



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA**

GUILHERME DE ABREU SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS ELETROQUÍMICOS
EXPLORANDO MATERIAIS À BASE DE BiNbO_4 E BiVO_4**

SÃO LUÍS – MA

2025.

GUILHERME DE ABREU SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS ELETROQUÍMICOS
EXPLORANDO MATERIAIS A BASE DE BiNbO_4 E BiVO_4**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQuim) da Universidade Federal do Maranhão como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química

Orientador: Professor Dr. Flávio Santos Damos.

SÃO LUÍS – MA

2025

FICHA CATALOGRÁFICA

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

de Abreu Souza, Guilherme.

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS ELETROQUÍMICOS EXPLORANDO
MATERIAIS À BASE DE BiNbO₄ E BiVO₄ / Guilherme de Abreu
Souza. - 2025.

78 p.

Orientador(a): Flávio Santos Damos.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís,
2025.

1. Sensor Fotoeletroquímico. 2. Supercapacitor. 3.
Vanadato de Bismuto. 4. Niobato de Bismuto. 5. Ácido
Gálico. I. Santos Damos, Flávio. II. Título.

BANCA EXAMINADORA

Dissertação apresentada para o Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQuim) da Universidade Federal do Maranhão como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovado em 31 / 07 / 2025 .

Banca examinadora

Prof. Dr. Flávio Santos Damos
Departamento de Química - UFMA
Presidente da Banca

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
Departamento de Química - UFMA

Prof. Dr. Gilvan Pereira de Figueredo
Departamento de Química - IFMA

São Luís-MA
2025

Agradecimentos

Expresso minha profunda gratidão à minha família, em especial à minha mãe, Luciene Moura de Abreu, por sempre acreditar em mim e apoiar minhas decisões. Agradeço aos meus irmãos, que estiveram ao meu lado, oferecendo suporte incondicional de todas as formas possíveis. Aos meus tios, meu reconhecimento pelo incentivo e pelo apoio essencial durante minha formação.

Um agradecimento especial ao meu orientador, Prof. Dr. Flávio Santos Damos, pelo acolhimento, orientação e estímulo ao longo da minha trajetória acadêmica. À Profa. Dra. Rita de Cássia Silva Luz, minha gratidão pela receptividade, incentivo e disponibilidade durante a realização dos trabalhos.

Aos colegas do Laboratório de Sensores, Dispositivos e Métodos Analíticos (LabS), agradeço pela colaboração, amizade e valiosas contribuições no desenvolvimento das atividades acadêmicas. Agradeço também aos órgãos de fomento à pesquisa (CAPES, CNPq, FAPEMA e UFMA) pelo suporte fundamental.

Por fim, aos amigos que a universidade me proporcionou ao longo dessa jornada, desde o ingresso até a conclusão das atividades, meu sincero agradecimento. A todos, minha eterna gratidão.

RESUMO

Este trabalho descreve o desenvolvimento de uma nova plataforma fotoeletroquímica explorando materiais à base de vanadato de bismuto (BiVO_4) e niobato de bismuto (BiNbO_4) para a detecção de ácido gálico (AG) bem como para o desenvolvimento de um supercapacitor eletroquímico. Neste sentido, o material baseado em BiNbO_4 (BNO), obtidos por síntese explorando sais fundidos, foi combinado ao BiVO_4 (BVO) obtido pelo método de co-precipitação e comparados entre si a fim de identificar o material mais fotoeletroativo para a detecção de AG. Os materiais foram analisados por meio de difração de raios X (DRX), impedância eletroquímica, voltametria, amperometria bem como por meio de ensaios de carga e descarga. A análise por DRX deixou evidente que o método de obtenção dos materiais baseado em sal fundido foi capaz de gerar a estrutura ortorrômbica do BiNbO_4 ($\alpha\text{-BiNbO}_4$) e a triclínica do BiNbO_4 ($\beta\text{-BiNbO}_4$) bem como impureza relacionada a formação do BiOCl , que contribuem diretamente na resposta eletroquímica e fotoeletroquímica. Através das respostas amperométricas dos materiais foi possível verificar que o material à base de vanadato de bismuto e niobato de bismuto (BVO/BNO) apresentou maior resposta fotoeletroquímica para o AG. Medidas de impedância eletroquímica indicaram que a densidade de portadores no BVO/BNO/FTO foi cerca de 30% maior que a observada para o BVO/FTO e cerca de 50% maior que a observada para o BNO/FTO. Após identificar a plataforma mais eficiente, uma lâmina de vidro recoberta com óxido de estanho dopado com flúor foi modificada com o compósito e utilizada para a detecção da molécula de ácido gálico. Sob condições otimizadas, a plataforma BVO/BNO/FTO apresentou uma faixa de resposta linear entre 1 e $165 \mu\text{mol L}^{-1}$. Adicionalmente, ensaios eletroquímicos de voltametria cíclica revelaram um alto valor de capacitância específica ($474,45 \text{ Fg}^{-1}$) evidenciando o potencial do BVO/BNO para aplicações no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos.

Palavras-Chave: Sensor fotoeletroquímico, Supercapacitor, Vanadato de bismuto, Niobato de bismuto, ácido gálico.

ABSTRACT

This work describes the development of a novel photoelectrochemical platform using bismuth vanadate (BiVO₄) and bismuth niobate (BiNbO₄)-based materials for the detection of gallic acid (GA), as well as for the development of an electrochemical supercapacitor. In this sense, samples based on BiNbO₄ (BNO), prepared via molten salts synthesis, were combined with samples based on BiVO₄ (BVO) and compared with each other in order to identify the most photoelectroactive material for GA detection. The materials were analyzed by X-ray diffraction (XRD), electrochemical impedance, voltammetry, amperometry, as well as charge and discharge tests. XRD analysis demonstrated that the molten salt-based method for obtaining the materials was capable of generating the orthorhombic structure of BiNbO₄ (α -BiNbO₄) and the triclinic structure of BiNbO₄ (β -BiNbO₄), as well as an impurity related to the formation of BiOCl. The amperometric responses of the materials revealed that the material based on bismuth vanadate and bismuth niobate (BVO/BNO) presented a greater photoelectrochemical response to GA. Electrochemical impedance measurements indicated that the carrier density in BVO/BNO/FTO was approximately 30% higher than that observed for BVO/FTO and approximately 50% higher than that observed for BNO/FTO. After identifying the most efficient platform, a glass slide coated with fluorine-doped tin oxide was modified with the composite and used for the detection of the gallic acid molecule. Under optimized conditions, the BVO/BNO/FTO platform exhibited a linear response range between 1 and 165 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Additionally, cyclic voltammetry electrochemical tests revealed a high specific capacitance value (474,45 Fg^{-1}), highlighting the potential of BVO/BNO for applications in the development of electrochemical supercapacitors.

Keywords: Photoelectrochemical sensor, Supercapacitor, Bismuth vanadate, Bismuth niobate, Gallic acid.

Integração da Pesquisa aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

O desenvolvimento da plataforma fotoeletroquímica baseada em vanadato de bismuto (BiVO_4) e niobato de bismuto (BiNbO_4) para detecção de ácido gálico e aplicação em supercapacitores alinha-se aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), especialmente ao ODS 7 (Energia Limpa e Acessível), ODS 12 (menor impacto ambiental a partir do método de síntese) e ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura). A pesquisa promove tecnologias inovadoras para sensores e dispositivos de armazenamento de energia, contribuindo para soluções energéticas sustentáveis. A detecção precisa do ácido gálico, amplamente utilizado em indústrias farmacêutica, cosmética e alimentícia como antioxidante e precursor químico, otimiza processos industriais, garantindo qualidade e eficiência na produção. O uso de materiais sintetizados por sais fundidos reduz custos e aumenta a escalabilidade, apoiando a industrialização sustentável. A plataforma BVO/BNO/FTO, com alta eficiência fotoeletroquímica e potencial como supercapacitor, impulsiona a inovação tecnológica e a competitividade industrial, alinhando-se às metas de sustentabilidade e desenvolvimento econômico do Brasil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama de bandas de energia para um condutor, semicondutor e isolante.....	21
Figura 2 Diagrama de energia de um semicondutor de <i>gap</i> direto (A) e de <i>gap</i> indireto (B) em função do momento do elétron (k).....	23
Figura 3 Representação esquemática do processo de dopagem em um semicondutor intrínseco.....	23
Figura 4 Demonstração da geração e transferência de carga para geração de sinal analítico.	27
Figura 5 Fórmula estrutural do ácido 3,4,5 - trihidroxibezóico (ácido gálico)..	28
Figura 6 Ilustração da separação de cargas em um supercapacitor eletroquímico de dupla camada (EDLC).	30
Figura 7 Padrões de DRX para as amostras de BVO, BNO e BVO/BNO.	40
Figura 8 Amperogramas referentes à resposta fotoeletroquímica das plataformas BNO/FTO, BVO/FTO e BVO-BNO/FTO em PBS 0,1M, pH = 7,0 e [AG] = 2 mmol/L.	41
Figura 9 Resposta fotoeletroquímica média e desvios padrão para as plataformas BNO/FTO, BVO/FTO e BVO-BNO/FTO em PBS 0,1M, pH = 7,0 e [AG] = 2 mM. ..	42
A Figura 10 (A) apresenta o Diagrama de Nyquist e a 10(B) o diagrama de Bode-fase para as plataformas BVO/FTO, BNO/FTO e BVO/BNO/FTO. As medidas foram realizadas em PIPES 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,5) contendo 2,0 mmol L ⁻¹ de ácido gálico. As medidas de Nyquist e Bode-fase foram realizadas em um intervalo de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz, na presença de luz e sob condições de potencial de circuito aberto (OCP).	43
Figura 11 Gráficos de Mott-Schottky (C ⁻² vs E) para (A) BVO/BNO/FTO, (B) BNO/FTO e (C) BVO/FTO obtidos sob uma frequência de 100 Hz.	45
Figura 12 Amperogramas obtidos para a plataforma BVO-BNO/FTO em diferentes tipos de eletrólitos. PBS (linha preta), HEPES (linha vermelha), TRIS (linha azul) e PIPES (linha magenta) pH = 7,0, E = 0,0 V e [AG] = 2 mmol L ⁻¹	46
Figure 13 Amperogramas obtidos para a plataforma BVO-BNO/FTO em PIPES 0,1 M, pH = 7,0, [AG] = 2 mM sob diferentes potenciais aplicados.	48

Figura 14 Avaliação das respostas fotoeletroquímicas obtidas para as plataformas BVO-BNO/FTO em PIPES 0,1 M, pH = 7,0, [AG] = 2 mM e diferentes potenciais aplicados.	49
Figura 15 Amperogramas obtidos para as plataformas BVO-BNO/FTO em PIPES 0,1 M, E = -0,3 V, [AG] = 2 mM e diferentes valores de pH (6,0 a 8,0).....	50
Figura 16 Respostas fotoeletroquímicas médias e desvios padrão obtidos para as plataformas BVO-BNO/FTO em PIPES 0,1 M, E = -0,3 V, [AG] = 2 mM e diferentes valores de pH (6,0 a 8,0).....	51
Figura 17 Amperograma referente à resposta fotoeletroquímica (repetibilidade) para a plataforma BVO-BNO/FTO nas condições otimizadas.....	52
Figura 18 gráfico de barras para avaliação da estabilidade da resposta fotoeletroquímica (repetibilidade) para a plataforma BVO-BNO/FTO nas condições otimizadas.....	52
Figura 19 Amperograma para avaliação da reprodutibilidade das plataformas fotoeletroquímica BVO-BNO/FTO nas condições otimizadas.	53
Figura 20 Gráfico de barras para avaliação da reprodutibilidade das plataformas fotoeletroquímica BVO-BNO/FTO nas condições otimizadas.	54
Figura 21 Amperogramas das respostas fotoeletroquímicas obtidos para a plataforma BVO-BNO/FTO nas condições otimizadas para diferentes concentrações de ácido gálico [AG] = (1 μM a 165 μM).....	55
Figura 22 Curva analítica obtida para a plataforma BVO-BNO/FTO nas condições otimizadas e diferentes concentrações de ácido gálico (AG).....	55
Figura 23 Voltamogramas para a espuma de níquel não modificada (NF), espuma de níquel modificada com <i>carbon black</i> (CB-NF), espuma de níquel modificada com vanadato de bismuto-niobato de bismuto (BVO-BNO-NF) e para a espuma de níquel modificada com a mistura de vanadato de bismuto-niobato de bismuto e <i>carbon black</i> (BVO-BNO-CB-NF). Medidas realizadas em NaOH 2 mol/L a uma velocidade de varredura de 10 mV/s.	56
Figura 24 Voltamograma BVO-BNO-CB-NF- (1:1) em NaOH 2 mol/L para diferentes velocidades.....	58
Figure 25 plot do logaritmo da corrente de pico (log I _p) vs o logaritmo da velocidade de varredura (log (v)). B) plot da corrente de pico dividido pela raiz quadrada da velocidade de varredura vs a raiz quadrada da velocidade. C) % da contribuição capacitiva. D) voltamograma experimental e simulado.	59

Figure 26 Gráfico da capacitância específica (C_s F/g) em função da velocidade de varredura para BVO-BNO-CB-(1:1)	60
Figura 27 Voltamograma: comparação entre os eletrodos BVO-BNO-CB-NF (1:1) e CB-NF em NaOH 2 mol/L a 10 mVs^{-1}	62
Figura 28 Voltamograma para o capacitor completo BVO-BNO-CB-NF NaOH 2 mol/L CB-NF em diferentes velocidades de varreduras.....	63
Figura 29 Curvas de cargas e descargas para BVO-BNO-CB-NF NaOH 2 mol/L CB-NF em diferentes densidades corrente (A/g).....	64
Figura 30 Gráfico da capacitância específica por massa (F/g) em função da corrente por massa (A/g) para o capacitor BVO-BNO-CB-NF 2 mol/L CB-NF.	65
Figura 31 Gráfico da capacitância específica em função do número de ciclos (amostragem 1 a cada 10 ciclos) para o capacitor BVO-BNO-CB-NF NaOH 2 mol/L CB-NF 5 A/g.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Proporções estudadas dos materiais para as modificações das espumas de níquel.	35
Tabela 2 comparação entre a capacitância específica obtida com alguns trabalhos recentes na literatura.	61
Tabela 3 Valore medidos de capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência.	64

LISTA DE EQUAÇÕES.

Equação 1 Densidade de potência para um capacitor.....	31
Equação 2 Capacitância específica voltamétrica.....	31
Equação 3 Capacitância específica para curvas de carga-descarga (CDG).....	32
Equação 4 Densidade de potência para um capacitor.....	32
Equação 5 capacitância específica em Faraday por grama (F/g).....	38
Equação 6 capacitância específica voltamétrica por centímetro quadrado Cs (mF/cm ²).	38
Equação 7 Tempo de vida do elétron	44
Equação 8 Modelo Mott-Schottky.....	45
Equação 9 Método 'Dunn'.....	58

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS.

AG – Ácido gálico.

BC – Banda de condução.

BNO – Material à base de Niobato de Bismuto.

BV – Banda de valência.

BVO – Material à base de Vanadato de Bismuto.

CB – Carbon Black.

CDG - Galvanostatic Charge-Discharge (Carga-Descarga Galvanostática).

Cs - Specific Capacitance (Capacitância Específica).

CV - Cyclic Voltammetry (Voltametria Cíclica).

DRX – Difração de Raios – X.

EDLC – Electric Double-Layer Capacitor (Capacitor de Dupla Camada Elétrica).

FTO - Fluorine-Doped Tin Oxide (Óxido de Estanho dopados com Flúor).

h^+ - lacuna.

NF – Níquel Foam (Espuma de Níquel).

NMP – N-Metilpirrolidona.

PC – Pseudocapacitor.

PEC – Photoelectrochemical systems (Sistemas fotoeletroquímicos).

PVDF – Fluoreto de Poliviinilideno.

Sumário

Sumário.....	30
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1. Semicondutores.....	20
2.2. Estrutura eletrônica de semicondutores	20
2.3. Semicondutores a base de Nióbio e Vanádio.	24
2.3.1. Niobato de Bismuto (BiNbO_4) e Vanadato de Bismuto (BiVO_4): estrutura e métodos de sínteses.....	24
2.4. Sistemas Fotoeletroquímicos (PEC).....	26
2.5. Geração e separação de cargas e transporte de carga em sistemas fotoeletroquímicos.....	26
2.6. Ácido gálico: derivados e propriedades.....	28
2.8. Princípios operacionais envolvidos nos supercapacitores eletroquímicos de dupla camada, pseudocapacitores e supercapacitores híbridos.	30
3. OBJETIVOS.....	33
3.1. Objetivo geral	33
3.2. Objetivos específicos	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1. Reagentes e soluções	34
4.2. Síntese do BiNbO_4 (BNO): método do sal fundido.....	34
4.3. Síntese do BiVO_4 / BiNbO_4 (BVO-BNO): método de co-precipitação ...	34
4.4. Modificação das plataformas FTO com BNO, BVO e BVO-BNO.....	35
4.5. Modificação das espumas de níquel (NF, do inglês Nickel Foam) com BVO-BNO-CB.	35
4.6. Caracterização dos materiais pela técnica de difração de raios-X.....	36
4.7. Medidas fotoeletroquímicas.....	36

4.8. Teste de fotocorrente das plataformas BNO/FTO, BVO/FTO e BVO-BNO/FTO frente a molécula de interesse.....	36
4.9. Otimização do tipo de eletrólito suporte.....	37
4.10. Otimização do potencial aplicado vs Ag/AgCl (KCl sat.).....	37
4.11. Otimização do pH.	37
4.12. Repetibilidade e reprodutibilidade das plataformas fotoeletroquímicas.	37
4.13. Curva analítica para o ácido gálico utilizando a plataforma BVO-BNO/FTO e aplicação da plataforma em amostra de chá de boldo.	37
4.15. Avaliação eletroquímica do BVO-BNO em supercapacitores.	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.	39
5.1. Caracterização por Difração de Raios-X dos materiais BNO, BVO e BVO-BNO.....	39
5.2. Resposta fotoeletroquímica e Impedância Eletroquímica das plataformas BNO/FTO, BVO/FTO e BVO-BNO/FTO.	40
5.3. Efeito da natureza do tipo de tampão, pH e potencial aplicado na resposta da plataforma fotoeletroquímica.....	46
5.4. Avaliação do comportamento eletroquímico do BVO-BNO para o desenvolvimento de um supercapacitor.....	56
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.	67
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	68

1. INTRODUÇÃO

Uma das áreas mais impactantes na atualidade é a tecnologia e ciência dos materiais, destacando-se particularmente a classe dos semicondutores. Esses materiais encontram-se no cerne de múltiplas áreas (Manikanta et al., 2025) incluindo o desenvolvimento de células solares para geração de energia limpa (Lee; Ebong, 2017); supercapacitores e baterias para armazenamento energético (Aljaafari, 2019; Çelt, et al., 2025); fotocatalise aplicada à degradação de poluentes e tratamento de águas (Bresolin et al., 2019); e sensores fotoeletroquímicos (Cao et al., 2024) aplicáveis à detecção de composto de interesse clínico, farmacêutico e/ou ambiental.

A evolução contemporânea nessas áreas tem forte base no estudo e desenvolvimento de novos materiais visando aumentar a eficiência dos mesmos e potencializar suas aplicações científicas e tecnológicas (Saber et al., 2020). Neste trabalho, duas aplicações distintas de semicondutores são exploradas: o desenvolvimento de um sensor fotoeletroquímico e de um capacitor eletroquímico, utilizando materiais à base de BiNbO_4 e BiVO_4 .

Os sensores fotoeletroquímicos representam um avanço dos sistemas eletroquímicos convencionais uma vez que integram de forma sinérgica fenômenos ópticos de fotoexcitação a processos eletroquímicos de transferência eletrônica. Essa abordagem inovadora permite a detecção e quantificação de espécies químicas através da medição da fotocorrente gerada no sistema (Li, et al., 2025).

Os semicondutores fotoeletroativos desempenham um papel fundamental em sistemas fotoeletroquímicos (PEC). Suas propriedades ópticas e elétricas, intrinsecamente relacionadas à sua estrutura eletrônica interna, determinam diretamente a eficiência analítica do sensor. A arquitetura das bandas de energia desses materiais semicondutores rege os mecanismos de geração, separação e transporte dos portadores de carga fotoinduzidos, os quais constituem a base do sinal analítico. (Suo et al., 2025)

Assim, existe uma ampla aplicação para esses sistemas no desenvolvimento de sensores químicos incluindo: a detecção de poluentes (Li, et al., 2023), monitoramento de fármacos (Li et al., 2025) determinação de biomarcadores associados a diversas doenças (Shi et al., 2023) e análise em alimentos. Adicionalmente, cabe destacar que os sistemas fotoeletroquímicos com ênfase em sensores serem uma ferramenta portátil e de

baixo custo em comparação aos métodos tradicionais espectroscópicos e cromatográficos (Zou et al., 2025).

O ácido gálico (GA) e seus derivados destacam-se devido às suas múltiplas aplicações (Xiang et al., 2024). Esse composto fenólico, obtido pela hidrólise ácida ou alcalina de taninos (metabólitos secundários amplamente distribuídos no reino vegetal), exerce potente atividade antioxidante de forma a combater o estresse oxidativo (Zahrani et al., 2020). Além disso, o GA tem se mostrado relevante na indústria de alimentos, sendo encontrado em produtos como vinhos, sucos, óleos e laticínios, onde sua concentração serve como parâmetro para o controle de qualidade e autenticidade (Li et al., 2022).

Assim sendo, em virtude da sua vasta aplicação e importância, muitos materiais com propriedades eletroquímicas e fotoeletroquímicas vêm sendo explorados para detecção e quantificação do GA incluindo o $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (Wang et al., 2017); $\text{Co}/\text{FeO}_x@\text{NC-800}$ (Li et al., 2023); $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ (Niu et al., 2024), entre outros.

Por outro lado, os supercapacitores também vêm ganhando grande destaque por oferecerem características vantajosas quando comparados a outros sistemas capazes de armazenar energia. Os supercapacitores apresentam longos ciclos de vida, ampla faixa de temperatura de operação, baixa resistência interna combinada com alta potência e elevadas taxas de descarga (Neelakandan et al., 2025). Diversos materiais podem ser utilizados para obtenção de dispositivos capacitivos com capacitâncias específicas elevadas incluindo: óxidos metálicos, polímeros condutores (Arjun et al., 2017) e materiais carbonáceos (Rana et al., 2025).

A família de compostos do tipo ABO_4 (onde A pode ser Bi^{3+} , Sb^{3+} , entre outros e B pode ser Nb^{5+} , Ta^{5+} , V^{5+} , entre outros) destacam-se por suas propriedades elétricas e ópticas promissoras. Um exemplo notável é o niobato de bismuto (BiNbO_4), cujo *band gap* (E_g) varia entre 2,6-2,8 eV para a fase α - BiNbO_4 (ortorrômbica) e 3,2–3,4 eV para a fase β - BiNbO_4 (triclínica), características que o tornam altamente eficiente em processos fotocatalíticos (Rani et al., 2024).

Por sua vez, o vanadato de bismuto (BiVO_4) apresenta versatilidade em aplicações distintas que vão desde reações de evolução de hidrogênio e oxigênio em sistemas hábeis para a decomposição da água (*water splitting*) (Teh et al., 2025) até a fabricação de sensores fotoeletroquímicos (Li et al., 2024).

Dessa forma, este trabalho visa explorar materiais à base de BiNbO_4 e BiVO_4 no desenvolvimento de um sensor fotoeletroquímico para detecção de ácido gálico em

amostra alimentícia bem como estudar suas propriedades eletroquímicas para aplicações em supercapacitores.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

2.1. Semicondutores

A Alessandro Volta é atribuída a primeira utilização, ou ao menos a primeira menção, do termo 'semicondutor' ou 'materiais de natureza semicondutora', em artigos publicados em março de 1782. Volta observou que um eletrômetro podia ser descarregado por algumas amostras em velocidade diferente daquela promovida por materiais metálicos. Tais amostras foram então denominadas semicondutores, uma vez que em materiais conhecidos como isolantes a descarga não ocorria. (Busch, 1989)

Os semicondutores podem ser entendidos como uma classe de materiais com condutividade elétrica intermediária às de um material isolante e um material condutor. Uma das propriedades mais marcantes desses materiais está ligada à dependência de sua condutividade com a temperatura. Enquanto nos metais o aumento da temperatura leva à diminuição da condutividade elétrica, nos semicondutores ocorre o efeito inverso: a elevação da temperatura resulta em um aumento da condutividade.

Um procedimento essencial no desenvolvimento de semicondutores é a dopagem, que permite a modulação das bandas de energia, promovendo o aumento da condutividade elétrica, a otimização do bandgap e a alteração da estrutura eletrônica do material (Hosseinpour, Abdoos, 2025). Dessa maneira, os materiais semicondutores podem ser adaptados e usados para inúmeras aplicações incluindo: a produção de energia e armazenamento, aplicações em eletrônica e o desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos.

Os materiais semicondutores podem ser classificados de acordo com o grupo da tabela periódica ao qual pertencem seus compostos, suas propriedades elétricas bem como a estrutura eletrônica de suas bandas de energia, (Tsidilkovski, p. 78, 2016).

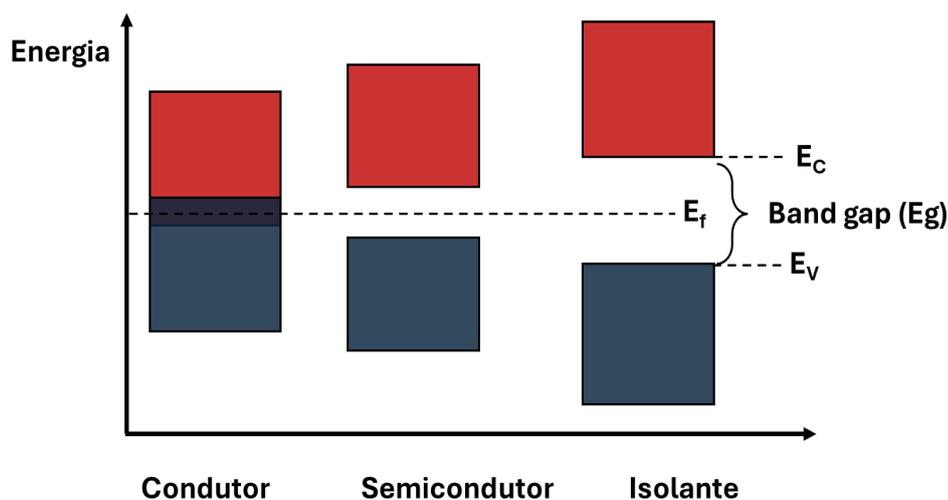
2.2. Estrutura eletrônica de semicondutores

De acordo com a teoria de bandas para o estado sólido, a criação de uma banda energética ocorre quando uma quantidade muito grande de átomos permite que seus orbitais de fronteira deem origem a estados quânticos muito próximos energeticamente. Adicionalmente, o preenchimento eletrônico das bandas e a magnitude da lacuna de

energia contribuem para as características e propriedades de um material definindo se o mesmo é um condutor, semicondutor ou isolante (Kurma et al., 2025).

Diferentemente dos metais, os semicondutores apresentam uma estrutura eletrônica de bandas singular. Nos metais, a estrutura eletrônica é contínua, sem separação entre os estados energéticos ocupados e desocupados, o que permite uma alta mobilidade de elétrons. Por outro lado, nos semicondutores, existe uma separação energética entre os estados ocupados (localizados na banda de valência, cujo máximo de energia é denominado E_v) e os estados desocupados (localizados na banda de condução, cujo mínimo de energia é denominado E_c). Essa separação é chamada de zona proibida de energia, ou *band gap* (E_g), conforme ilustrado na **Figura 1**. Além disso, cabe ressaltar que nos semicondutores o nível de Fermi (E_f) está associado ao grau de ocupação eletrônico dos estados quânticos energéticos disponíveis (Moradi et al., 2024).

Figura 1 Diagrama de bandas de energia para um condutor, semicondutor e isolante.



FONTE: Adaptado de Kurma et al., 2025

Uma forma habitual de classificar os semicondutores é dividi-los em duas categorias principais: semicondutores elementares e compostos. Os semicondutores elementares são formados por um único elemento químico e apresentam propriedades semicondutoras intrínsecas. Os mais importantes pertencem ao Grupo IV da tabela periódica, destacando-se o silício (Si), que é a base da microeletrônica moderna, e o germânio (Ge), amplamente utilizado no início da era dos transistores. (Morab et al., 2023).

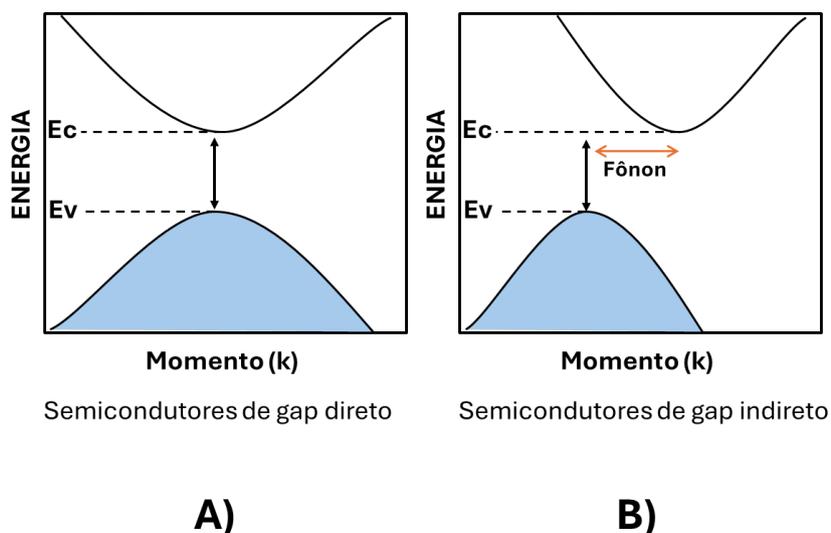
Os semicondutores compostos, por sua vez, são obtidos pela combinação de dois ou mais elementos, permitindo o ajuste de suas propriedades para aplicações específicas.

Esses materiais envolvem, em geral, combinações de elementos dos Grupos II-VI, ou III-V (Kuech, 2016). Alguns exemplos de semicondutores compostos incluem o sulfeto de cádmio (CdS) e telureto de cádmio (CdTe) (Grupo II-VI), os quais foram amplamente aplicados no desenvolvimento de painéis solares de segunda geração. Por sua vez, o arseneto de gálio e o nitreto de gálio tem sido explorados no desenvolvimento de dispositivos que operam sob regime de alta frequência e em optoeletrônica (Ahmed et al., 2021).

A principal vantagem dos semicondutores compostos é a flexibilidade na engenharia de *band gap*, o que os torna ideais para tecnologias especializadas, como células solares de alta eficiência, diodos emissores de luz (LEDs, do inglês *light emitting diodes*) e dispositivos de comunicação avançada. Enquanto o silício domina a eletrônica convencional, os semicondutores compostos abrem portas para inovações em energia renovável, optoeletrônica e sistemas de alta potência (Owenso; Peacock, 2004).

Com base em sua estrutura eletrônica, é possível distinguir dois grupos principais de semicondutores: os semicondutores de *band gap* direto e os de *band gap* indireto. Nos semicondutores de *gap* direto, os máximos e mínimos as bordas da banda de valência e da banda de condução estão alinhadas no mesmo vetor onda (k). Isso implica que são permitidas transições eletrônicas diretas com menor gasto energético. Já nos semicondutores de *gap* indireto, os máximos e mínimos das bordas das bandas não coincidem no espaço de momentos (também apresentado em termos de vetor onda), exigindo, além da energia fotônica, a participação de um fônon (vibração da rede cristalina) para que a transição eletrônica ocorra. Conseqüentemente, esse processo demanda uma energia adicional, como ilustrado na **Figura 2** (Bernardo et al., 2024).

Figura 2 Diagrama de energia de um semiconductor de *gap* direto (A) e de *gap* indireto (B) em função do momento do elétron (k).



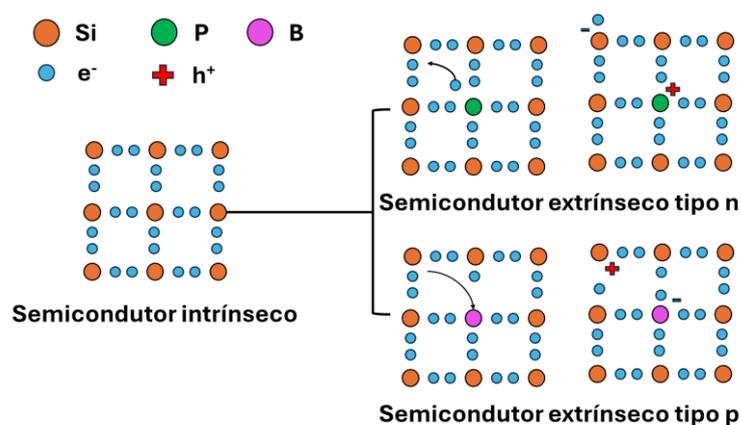
FONTE: Adaptado de Bernardo et al., 2024.

Cabe ressaltar que os semicondutores também podem ser classificados em intrínsecos e extrínsecos com base na ausência ou presença de processo de dopagem.

Em temperaturas próximas a 25 °C, a maioria dos semicondutores possui energia térmica suficiente para promover alguns elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando pares elétron-lacuna termicamente gerados. Em semicondutores intrínsecos, a concentração de portadores de carga positivos (lacunas, h^+) é igual à de portadores negativos (elétrons, e^-) (Rahman, 2014).

Por exemplo, no silício monocristalino em equilíbrio térmico a 300 K, essa concentração intrínseca (n_i) é de aproximadamente $1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (número de portadores por cm^3) e o nível de Fermi (E_f) do semiconductor encontra-se próximo ao meio do *band gap* (E_g). Em contrapartida nos semicondutores extrínsecos a concentração de portadores pode ser alterada por meio do processo de dopagem mediante a introdução intencional de impurezas com valência diferente na rede cristalina. Esse processo altera as propriedades condutivas, a mobilidade das cargas e outras características do material, como ilustrado na **Figura 3** (Smets et al., p.77, 2016).

Figura 3 Representação esquemática do processo de dopagem em um semiconductor intrínseco.



FONTE: Adaptado de Smets et al., p.77, 2016

2. 3. Semicondutores a base de Nióbio e Vanádio.

O nióbio é um elemento com número atômico $Z = 41$ que pode ser encontrado em estados de oxidação 0, +2, +4 e +5, os quais estão relacionados ao nióbio metálico (Nb) e a uma variedade de óxidos sendo eles: NbO, NbO₂ e Nb₂O₅. Esses compostos possuem uma grande riqueza de fases polimorfas sendo extremamente complexos e possuindo diversas aplicações que variam desde formação de ligas para evitar a corrosão, supercondutores, capacitores eletrolítico, eletrocatalisadores e fotocatalizadores (Nico et al., 2016; Sun et al., 2022).

2.3.1. Niobato de Bismuto (BiNbO₄) e Vanadato de Bismuto (BiVO₄): estrutura e métodos de sínteses.

Dentre muitos compostos que podem ser sintetizados utilizando o Nióbio, o niobato de bismuto (BiNbO₄) vem recebendo muita atenção por sua incrível estabilidade, versatilidade para emprego em várias áreas, fácil síntese e estrutura de bandas compatíveis em aplicações fotoeletroquímicas. Adicionalmente, o Niobato de bismuto se encaixa perfeitamente para diversas aplicações fotocatalíticas e fotovoltaicas por ser capaz de gerar cargas sob irradiação visível. A introdução do bismuto (Bi⁺³) na estrutura do óxido de nióbio leva a uma inserção de orbitais 6s, que conjuntamente com os orbitais 2p do oxigênio, contribuem para a obtenção de um menor *gap* energético do semicondutor melhorando a capacidade de gerar e transferir o par e⁻/h⁺ (Yi et al., 2018).

Estudos prévios mostram que o cristal de BiNbO₄ pode assumir três fases: α ortorrômbica, geralmente obtida em temperaturas acima de 900 °C; a fase β triclínica, formada acima de 1020 °C, e uma fase γ ortorrômbica em temperaturas acima de 1100 °C. (Zhuk et al., 2019; Zhou et al., 2014).

Os métodos mais comuns para preparação do BiNbO_4 são:

- (a) **O método Sol-gel** - consiste em produzir numa mistura de sais, neste caso específico, nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de nióbio (NbCl_5) em meio a ácido cítrico e etileno glicol para formar uma dispersão coloidal (sol). Posteriormente, mediante evaporação do solvente, forma um gel com uma viscosidade elevada. Após a formação do xerogel pela evaporação da água residual, a queima/calcinação do material é promovida levando à formação do niobato de bismuto (Devesa et al., 2016);
- (b) **Reação em fase sólida** – consiste na síntese do material de interesse a partir dos óxidos de bismuto e nióbio (Bi_2O_3 e Nb_2O_5) em altas temperaturas. Após o aquecimento, à medida que a mistura resfria, os cristais começam a crescer e formar o BiNbO_4 (Muktha et al., 2006);
- (c) **Co-precipitação** – a síntese de partículas de BiNbO_4 pode ser feita a partir de uma solução de nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em ácido nítrico e pentóxido de dinióbio (Nb_2O_5) dissolvido em ácido fluorídrico HF a quente. Após misturar as duas soluções, uma quantidade de hidróxido de amônio é adicionada ao meio reacional para precipitar hidróxido de nióbio e de bismuto que posteriormente são levados a fornos em altas temperaturas com o intuito de transformá-los em BiNbO_4 (Radha et al., 2008) e,

Método do sal fundido - os óxidos Nb_2O_5 e Bi_2O_3 são misturados a sais capazes de gerar uma mistura eutética e que funcionam como meio solvente e difuso para os óxidos interagirem. A mistura é aquecida a temperaturas levemente acima do ponto eutético e, após o resfriamento, o produto é lavado com água para retirar o excesso de sais residuais (Mahdi et al., 2022).

Por sua vez, o Vanadato de Bismuto (BiVO_4) é um excelente material fotoativo de *band gap* em torno de 2,4 eV, exibe uma ótima absorção na região do visível e pode ser sintetizado por vários métodos como: hidrotermal, micro-ondas, técnicas de precipitação e gotejamento. Porém, o BiVO_4 apresenta uma grande taxa de recombinação e geralmente necessita de algumas estratégias para que seu desempenho fotocatalítico alcance níveis apropriados (Ghosh et al., 2024).

O BiVO_4 pode cristalizar em três sistemas diferentes sendo um do tipo scheelita monoclinica (msBiVO_4), na forma de zircônia tetragonal (tzBiVO_4) e scheelita tetragonal (tsBiVO_4). Sob tratamento térmico é possível transformar a fase zircônio tetragonal

(tzBiVO_4) em scheelita monoclínica (msBiVO_4), sendo essa fase a mais eficiente para aplicações fotocatalíticas (Lotfi et al., 2024; Anusuyadevi, 2018).

O BiVO_4 se destaca em muitas aplicações incluindo a redução de CO_2 para gerar combustíveis (Corradini et al., 2023; Zhang et al., 2021), como material sensibilizador em células solares (Costa et al., 2025), fotoanodo em sensores fotoeletroquímicos para detecção de dopamina (Wang et al., 2022) e no desenvolvimento de supercapacitores (Munir et al., 2025).

2.4. Sistemas Fotoeletroquímicos (PEC).

Nos últimos anos, os sistemas fotoeletroquímicos têm atraído atenção dos pesquisadores em decorrência da sua rapidez nas análises, sensibilidade elevada e estabilidade de sinal (Zou et al., 2025). Tais sistemas possuem também múltiplas aplicações, tais como: desenvolvimento de células solares (Dwivedi et al., 2022), produção de hidrogênio (Ahmed; Dince, 2019), fotocatalise (Ali et al., 2024) e desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos (Lu et al., 2025).

Uma das principais características que devem ser avaliadas para que um semicondutor seja aplicado em um sistema fotoeletroquímico (PEC) é o seu *band gap* (E_g). Em células solares, por exemplo, é ideal que o band gap seja compatível com o espectro da radiação incidente, ou seja, entre o ultravioleta e o infravermelho. Por outro lado, em aplicações fotocatalíticas muitos materiais que respondem no ultravioleta são utilizados (Wu et al., 2020).

2.5. Geração e separação de cargas e transporte de carga em sistemas fotoeletroquímicos.

Nos sensores fotoeletroquímicos (PEC's) o material fotoativo absorve os fótons provenientes de uma fonte luminosa capaz de fotogerar carga culminando na transição de elétrons (e^-) da banda de valência (BV) para níveis mais energéticos da banda de condução (BC). A promoção de elétrons deixa lacunas (h^+) na BV e gerando assim pares e^-/h^+ que podem ser aproveitados no processo de oxidação ou redução de espécies de interesse na interface eletrodo-solução. O processo de geração de sinal fotoeletroquímico acontece resumidamente em quatro estágios que são: I - absorção do fóton, II - geração de cargas, III – migração de carga e IV – utilização da carga mediante as reações redox na interface sólido-líquido (Shu; Tang, 2019).

Em sistemas fotoeletroquímicos, os potenciais em que ocorrem as reações diferem dos observados em eletrodos convencionais devido ao equilíbrio e à posição das bandas

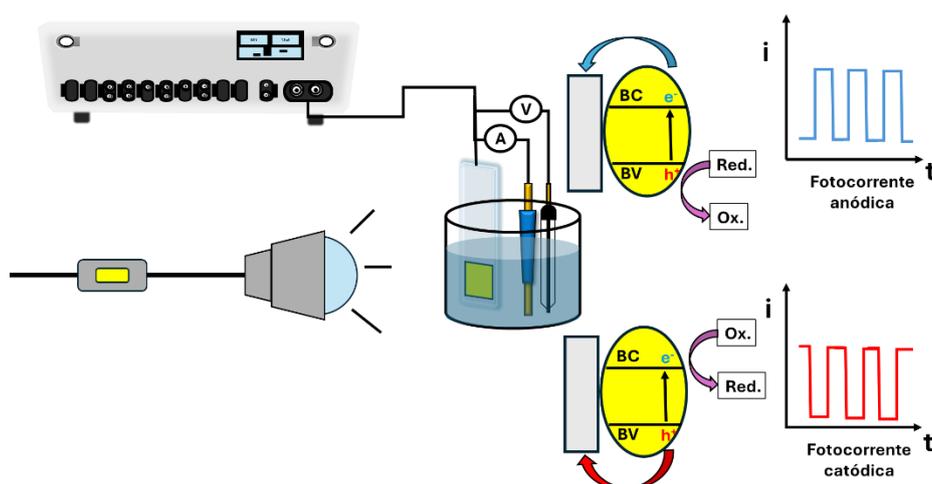
de condução e valência. Dessa forma, as reações redox em sistemas fotoeletroquímicos apresentam menor dependência da tensão aplicada (Li et al., 2023).

A recombinação de portadores de carga é um processo que inerente à geração de portadores e pode ocorrer em maior ou menor extensão, podendo ser significativo ou não sobre a corrente fotogerada.

Quando o material fotoativo recebe luz e as cargas são separadas, a recombinação pode ser suprimida de várias formas incluindo: (i) os campos elétricos gerados no próprio semicondutor na região de cargas espaciais (SCL do inglês *space charge layer*); (ii) presença de junções capazes de melhorar a eficiência da separação de cargas permitindo que as mesmas possam se difundir pela estrutura e chegar aos sítios superficiais onde geralmente acontecem os processos redox (Issaka et al., 2025); (iii) pela incorporação de espécies que podem injetar elétrons na banda de condução dos semicondutores (Albataineh et al., 2024); ou ainda (iv) pela interação do semicondutor com espécies doadoras ou aceitadoras de carga em solução.

As cargas fotogeradas podem interagir com o analito presente no eletrólito de várias maneiras, sendo possível que o analito seja oxidado pelas lacunas (h^+) na BV, gerando uma corrente anódica no processo, ou reduzido pelos elétrons (e^-) na BC, resultando em uma corrente catódica (**Figura 4**).

Figura 4 Demonstração da geração e transferência de carga para geração de sinal analítico.



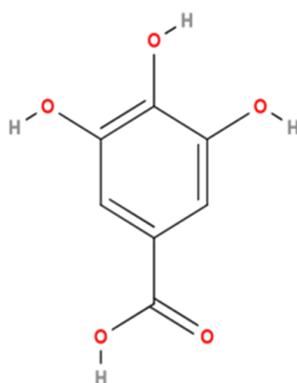
FONTE: Adaptado de Suo et al., 2025.

Em alguns casos, a molécula de interesse ainda pode atuar como inibidora do sinal analítico (fotocorrente), sendo quantificada a partir da porcentagem de inibição do sinal analítico (Ma, et al., 2022). Portanto, os sistemas fotoeletroquímicos apresentam grande versatilidade uma vez que podem ser explorados na detecção direta ou indireta dos mais variados analitos de interesse.

2.6. Ácido gálico: derivados e propriedades.

O ácido 3,4,5 – trihidroxibenzoico ou ácido gálico (**Figura 5**) é um composto polifenólico de baixo peso molecular que está presente em diversas plantas, proveniente de seu metabolismo secundário. O ácido gálico apresenta um anel aromático e três grupos OH adjacentes nas posições 3,4,5 e um grupo COOH na posição 1. Sua quantidade livre em plantas e raízes varia bastante, pois também podem estar inseridos em estruturas de taninos hidrolisáveis e são obtidos a partir desses pela hidrólise alcalina ou ácida (Zahrani et al., 2020).

Figura 5 Fórmula estrutural do ácido 3,4,5 - trihidroxibenzóico (ácido gálico).



Ácido Gálico (GA) – ácido 3,4,5 – trihidroxibenzóico

FONTE: Adaptado de Zahrani et al., 2020.

Estudos realizados em camundongos albinos machos e fêmeas para verificar a administração de ácido gálico, atestou que quantidades de $900 \text{ mgkg}^{-1}\text{dia}^{-1}$ dirigidas durante 28 dias não alterou a transaminase e nem outros parâmetros da homeostase sanguínea. Adicionalmente, estudos sobre o consumo de ácido gálico, seja através da

dieta ou por meio de medicamentos, tem indicado a viabilidade de seu uso para aplicações em conservação de alimentares (Variya et al., 2019).

Também é possível atestar o sucesso da aplicação do GA e seus derivados para assegurar a estabilidade óleos, extensão da vida útil e preservação das propriedades organolépticas de carnes e de alimentos embalados reduzindo a liberação de etileno que causa o amadurecimento e posteriormente apodrecimento de frutas (Xiang et al., 2024). Outros benefícios associados ao GA são: atividade anti-inflamatória e antioxidante atuando de forma positiva em doenças neurodegenerativas, retinopatia diabética, disfunção tireoidiana e câncer, sendo assim um candidato para produção de novos medicamentos para o tratamento de inúmeras doenças (Bai et al., 2021).

Dessa forma, torna-se necessário desenvolver e explorar novos métodos para o monitoramento do ácido gálico em diferentes matrizes, seja no desenvolvimento de fármacos e no acompanhamento de sua rota metabólica, seja no controle de sua concentração em alimentos e na garantia da qualidade de diversos produtos industriais.

2.7 Supercapacitores

Capacitores comuns consistem em dois eletrodos condutores, separados por um material isolante ou dielétrico, que atuam como coletores de corrente elétrica, armazenando cargas e energia assim como faz uma bateria. Os capacitores comuns suportam muitos ciclos uma vez que não armazenam energia por meio de processos redox, o que os torna muito mais cicláveis quando comparados às baterias comuns. Entretanto, os capacitores convencionais oferecem uma baixa densidade de energia devido à sua baixa capacitância, da ordem de 10^{-6} F (Silva, 2019).

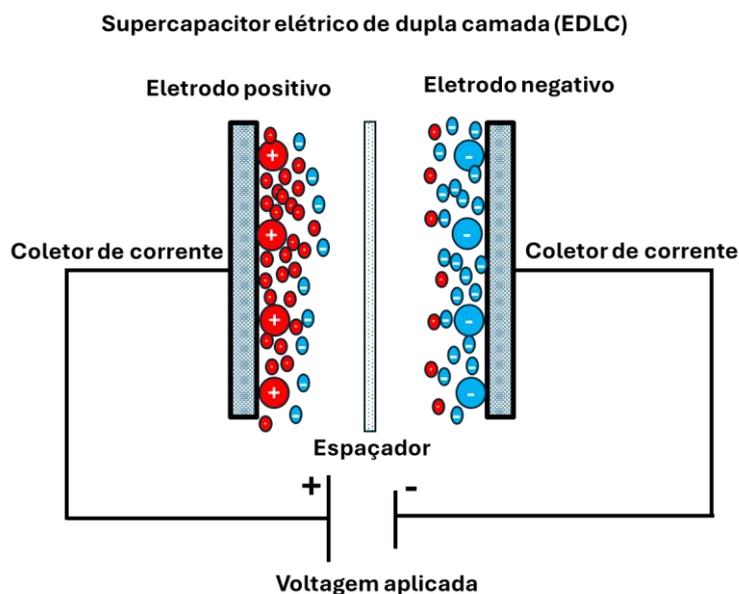
Por outro lado, um supercapacitor é um capacitor que possui valores de capacitância extremamente superiores aos dispositivos convencionais. A configuração dos supercapacitores é similar à de uma bateria. Os supercapacitores podem atuar por dois mecanismos distintos incluindo: (i) o acúmulo de cargas decorrente da capacitância associada à interface eletrificada eletrodo-eletrólito bem como por (ii) mecanismos redox, neste caso sendo denominados de pseudocapacitores. No que tange a capacidade energética, os supercapacitores estão situados entre os capacitores convencionais e as baterias, apresentando valores apreciáveis de densidade de energia e potência. A arquitetura de um supercapacitor consiste em dois eletrodos separados por uma membrana e um eletrólito permeável a íons (Sharma et al., 2023).

2.8. Princípios operacionais envolvidos nos supercapacitores eletroquímicos de dupla camada, pseudocapacitores e supercapacitores híbridos.

Os supercapacitores eletroquímicos de dupla camada armazenam cargas eletrostaticamente sem que ocorram reações farádicas nos eletrodos (**Figura 6**). Assim sendo, o principal método de armazenamento de energia se dá pela separação de cargas na interface eletrificada (dupla camada elétrica) em decorrência da polarização do material eletródico (Yang et al., 2015).

Nesses tipos de supercapacitores, os parâmetros mais importantes são a área superficial do material e a espessura da interface eletrificada. O armazenamento de cargas (íons) na interface eletrodo-eletrólito é, em geral, favorecido em materiais de grande porosidade uma vez que isto contribui para uma maior razão área/volume favorecendo a obtenção de maiores valores de capacitância específica (Libich et al., 2018).

Figura 6 Ilustração da separação de cargas em um supercapacitor eletroquímico de dupla camada (EDLC).



Por outro lado, os pseudocapacitores são mais próximos das baterias, acumulando cargas através de reações faradaicas, ou seja, a partir de transferência eletrônica. No processo, a energia passa do eletrólito para o eletrodo, sendo armazenada na forma de ligações químicas na superfície do material, o que resulta em alta capacitância. Porém, os pseudocapacitores apresentam baixas taxas de descarga em relação aos EDLC's devido à limitação cinética das reações. Uma das principais desvantagens dos pseudocapacitores é

exatamente seu mecanismo de armazenamento, que, ao longo dos ciclos, causa desgaste e redução na eficiência do dispositivo (Bakker et al., 2012; Chodankar et al., 2020).

Os materiais mais comuns para aplicações em pseudocapacitores são óxidos de metais de transição, tais como: MnO_2 , NiO , Co_2O_3 , SnO_2 , Fe_3O_4 e o RuO_2 . Este último, dentre todos os óxidos, exibe uma capacitância muito elevada (de cerca de 720 F/g) e uma boa condutividade elétrica. Entretanto, seu custo elevado e baixa disponibilidade na crosta terrestre tornam suas aplicações práticas insustentáveis, o que força a procura e o desenvolvimento de novos materiais que possam ser aplicados com um custo-benefício substancialmente atraente. Assim sendo, uma gama de materiais sendo explorados no desenvolvimento de pseudosupercapacitores incluindo os polímeros condutores, compósitos provenientes da junção de óxidos metálicos e materiais poliméricos, semicondutores, entre outros (Prasankumar et al., 2021).

Em capacitores híbridos, combina-se ambos os princípios envolvidos em capacitores eletroquímicos de dupla camada e nos pseudocapacitores (EDLC e PC) de forma a produzir um dispositivo assimétrico. Ou seja, dois eletrodos distintos são utilizados para acumular cargas explorando simultaneamente os diferentes princípios (acumulação de cargas por polarização e processos faradáicos). Assim, pode-se ter tanto um híbrido de capacitores como um de bateria/capacitor (Gao et al., 2023).

Para fins quantitativos o cálculo da energia armazenada em um supercapacitor é realizado mediante o uso da seguinte equação:

Equação 1 Densidade de potência para um capacitor

$$E = \frac{1}{2} CV^2$$

Onde E é a energia, C a capacitância e V é a tensão máxima de operação

Algumas outras equações importantes para caracterizar e avaliar o desempenho de um supercapacitor são: capacitância específica (C_s), que podem ser obtidas através da voltametria cíclica (CV) e da técnica de carga e descarga galvanostática (CDG) e a densidade de potência do sistema (P).

Equação 2 Capacitância específica voltamétrica

$$C_s \left(\frac{F}{g} \right) = \frac{1}{\Delta V \cdot m \cdot v} \int i dV$$

C_s é a capacitância específica por unidade de massa do material, ΔV é a janela de potencial aplicado, m a massa do material, v a velocidade varredura e $\int idV$ é a área do voltamograma que equivale a carga total transferida (Q).

Equação 3 Capacitância específica para curvas de carga-descarga (CDG).

$$C_s \left(\frac{F}{g} \right) = \frac{i \Delta t}{\Delta V \cdot m}$$

C_s é a capacitância específica por unidade de massa do material, ΔV é a variação da voltagem, m a massa do material, Δt é a variação do tempo.

Equação 4 Densidade de potência para um capacitor

$$P = \frac{E}{t}$$

P é a densidade de potência (W/Kg), E é a densidade de energia e t o tempo.

3. OBJETIVOS.

3.1. Objetivo geral

Sintetizar um compósito à base niobato de bismuto (BiNbO_4) e vanadato de bismuto (BiVO_4) e desenvolver um sensor fotoeletroquímico para detecção de ácido gálico GA em amostras de alimentos, bem como explorar o potencial do compósito para aplicações em supercapacitores assimétricos.

3.2. Objetivos específicos

- i. Sintetizar o $\text{BiNbO}_4/\text{BiVO}_4$ empregando o método do sal-fundido e co-precipitação;
- ii. Caracterizar os materiais pela técnica de difração de raios-X (DRX);
- iii. Caracterizar eletroquimicamente a plataforma por espectroscopia de impedância eletroquímica (Mott schottky e Nyquist) e avaliar o efeito da luz na redução da resistência a transferência de carga;
- iv. Testar a plataforma BVO/BNO/FTO frente ao analito de interesse e estudar o efeito do tipo de eletrólito de suporte utilizado, potencial aplicado ao sistema e pH do meio;
- v. Avaliar repetibilidade e reprodutibilidade das plataformas BVO/BNO/FTO, bem como construir uma curva analítica e aplicar a uma amostra de alimento.
- vi. Avaliar capacitância específica dos eletrodos e;
- vii. Construir um capacitor assimétrico utilizando o BVO-BNO-CB-NF como eletrodo de trabalho e o CB-NF como contra eletrodo e avaliar sua capacitância específica densidade energia, densidade de potência e desempenho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes e soluções

Para as sínteses, modificações de plataformas e otimização foram utilizados os seguintes reagentes e soluções: óxido de bismuto (III) $\geq 98.0\%$ (KT) (Sigma-Aldrich), óxido de nióbio (V) mesh, 99,9% (Sigma-Aldrich), Metavanadato de amônio, reagente ACS, $\geq 99,0\%$ (Sigma-Aldrich) para preparação da solução de 2 mol/L de NH_4VO_3 , Nitrato de Bismuto pentahidratado ACS, $\geq 98,0\%$ (Sigma-Aldrich), para a produção de uma solução 2 mol/L de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ácido 1,4-piperazinadietanosulfônico, BioXtra, $\geq 99\%$ (titration)-PIPES-(Sigma-Aldrich), ácido N-2-hidroxiethylpiperazina-N-2-etanosulfônico $\geq 99.5\%$ (titration)-HEPES-(Sigma-Aldrich), Tri(hidroxiethyl)aminometano, Reagente ACS $\geq 99,8\%$ -TRIS-(Sigma-Aldrich), fosfato monobásico de sódio $\geq 98,5\%$ -PBS-(ISO FAR), ácido 3,4,5-tri-hidroxi benzoico 97.5-102.5% (titration)-ácido gálico-(Sigma-Aldrich), poli (fluoreto de vinilideno)-PVDF-(Sigma-Aldrich) e N-Metil-2-Pirrolidona (NMP).

4.2. Síntese do BiNbO_4 (BNO): método do sal fundido

Inicialmente, pesou-se 0,5130 g de Nb_2O_5 e 0,8759 g de Bi_2O_3 que foram transferidos para o almofariz e posteriormente macerados por 10 minutos. Posteriormente, adicionou-se 1,3760 g de NaCl e 1,3760 g de KCl aos óxidos e novamente macerou-se a mistura sólida por 10 minutos. Em seguida, a mistura de óxidos-sais foi levada ao forno mufla a 700 °C em um cadinho por 2 horas. O produto obtido foi novamente macerado e lavado com água deionizada para a retirada dos sais residuais seguindo-se de 6 lavagens intercaladas com centrifugação a 2500 rpm durante por 5 minutos. Por fim, o material foi seco em estufa a 80 °C por 2 horas (Mahdi et al., 2022).

4.3. Síntese do $\text{BiVO}_4/\text{BiNbO}_4$ (BVO-BNO): método de co-precipitação

Para a síntese do vanadato de bismuto suportado em Niobato de bismuto misturou-se 5 mL de uma solução de NH_4VO_3 (2 mol/L) com 5 mL de uma solução de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2 mol/L) preparada em HNO_3 (2 mol/L). Posteriormente, transferiu-se 200 mg de BiNbO_4 para a mistura sob agitação constante e com auxílio de uma bureta adicionou-se à mistura reacional, gota a gota, o NH_4OH (30%) até o pH do meio atingir o valor 10. O sistema foi deixado em repouso e o precipitado foi separado do sobrenadante e lavado exaustivamente com água destilada. O sólido foi levado à estufa a 80 °C para evaporação

da água residual seguido de uma sinterização em uma mufla a 500 °C por 5 horas. Para a síntese do vanadato de bismuto (BiVO_4) puro foram seguidas as mesmas etapas descritas anteriormente na síntese do BVO sobre BNO, porém sem a adição do BiNbO_4 no meio reacional (Yu et al., 2009) e a sinterização em mufla foi realizada a 450 °C por 3h.

4.4. Modificação das plataformas FTO com BNO, BVO e BVO-BNO.

Inicialmente todos os eletrodos de Fluorine-Doped Tin Oxide (Óxido de Estanho dopados com Flúor -FTO) foram postos em um béquer contendo uma mistura de água destilada-álcool etílico e detergente e submetidos a sonicação por 10 minutos. Em seguida, após secagem natural, a área condutora a ser modificada foi delimitada em 1 cm^2 . As dispersões dos materiais foram preparadas misturando 3 mg de cada material (BNO, BVO e BVO-BNO) com 30 μL de água destilada e submetidas a sonicação por 10 minutos. Por fim, as dispersões foram espalhadas na superfície do FTO e, após a evaporação do solvente, as plataformas BNO/FTO, BVO/FTO e BVO-BNO/FTO foram levadas para a chapa de aquecimento a 200 °C por 15 minutos.

4.5. Modificação das espumas de níquel (NF, do inglês Nickel Foam) com BVO-BNO-CB.

As espumas níquel foram cortadas em um formato retangular e 1 cm^2 foi delimitado e modificado com a pasta formada pelos materiais em diferentes proporções de BVO-BNO, CB (Carbon Black) e PVDF (Polyvinylidene fluoride ou poli (fluoreto de vinilideno)) (Tabela 1). As pastas foram feitas a partir da mistura, nas devidas proporções do BVO-BNO, CB e PVDF. Os materiais foram macerados com ajuda de um almofariz de Ágata e posteriormente foram misturadas a alguns microlitros de N-Metil-2-Pirrolidona (NMP) até que a consistência desejada fosse alcançada. As pastas prontas foram espalhadas até cobrir a superfície das espumas de níquel que após a evaporação do solvente foram levadas para estufa a 80 °C por 1 hora.

Tabela 1 Proporções estudadas dos materiais para as modificações das espumas de níquel.

Plataforma	BVO-BNO (%)	CB (%)	PVDF (%)	Proporção (m/m)
BVO-BNO-NF	90	0	10	9:0:1
CB-NF	0	90	10	0:9:1
BVO-BNO-CB-NF	45	45	10	4,5:4,5:1

Desta forma, foram obtidas as plataformas denominadas BVO-BNO-NF (9:0), CB-NF (9:0), e BVO-BNO-CB-NF (1:1).

4.6. Caracterização dos materiais pela técnica de difração de raios-X.

Para confirmar as estruturas cristalinas dos materiais sintetizados as amostras foram submetidas à técnica de difração de raios X (DRX). As medidas foram realizadas em um Difratorômetro D8 Advance Bruker, em que os difratogramas foram obtidos utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV, corrente de 40 mA equipado com um detector linear LynxEye. Os difratogramas de raios X foram realizados no intervalo angular (2θ) variando de 10° - 60° utilizando um tamanho de passo de $0,02^\circ$, com tempo de contagem de 0,5s/passos e geometria de Bragg-Brentano. As análises de DRX foram realizadas na Central Analítica de Materiais (CeMAT) da UFMA campus Bacanga.

4.7. Medidas fotoeletroquímicas

Todas as medidas fotoeletroquímicas foram realizadas em uma célula de 3 eletrodos montada dentro de uma caixa de madeira contendo uma lâmpada LED (36 W). Para as medidas amperométricas e de impedância eletroquímica as plataformas produzidas BNO/FTO, BVO/FTO e BVO-BNO/FTO foram empregadas como eletrodo de trabalho. As medidas foram realizadas com um eletrodo auxiliar de ouro (Au) e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata imerso em uma solução de cloreto de potássio saturada (Ag/AgCl (KCl sat.)). As curvas de Mott-Schottky foram obtidas a uma frequência fixa de 100 Hz. As medidas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 128 N equipado com módulo de impedância eletroquímica da Metrohm-Autolab.

4.8. Teste de fotocorrente das plataformas BNO/FTO, BVO/FTO e BVO-BNO/FTO frente a molécula de interesse.

Utilizando como eletrólito de suporte uma solução de fosfato monobásico de sódio (PBS 0,1 mol/L) tamponada no pH 7,0 realizaram-se as medidas do branco com e sem incidência de luz proveniente da lâmpada LED em um potencial aplicado $E = 0,0 \text{ V}$ a fim de verificar a resposta das plataformas apenas frente a excitação luminosa, posteriormente adicionou-se uma quantidade da solução de ácido gálico para ao fim ter uma concentração de 2 mmol/L e fez-se novamente as medidas amperométricas para verificarmos as respostas fotoeletroquímicas das plataformas ao analito de interesse.

4.9. Otimização do tipo de eletrólito suporte.

Todas as soluções foram preparadas com concentração de 0,1 mol/L e pH = 7 sendo provenientes do sal: fosfato monobásico de sódio (PBS), ácido N-2-hidroxietilpiperazina-N-2-etanosulfônico (HEPES), Tri(hidroximetil)aminometano (TRIS) e ácido 1,4-piperazinadietanosulfônico (PIPES). Os eletrodos foram imersos no eletrólito sendo feitas medidas cronoamperométricas, com o potencial aplicado $E = 0,0$ V e concentração de ácido gálico 2 mmol/L.

4.10. Otimização do potencial aplicado vs Ag/AgCl (KCl sat.).

Após a escolha da plataforma e do eletrólito mais adequado, fizeram-se medidas variando-se o potencial aplicado vs o eletrodo de referência partindo de 0,0 a -0,3 V e na presença do ácido gálico com e sem a incidência de luz.

4.11. Otimização do pH.

Escolhida a plataforma mais adequada, o eletrólito suporte e o potencial aplicado à célula, fez-se então a otimização do pH do meio para os valores 6,0; 6,5; 7,0; 7,5 e 8,0 com intuito de avaliar a variação da fotocorrente do conjunto e a interação da molécula de interesse.

4.12. Repetibilidade e reprodutibilidade das plataformas fotoeletroquímicas.

Sob as condições otimizadas anteriormente (eletrólito, potencial aplicado e pH do meio), foram realizadas medidas sucessivas intercalando a presença e ausência de luz durante 1000 segundos com intuito de avaliar a repetibilidade e a estabilidade das respostas fotoeletroquímicas. Por outro lado, com o intuito de verificar a reprodutibilidade das plataformas fotoeletroquímicas, foram testados 6 diferentes eletrodos modificados em dias diferentes, porém nas condições otimizadas.

4.13. Curva analítica para o ácido gálico utilizando a plataforma BVO-BNO/FTO e aplicação da plataforma em amostra de chá de boldo.

Após a otimização e avaliação da estabilidade e reprodutibilidade das respostas fotoeletroquímicas, foi realizado o estudo para avaliar a faixa de trabalho do sistema fotoeletroquímico proposto frente ao ácido gálico. Assim sendo, foram realizadas adições da solução padrão de ácido gálico de forma que a concentração na célula eletroquímica variasse de 1 a 200 $\mu\text{mol/L}$. As correntes elétricas obtidas foram plotadas em função da concentração do analito e, a partir da regressão linear, foram obtidos os valores do limite

de detecção (LD), limite de quantificação (LOQ) e sensibilidade do sistema fotoeletroquímico proposto. A plataforma fotoeletroquímica foi aplicada para determinar ácido gálico em uma amostra de chá de boldo comercial, bem como em ensaio de adição e recuperação. A percentagem de recuperação do ácido gálico foi calculada pela razão entre a concentração de ácido gálico encontrada e a concentração esperada multiplicada por 100.

4.15. Avaliação eletroquímica do BVO-BNO em supercapacitores.

Para avaliar a capacitância específica de cada eletrodo de espuma de níquel modificado com os materiais de interesse, foi utilizada a voltametria cíclica (CV) em diferentes velocidades de varredura em uma célula convencional de três eletrodos. Uma solução 2 mol/L de NaOH foi empregada como eletrólito de suporte e como o eletrodo de trabalho as espumas de níquel modificada e não modificada com os materiais. Para fins comparativos, a espuma de níquel (NF) foi modificada com o com o material a base de BVO-BNO (BVO-BNO-NF); carbon black (CB-NF); e uma mistura 1/1 em massa de BVO-BNO/CB (BVO-BNO-CB-NF). Como o auxiliar foi empregado um fio de ouro (Au) e como eletrodo de referência o eletrodo de Ag/AgCl em KCl saturado (Ag/AgCl, KCl sat.).

Para avaliação eletroquímica do capacitor assimétrico (BVO-BNO-CB-NF| NaOH, 2 mol/L| CB-NF) foram utilizadas a voltametria e a técnica de carga e descarga galvanostática, porém com uma célula de dois eletrodos sendo o eletrodo de trabalho o BVO-BNO-CB-NF e como eletrodo auxiliar/contra-eletrodo o CB-NF (Yan et al., 2016).

Equação 5 capacitância específica em Faraday por grama (F/g).

$$C_s \left(\frac{F}{g} \right) = \frac{1}{\Delta V \cdot m \cdot v} \int i dV$$

C_s – capacitância específica em Faraday por grama (F/g).

ΔV – Janela de potencial aplicado (V).

m – Massa do material ativo (g).

v – Velocidade varredura em (Vs^{-1}).

$\int i dV$ – Área do voltamograma = Carga total transferida (Q).

Equação 6 capacitância específica voltamétrica por centímetro quadrado C_s (mF/cm²).

$$C_s \left(\frac{mF}{cm^2} \right) = \frac{1}{\Delta V \cdot A \cdot v} \int i dV$$

C_s – capacitância específica em mili-Faraday por centímetro quadrado (mF/cm^2).

ΔV – Janela de potencial aplicado (V).

A – Área geométrica do eletrodo (cm^2).

v – Velocidade varredura em (Vs^{-1}).

$\int idV$ – Área do voltamograma = Carga total transferida (Q).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

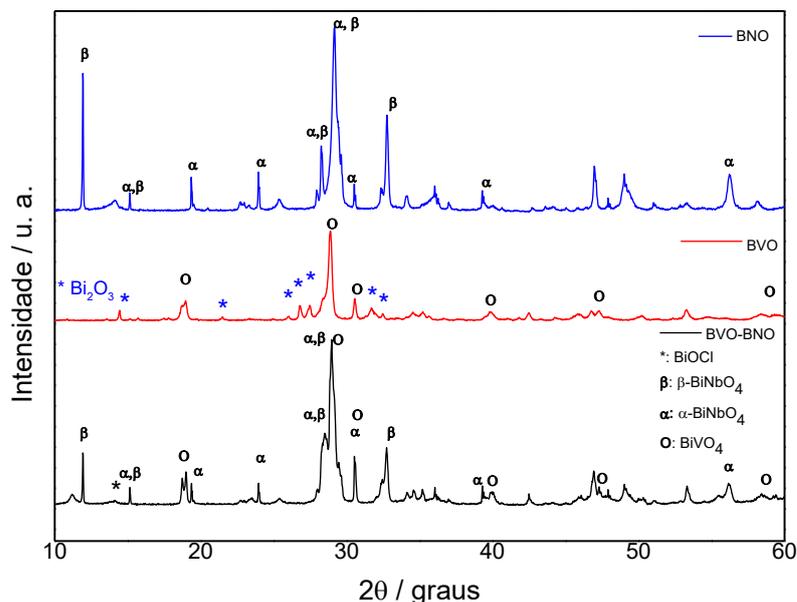
5.1. Caracterização por Difração de Raios-X dos materiais BNO, BVO e BVO-BNO.

A **Figura 7** apresenta os padrões de difração obtidos para as amostras de BNO, BVO e BVO-BNO. O padrão de difração da amostra obtida a partir da calcinação do precipitado proveniente da mistura do $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com o NH_4VO_3 a 450°C por 3h foi consistente com a presença de BiVO_4 monoclinico (ICSD: 112081) (**Figura 7**). Adicionalmente, cabe ressaltar que foram identificados picos referentes a óxido de bismuto na amostra de BVO. Por sua vez, o padrão de difração de raios-X obtido para a amostra de BNO apresentou picos referentes à estrutura ortorrômbica do BiNbO_4 (α - BiNbO_4 , ICSD 135659) e a triclinica do BiNbO_4 (β - BiNbO_4 , ICSD 135657) bem como um pico de pequena intensidade em $14,2^\circ$ devido a impureza proveniente do BiOCl , a qual é comumente encontrada na síntese de sal fundido auxiliada por KCl-NaCl (Geng et al., 2022).

Conforme pode ser observado, ao comparar o padrão de difração obtido com a literatura, verifica-se a presença de picos referentes à estrutura ortorrômbica do BiNbO_4 (α - BiNbO_4 , ICSD 135659) e a triclinica do BiNbO_4 (β - BiNbO_4 , ICSD 135657), a estrutura monoclinica do BiVO_4 (BiVO_4) (ICSD 112081) bem como o pico proveniente do BiOCl e Bi_2O_3 . Cabe ressaltar que o padrão obtido para a amostra BVO-BNO apresenta os picos das amostras individuais, com exceção da fase associada ao óxido de bismuto que pode estar associada à maior temperatura e tempo de sinterização do compósito.

Com o propósito de avaliar as propriedades eletroquímicas e fotoeletroquímicas dos materiais produzidos, foram realizados estudos de fotocorrente e impedância eletroquímica dos materiais obtidos.

Figura 7 Padrões de DRX para as amostras de BVO, BNO e BVO/BNO.

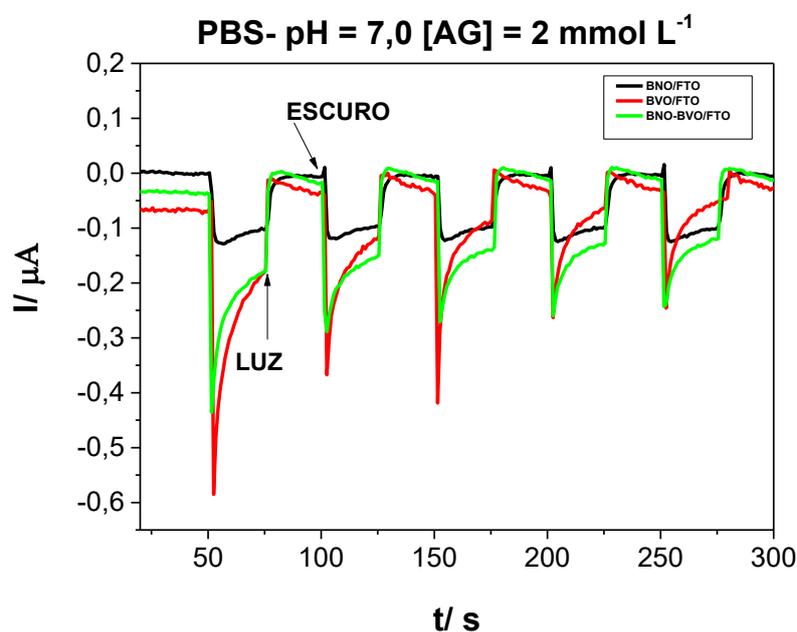


5.2. Resposta fotoeletroquímica e Impedância Eletroquímica das plataformas BNO/FTO, BVO/FTO e BVO-BNO/FTO.

Os amperogramas exibidos na **Figura 8** mostram a resposta fotoeletroquímica das plataformas BNO/FTO, BVO/FTO e BVO-BNO/FTO frente a uma concentração de 2 mmol/L de ácido gálico (AG) em tampão fosfato (PBS) pH = 7. Para todas as plataformas observa-se uma fotocorrente catódica indicando a redução de espécies em solução. A plataforma BNO/FTO (linha preta) e BVO/FTO (linha vermelha) apresentaram uma resposta menor, em termos de fotocorrente, quando comparadas à plataforma BVO-BNO/FTO (linha verde), indicando que a plataforma baseada no uso concomitante de BVO e BNO apresenta um ganho significativo no sinal analítico proveniente da detecção do ácido gálico (AG).

É importante notar também que na ausência da luz a reação não se processa, ou seja, não há variação expressiva na corrente quando o sistema não está iluminado, diferentemente do sistema sob iluminação que desenvolve uma fotocorrente a partir da separação de cargas (elétrons/lacunas) no semicondutor.

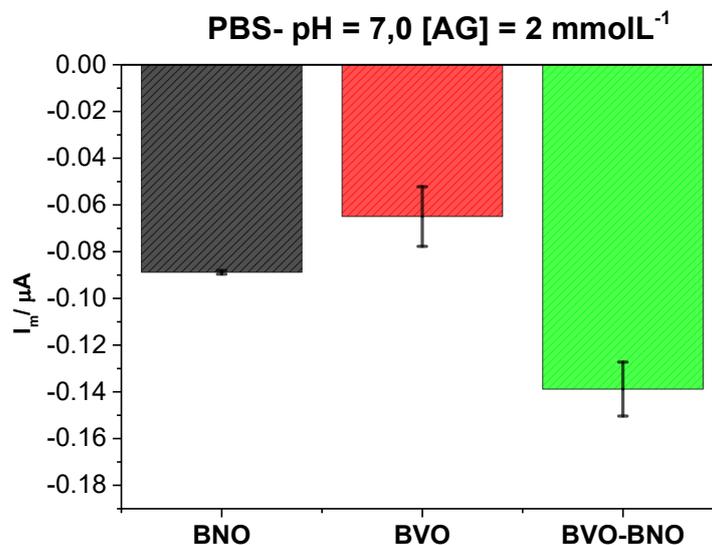
Figura 8 Amperogramas referentes à resposta fotoeletroquímica das plataformas BNO/FTO, BVO/FTO e BNO-BVO/FTO em PBS 0,1M, pH = 7,0 e [AG] = 2 mmol/L.



A **Figura 9** apresenta a fotocorrente média para 5 medidas consecutivas da fotocorrente bem como o desvio padrão das respostas fotoeletroquímica obtidas para cada plataforma. A resposta fotoeletroquímica do sistema está associada às diferenças existentes entre dois estados de equilíbrio distintos na presença e ausência de luz. Quando o sistema atinge um determinado equilíbrio sem iluminação, a corrente permanece praticamente constante. Todavia, a partir do momento em que fótons incidem no fotoeletrodo ocorre a formação de um número extra de pares elétron/lacuna, de forma que este fenômeno perturba o equilíbrio de cargas no semicondutor e, como resultado, promove o desenvolvimento de uma fotovoltagem e fotocorrente no sistema.

O decaimento da fotocorrente foi mais expressivo na plataforma BVO/FTO (**Figura 8**). Esta queda acentuada na fotocorrente pode ser justificada pelo fato de que materiais de pequena magnitude de *band gap* apresentam maior taxa de recombinação em relação a materiais de maiores valores de *band gap* (Ghosh et al., 2024).

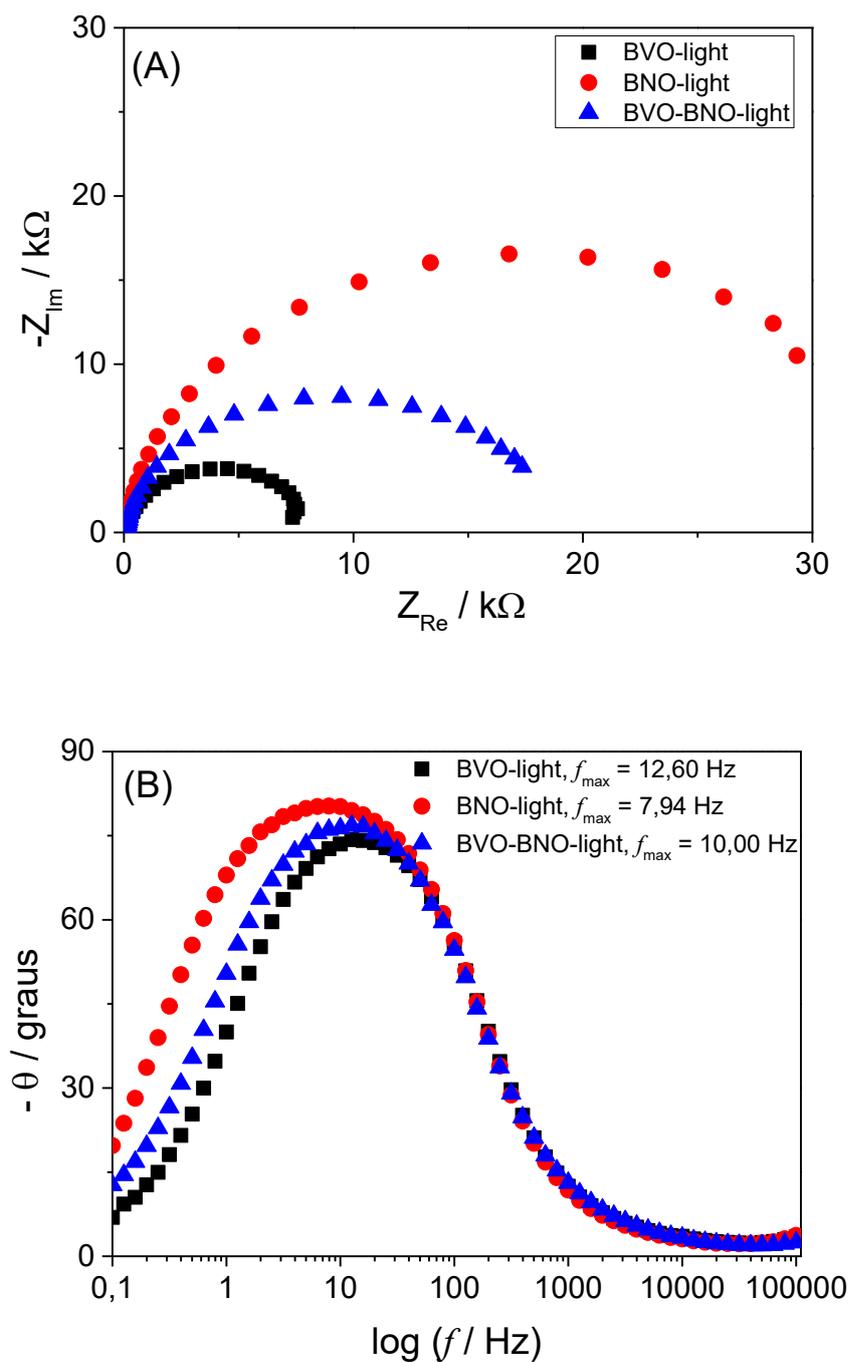
Figura 9 Resposta fotoeletroquímica média e desvios padrão para as plataformas BNO/FTO, BVO/FTO e BVO-BNO/FTO em PBS 0,1M, pH = 7,0 e [AG] = 2 mM.



Em contrapartida, a plataforma produzida com o compósito BVO-BNO/FTO agregou características de ambos os materiais, sendo sensível ao ácido gálico (característica do BVO) e possuindo um sinal mais estável (característica BNO), ou seja, a plataforma composta pelos dois materiais é capaz de gerar uma fotocorrente maior e mantê-la relativamente estável sem variações tão significativas de sinal.

Análises de Nyquist e de Bode-fase das plataformas fotoeletroquímicas foram realizadas com o propósito de avaliar o efeito da luz na resposta e no tempo de vida dos elétrons na banda de condução da plataforma fotoeletroquímica (**Figura 10 A-B**).

A **Figura 10 (A)** apresenta o Diagrama de Nyquist e a **10(B)** o diagrama de Bode-fase para as plataformas BVO/FTO, BNO/FTO e BVO/BNO/FTO. As medidas foram realizadas em PIPES 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,5) contendo 2,0 mmol L⁻¹ de ácido gálico. As medidas de Nyquist e Bode-fase foram realizadas em um intervalo de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz, na presença de luz e sob condições de potencial de circuito aberto (OCP).



Conforme pode ser observado, o fotoeletrodo BVO/BNO/FTO apresentou um semicírculo menor que o observado para BNO/FTO e maior que o observado para BVO/FTO. Os dados de componente real da impedância (Z_{re}) versus a componente imaginária da impedância ($-Z_{im}$) foram investigados mediante o ajuste do círculo observado nos diagramas de Nyquist usando um circuito equivalente baseado na resistência da solução (R_s) em série com uma associação paralela de um resistor representando a resistência de transferência de carga (R_{ct}) e um elemento de fase constante (Q).

Os valores de resistências de transferência de carga sob incidência de luz foram extraídos do gráfico de Nyquist, através do circuito equivalente proposto. Os valores de resistência à transferência de carga para BVO/FTO, BNO/FTO e BVO/BNO/FTO foram: 7,8 k Ω , 32,9 k Ω e 18,8 k Ω , respectivamente. A plataforma BVO/BNO/FTO apresentou valores intermediários de resistência à transferência de carga quando comparada às plataformas BVO/FTO e BNO/FTO.

Adicionalmente, diagramas de Bode-fase foram obtidos para BVO/FTO, BNO/FTO e BVO/BNO/FTO em PIPES 0,1 mol L⁻¹ contendo 2,0 mmol L⁻¹ de AG sob incidência de luz com o propósito de avaliar o tempo de vida do elétron na banda de condução (**Figura 10 (B)**). O tempo de vida do elétron na banda de condução (τ_e) de cada plataforma fotoeletroquímica foi calculado a partir de diagramas de fase de Bode-fase usando a seguinte equação (Vu et al., 2015):

Equação 7 Tempo de vida do elétron

$$\tau_e = \frac{1}{2\pi f_{max}}$$

onde f_{max} é a frequência na qual o ângulo de fase atinge o máximo valor diagrama de Bode-fase. Com base na equação anterior, os valores de tempo de vida do elétron foram 12,63 ms, 20,04 ms e 15,92 ms para BVO/FTO, BNO/FTO e BVO/BNO/FTO, respectivamente.

Por fim, com o propósito de avaliar a concentração dos doadores no semiconductor (N_D) e o potencial de banda plana (E_{fb}) das plataformas, foram realizadas análises de Mott-Schottky para as plataformas BVO/FTO, BNO/FTO e BVO/BNO/FTO. Neste sentido, a capacitância da junção fotoeletrodo-eletrólito na célula fotoeletroquímica foi medida em função do potencial do eletrodo na ausência de luz e a temperatura ambiente (**Figura 11**).

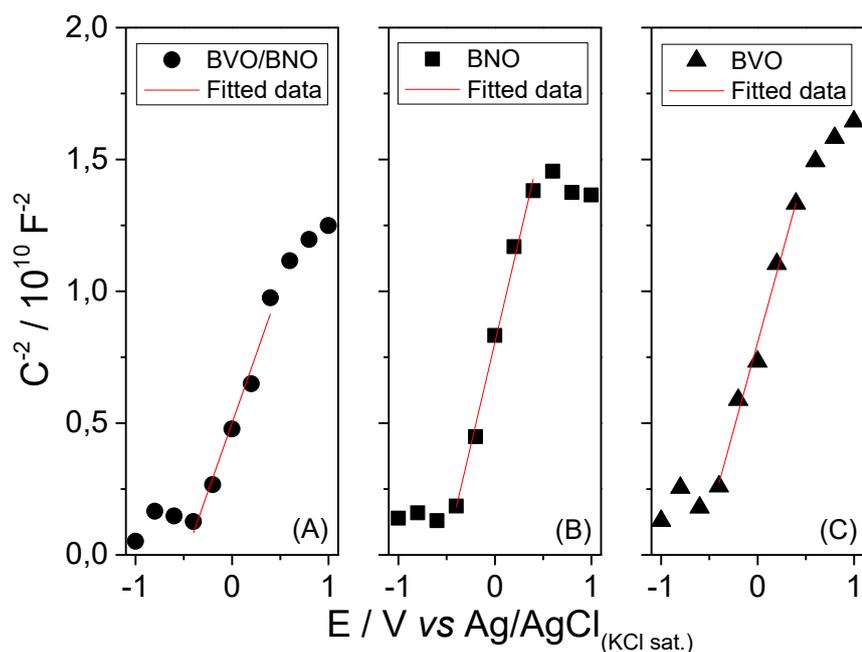
A análise de capacitância para a interface eletrodo-eletrólito foi realizada segundo a equação de Mott-Schottky:

Equação 8 Modelo Mott-Schottky

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

onde C é a capacitância do semicondutor, N_D é a concentração de doadores no semicondutor, e é o valor da carga elementar, ϵ_0 é a permissividade no vácuo, ϵ é a permissividade relativa do semicondutor, E é o potencial aplicado, E_{fb} é o potencial de banda plana, T é a temperatura e k é a constante de Boltzmann.

Figura 11 Gráficos de Mott-Schottky (C^{-2} vs E) para (A) BVO/BNO/FTO, (B) BNO/FTO e (C) BVO/FTO obtidos sob uma frequência de 100 Hz.



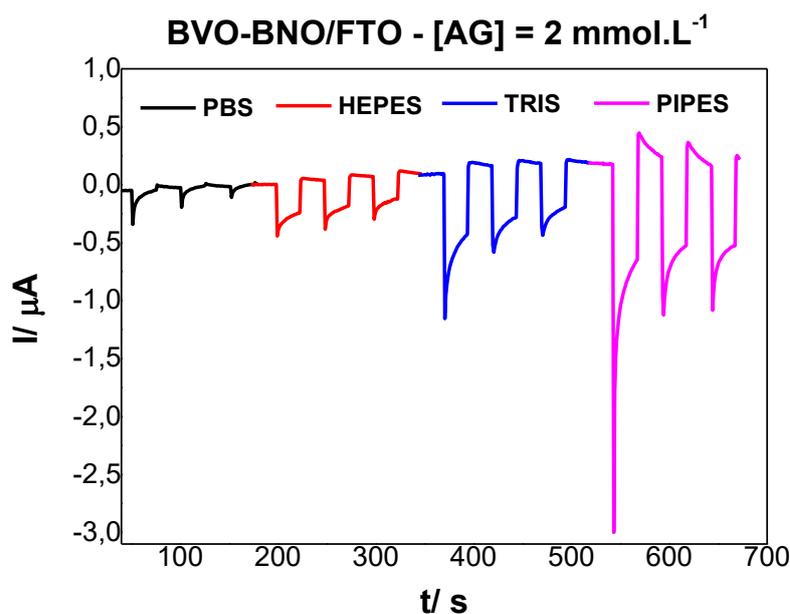
As inclinações dos gráficos de Mott-Schottky para BVO/FTO, BNO/FTO e BVO/BNO/FTO foram positivas sugerindo que as amostras são semicondutores do tipo-n. As análises dos gráficos para o cálculo de potencial de banda plana das amostras foram realizadas mediante a extrapolação dos dados de capacitância para o ponto $C^{-2} = 0$. Desta forma, foram obtidos os valores de $-0,631 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $-0,520 \text{ V vs Ag/AgCl}$ e $-0,507 \text{ V vs Ag/AgCl}$ (**Figura 11B**) para os potenciais de banda plana do BVO/FTO, BNO/FTO

e BVO/BNO/FTO, respectivamente. Por outro lado, a concentração de doadores no BVO/BNO/FTO foi cerca de 30% maior que a observada para o BVO/FTO e cerca de 50% maior que a observada para o BNO/FTO. Do exposto, a partir das medidas de impedância eletroquímica fica evidente que a combinação do BVO ao BNO resulta em um material que agrega vantagens dos dois compostos.

5.3. Efeito da natureza do tipo de tampão, pH e potencial aplicado na resposta da plataforma fotoeletroquímica

Após a definição da plataforma BVO-BNO/FTO como a mais eficiente, a partir das medidas de fotocorrente, foi realizado o estudo do tipo de eletrólito suporte com o propósito de observar a influência do meio no ganho de sinal analítico do sistema. Neste sentido, foram estudados os eletrólitos PBS, HEPES, TRIS e PIPES na concentração 0,1 mol/L, pH = 7,0 e sob um potencial aplicado de 0,0 V vs Ag/AgCl (KCl sat.) (**Figura 12**).

Figura 12 Amperogramas obtidos para a plataforma BVO-BNO/FTO em diferentes tipos de eletrólitos. PBS (linha preta), HEPES (linha vermelha), TRIS (linha azul) e PIPES (linha magenta) pH = 7,0, E = 0,0 V e [AG] = 2 mmol L⁻¹.

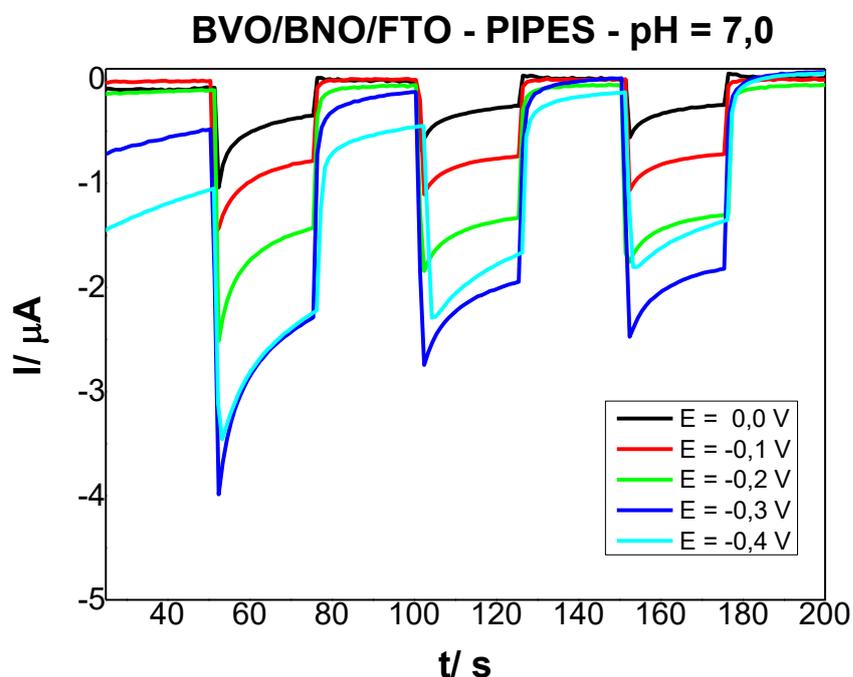


Conforme pode ser observado, a plataforma apresentou menor resposta ao A em tampão fosfato (PBS), apesar de ser um composto inorgânico e possuir uma alta condutividade e mobilidade de íons em solução. Por sua vez, houve um aumento expressivo na resposta do fotoeletrodo ao AG em tampão HEPES e TRIS. Contudo, o sistema fotoeletroquímico proposto apresentou maior resposta ao AG em tampão PIPES (ácido 1,4-piperazinadietanosulfônico). É importante ressaltar que além do ganho de sinal analítico que reflete na melhoria da sensibilidade do sistema observa-se uma menor queda no sinal no eletrólito PIPES, ou seja, a resposta se mantém por mais tempo e tem pouca variação. Do exposto, o tampão PIPES foi escolhido como eletrólito para as demais medidas.

Posteriormente, com o propósito de avaliar o efeito do potencial elétrico aplicado ao sistema, foram realizadas medidas amperométricas sob aplicação de diferentes potenciais ao sistema (Figura 13). De acordo com a **Figura 13**, quando a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (Ag/AgCl (KCl sat.)) é de 0,0 V o sistema sob iluminação desenvolve uma fotocorrente catódica associada a redução de uma espécie eletroativa em solução. Adicionalmente, a fotocorrente associada ao sinal analítico aumenta em módulo à medida que a diferença de potencial aplicado atinge valores mais negativos.

Desta forma, a reação eletroquímica de redução na superfície se torna mais pronunciada à medida que potenciais mais negativos são aplicados ao eletrodo devido ao aumento do poder redutor dos portadores de carga negativos (elétrons) na banda de condução (BC), elevando assim o sinal analítico para a mesma concentração de ácido gálico (AG). Por outro lado, para potenciais abaixo de -0,3 V não há um aumento expressivo da fotocorrente, enquanto a estabilidade da resposta também é comprometida pela distorção do amperogramas.

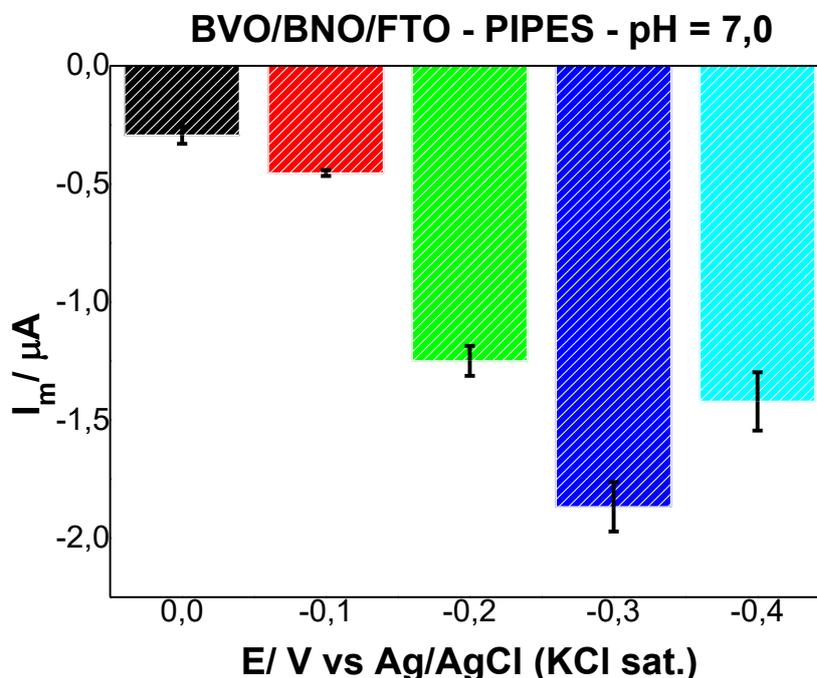
Figure 13 Amperogramas obtidos para a plataforma BVO-BNO/FTO em PIPES 0,1 M, pH = 7,0, [AG] = 2 mM sob diferentes potenciais aplicados.



É importante salientar que mesmo com uma diferença de potencial elevada aplicada ao sistema a reação eletroquímica não ocorre sem a incidência de luz, esse fato pode ser observado na **Figura 13**. Conforme pode ser visto, ao desligar a luz, o sistema tende a voltar ao equilíbrio inicial. Assim, a energia extra injetada no sistema pelo potencial elétrico não é capaz de provocar a redução de espécies em solução, evidenciando o papel fundamental da luz na ativação da reação.

A **Figura 14** mostra a fotocorrente média desenvolvida na plataforma para cada potencial estudado e o desvio padrão. Apesar do aumento do desvio há uma compensação devido ao aumento do sinal analítico. Por esse motivo o potencial de -0,3 V demonstrou ter o maior desempenho analítico e foi escolhido para as medidas subsequentes.

Figura 14 Avaliação das respostas fotoeletroquímicas obtidas para as plataformas BVO-BNO/FTO em PIPES 0,1 M, pH = 7,0, [AG] = 2 mM e diferentes potenciais aplicados.



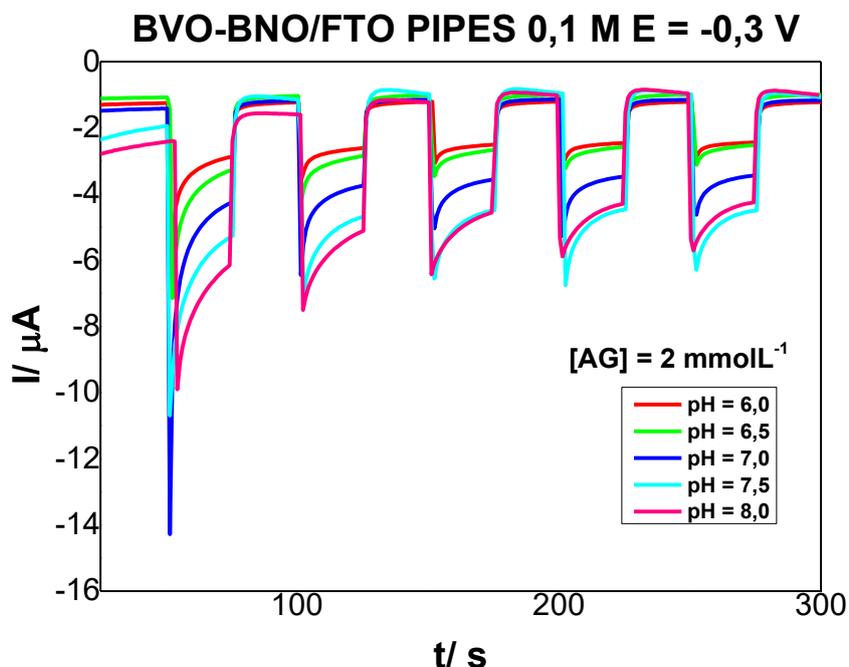
Outra variável particularmente importante em sistemas fotoeletroquímicos é o pH do eletrólito. A **Figura 15** mostra como a fotocorrente do sistema é afetada na faixa de pH de 6,0 a 8,0, no tampão PIPES 0,1 mol/L e sob um potencial aplicado de -0,3V. Fica evidente na **Figura 16** que a fotocorrente segue uma tendência a atingir valores mais negativos com o aumento do pH, até o valor de 7,5 e que, para o valor de 8,0 o sinal tem uma leve queda.

O ácido gálico possui quatro prótons dissociáveis, com valores de pKa em torno de 4,39 (pK_{a1}) para o próton do grupo carboxílico e 8,5 (pK_{a2}), 10,38 (pK_{a3}) e 13 (pK_{a4}) para os prótons dos grupos fenólicos (Pant et al., 2019). Assim sendo, o maior valor de fotocorrente obtido no pH 7,5 pode estar associado ao comportamento do ácido gálico em meios mais básicos, no qual a perda do segundo próton de um dos grupos fenólicos se inicia em virtude do pK_{a2} de 8,5. Dessa forma, sugere-se que a perda do próton do grupo fenólico reduz a eficiência da transferência eletrônica, o que reflete na menor sensibilidade do sistema.

Adicionalmente, valores elevados de pH podem alterar a interface dos óxidos presentes nas plataformas, carregando negativamente sua superfície. Como consequência,

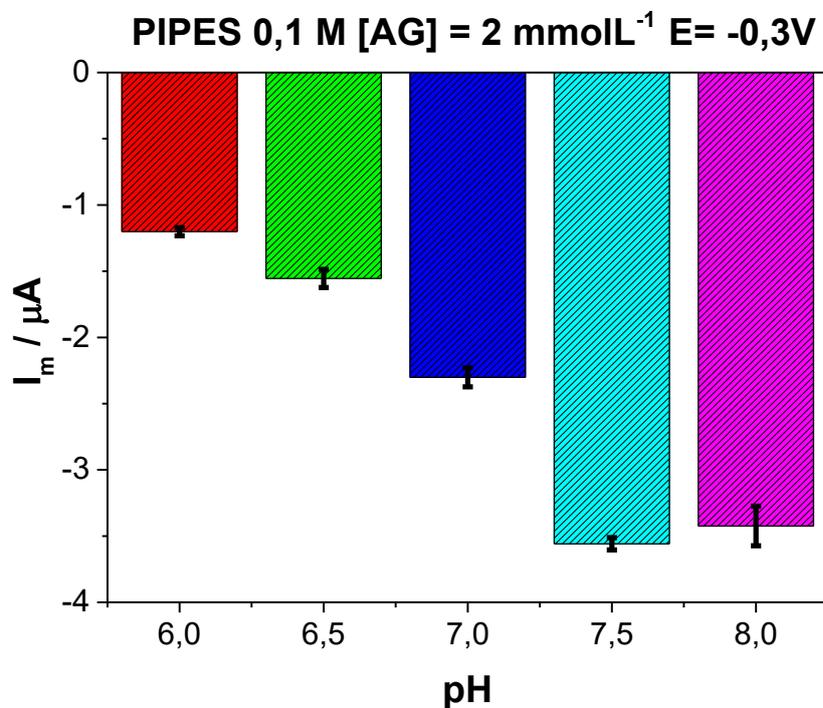
ocorre uma repulsão eletrostática entre o material do eletrodo e o analito desprotonado (na forma de galato), o que pode justificar a redução da fotocorrente em pH acima de 7,5.

Figura 15 Amperogramas obtidos para as plataformas BVO-BNO/FTO em PIPES 0,1 M, $E = -0,3$ V, $[AG] = 2$ mM e diferentes valores de pH (6,0 a 8,0).



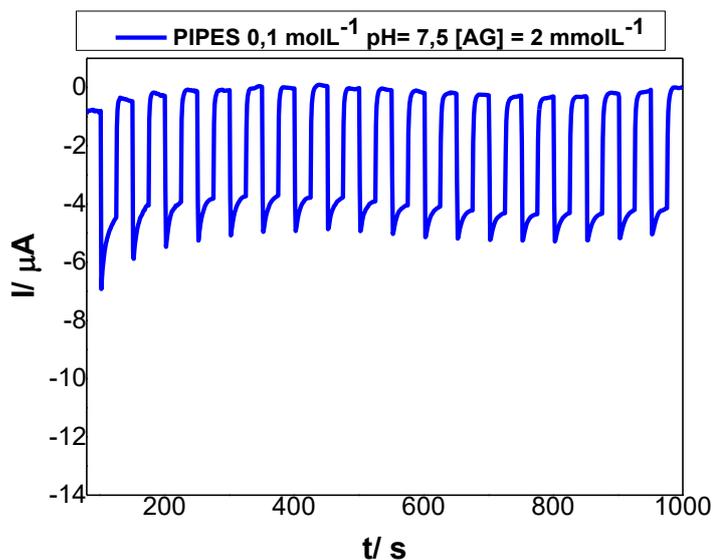
Ao analisar a fotocorrente média e o desvio padrão para diferentes valores de pH (**Figura 16**) fica claro a escolha do valor de pH 7,5 que além de ser suficientemente capaz de desprotonar o ácido gálico e gerar espécies galato em solução ainda compreende a faixa tamponante do PIPES (6,1 – 7,5; pKa 6,8) sugerindo que para valores acima de 7,5 há um aumento do desvio padrão por conta da variação do pH do sistema.

Figura 16 Respostas fotoeletroquímicas médias e desvios padrão obtidos para as plataformas BVO-BNO/FTO em PIPES 0,1 M, $E = -0,3$ V, $[AG] = 2$ mM e diferentes valores de pH (6,0 a 8,0).



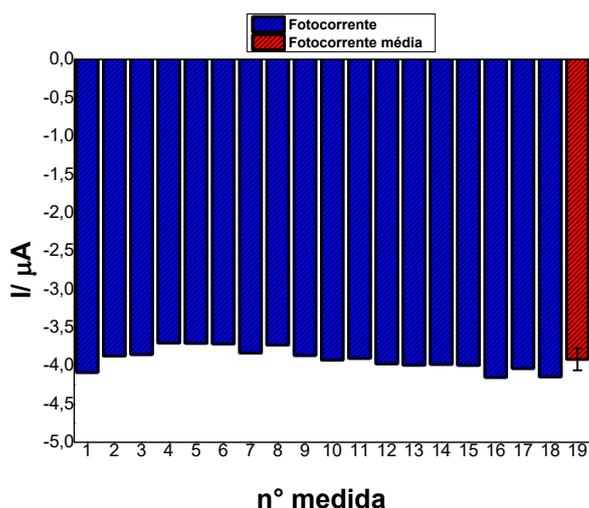
Com o propósito de avaliar a repetibilidade da resposta fotoeletroquímica da plataforma baseada em BVO-BNO/FTO a fotocorrente do sistema foi monitorada durante 1000 segundos, intercalando a incidência ou não da luz. Neste sentido, o amperograma da **Figura 17** foi obtido para a plataforma BVO-BNO/FTO nas condições anteriormente otimizadas.

Figura 17 Amperograma referente à resposta fotoeletroquímica (repetibilidade) para a plataforma BVO-BNO/FTO nas condições otimizadas.



O gráfico de barras para medidas consecutivas feitas em uma única plataforma BVO-BNO/FTO (**Figura 18**) aponta que o sistema é capaz de sustentar a resposta fotoeletroquímica, mesmo por vários ciclos de medidas, sem ter uma perda significativa de sinal após o equilíbrio, exibindo estabilidade robusta.

Figura 18 gráfico de barras para avaliação da estabilidade da resposta fotoeletroquímica (repetibilidade) para a plataforma BVO-BNO/FTO nas condições otimizadas.

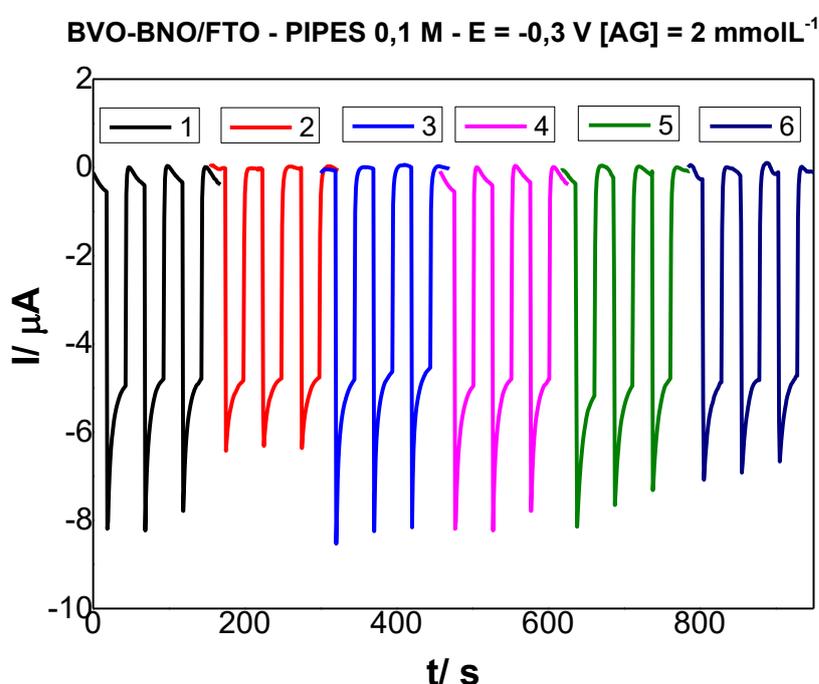


Além da estabilidade da resposta para uma mesma plataforma, é importante avaliar o quanto as plataformas são reprodutíveis, ou seja, quão próxima é a resposta de diferentes plataformas nas mesmas condições de medida avaliadas em diferentes dias,

que é exatamente o estudo mostrado na **Figura 19**, onde as respostas de mesma cor são medidas sucessivas para uma única plataforma e em um único dia, e as medidas de diferentes cores são para plataformas distintas, em dias variados.

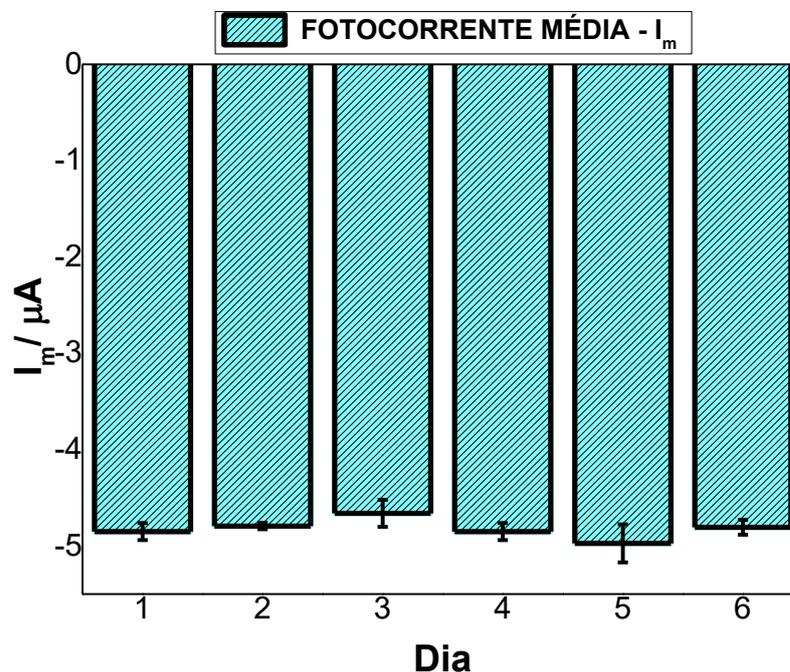
Para uma mesma plataforma as respostas se reproduzem e possuem uma boa estabilidade relativa, assim como para diferentes plataformas em dias diferentes, demonstrando que são reprodutíveis, ou seja, a modificação dos eletrodos de FTO com o material sintetizado é capaz de sustentar uma fotocorrente que não produz variações estatisticamente significativas de um eletrodo para outro.

Figura 19 Amperograma para avaliação da reprodutibilidade das plataformas fotoeletroquímica BVO-BNO/FTO nas condições otimizadas.



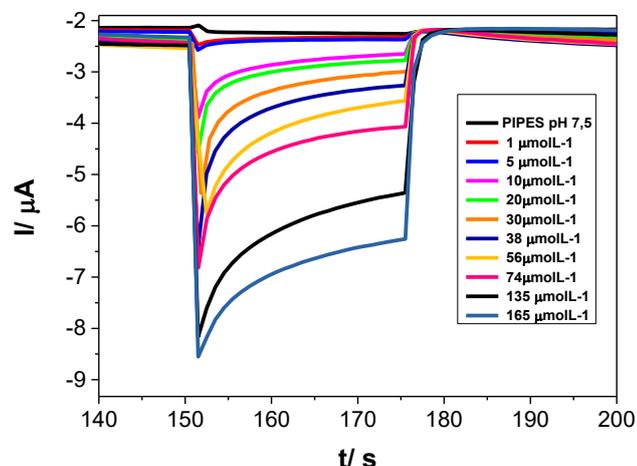
O gráfico de barras referente à fotocorrente média para cada plataforma em função do dia de mensuração (**Figura 20**) indica que, mesmo para modificações produzidas de forma idêntica, há uma pequena variação no desvio padrão e no valor médio da fotocorrente. Essa diferença é associada principalmente ao erro experimental inerente ao método analítico.

Figura 20 Gráfico de barras para avaliação da reprodutibilidade das plataformas fotoeletroquímica BVO-BNO/FTO nas condições otimizadas.



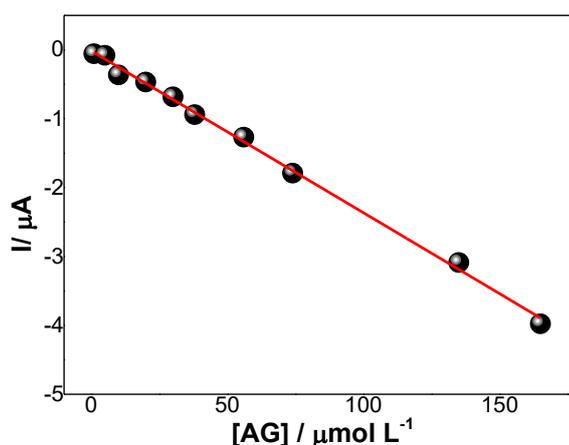
A curva analítica para o sistema fotoeletroquímico apresentada na **Figura 21** mostra que a plataforma em condições otimizadas é capaz de discriminar as concentrações de ácido gálico no intervalo de concentrações entre 1 e 165 $\mu\text{mol/L}$. A equação da reta referente à curva analítica é dada por $\Delta I / \mu\text{A} = -0,016 - 0,0235 ([\text{AG}] / \mu\text{M})$ com um coeficiente de determinação $R^2 = 0,997$ (**Figura 21**). É possível, através desses dados, concluir que nas condições determinadas a plataforma é sensível ao analito de interesse e é capaz de diferenciar diferentes concentrações dele, exibindo uma boa linearidade na faixa proposta e uma correlação linear.

Figura 21 Amperogramas das respostas fotoeletroquímicas obtidos para a plataforma BVO-BNO/FTO nas condições otimizadas para diferentes concentrações de ácido gálico [AG] = (1 μM a 165 μM).



Para experimentos realizados com concentrações de ácido gálico superiores a 165 $\mu\text{mol/L}$ notou-se que não há uma variação significativa da fotocorrente e que o sistema atinge uma espécie de ‘saturação’, não sendo mais possível diferenciar as diferentes concentrações do ácido gálico. Assim a curva analítica foi construída abrangendo a faixa linear de 1 a 165 $\mu\text{mol/L}$. mostrada na **Figura 22**.

Figura 22 Curva analítica obtida para a plataforma BVO-BNO/FTO nas condições otimizadas e diferentes concentrações de ácido gálico (AG)



Por fim, a aplicação da plataforma BVO-BNO/FTO, nas condições otimizadas, a uma amostra de chá de boldo comercial resultou em uma concentração de ácido gálico estimada na amostra de 14,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O ensaio de recuperação referente a uma adição

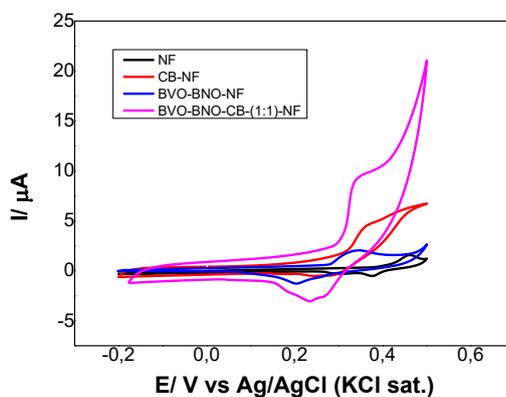
de $26,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ de resultou em um percentual de recuperação de aproximadamente 90 % indicando que a plataforma apresenta boa percentagem de recuperação.

5.4. Avaliação do comportamento eletroquímico do BVO-BNO para o desenvolvimento de um supercapacitor

A **Figura 23** apresenta os voltamogramas cíclicos da espuma de níquel (NF) e das modificações CB-NF, BVO-BNO-NF e BVO-BNO-CB-NF, obtidos sob as mesmas condições operacionais (2 mol/L de NaOH, 10 mV/s). Conforme pode ser observado, a espuma de níquel não-modificada apresenta os menores valores de corrente elétrica, indicando que a mesma exibe a menor capacitância específica entre os materiais avaliados. Em contraste, o compósito BVO-BNO-CB na proporção 1:1 a apresentou os maiores valores de corrente elétrica indicando que este eletrodo apresenta os maiores valores de capacitância dentre as plataformas testadas.

A modificação da superfície altera significativamente a interface eletrodo-solução, influenciando diretamente a capacitância específica. Esse efeito decorre tanto do acúmulo de cargas na dupla camada elétrica, favorecido pela estrutura porosa do compósito, quanto das contribuições redox superficiais.

Figura 23 Voltamogramas para a espuma de níquel não modificada (NF), espuma de níquel modificada com *carbon black* (CB-NF), espuma de níquel modificada com vanadato de bismuto-niobato de bismuto (BVO-BNO-NF) e para a espuma de níquel modificada com a mistura de vanadato de bismuto-niobato de bismuto e *carbon black* (BVO-BNO-CB-NF). Medidas realizadas em NaOH 2 mol/L a uma velocidade de varredura de 10 mV/s.



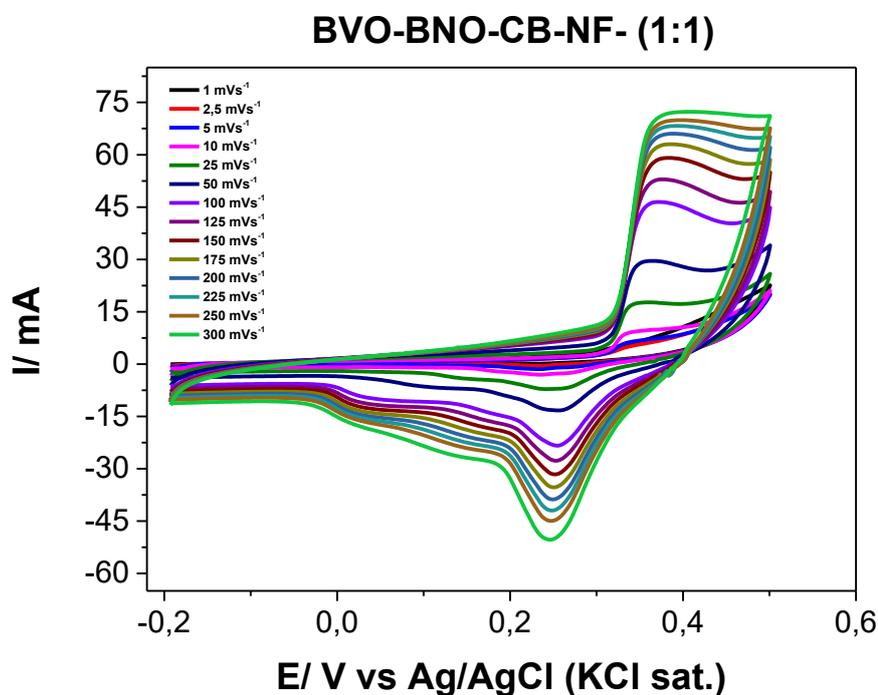
As espumas de níquel apresentam pseudocapacitância como principal mecanismo de armazenamento de carga, decorrente das reações redox superficiais envolvendo a oxidação do Ni⁰ para formação de Ni(OH)₂, seguida pela conversão a NiOOH (óxido-hidróxido de níquel), sendo que o Ni(OH)₂ e NiOOH constituem um par redox.

Por outro lado, no material compósito observa-se um alargamento dos picos redox, indicando uma contribuição adicional ao armazenamento de carga por formação de uma dupla camada elétrica mais espessa, resultante da interação entre íons do eletrólito e a superfície modificada do material. Devido à sua superior capacidade de armazenamento de carga, evidenciada pelos maiores valores de capacitância específica, as plataformas BVO-BNO-CB-NF foram selecionadas como eletrodos de trabalho para a construção do dispositivo capacitivo.

Os voltamogramas obtidos para os eletrodos BVO-BNO-CB -NF (1:1) na **Figura 24** apresentam um incremento na corrente em relação aos materiais puros atingindo valores próximos a 75 mA o que reflete diretamente no valor total da carga armazenada no processo eletroquímico e conseqüentemente contribui para o aumento da capacitância específica do conjunto.

Para investigar o mecanismo principal de armazenamento de carga aplicou-se o método ‘Dunn’ que consiste em calcular as componentes difusional e capacitiva do sistema e calcular seu peso relativo no valor da corrente total do sistema (Hussanain et al., 2025).

Figura 24 Voltamograma BVO-BNO-CB-NF- (1:1) em NaOH 2 mol/L para diferentes velocidades



Inicialmente foi avaliado o perfil do logaritmo da velocidade da corrente elétrica em função do logaritmo da velocidade de varredura com o propósito de avaliar o peso dos processos difusionais e capacitivo no sistema. Observa-se a partir da **Figura 25 (A)** que o logaritmo da corrente elétrica de pico apresentou um comportamento linear na região de velocidades compreendidas entre 10 e 100 mV/s. O coeficiente angular do gráfico do $\log(I_p)$ versus $\log(v)$ foi de 0,69 indicou a presença de um processo de transferência de carga misto de regime difusional e capacitivo já que um coeficiente igual a 0,5 indica processos eletroquímico sob controle difusional enquanto um coeficiente igual a 1 indica controle capacitivo.

A partir dos valores de corrente de pico e velocidade de varredura criou-se a variável $I_p/v^{1/2}$ e plotou-se a mesma em função de $v^{1/2}$ gerando a curva apresentada na **Figura 25 (B)**. Assim sendo, as constantes associadas aos processos capacitivos e difusionais do sistema foram obtidas a partir dos coeficientes retirados da regressão linear a partir dos dados de $I_p/v^{1/2}$ versus $v^{1/2}$.

Equação 9 Método 'Dunn'

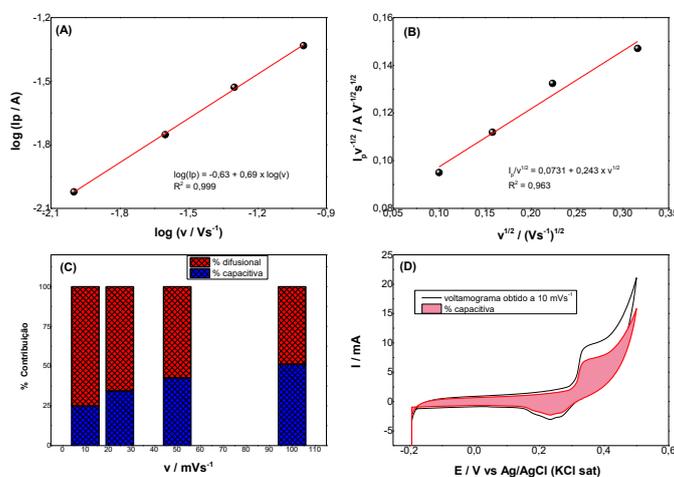
$$I(V) = k_1(v) + k_2(v)^{\frac{1}{2}}$$

Onde $I(V)$ é a corrente em um determinado potencial, k_1 a constante associada aos processos capacitivos e k_2 aos processos difusionais.

A partir dos valores de k_1 e k_2 obtidos foi possível gerar o gráfico de barras da percentagem capacitiva (% capacitiva) e percentagem difusional (% difusional) da corrente em função da velocidade de varredura (**Figura 25 (C)**). Conforme pode ser observado, fica evidente que o comportamento voltamétrico é dominado por processos capacitivos de dupla camada (EDLC) superficiais. Ou seja, mediante predominantemente por um acúmulo de cargas por atração eletrostática e adsorção de íons nos poros do composto. Por outro lado, a contribuição capacitiva associada a processos redox na superfície decai com o aumento da velocidade de varredura, muito provavelmente associada a cinética da reação que é limitada em grandes taxas de variação de potencial.

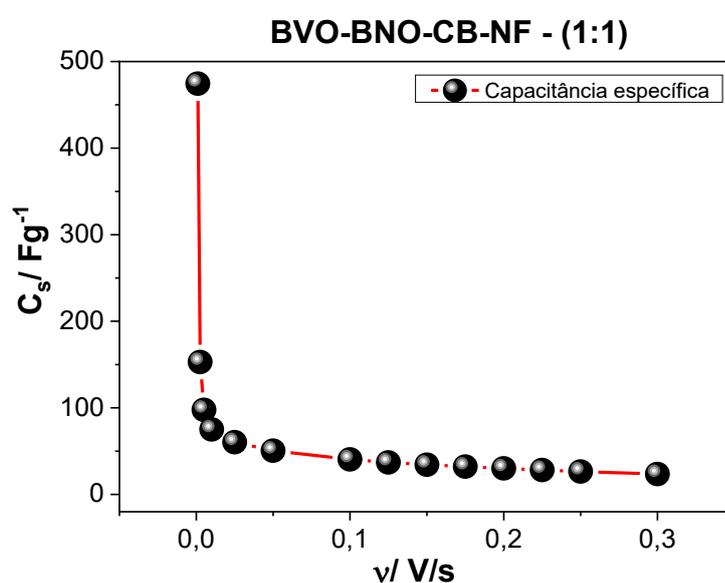
Para a menor velocidade de varredura analisada a contribuição difusional atingiu valores de 75% enquanto os processos capacitivos somaram cerca de 25% do total, esses valores são expressos na **Figura 25 (D)** com o voltamograma experimental (linha azul) e o voltamograma simulado a partir da porcentagem capacitiva do sistema (área vermelha). Tais resultados reforçam o fato do mecanismo para os eletrodos BVO-BNO-CB-NF (1:1) apresentarem predominantemente um mecanismo baseado em acúmulo eletrostático de cargas.

Figure 25 plot do logaritmo da corrente de pico ($\log I_p$) vs o logaritmo da velocidade de varredura ($\log(v)$). B) plot da corrente de pico dividido pela raiz quadrada da velocidade de varredura vs a raiz quadrada da velocidade. C) % da contribuição capacitiva. D) voltamograma experimental e simulado.



A proporção 1:1 mostra um aumento expressivo da capacitância específica por grama de material eletroativo em relação aos materiais isolados, onde a **Figura 26** apresenta como esse valor varia com o aumento da velocidade de varredura. É possível observar que a capacitância específica cai rapidamente com o incremento da taxa de variação de potencial que limita a quantidade de cargas acumuladas na superfície devido a cinética interfacial.

Figure 26 Gráfico da capacitância específica (C_s F/g) em função da velocidade de varredura para BVO-BNO-CB-(1:1)



A **Tabela 2** compara os valores de capacitância específica obtidos nos ensaios de voltametria cíclica para os eletrodos BVO-BNO-CB-NF para a velocidade de 1 mVs^{-1} , em NaOH 2 mol/L em relação aos dados da literatura. Observa-se que os valores obtidos neste trabalho evidenciam o potencial para utilização em dispositivos supercapacitores.

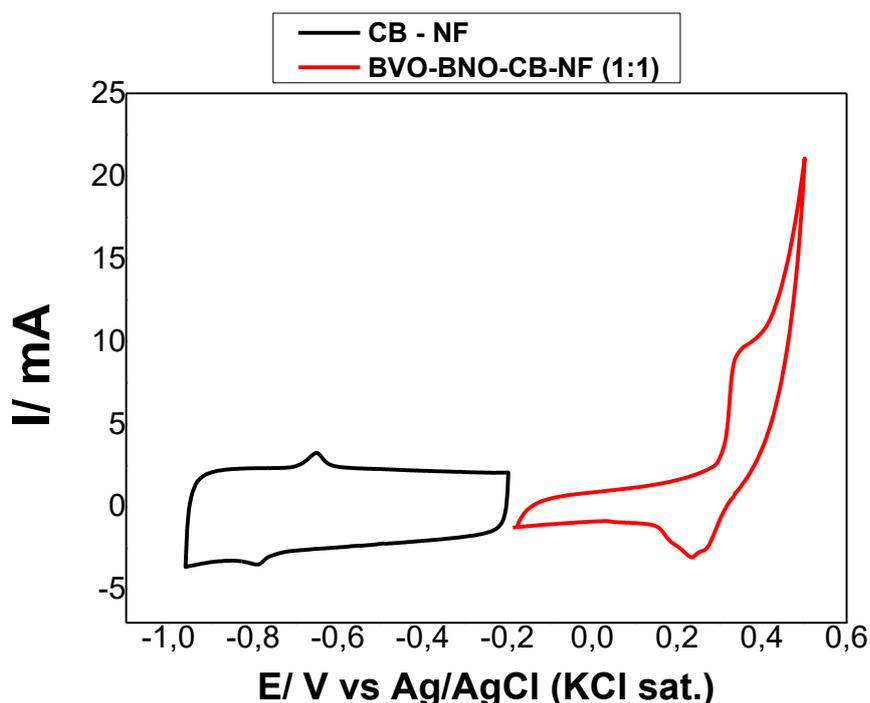
Tabela 2 comparação entre a capacitância específica obtida com alguns trabalhos recentes na literatura.

Material do eletrodo	Capacitância específica / Fg^{-1}	Ref
BiVO₄/rGO	245 em Na ₂ SO ₄ a 5 mVs ⁻¹	Dutta et al., 2018
CoMoO₄/CNT	170 (KOH 1M, 0,1 A/g)	Xu et al., 2012
NiO@MWCNTs	397,9 (2 molL ⁻¹ NaOH, 1 A g ⁻¹)	Hasan et al., 2025
Zn₂V₂O₇	750 (6 mol L ⁻¹ KOH, 1 A g ⁻¹)	Muthamizh et al., 2024
Ag@Ni₃(BTC)₂	983 (3 mol L ⁻¹ KOH, 1 A g ⁻¹)	Niu et al., 2022
MnCo₂O₄	290 (KOH 2M, 1 mVs ⁻¹)	Sahoo et al., 2015
BVO/BNO/CB	474,45 (2 mol L ⁻¹ NaOH, 1 mVs ⁻¹)	Este trabalho

Na **Figura 27** compara-se o comportamento do CB-NF e BVO-BNO-CB-NF (1:1). Para materiais carbonáceos o aspecto retangular do voltamograma é uma característica que demonstra seu mecanismo de acúmulo de cargas (EDLC) não sendo observados processos redox superficiais, enquanto para óxidos metálicos os voltamogramas apresentam as transformações metal/ hidróxido/ óxido-hidróxido durante as ciclagens voltamétricas.

Assim fica evidente que os eletrodos propostos para a construção do supercapacitor produzem um dispositivo híbrido assimétrico, que tem por característica acumular cargas tanto pelo mecanismo eletroestático de dupla camada como por reações redox superficiais.

Figura 27 Voltamograma: comparação entre os eletrodos BVO-BNO-CB-NF (1:1) e CB-NF em NaOH 2 mol/L a 10 mVs^{-1}

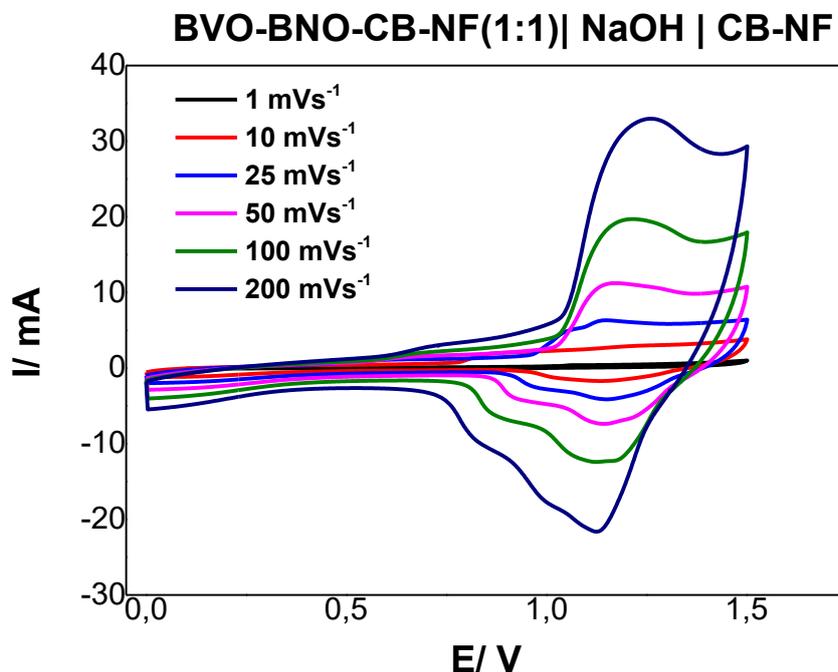


Os supercapacitores assimétricos híbridos são dispositivos compostos por dois eletrodos sendo neste caso o BVO-BNO-CB-NF (1:1) o eletrodo polarizado positivamente e o denotado CB-NF como contra-eleto. Na **Figura 28** apresenta-se o voltamograma do dispositivo construído para diferentes velocidades.

Para potenciais entre 0,0 até próximos de 0,60 V o dispositivo comporta-se mais próximo de um material carbonáceo adquirindo um perfil muito semelhante ao CB-NF apresentado na **Figura 27**. Para valores acima de 0,60 V, é possível notar os picos redox anteriormente discutidos com um alargamento significativo devido a polarização do contra eletrodo, diferentemente do sistema de três eletrodos onde não há polarização entre o trabalho e a referência ao qual é medido o potencial.

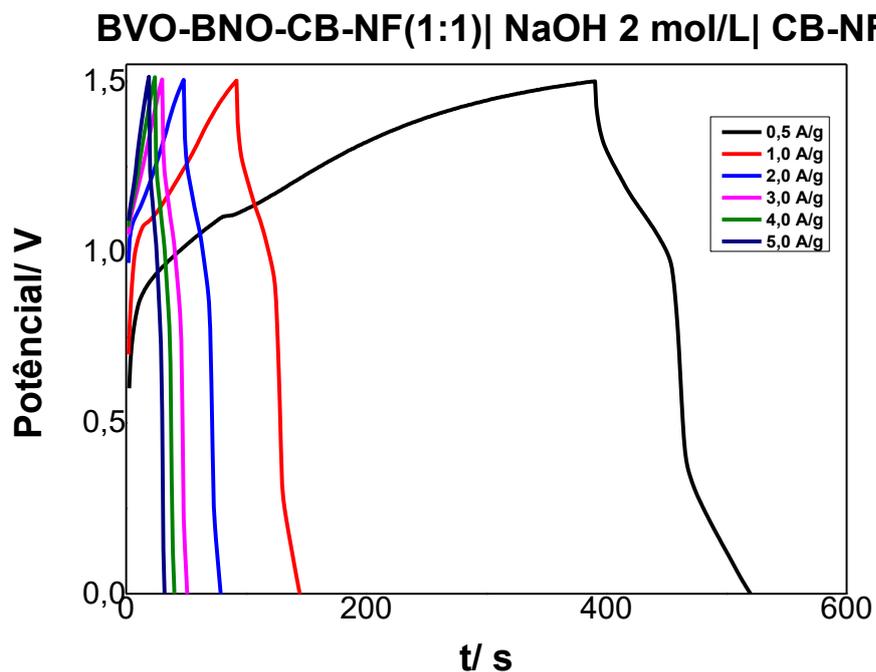
Desta forma, à medida que um lado do capacitor acumula cargas devido aos processos redox interfaciais, o outro demonstra uma inclinação maior para o mecanismo EDLC, que revela a natureza híbrida do dispositivo.

Figura 28 Voltamograma para o capacitor completo BVO-BNO-CB-NF| NaOH 2 mol/L|CB-NF em diferentes velocidades de varreduras



As curvas de carga-descarga evidenciam mais uma vez o caráter híbrido do dispositivo. O formato triangular, com pequenas oscilações salientes, reflete o mecanismo de armazenamento de carga do conjunto. O comportamento típico de materiais com mecanismo EDLC (capacitância dupla camada eletroquímica) é caracterizado pela variação linear do potencial em função do tempo, o que se traduz em curvas de carga-descarga com perfis pontiagudos e triangulares, como os mostrados na **Figura 29**. Por outro lado, em materiais onde a pseudocapacitância é o mecanismo dominante, a variação do potencial com o tempo é não linear. Dessa forma, as curvas obtidas reforçam a natureza híbrida do dispositivo, combinando características de ambos os mecanismos.

Figura 29 Curvas de cargas e descargas para BVO-BNO-CB-NF| NaOH 2 mol/L | CB-NF em diferentes densidades corrente (A/g).

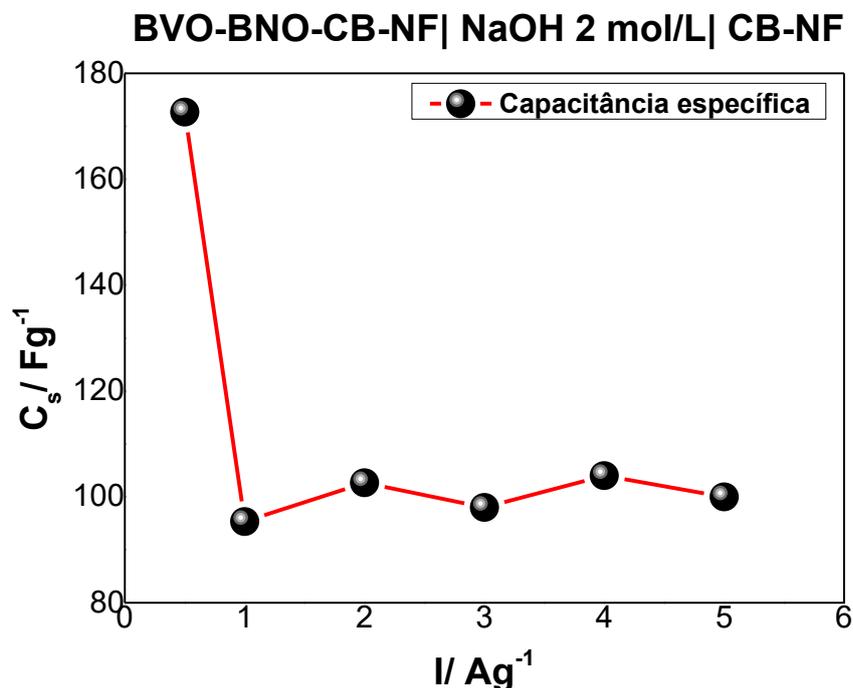


A capacitância máxima obtido para o dispositivo montado calculada a partir das curvas de carga-descarga é apresentada na **Figura 30**, e os valores obtidos são mostrados na **Tabela 3**, assim como os valores respectivos de densidade de energia e potência.

Tabela 3 Valores medidos de capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência.

A/g	C _s (F/ g)	E (J/ g)	P (W/gs)
0,5	172,67	194,25	0,375
1	95,34	107,25	0,75
2	102,67	115,60	1,52
3	98,00	110,25	2,3
4	104,00	117,0	3,08
5	100,00	112,50	3,88

Figura 30 Gráfico da capacitância específica por massa (F/g) em função da corrente por massa (A/g) para o capacitor BVO-BNO-CB-NF| 2 mol/L| CB-NF.



Para valores maiores de densidade de corrente temos uma menor capacitância específica, o que reflete diretamente em uma diminuição também da energia acumulada. Porém a potência total do sistema aumenta absurdamente, ou seja, o dispositivo tem maior capacidade de transferir sua energia por unidade de tempo, fazendo fluir uma corrente maior pelo sistema ao qual está associado.

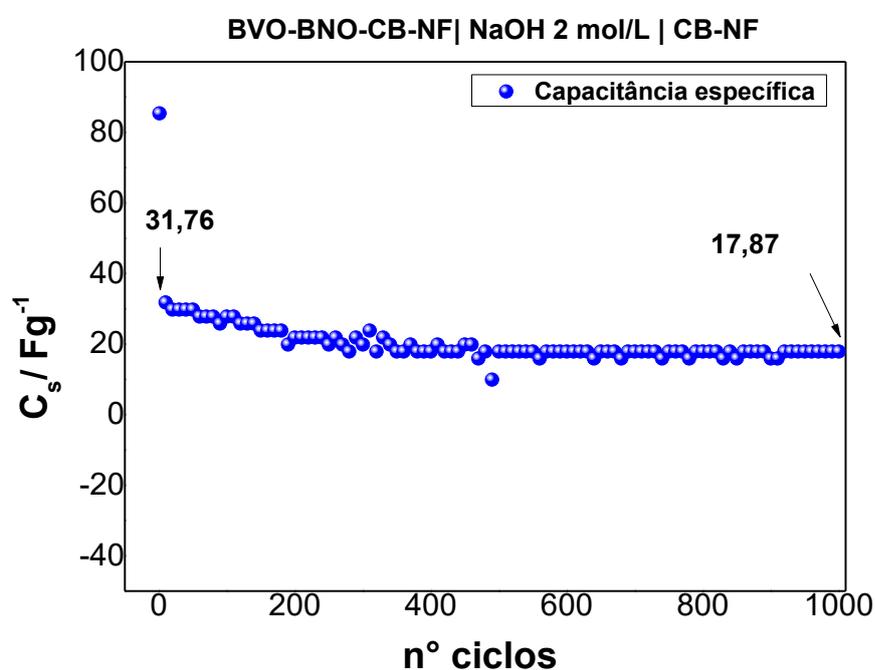
Para avaliar a estabilidade cíclica e a reversibilidade do dispositivo capacitivo, foram realizados 1000 ciclos de carga e descarga, monitorando-se a variação da capacitância específica ao longo do tempo. A **Figura 31** ilustra a evolução da capacidade de armazenamento de carga em uma densidade de corrente de 5 A/g. Observa-se que, no primeiro ciclo, o sistema ainda não atingiu o equilíbrio eletroquímico, indicando a ocorrência de processos superficiais de passivação e ajuste da interface eletrodo-eletrólito.

Nos ciclos subsequentes, verifica-se um declínio gradual da capacitância específica, comportamento esperado devido a fenômenos como corrosão eletroquímica, degradação de materiais e perda de contato elétrico. Apesar disso, o dispositivo manteve uma boa estabilidade, apresentando uma retenção de eficiência energética de 42,35%

(queda de 57,65%) após 1000 ciclos um desempenho considerado aceitável e promissor para aplicações que demandam alta ciclagem.

Esse desempenho superior pode ser atribuído à incorporação de materiais semicondutores, que atuam como protetores contra corrosão em baixos potenciais e garantem maior estabilidade sob altas densidades de corrente. Essa estratégia demonstra ser eficaz para o desenvolvimento de dispositivos híbridos mais duráveis e eficientes.

Figura 31 Gráfico da capacitância específica em função do número de ciclos (amostragem 1 a cada 10 ciclos) para o capacitor BVO-BNO-CB-NF| NaOH 2 mol/L |CB-NF 5 A/g.



6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.

Esse trabalho mostra a grande diversidade de aplicações de materiais semicondutores e mais especificamente a riqueza das propriedades do niobato e vanadato de bismuto. Por meio do padrão de difração de raios-x, foi possível determinar que o método para a obtenção de BiNbO_4 foi eficiente em produzir um composto fotoativo para aplicações fotoeletroquímicas.

Para os estudos de fotocorrente e otimização do sistema para detecção de ácido gálico (AG) foi possível demonstrar que o composto $\text{BiVO}_4\text{-BiNbO}_4$ apresentou a melhor combinação entre sensibilidade e estabilidade do sinal, aproveitando as características combinadas de ambos os materiais. Por meio da caracterização eletroquímica mostrou-se que a plataforma combinada BVO-BNO/FTO apresenta uma concentração de portadores de cargas muito superior às plataformas contendo os materiais isolados, justificando a escolha do material composto para o desenvolvimento do sensor.

De acordo com as avaliações eletroquímicas relacionadas aos supercapacitores infere-se que os eletrodos BVO-BNO-CB-NF adquirem capacitância específica mais elevada que os demais sendo capaz de armazenar mais energia por unidade massa.

O dispositivo híbrido assimétrico desenvolvido, por sua vez, apresenta uma densidade de potência significativa, destacando seu potencial para aplicações tecnológicas avançadas em setores como eletrônica portátil, microeletrônica integrada e sistemas de armazenamento de energia de alta eficiência. Além disso, o dispositivo demonstra excelente durabilidade mesmo sob altas densidades de corrente, reforçando sua viabilidade para uso em condições operacionais exigentes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. ADERYANI, S. et al. Simulation of cyclic voltammetry in structural supercapacitors with pseudocapacitance behavior. **Electrochimica Acta**, v. 390, p. 138822, 2021.
2. AHMED, Mahmoud; DINCER, Ibrahim. A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions. **International journal of hydrogen energy**, v. 44, n. 5, p. 2474-2507, 2019.
3. AHMED, Mahrous R. et al. Experimental and theoretical studies of (CdS) 1-x (ZnS) x thin-films for second generation CdS/CdTe solar cells. **Physica B: Condensed Matter**, v. 612, p. 412903, 2021.
4. ALANAZI, Meznah M. et al. Electrochemical enhancement of BaMnO₃ perovskites using Sm doping for supercapacitor applications. **Ceramics International**, 2025.
5. AL-BATAINEH, Qais M. et al. Plasmon-exciton interactions in ZnO/AuNPs heterostructure film for high photoconductivity. **Physica B: Condensed Matter**, v. 685, p. 415970, 2024.
6. ALI, Asif; CHIANG, Yi Wai; SANTOS, Rafael M. X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions. **Minerals**, v. 12, n. 2, p. 205, 2022.
7. ALI, Sharafat et al. Charge transfer in TiO₂-based photocatalysis: fundamental mechanisms to material strategies. **Nanoscale**, v. 16, n. 9, p. 4352-4377, 2024.
8. ALJAAFARI, Abdullah et al. Self-assembled cube-like copper oxide derived from a metal-organic framework as a high-performance electrochemical supercapacitive electrode material. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 9140, 2019.
9. AMEH, E. S. A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications. **The international journal of advanced manufacturing technology**, v. 105, p. 3289-3302, 2019.
10. ANUSUYADEVI, Prasaanth Ravi. **Synthesis of novel nanophotocatalyst in micro/millifluidic supercritical reactor**. 2018. Tese de Doutorado. Université de Bordeaux.

11. ARJUN, Nadarajan; PAN, Guan-Tin; YANG, Thomas CK. The exploration of Lanthanum based perovskites and their complementary electrolytes for the supercapacitor applications. **Results in physics**, v. 7, p. 920-926, 2017.
12. ASHASSI-SORKHABI, H.; LA'LE BADAQSHAN, P.; ASGHARI, E. Electrodeposition of three dimensional-porous Ni/Ni (OH) 2 hierarchical nano composite via etching the Ni/Zn/Ni (OH) 2 precursor as a high performance pseudocapacitor. **Chemical Engineering Journal**, v. 299, p. 282-291, 2016.
13. AVCIOĞLU, Celal et al. Solar hydrogen generation using niobium-based photocatalysts: design strategies, progress, and challenges. **Materials Today Energy**, v. 24, p. 100936, 2022.
14. BACCARO, Alexandre LB; GUTZ, Ivano GR. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326-339, 2018.
15. BAI, Jinrong et al. Gallic acid: Pharmacological activities and molecular mechanisms involved in inflammation-related diseases. **Biomedicine & pharmacotherapy**, v. 133, p. 110985, 2021.
16. BAKKER, Martin G. et al. Perspectives on supercapacitors, pseudocapacitors and batteries. **Nanomaterials and Energy**, v. 1, n. 3, p. 136-158, 2012.
17. BARROS, Fernando José Soares et al. Effect of Co²⁺ and Mn³⁺/Mn⁴⁺ ratio on high-performance supercapattery. **Journal of Materials Research**, p. 1-17, 2024.
18. BERNARDO, Catarina P. Correia V. et al. A revision of the semiconductor theory from history to applications. **Discover Applied Sciences**, v. 6, n. 6, p. 316, 2024.
19. BI, Yiyang et al. Efficient metal-organic framework-based dual co-catalysts system assist CdS for hydrogen production from photolysis of water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 661, p. 501-511, 2024.
20. BRESOLIN, Bianca-Maria; HAMMOUDA, Samia Ben; SILLANPÄÄ, Mika. Methylammonium iodo bismuthate perovskite (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ as new effective visible light-responsive photocatalyst for degradation of environment pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 376, p. 116-126, 2019.
21. BUNACIU, Andrei A.; UDRIȘTIOIU, Elena Gabriela; ABOUL-ENEIN, Hassan Y. X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, v. 45, n. 4, p. 289-299, 2015.

22. BUSCH, Georg. Early history of the physics and chemistry of semiconductors—from doubts to fact in a hundred years. **European Journal of Physics**, v. 10, n. 4, p. 254, 1989.
23. CAN ÇELT, Ali et al. Synthesis of MoS₂/Graphene Hetero-Film Photocatalyst and Li-Oxygen Battery Application. **ChemElectroChem**, v. 12, n. 1, p. e202400577, 2025.
24. CAO, Dongmei et al. Dual-mode self-powered photoelectrochemical and colorimetric determination of procalcitonin accomplished by multienzyme-expressed Ni₄Cu₂ bimetallic hollow nanospheres and spherical nanoflower-MoS₂/Cu₂ZnSnS₄/Bi₂S₃. **Analytica Chimica Acta**, v. 1288, p. 342056, 2024.
25. CHANG, Byoung-Yong; PARK, Su-Moon. Electrochemical impedance spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, v. 3, p. 207-229, 2010.
26. CHODANKAR, Nilesh R. et al. True meaning of pseudocapacitors and their performance metrics: asymmetric versus hybrid supercapacitors. **Small**, v. 16, n. 37, p. 2002806, 2020.
27. ÇOBAN ÖZKAN, Deniz; TÜRK, Ahmet; CELIK, Erdal. Synthesis and characterizations of LaMnO₃ perovskite powders using sol–gel method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 11, p. 15544-15562, 2021.
28. CORRADINI, Patricia Gon et al. Contribution of CuO on lamellar BiVO₄/Bi₂O₃-based semiconductor for photoconversion of CO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 444, p. 114901, 2023.
29. COSTA, Antonio GR et al. New dye-sensitized solar cell (DSSC) based on BiVO₄ film and bixin natural dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, p. 116458, 2025.
30. DENG, Qinglin et al. Niobium-based oxides toward advanced electrochemical energy storage: recent advances and challenges. **Small**, v. 15, n. 32, p. 1804884, 2019.
31. DESHMUKH, V. V. et al. Development of novel Co³⁺ doped LaMnO₃ perovskite electrodes for supercapacitors and sensors: Mechanism of electrochemical energy storage and oxygen intercalation. **Journal of Energy Storage**, v. 68, p. 107805, 2023.
32. DESHMUKH, V. V. et al. Development of novel Co³⁺ doped LaMnO₃ perovskite electrodes for supercapacitors and sensors: Mechanism of

- electrochemical energy storage and oxygen intercalation. **Journal of Energy Storage**, v. 68, p. 107805, 2023.
33. DEVESA, S.; GRAÇA, M. P.; COSTA, L. C. Structural, morphological and dielectric properties of BiNbO₄ ceramics prepared by the sol-gel method. **Materials Research Bulletin**, v. 78, p. 128-133, 2016.
 34. DWIVEDI, Garima et al. Dye-sensitized solar cells with polyaniline: A review. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 135, p. 109087, 2022.
 35. ESCOBEDO-MORALES, A. et al. Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy. **Heliyon**, v. 5, n. 4, 2019.
 36. FAZAL, M. A.; RUBAIEE, Saeed. Progress of PV cell technology: Feasibility of building materials, cost, performance, and stability. **Solar Energy**, v. 258, p. 203-219, 2023.
 37. GAO, Dan et al. A survey of hybrid energy devices based on supercapacitors. **Green Energy & Environment**, v. 8, n. 4, p. 972-988, 2023.
 38. GELDERMAN, K.; LEE, L.; DONNE, S. W. Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation. **Journal of chemical education**, v. 84, n. 4, p. 685, 2007.
 39. GENG, Lei; WANG, Yunjian; LIU, Yuhuan. Polymorph controlled synthesis and photoluminescence properties of Eu³⁺ doped BiNbO₄. **Journal of Molecular Structure**, v. 1251, p. 132069, 2022.
 40. GHAZANFAR, Esha et al. Ternary composites based next-generation supercapacitors electrode material: Emerging trends. **Electrochemistry Communications**, p. 107893, 2025.
 41. GHOSH, Sangeeta et al. Selective additions of dopants, Co-catalyst and surfactant on the hydrothermally synthesized BiVO₄ semiconductors for outstanding photoelectrochemical water oxidation behavior. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 192, p. 112112, 2024.
 42. HASAN, Imran et al. Decoration of multi-walled carbon nanotubes with nickel oxide quantum dots for high-performance electrochemical supercapacitors. **Diamond and Related Materials**, p. 112096, 2025.
 43. HOSSEINPOUR, Maryam; ABDOOS, Hassan. **Semiconductors: History and Applications**. 2025.

44. HUBLIKAR, Leena V. et al. Recent Advances in Transition Metal Oxide Nanomaterials for Solar Cell Applications: A Status Review and Technology Perspectives. *Materials Research Bulletin*, p. 113351, 2025.
45. HUSSNAIN, Seemab et al. Redox-active Co₃O₄/MgV₂O₅ heterostructure with abundant reaction sites for aqueous asymmetric supercapacitor: Insight into charge storage capacity via Dunn's modeling. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 192, p. 109412, 2025.
46. IBRAHIM et al. Emerging trends in low band gap perovskite solar cells: materials, device architectures, and performance optimization. **Molecular Physics**, v. 122, n. 17, p. e2316273, 2024.
47. ISSAKA, Eliasu et al. Photoelectrochemical Alchemy: Transforming Wastewater Pollutants through Photoelectrochemical Advanced Oxidation Processes. **Desalination and Water Treatment**, p. 101057, 2025.
48. JARI, Yassine et al. A comprehensive review on TiO₂-based heterogeneous photocatalytic technologies for emerging pollutants removal from water and wastewater: From engineering aspects to modeling approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 373, p. 123703, 2025.
49. JUBU, Peverga R. et al. Considerations about the determination of optical bandgap from diffuse reflectance spectroscopy using the Tauc plot. **Journal of Optics**, p. 1-11, 2024.
50. KUECH, Thomas F. III-V compound semiconductors: Growth and structures. **Progress in crystal growth and characterization of materials**, v. 62, n. 2, p. 352-370, 2016.
51. KUMAR, Anuj; THORBOLE, Anirudh; GUPTA, Ram K. Sustaining the future: semiconductor materials and their recovery. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 185, p. 108943, 2025.
52. LA MANTIA, F. et al. A critical assessment of the Mott-Schottky analysis for the characterisation of passive film-electrolyte junctions. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 46, p. 1306-1322, 2010.
53. LAZANAS, Alexandros Ch; PRODROMIDIS, Mamas I. Electrochemical Impedance Spectroscopy— A Tutorial. *ACS Measurement Science Au*, 2023.
54. LEE, Taesoo D.; EBONG, Abasifreke U. A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 70, p. 1286-1297, 2017.

55. LI, Chongyang et al. Recent advances in photoelectrochemical sensing of bisphenol A. **International Journal of Electrochemical Science**, p. 101089, 2025.
56. LI, Guoxing et al. Construction of BiVO₄/BiOCl photoelectrochemical sensor for rapid detection of dopamine. **Materials Research Bulletin**, v. 176, p. 112802, 2024.
57. LI, Haoguang et al. Hydrothermal synthesis and acidity characterization of TiO₂ polymorphs. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 9, p. 3374-3382, 2013.
58. LI, Jiejun et al. Detection of gallic acid in food using an ultra-sensitive electrochemical sensor based on glass carbon electrode modified by bimetal doped carbon nanopolyhedras. **Food Chemistry**, v. 429, p. 136900, 2023.
59. LI, Wang et al. Carbon nitride-based heterojunction photoelectrodes with modulable charge-transfer pathways toward selective biosensing. **Analytical Chemistry**, v. 95, n. 36, p. 13716-13724, 2023.
60. LI, Ye et al. Photo-electrochemical sensor based on MoO₃/ZnCdS Z-type heterojunction for detecting 4-Nitrophenol and hexavalent chromium. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 965, p. 171511, 2023.
61. LI, Yuanfang; XU, Xu; WANG, Yingcui. Design of novel ITO/BiVO₄ photosensor for the highly selective monitoring of ofloxacin antibiotic drug in Blood samples of athletes. **Alexandria Engineering Journal**, v. 116, p. 1-8, 2025.
62. LIBICH, Jiří et al. Supercapacitors: Properties and applications. **Journal of energy storage**, v. 17, p. 224-227, 2018.
63. LOTFI, Safia et al. Recent progress on the synthesis, morphology and photocatalytic dye degradation of BiVO₄ photocatalysts: A review. **Catalysis Reviews**, v. 66, n. 1, p. 214-258, 2024.
64. LU, Wenbo et al. Synthesis of PbCrO₄ nanorods-Ti₃C₂T_x MXene composites: a sensitive photoelectrochemical sensor for the detection of cysteine in human blood serum. **Analytica Chimica Acta**, p. 343715, 2025.
65. MA, Xionghui et al. Recent advances in metal/covalent organic framework-based materials for photoelectrochemical sensing applications. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 157, p. 116793, 2022.

66. MAHDI, R. et al. Tailoring the morphology of BiNbO₄ of polymorph in 2D nanosheets for enhancement of photocatalytic activity in the visible range. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 136, p. 115009, 2022.
67. MAHDI, R. et al. Tailoring the morphology of BiNbO₄ of polymorph in 2D nanosheets for enhancement of photocatalytic activity in the visible range. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 136, p. 115009, 2022.
68. MANIKANTA, P. et al. Recent advances and current status of semiconductor stannate-based electrode materials for electrochemical sensing and energy applications. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 179370, 2025.
69. MISHRA, Vikash et al. Diffuse reflectance spectroscopy: an effective tool to probe the defect states in wide band gap semiconducting materials. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 86, p. 151-156, 2018.
70. MORAB, Seema; SUNDARAM, Manickam Minakshi; PIVRIKAS, Almantas. Review on charge carrier transport in inorganic and organic semiconductors. **Coatings**, v. 13, n. 9, p. 1657, 2023.
71. MORADI, Kayvan; MELANDER, Marko M. Electronic structure methods for simulating the applied potential in semiconductor electrochemistry. **Current Opinion in Electrochemistry**, p. 101615, 2024.
72. MUKTHA, B. et al. Crystal structures and photocatalysis of the triclinic polymorphs of BiNbO₄ and BiTaO₄. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 12, p. 3919-3925, 2006.
73. MUNIR, Khudija; NABI, Ghulam. Nanoarchitectonics with yttrium role in controlled structural transformations and enhanced electrochemical performance of Y-BiVO₄ nanorods for supercapacitor electrode applications. **Electrochimica Acta**, v. 526, p. 146135, 2025.
74. MUNIR, Khudija; NABI, Ghulam. Nanoarchitectonics with yttrium role in controlled structural transformations and enhanced electrochemical performance of Y-BiVO₄ nanorods for supercapacitor electrode applications. **Electrochimica Acta**, v. 526, p. 146135, 2025.
75. MUTHAMIZH, S. et al. Design and construction of heterostructured Zn₂V₂O₇ cubes and hexagons as an electrode material for high-performance asymmetric supercapacitor applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 660, p. 215-225, 2024.

76. MUZAFFAR, Aqib et al. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 101, p. 123-145, 2019.
77. NAGARAJARAO, Sumedha Harike; MOKSHANATHA, Praveen Beekanahalli; SERVOTTAM, Swaraj. Photocatalytic water treatment by perovskite materials. **Synthetic Metals**, p. 117875, 2025.
78. NEELAKANDAN, Mugil et al. A review on perovskite oxides and their composites as electrode materials for supercapacitors. **RSC advances**, v. 15, n. 21, p. 16766-16791, 2025.
79. NEELAKANDAN, Mugil et al. A review on perovskite oxides and their composites as electrode materials for supercapacitors. **RSC advances**, v. 15, n. 21, p. 16766-16791, 2025.
80. NICO, Claudio; MONTEIRO, T.; GRAÇA, Manuel PF. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1-37, 2016.
81. NIU, Baitong et al. Ag@ Ni₃ (BTC) 2 microspheres showing high electrochemical activity and their application as supercapacitors and electrochemical sensors. **Synthetic Metals**, v. 287, p. 117073, 2022.
82. NIU, Peng Bo et al. Wavelength-dependent photoelectrochemical sensor array based on Bi₂WO₆/TiO₂ electrospun nanoheterojunction for multiple antioxidants identification and total antioxidant capacity analysis in natural tea. **Microchemical Journal**, v. 206, p. 111568, 2024.
83. NIYA, Seyed Mohammad Rezaei; HOORFAR, Mina. Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique—A review. *Journal of Power Sources*, v. 240, p. 281-293, 2013.
84. NUNES, Barbara Nascimento et al. Recent advances in niobium-based materials for photocatalytic solar fuel production. **Catalysts**, v. 10, n. 1, p. 126, 2020.
85. OWENS, Alan; PEACOCK, Anthony. Compound semiconductor radiation detectors. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 531, n. 1-2, p. 18-37, 2004.
86. PANT, Astrid F. et al. The effect of deprotonation on the reaction kinetics of an oxygen scavenger based on gallic acid. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 680, 2019.

87. PARK, Su-Moon; YOO, Jung-Suk. Peer reviewed: electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements, 2003.
88. PRASANKUMAR, Thibeorchews et al. Pseudocapacitors. In: **Supercapacitors for the Next Generation**. IntechOpen, 2021.
89. RADHA, R. et al. A co-precipitation technique to prepare BiNbO₄ powders. **Ceramics International**, v. 34, n. 6, p. 1565-1567, 2008.
90. RAHMAN, Md Atikur. A review on semiconductors including applications and temperature effects in semiconductors. **American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS)**, v. 7, n. 1, p. 50-70, 2014.
91. RANA, A. K.; HART, P.; THAKUR, V. K. Advanced supercapacitor electrodes: Lignin-derived carbonaceous materials and graphene composites with inorganic additives for enhanced energy storage. **Journal of Energy Storage**, v. 121, p. 116453, 2025.
92. RANI, Ankita; LAL, Aditya Swarup; SARAVANAN, Pichiah. Bismuth niobate/g-C₃N₄ heterojunction for maximised visible light photocatalytic removal of Bisphenol A. **Chemosphere**, v. 364, p. 143198, 2024.
93. RICHTER, Armin; HERMLE, Martin; GLUNZ, Stefan W. Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells. **IEEE journal of photovoltaics**, v. 3, n. 4, p. 1184-1191, 2013.
94. SABER, Nesrine Ben et al. A review of ternary nanostructures based noble metal/semiconductor for environmental and renewable energy applications. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 6, p. 15233-15262, 2020.
95. SADIA, Sumaiya Islam et al. Crystallographic biography on nanocrystalline phase of polymorphs titanium dioxide (TiO₂): A perspective static review. **South African Journal of Chemical Engineering**, 2024.
96. SAFAEI, Mohadeseh; SHISHEHBORE, Masoud Reza. A review on analytical methods with special reference to electroanalytical methods for the determination of some anticancer drugs in pharmaceutical and biological samples. **Talanta**, v. 229, p. 122247, 2021.
97. SELLERS, Meredith CK; SEEBAUER, Edmund G. Measurement method for carrier concentration in TiO₂ via the Mott–Schottky approach. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 7, p. 2103-2110, 2011.

98. SHARMA, Swati; CHAND, Prakash. Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review. **Results in Chemistry**, v. 5, p. 100885, 2023.
99. SHI, Jinyue et al. Self-powered dual-mode sensing strategy based on graphdiyne and DNA nanoring for sensitive detection of tumor biomarker. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 237, p. 115557, 2023.
100. SHU, Jian; TANG, Dianping. Recent advances in photoelectrochemical sensing: from engineered photoactive materials to sensing devices and detection modes. **Analytical chemistry**, v. 92, n. 1, p. 363-377, 2019.
101. SILVA, Thayse Ricardo da et al. Eletrodos à base de NiO para armazenamento de energia: síntese, microestrutura e caracterização eletroquímica. 2019.
102. SMETS, Arno et al. **Solar Energy: The physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems**. Bloomsbury Publishing, 2016.
103. SUN, Lu-yan et al. Review on niobium application in microalloyed steel. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 29, n. 10, p. 1513-1525, 2022.
104. SUO, Zhiguang et al. Research progress of photoelectrochemical sensors in food detection. **Food Research International**, p. 116071, 2025.
105. TEH, Inn Jynn et al. Engineering high-performance BiVO₄ homo- and heterojunction Photoanodes for solar-driven Photoelectrochemical water splitting applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 541, p. 216773, 2025.
106. TSIDILKOVSKI, Isaak Mikhailovich. **Band Structure of Semiconductors: International Series on the Science of the Solid State**. Elsevier, 2016.
107. VARIYA, Bhavesh C. et al. Acute and 28-days repeated dose sub-acute toxicity study of gallic acid in albino mice. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 101, p. 71-78, 2019.
108. WANG, Lingnan et al. Tailoring heterostructured Bi₂MoO₆/Bi₂S₃ nanobelts for highly selective photoelectrochemical analysis of gallic acid at drug level. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 94, p. 107-114, 2017.
109. WANG, Yuhuan et al. A visible-light-driven photoelectrochemical sensing platform based on the BiVO₄/FeOOH photoanode for dopamine detection. *Electrochimica Acta*, v. 414, p. 140207, 2022.

110. WU, Hao et al. Photocatalytic and photoelectrochemical systems: similarities and differences. **Advanced Materials**, v. 32, n. 18, p. 1904717, 2020.
111. XIANG, Zedong et al. Dietary gallic acid as an antioxidant: A review of its food industry applications, health benefits, bioavailability, nano-delivery systems, and drug interactions. **Food Research International**, v. 180, p. 114068, 2024.
112. YAN, Minglei et al. Construction of a hierarchical NiCo₂S₄@ PPy core-shell heterostructure nanotube array on Ni foam for a high-performance asymmetric supercapacitor. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 37, p. 24525-24535, 2016.
113. YANG, Wen et al. Graphene in supercapacitor applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 20, n. 5-6, p. 416-428, 2015.
114. YANG, Wenhui et al. MoS₂/Ni(OH)₂ composites derived from in situ grown Ni-MOF coating MoS₂ as electrode materials for supercapacitor and electrochemical sensor. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 615, p. 126178, 2021.
115. YI, Ke et al. Improvement of visible-light photo catalytic activity of BiNbO₄ by Ti doping. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. IOP Publishing, 2018. p. 032119.
116. YU, Jianqiang; ZHANG, Yan; KUDO, Akihiko. Synthesis and photocatalytic performances of BiVO₄ by ammonia co-precipitation process. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 2, p. 223-228, 2009.
117. ZAHRANI, Nourah A. AL; EL-SHISHTAWY, Reda M.; ASIRI, Abdullah M. Recent developments of gallic acid derivatives and their hybrids in medicinal chemistry: A review. **European journal of medicinal chemistry**, v. 204, p. 112609, 2020.
118. ZHANG, Shiqi et al. Preparation and properties of Al³⁺-doped BiVO₄ semiconductor photocatalyst. **Chemical Physics Letters**, v. 778, p. 138747, 2021.
119. ZHAO, Chenyang et al. Electrostatic force-driven anchoring of Ni(OH)₂ nanocrystallites on single-layer MoS₂ for high-performance asymmetric hybrid supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 320, p. 134591, 2019.
120. ZHOU, Di et al. Dielectric properties and phase transitions of BiNbO₄ ceramic. **Scripta Materialia**, v. 81, p. 40-43, 2014.]

121. ZHUK, N. A. et al. Phase transformations and thermal stability of Ni-doped BiNbO₄ ceramics. **Thermochimica Acta**, v. 673, p. 12-16, 2019.
122. ZOU, Kexin et al. Advancements in photoelectrochemical sensors for analysis of food contaminants. **Trends in Food Science & Technology**, p. 104903, 2025.
123. DUTTA, Shibsankar; PAL, Shreyasi; DE, Sukanta. Hydrothermally synthesized BiVO₄-reduced graphene oxide nanocomposite as a high performance supercapacitor electrode with excellent cycle stability. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 12, p. 10161-10166, 2018.
124. XU, Zhanwei et al. Supercapacitive carbon nanotube-cobalt molybdate nanocomposites prepared via solvent-free microwave synthesis. **RSC Advances**, v. 2, n. 7, p. 2753-2755, 2012.
125. SAHOO, Surjit; NAIK, Kusha Kumar; ROUT, Chandra Sekhar. Electrodeposition of spinel MnCo₂O₄ nanosheets for supercapacitor applications. **Nanotechnology**, v. 26, n. 45, p. 455401, 2015.