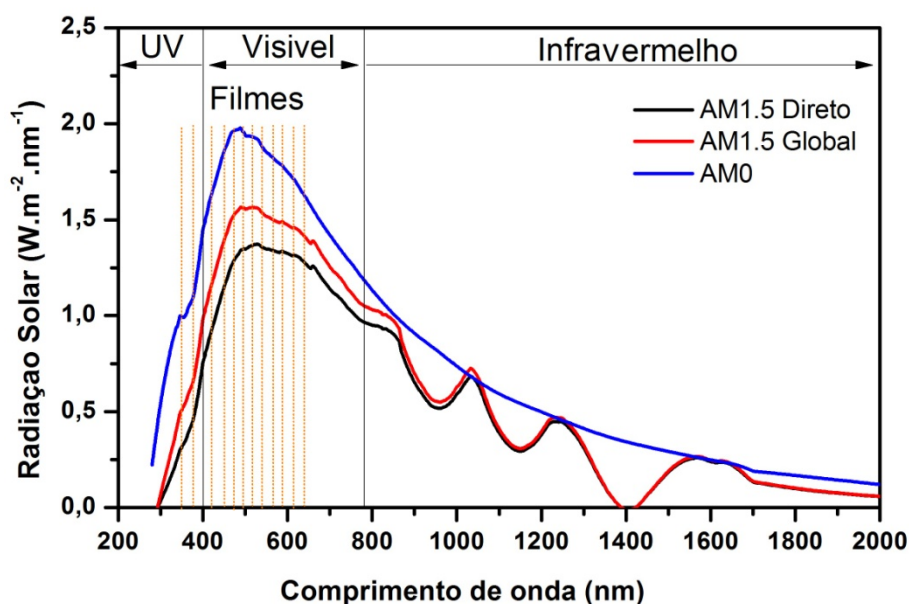


Figura 35 - Radiação solar em Watts por metro quadrado para cada comprimento de onda e comprimento de onda equivalente dos filmes. Adaptado da norma ASTM G-173-03 [78].

Catalisadores à base de bismuto, inclusive os da família Bi-Fe-Nb-O, costumam apresentar valores de *band gap* óptico na faixa de 2 a 2,8 eV [9]. Entretanto, é importante salientar que devido à espessura dos filmes, é possível que ocorra interação com o substrato vítreo durante o ensaio de UV-Vis, e isto pode distorcer os resultados. Com o intuito de avaliar o efeito desta interação, foram estudados também os pós obtidos a partir do gel, onde foi possível observar valores ligeiramente maiores se comparados aos filmes, entretanto eles são proporcionais e mantêm a tendência de diminuição com o aumento da temperatura, provavelmente devido à maior cristalinidade também no material particulado.

5.2.4 Produção de Hidrogênio - Fotocorrente

Visando avaliar a resposta fotoeletroquímica dos filmes produzidos, foram realizados ensaios de fotocorrente. Este é um parâmetro diretamente relacionado à capacidade de geração de hidrogênio dos materiais, pois a geração do par éxciton causada pela irradiação é lida através da intensidade de corrente gerada. Assim pode-se avaliar as configurações com maior potencial para geração de hidrogênio.

A Figura 36 apresenta os resultados obtidos para os filmes sem ferro (Bi_2NbO_7) e com um mol do metal ($\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$) nas três temperaturas de tratamento térmico. Em ambas as amostras se pode observar que a resposta fotoeletroquímica é maior em 400°C do que em 500°C e 600°C , ou seja, decresce à medida em que a temperatura é aumentada. Ainda pode-se perceber que amostra que contém ferro apresenta uma densidade de corrente cerca de 25 vezes maior do que amostra sem ferro, quando aplicada a mesma diferença de potencial.

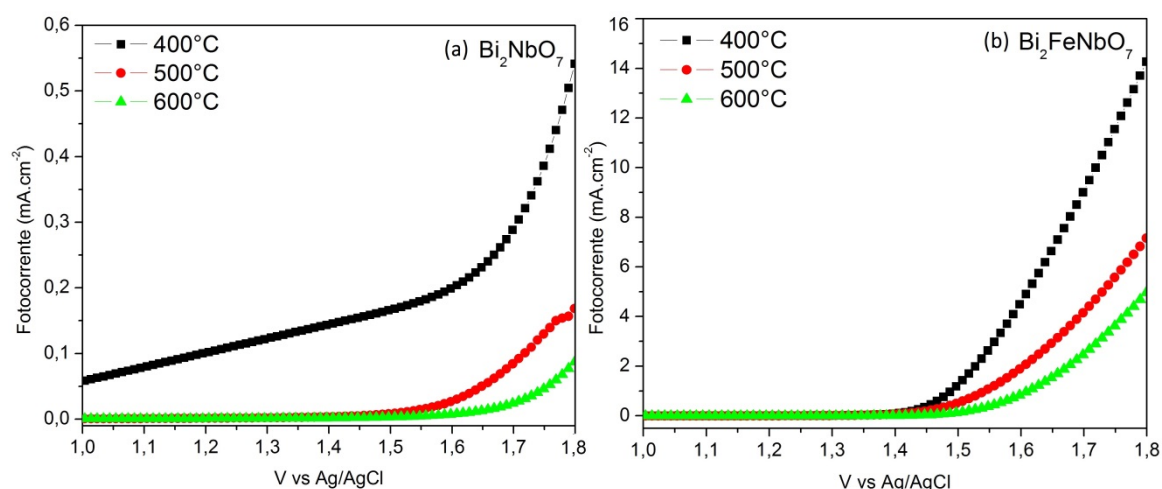


Figura 36 - Medidas de fotocorrente dos filmes Bi_2NbO_7 (a) e $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ (b) tratados termicamente em 400, 500 e 600°C irradiados com luz visível.

Como já explanado, a energia de *band gap* dos filmes diminui a medida em que a temperatura de tratamento térmico é aumentada. Da mesma forma, a cristalinidade aumenta com o incremento da temperatura. Como estas são características desejáveis para fotoânodos, era esperado que os filmes tratados em 600°C apresentassem uma melhor eficiência nos ensaios fotoeletroquímicos.

Contudo, como se pode observar na Figura 30, estes filmes apresentaram pequenas trincas e fissuras, devido à diferença entre seu coeficiente de dilatação térmica e o coeficiente do substrato. Estas trincas não são observadas nos filmes tratados em 400°C. Portanto, pode-se afirmar que, a despeito das características ópticas e estruturais, a morfologia dos filmes se mostrou preponderante no que se refere à atividade fotoeletroquímica.

Scandola *et al.*, 2019 [73] aponta que um recobrimento mais uniforme do fotoanodo é benéfico ao processo fotoeletroquímico. Isto ocorre por que assim há uma melhor adesão e contato elétrico entre a camada de óxido depositada e o substrato, o que possibilita uma melhor direcionalidade no transporte de elétrons do material semiconductor à camada condutora (FTO), além de favorecer a disponibilidade de buracos eletrônicos (h^+) para oxidação da água, o que é esperado no processo. Pelo contrário, trincas podem ser prejudiciais ao expor o substrato condutor ao eletrólito e criar zonas preferenciais de fluxo de corrente, além da recombinação de par elétron-buraco de maneira facilitada.

A Figura 37 mostra as curvas de fotocorrente para os filmes com diferentes concentrações de ferro nas temperaturas de 400 e 600°C. Assim como na Figura 36, é notável que as amostras tratadas em 400°C apresentam uma densidade de corrente cerca de três vezes maior do que as tratadas em 600°C, provavelmente devido ao melhor recobrimento e ausência de trincas. Além disto, em ambas as temperaturas, pode-se perceber uma ordem clara de eficiência em densidade de corrente gerada, sendo: $\text{Bi}_2\text{Fe}_{1,2}\text{NbO}_7 > \text{Bi}_2\text{FeNbO}_7 > \text{Bi}_2\text{Fe}_{0,8}\text{NbO}_7 > \text{Bi}_2\text{NbO}_7$. Portanto fica evidente que o aumento da concentração de ferro leva a uma melhor conversão fotocatalítica.

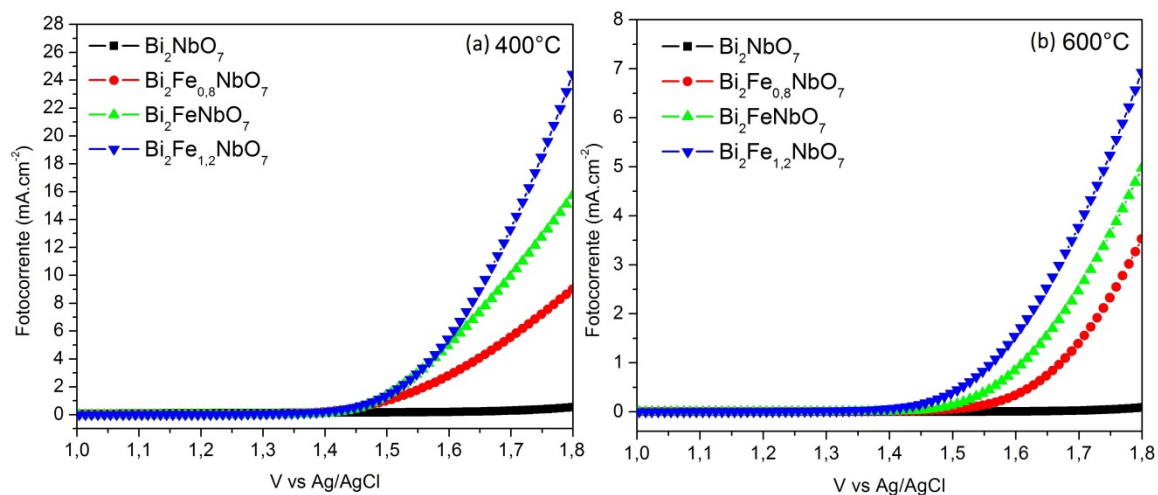


Figura 37 - Medidas de fotocorrente dos filmes com diferentes concentrações de ferro tratados termicamente em 400°C (a) e 600°C (b) irradiados com luz visível.

As análises por DRX (Figura 33) demonstraram que a cristalinidade dos filmes aumenta em função da temperatura, porém não é afetada de forma significativa pela quantidade de ferro presente nas amostras. Quanto às características morfológicas, os filmes tratados em 400°C apresentaram superfícies mais heterogêneas com a adição de ferro, o que pode contribuir para um melhor desempenho. Já as amostras tratadas em 600°C com adição de ferro apresentaram quantidades similares de trincas. Portanto, este resultado aparenta estar diretamente relacionado à redução da energia de *band gap* proporcionada em função do aumento da quantidade de ferro nos filmes.

Esta ordem de eficiência na fotocorrente aparentemente está ligada à classificação dos filmes quanto à absorção de luz visível (Figura 35). A Figura 34(a) mostra que há uma forte correlação linear entre quantidade de ferro adicionada e a redução do *band gap*, e consequentemente, aumento da capacidade de absorção de luz. Como o par elétron-buraco, os quais são portadores de carga necessários para a reação de fotoeletrolise, é gerado quando os fótons com energia mínima incidem sob a superfície do catalisador; e, os materiais com mais ferro têm a capacidade de absorver mais fótons; é plausível que este seja o principal motivo para explicar este resultado.

Adicionalmente, Roper-Vega *et al.*, 2015 [7] demonstrou que para os filmes do grupo Bi-Nb-M-O, na posição M, o ferro demonstrou melhor

desempenho do que o alumínio, índio e gálio. O que foi justificado devido ao menor *band gap* e às posições das bandas de valência e condução. Essas propriedades levam a uma maior absorção de luz visível, o que gera uma grande quantidade de portadores de carga.

6 CONCLUSÕES

Esta dissertação teve como objetivo desenvolver e caracterizar semicondutores baseados em niobato de bismuto e ferro para produção de hidrogênio via fotoeletrolise da água.

Quanto à síntese dos materiais, pode-se afirmar que a partir dos reagentes escolhidos foi possível obter filmes pelo método sol-gel e posterior deposição por *dip coating*, além de partículas de óxido misto de niobato de bismuto de ferro.

Quanto às partículas, se observou que o incremento da temperatura de sinterização leva uma maior pureza da fase $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ e menos fases adicionais, bem como uma menor área superficial específica e maior tamanho de cristalito. As partículas obtidas apresentaram formato esférico ou ovalado. O valor do *band gap* direto diminuiu com o aumento da temperatura, assim como a capacidade de absorção de radiação solar. A aplicação do material em fotocatalise heterogênea se mostrou eficaz e os melhores resultados foram obtidos com as partículas tratadas em 900°C . Assim, valores baixos de *band gap* e alta cristalinidade se mostraram mais influentes na atividade fotocatalítica do que a área superficial específica das partículas.

Quanto aos filmes, estes apresentaram uma coloração que varia de amarelo a castanho em função da quantidade de ferro presente. Os valores de *band gap* dos filmes se mostraram linearmente relacionados à quantidade de ferro adicionada e temperatura de tratamento térmico. Os menores valores foram obtidos para a amostra $\text{Bi}_2\text{Fe}_{1,2}\text{NbO}_7$ tratada em 600°C (1,95 eV). As análises estruturais apresentaram os picos principais da fase BFNO nas temperaturas de 500 e 600°C . Contudo, pelo estudo da síntese de partículas, verificou-se que a cristalinidade aumenta com a temperatura, apresentando esta fase pura a 900°C . Os filmes tratados em 600°C apresentaram diversas trincas, ao passo que em 400°C se obteve uma superfície melhor recoberta e rugosa, com maior área superficial aparente. A aplicação dos filmes em ensaios de fotocorrente permitiu concluir que os filmes tratados em 400°C são mais eficientes, uma vez que apresentaram maiores valores de fotocorrente para o mesmo potencial aplicado. Da mesma forma, os valores foram maiores em função do aumento da quantidade de ferro nas amostras. Acredita-se que este resultado está

relacionado à morfologia dos filmes. As trincas presentes nas amostras tratadas em 600°C ás danificaram, expondo o substrato. Assim, os filmes tratados em 400°C apresentaram melhor desempenho na produção de hidrogênio, a despeito de sua cristalinidade. A redução do *band gap*, conferida pela adição de ferro, proporcionou maior corrente em todas as temperaturas de tratamento térmico.

O óxido $\text{Bi}_2\text{Fe}_x\text{NbO}_7$ se mostrou de fácil manipulação tanto para obtenção dos filmes como das partículas. Ainda há diversos pontos a serem estudados sobre este material, pois ele apresenta resultados promissores, além de potencial para utilização em aplicações fotocatalíticas, como degradação de contaminantes orgânicos e produção de hidrogênio.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos no desenvolvimento desta pesquisa levam à sugestão dos seguintes assuntos visando a continuidade de trabalhos nesta temática:

- Testar outros substratos além do vidro com FTO; E assim avaliar temperaturas maiores de 600°C.
- Produzir filmes através de outros métodos de síntese e com outros reagentes;
- Avaliar a influência do eletrólito utilizado na célula de fotocorrente;
- Aplicar os filmes em um protótipo, como célula de Hoffman e quantificar a produção de hidrogênio;
- Fabricar filmes com o material tratado a 900°C (maior pureza e cristalinidade);
- Aplicar as partículas em ensaios de fotocatalise com outros contaminantes, como fármacos, e avaliar o desempenho em luz visível.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Nowotny and T. N. Veziroglu, "Impact of hydrogen on the environment," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 20, pp. 13218–13224, Oct. 2011, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2011.07.071.
- [2] B. Szczepanik, "Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review," *Appl. Clay Sci.*, vol. 141, pp. 227–239, Jun. 2017, doi: 10.1016/J.CLAY.2017.02.029.
- [3] C. Carver, Z. Ulissi, C. K. Ong, S. Dennison, G. H. Kelsall, and K. Hellgardt, "Modelling and development of photoelectrochemical reactor for H₂ production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 3, pp. 2911–2923, Feb. 2012, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2011.07.012.
- [4] Z. Wang, R. R. Roberts, G. F. Naterer, and K. S. Gabriel, "Comparison of thermochemical, electrolytic, photoelectrolytic and photochemical solar-to-hydrogen production technologies," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 21, pp. 16287–16301, Nov. 2012, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2012.03.057.
- [5] J. C. Padilha, E. M. A. Martini, C. Brum, M. O. de Souza, and R. F. de Souza, "Study of molybdenum electrodes for hydrogen evolution reaction," *J. Power Sources*, vol. 194, no. 1, pp. 482–485, Oct. 2009, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2009.04.018.
- [6] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, Jul. 1972, doi: 10.1038/238037a0.
- [7] J. L. Roper-Vega, J. A. Pedraza-Avella, and M. E. Niño-Gómez, "Hydrogen production by photoelectrolysis of aqueous solutions of phenol using mixed oxide semiconductor films of Bi–Nb–M–O (M = Al, Fe, Ga, In) as photoanodes," *Catal. Today*, vol. 252, pp. 150–156, Sep. 2015, doi: 10.1016/J.CATTOD.2014.11.007.
- [8] J. L. Roper-Vega, K. L. Rosas-Barrera, J. A. Pedraza-Avella, D. A. Laverde-Cataño, J. E. Pedraza-Rosas, and M. E. Niño-Gómez, "Photophysical and photocatalytic properties of Bi₂MNbO₇ (M = Al, In, Ga, Fe) thin films prepared by dip-coating," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 174, no. 1–3, pp. 196–199, Oct. 2010, doi: 10.1016/J.MSEB.2010.03.019.
- [9] M. Valant, M. Bencina, and M. Fanetti, "Visible-light photoactivity of Bi-pyrochlores with high Fe contents," *Acta Chim. Slov.*, vol. 61, no. 3, pp. 447–452, 2014.

- [10] X. Yin *et al.*, “Enhanced Photocatalytic Activities of g-C₃N₄ via Hybridization with a Bi-Fe-Nb-Containing Ferroelectric Pyrochlore,” 2017, doi: 10.1021/acsami.7b04587.
- [11] Y. N. Harari and J. Marcoantonio, *Sapiens: uma breve história da humanidade*. 2015.
- [12] L. C. Fuqiang Zhang, “Review and outlook of world energy development,” in *Non-Fossil Energy Development in China*, Elsevier, 2019, pp. 1–36.
- [13] UN Department of Economics and Social Affairs, “World population projected to reach 9.7 billion by 2050 | UN DESA | United Nations Department of Economic and Social Affairs,” *UN Department of Economic and Social Affairs*, 2015. .
- [14] The World Bank, “GDP Growth (Annual %),” *World Bank Data*, 2014. .
- [15] U.S. Energy Information Administration (EIA), “International Energy Outlook,” *U.S. Energy Information Administration (EIA)*, 2016. .
- [16] “World Energy Outlook 2017,” 2017. [Online]. Available: <https://www.iea.org/weo2017/>. [Accessed: 02-Sep-2019].
- [17] T. M. Letcher, “Why do we have global warming?,” in *Managing Global Warming*, Elsevier, 2019, pp. 3–15.
- [18] Y. N. Harari, *Homo Deus: Uma breve história do amanhã*. São Paulo: Companhia das Letras, 2016.
- [19] B. Obama, “The irreversible momentum of clean energy,” *Science (80-.)*, vol. 355, no. 6321, pp. 126–129, Jan. 2017, doi: 10.1126/science.aam6284.
- [20] “IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change),” *Task Group on Data and Scenario Support for Impact and Climate Analysis*, 2019. [Online]. Available: <https://www.ipcc.ch/>. [Accessed: 02-Apr-2019].
- [21] R. J. Lopes and Pirula, *Darwin Sem Frescura*, 1^a. Rio de Janeiro: Harper Collins Brasil, 2019.
- [22] United Nations department for economic and social Affairs, *World Economic situation and prospects 2019*. UNITED NATIONS, 2019.
- [23] K. G. dos Santos *et al.*, “Hydrogen production in the electrolysis of water in Brazil, a review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 68, pp. 563–571, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.RSER.2016.09.128.

- [24] J. O. M. Bockris, "The hydrogen economy: Its history," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 6, pp. 2579–2588, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.026.
- [25] J. O. Bockris and A. J. Appleby, "A Hydrogen Economy," *Science (80-.)*, vol. 176, no. 4041, pp. 1323–1323, Jun. 1972, doi: 10.1126/science.176.4041.1323.
- [26] C. A. Grimes, O. K. Varghese, and S. Ranjan, *Light, water, hydrogen: the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis*. Springer, 2008.
- [27] D. Minic, *Hydrogen Energy - Challenges and Perspectives*. InTech, 2012.
- [28] "IPHE - International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy." [Online]. Available: <https://www.iphe.net/>. [Accessed: 14-Dec-2018].
- [29] M. Ball and M. Weeda, "The hydrogen economy – Vision or reality?," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 25, pp. 7903–7919, Jul. 2015, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2015.04.032.
- [30] A. Kudo and Y. Miseki, "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 253–278, Dec. 2009, doi: 10.1039/B800489G.
- [31] W. Kreuter and H. Hofmann, "Electrolysis: The important energy transformer in a world of sustainable energy," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 23, no. 8, pp. 661–666, Aug. 1998, doi: 10.1016/S0360-3199(97)00109-2.
- [32] D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, and J. L. Figueiredo, "Hydrogen production by alkaline water electrolysis," *Quim. Nova*, vol. 36, no. 8, pp. 1176–1193, 2013, doi: 10.1590/S0100-40422013000800017.
- [33] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, and C. . Sorrell, "Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 10, pp. 991–1022, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0360-3199(02)00022-8.
- [34] R. Govindjee, "Introduction to Photosynthesis," *Energ. Photosynth.*, pp. 1–50, Jan. 1975, doi: 10.1016/B978-0-12-294350-8.50006-4.
- [35] D. Sengupta, P. Das, B. Mondal, and K. Mukherjee, "Effects of doping, morphology and film-thickness of photo-anode materials for dye sensitized solar cell application – A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 60, pp. 356–376, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.RSER.2016.01.104.

- [36] H. Ahmad, S. K. Kamarudin, L. J. Minggu, and M. Kassim, "Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 43, pp. 599–610, Mar. 2015, doi: 10.1016/J.RSER.2014.10.101.
- [37] J. Zhu and M. Zäch, "Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 14, no. 4, pp. 260–269, Aug. 2009, doi: 10.1016/J.COCIS.2009.05.003.
- [38] J. S. Jang, H. G. Kim, and J. S. Lee, "Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting," *Catal. Today*, vol. 185, no. 1, pp. 270–277, May 2012, doi: 10.1016/J.CATTOD.2011.07.008.
- [39] L. Yin, Mingcai; Zhaosheng and Z. Z. Jiahui Kou, "Mechanism Investigation of Visible Light-Induced Degradation in a Heterogeneous TiO₂ / Eosin Y / Rhodamine B System," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 21, pp. 8361–8366, 2009.
- [40] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, "TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 50, no. 13, pp. 2904–2939, Mar. 2011, doi: 10.1002/anie.201001374.
- [41] A. R. de Araujo Scharnberg *et al.*, "Porous ceramic supported TiO₂ nanoparticles: Enhanced photocatalytic activity for Rhodamine B degradation," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.bsecv.2019.12.001.
- [42] K.-N. Liou, *An introduction to atmospheric radiation*. Academic Press, 2002.
- [43] L. L. Garza-Tovar, L. M. Torres-Martínez, D. B. Rodríguez, R. Gómez, and G. del Angel, "Photocatalytic degradation of methylene blue on Bi₂MNbO₇ (M = Al, Fe, In, Sm) sol-gel catalysts," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 247, no. 1–2, pp. 283–290, Mar. 2006, doi: 10.1016/J.MOLCATA.2005.11.053.
- [44] A. Najafi, F. Golestani-Fard, and H. R. Rezaie, "Sol-gel synthesis and characterization of B₄C nanopowder," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 17, pp. 21386–21394, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2018.08.196.
- [45] L. Chen *et al.*, "Heterogeneous photocatalysis for selective oxidation of alcohols and hydrocarbons," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 242, pp. 379–388, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.APCATB.2018.10.025.
- [46] M. M. Viana, "Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO₂ e de Ag/TiO₂ produzidos pelo processo sol-gel," UFMG, 2011.

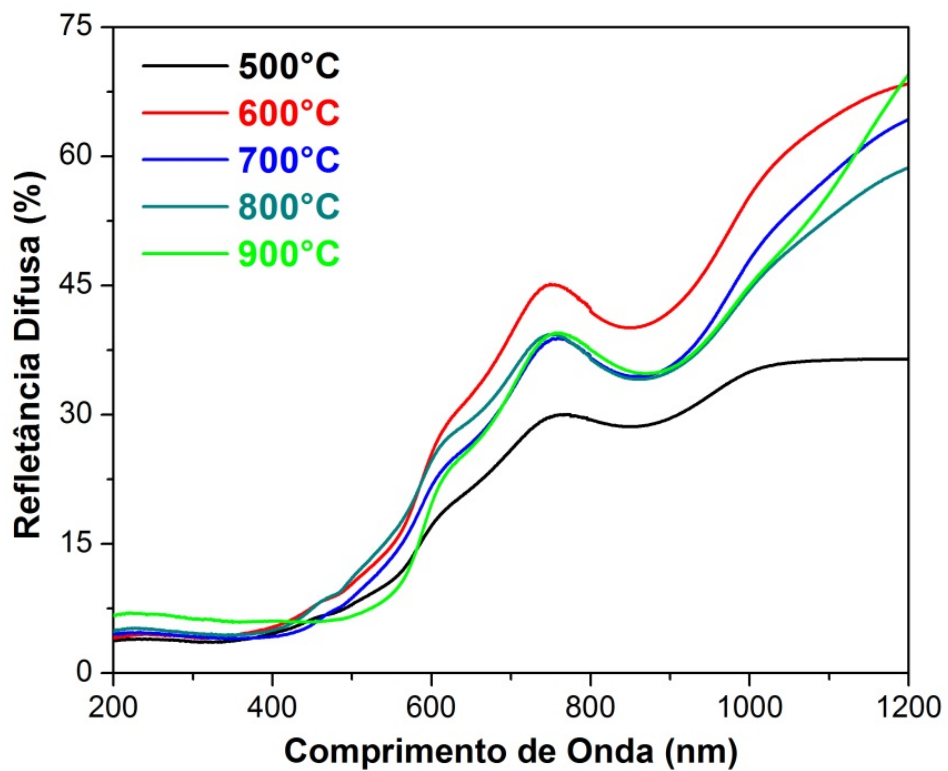
- [47] "Dip Coating Theory | Dip Coating Thin Films, Complete Guide | Ossila." [Online]. Available: <https://www.ossila.com/pages/dip-coating-theory-film-thickness>. [Accessed: 13-Jan-2020].
- [48] A. L. Pruden and D. F. Ollis, "Degradation of Chloroform by Photoassisted Heterogeneous Catalysis in Dilute Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 10, pp. 628–631, 1983, doi: 10.1021/es00116a013.
- [49] D. B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. G. Linden, J. E. Drewes, and U. Hübner, "Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review," *Water Res.*, vol. 139, pp. 118–131, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.WATRES.2018.03.042.
- [50] J. C. Colmenares and R. Luque, "Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: Prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 3, pp. 765–778, 2014, doi: 10.1039/c3cs60262a.
- [51] A. M. M. I. Qureshy, M. Ahmed, and I. Dincer, "Performance assessment study of photo-electro-chemical water-splitting reactor designs for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.280.
- [52] L. J. Minggu, W. R. Wan Daud, and M. B. Kassim, "An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 11, pp. 5233–5244, Jun. 2010, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2010.02.133.
- [53] S. K. Mazloomi and N. Sulaiman, "Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 6, pp. 4257–4263, Aug. 2012, doi: 10.1016/J.RSER.2012.03.052.
- [54] R. P. Reolon, "Obtenção de eletrocatalisadores via spray pirólise para geração de H₂ por eletrólise catalisada de águas naturais via energia solar," 2013.
- [55] C. H. Hamann, A. Hamnett, and W. Vielstich, *Electrochemistry*. Wiley-VCH, 2007.
- [56] A. H.-R. Medina-Ramírez, *Photocatalytic Semiconductors Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*. Springer, 2015.

- [57] R. López and R. Gómez, "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 61, no. 1, pp. 1–7, 2012, doi: 10.1007/s10971-011-2582-9.
- [58] A. B. Murphy, "Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 14, pp. 1326–1337, 2007, doi: 10.1016/j.solmat.2007.05.005.
- [59] KUBELKA and P, "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche (Contribution to the optic of paint)," *Zeitschrift fur Tech. Phys.*, vol. 12, pp. 593–601, 1931.
- [60] M. Bencina, M. Valant, M. W. Pitcher, and M. Fanetti, "Intensive visible-light photoactivity of Bi- and Fe-containing pyrochlore nanoparticles," *Nanoscale*, vol. 6, no. 2, pp. 745–748, 2014, doi: 10.1039/c3nr04260j.
- [61] W. Wei, Y. Dai, and B. Huang, "First-Principles Characterization of Bi-based Photocatalysts," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 14, pp. 5658–5663, Apr. 2009, doi: 10.1021/jp810344e.
- [62] Y. Liu, C. Xie, J. Li, T. Zou, and D. Zeng, "New insights into the relationship between photocatalytic activity and photocurrent of TiO₂/WO₃ nanocomposite," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 433–434, pp. 81–87, 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.05.001.
- [63] J. L. Roper-Vega, A. M. Meléndez, J. A. Pedraza-Avella, R. J. Candal, and M. E. Niño-Gómez, "Mixed oxide semiconductors based on bismuth for photoelectrochemical applications," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 18, no. 7, pp. 1963–1971, 2014, doi: 10.1007/s10008-014-2420-4.
- [64] B. Ingham and M. F. Toney, "X-ray diffraction for characterizing metallic films," in *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications*, Elsevier, 2014, pp. 3–38.
- [65] C.-H. Wu and J.-M. Chern, "Kinetics of Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 19, pp. 6450–6457, 2006, doi: 10.1021/IE0602759.
- [66] K. Lee, Z. A. Saipolbahri, and H. Soleimani, "Organic sol-gel method in the synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles," *Am. J. Appl. Sci.*, vol. 11, no. 6, pp. 959–962, 2014, doi: 10.3844/ajassp.2014.959.962.

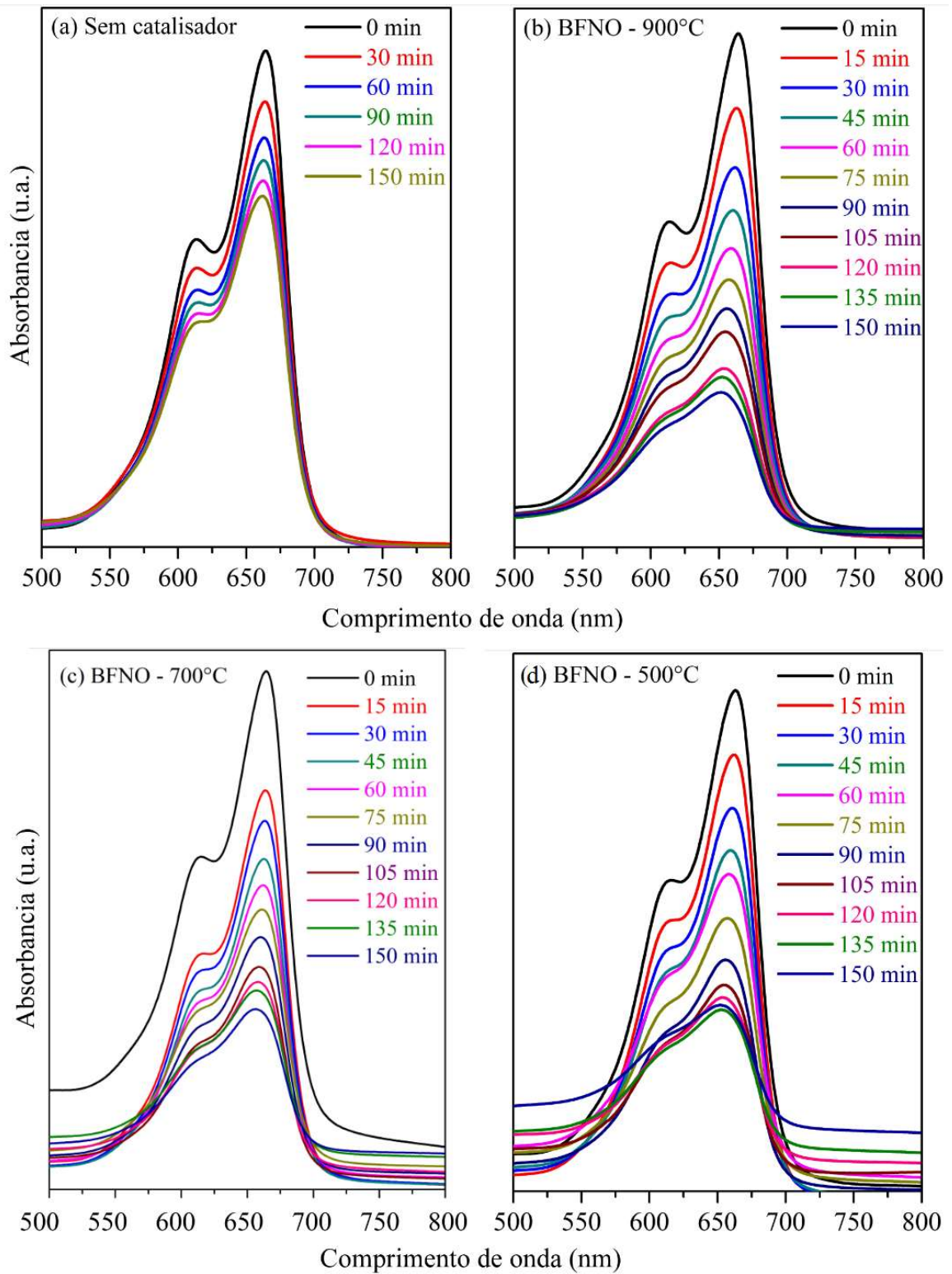
- [67] R. Radha, R. K. Y., M. Sakar, R. V. K., and S. Balakumar, "Understanding the lattice composition directed in situ structural disorder for enhanced visible light photocatalytic activity in Bismuth iron niobate pyrochlore," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 225, no. December 2017, pp. 386–396, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.12.004.
- [68] R. F. De Mello Peters, P. A. M. Dos Santos, T. C. Machado, D. A. R. Lopez, Ê. L. Machado, and A. De Assis Lawisch Rodriguez, "Photocatalytic degradation of methylene blue using TiO₂ supported in ceramic material," *Eclet. Quim.*, vol. 43, no. 1, pp. 26–32, 2018, doi: 10.26850/1678-4618eqj.v43.1.26-32.
- [69] P. Kumar, P. Chand, A. Joshi, V. Luxmi, and V. Singh, "Rare earth substituted Bi_{0.84}RE_{0.16}FeO₃ (RE = La, Gd) - an efficient multiferroic photocatalyst under visible light irradiation," *Int. J. Hydrogen Energy*, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.06.193.
- [70] A. H. Abdullah, H. J. M. Moey, and N. A. Yusof, "Response surface methodology analysis of the photocatalytic removal of Methylene Blue using bismuth vanadate prepared via polyol route," *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 24, no. 9, pp. 1694–1701, 2012, doi: 10.1016/S1001-0742(11)60966-2.
- [71] K. L. Rosas-Barrera, J. L. Roperro-Vega, J. A. Pedraza-Avella, M. E. Niño-Gomez, J. E. Pedraza-Rosas, and D. A. Laverde-Cataño, "Photocatalytic degradation of methyl orange using Bi₂MNbO₇ (M=Al, Fe, Ga, In) semiconductor films on stainless steel," *Catal. Today*, vol. 166, no. 1, pp. 135–139, 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2010.08.008.
- [72] V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett, and S. C. Pillai, "Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 244, no. September 2018, pp. 1021–1064, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.11.080.
- [73] L. Scandola, S. Latorrata, R. Matarrese, C. Cristiani, and I. Nova, "Effect of thickness and cracking phenomena on the photocatalytic performances of Ti/TiO₂ photoanodes produced by dip coating," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 234, pp. 1–8, May 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.05.074.
- [74] Z. C. Xia and J. W. Hutchinson, "Crack patterns in thin films," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 48, no. 6, pp. 1107–1131, 2000, doi: 10.1016/S0022-5096(99)00081-2.
- [75] U. Werapun and J. Pechwang, "Synthesis and Antimicrobial Activity of Fe:TiO₂ Particles," *J. Nano Res.*, vol. 56, pp. 28–38, Feb. 2019, doi: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.56.28.

- [76] P. E. A. Salomão, “Influência da Cristalinidade no Band Gap de Cerâmicas Avançadas a Base de Titanatos,” *Rev. Eletrônica Mater. e Process.*, vol. 3, no. 2017, pp. 199–204, 2018.
- [77] K. Yousefipour, R. Sarraf-Mamoory, and A. Yourdkhani, “Iron-doping as an effective strategy to enhance supercapacitive properties of nickel molybdate,” *Electrochim. Acta*, vol. 296, pp. 608–616, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2018.11.029.
- [78] A.S.T.M. International, “ASTM G173-03(2012),” *Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface*. 2012, doi: 10.1520/G0173-03R12.

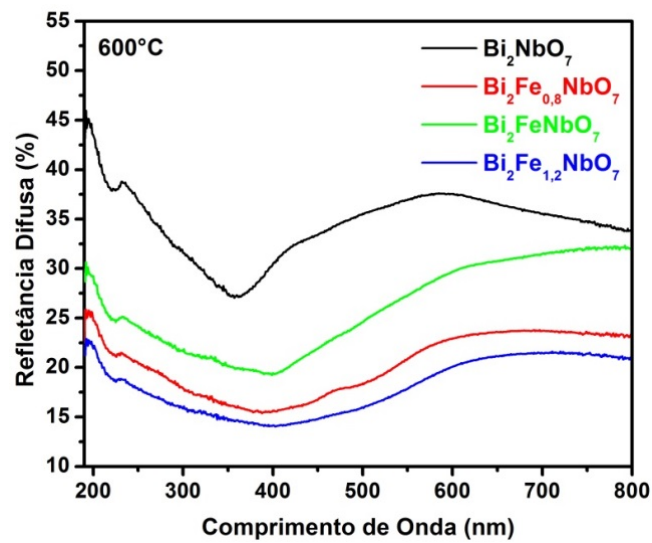
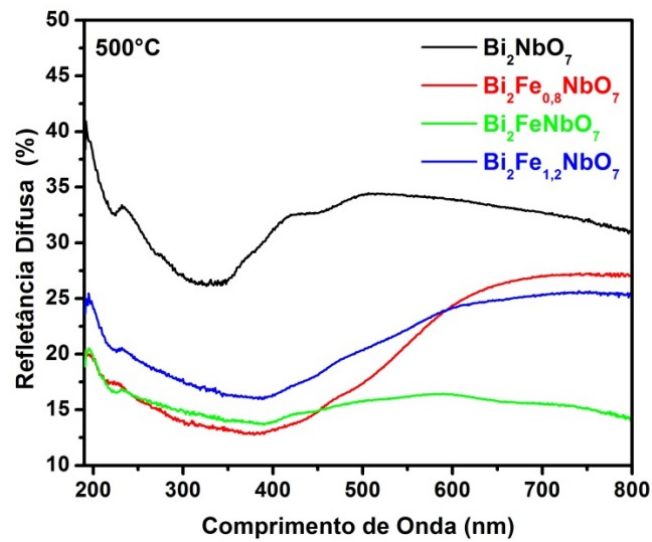
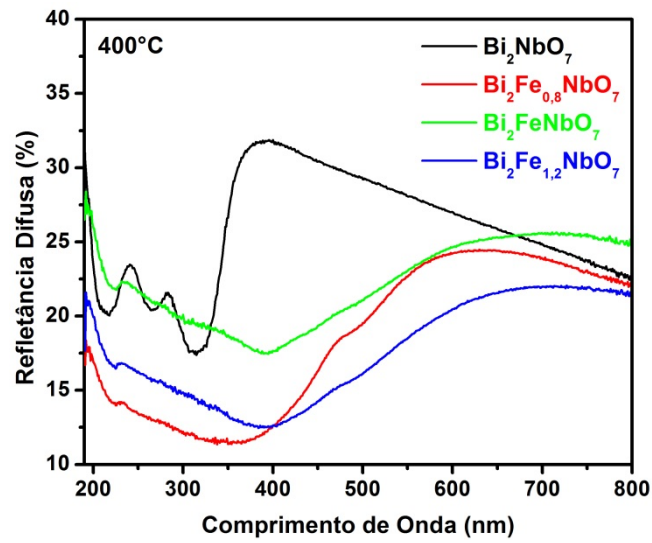
ANEXO I – Espectros de refletância difusa das partículas $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ tratadas termicamente em 500, 600, 700, 800 e 900°C



ANEXO II – Espectros de degradação por fotocatalise do azul de metileno sem uso de catalisador (a) e com as partículas BFNO tratadas à 900°C (b); 700°C (c); e 500°C (d).



ANEXO III – Espectros de refletância difusa dos filmes tratados termicamente em 400, 500 e 600°C



ANEXO IV - Função Kubelka-Munk e band gap dos filmes

