

Fácil Síntese de ZnO:S por radiação micro-ondas e sua aplicação na degradação fotoeletrocatalítica de progesterona em meio aquoso

Sany Maria de S. Silva^{1,*}, Suellen M. L. Silva¹, Felipe G. F. Assis², Maria J. S. Costa¹, Antônio G. R. Costa¹, Rejane M. P. Silva¹, Reginaldo da S. Santos¹

¹GreenTec-PPGQ – Universidade Estadual do Piauí (UESPI), Teresina-PI, 64018-030, Brasil. ²Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina-PI, 64.049-550, Brasil, Teresina-PI, 64018-030, Brasil. *Email: sanysilva@aluno.uespi.br

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO

Óxido de zinco dopado com enxofre (ZnO:S) pode ser obtido a partir do tratamento térmico de sulfeto de zinco (ZnS) em atmosfera oxidante. Este ZnO:S desempenham um papel essencial em tecnologias de conversão de energia. O enxofre como dopante desloca a região de absorção da luz do ZnO da região UV para região visível. No presente estudo aborda a síntese desses materiais por meio de um método hidrotérmico/solvotérmico, utilizando forno micro-ondas doméstico, visando otimizar suas propriedades fotoeletrocatalíticas sob radiação visível. Filmes de ZnO e ZnO:S foram depositados sobre substratos condutores de vidro-FTO e caracterizados quanto às suas propriedades estruturais, óticas, térmicas, eletroquímicas e fotoeletrocatalíticas. Análises de difração de raios X (DRX) confirmará a transição de ZnS para ZnO, com o tratamento térmico à 600 °C. A caracterização óptica mostrou que ZnO:S apresenta menor valor de energia de banda proibida (E_{bg}). Os estudos fotoeletrocatalíticos revelaram maior desempenho do ZnO:S para remoção de progesterona do meio aquoso, alcançando 30,11% em 160 min.

Palavras-chave: Semicondutores, Degradação, Progesterona.

ABSTRACT

Semiconductor materials such as zinc oxide (ZnO) and zinc sulfide (ZnS) play a crucial role in energy conversion technologies, especially in photovoltaic applications and light-emitting devices. The present study focuses on the synthesis of these materials through a hydrothermal/solvothermal method, using a domestic microwave oven as the energy source, aiming to optimize their photonic properties. Subsequently, ZnO and ZnO-S films will be deposited onto FTO glass conductive substrates using the Doctor Blade method. TGA and DSC analyses will indicate possible phase changes, while X-ray diffraction (XRD) will confirm the transition from ZnS to ZnO-S. Additionally, investigations will be carried out to assess the efficiency of progesterone degradation in aqueous media using different FH and FHE configurations, contributing to the development of sustainable energy solutions.

Keywords: Semiconductor, Degradation, Progesterone.

Introdução

O aumento da demanda por produtos industrializados e o consequente descarte inadequado de compostos sintéticos na natureza podem ter graves consequências ambientais e de saúde pública. Os medicamentos são uma das substâncias químicas que podem ser lançadas na água e no solo, e que podem persistir por longos períodos de tempo sem degradar completamente. (1)

A presença de medicamentos na água pode afetar a qualidade da água potável, bem como afetar os ecossistemas aquáticos e os seres que dependem desses ambientes para sobreviver. (2) A progesterona é um hormônio sexual feminino utilizado como anticoncepcional, tanto em sua forma natural quanto sintética. No entanto, estudos mostram que a forma sintética da progesterona é mais resistente à degradação e persiste por mais tempo no meio ambiente do que a forma natural. (3) A presença de progesterona em

concentrações muito baixas no ambiente aquático têm sido associada a efeitos adversos na saúde de animais e humanos. (4) É conhecido que muitos medicamentos e outros poluentes orgânicos não são removidos pelos métodos convencionais de tratamento de água, como a filtração e a decantação. Porém, os processos oxidativos avançados (POA's) são capazes de degradar uma ampla gama de poluentes orgânicos, incluindo medicamentos, pesticidas e outros compostos químicos presentes em águas residuais. (5)

Entre os POA's, a fotocatalise heterogênea (FH) usando óxidos semicondutores é uma metodologia bastante eficaz na degradação de poluentes orgânicos em sistema aquoso. Nesse processo, a luz ultravioleta é usada para excitar elétrons do óxido semicondutor, gerando radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) a partir da molécula de água. Esses radicais hidroxilas são altamente reativos e são capazes de oxidar e degradar os

poluentes orgânicos em compostos menos tóxicos, como dióxido de carbono e água. (6) Além da necessidade de implementação de técnicas avançadas de tratamento, é importante que sejam adotadas medidas de conscientização para reduzir a presença de medicamentos em efluentes. (7)

A nanotecnologia de com semicondutores tem se sobressaindo como um campo promissor, em grande parte devido à versatilidade das nanopartículas em diversas aplicações, que vão da medicina até a eletrônica. (8) Os materiais semicondutores são caracterizados por suas propriedades elétricas que são intermediárias entre os condutores elétricos e os isolantes. Essa classe de materiais apresenta uma condutividade elétrica que pode ser modulada através da dopagem, além de ser sensível a fatores como temperatura e campos elétricos. (9-10)

Atualmente, os óxidos semicondutores têm atraído considerável atenção na comunidade científica devido às suas aplicações em células fotoeletroquímica (PEC). (11-12) Por exemplo, o óxido de zinco (ZnO) tem se destacado devido às suas notáveis propriedades, como alta atividade catalítica, estabilidade térmica e elevada mobilidade de carga, sua baixa toxicidade e baixo custo tem se tornado uma opção atrativa para diversas aplicações. (13) O ZnO um semicondutor tipo-n, que absorve radiação na faixa do ultravioleta (UV) pois apresenta uma energia de banda proibida (E_{BG}) de cerca de 3,2 eV. (14) Similarmente, o sulfeto de zinco (ZnS) é um semicondutor tipo-n com uma E_{BG} de até 3,77 eV. (15-16) Contudo, quanto a sua aplicação prática, ambos os semicondutores são limitados pela sua capacidade de absorver apenas radiação UV. (17) Dessa forma, para que suas aplicações em fotocatalise sob irradiação visível se tornem vantajosas é imprescindível modificar suas propriedades ópticas, possibilitando um melhor aproveitamento do espectro solar. (18-19)

Recentemente, nosso grupo de pesquisa investigou o preparo de eletrodos de ZnO:S a partir de ZnS comercial. (4) Visando dar continuidade aos estudos iniciados anteriormente, neste projeto pretende-se preparar ZnS por simples rota hidrotérmica em forno de micro-ondas convencional. A síntese hidrotermal por radiação micro-ondas é considerada muito mais ambientalmente correta que as hidrotermal convencional por consumir menos energia. O ZnS preparado será convertido em ZnO-S seguindo metodologia já investigada pelo nosso grupo.

Experimental

Preparo da pasta de ZnO e ZnS

Para a síntese de ZnO, foram dissolvidos 2 mmol de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Sigma-Aldrich) em 45 mL de água destilada e 0,5 mol de NaOH (Synth) em 45 mL de água destilada, ambos sob agitação magnética constante por 10 minutos à temperatura ambiente. Após a completa dissolução dos solutos, a solução de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ foi adicionada à solução de NaOH, mantendo a agitação magnética por mais 10 minutos, até obter uma suspensão

homogênea. Em seguida, a suspensão foi transferida para um frasco de reação de borossilicato e aquecida em forno micro-ondas por 1 minuto. Após o processo de síntese, o precipitado obtido foi lavado com água destilada em centrífuga até atingir pH aproximado de 7. O material foi então recolhido e seco a 95 °C durante 2 horas. Após a secagem, foram adicionados 1,25 mL de C_3H_6O (acetona) e $C_2H_6O_2$ (etilenoglicol) à massa da síntese.

Na síntese de ZnS foram dissolvidos 10 mmol de tiouréia em 90 mL de etilenoglicol. Após a completa dissolução, foram adicionados 5 mmol de acetato de zinco. A solução resultante foi agitada magneticamente por 10 minutos e, em seguida, transferida para uma célula de reação em forno micro-ondas por 1 minuto. Após a síntese, o precipitado obtido foi lavado em centrífuga com água destilada até atingir pH aproximadamente 7. Por fim, o material foi recolhido e seco a 95 °C por 2 horas, obtendo-se a amostra denominada ZnS. Depois disso, foram adicionados 1,25 mL de C_3H_6O (acetona) e $C_2H_6O_2$ (etilenoglicol) à massa da síntese. A partir dos pós secos das amostras de ZnO e ZnS foram preparadas suspensões aquosas pela mistura do pó de cada amostra, PEG-2000 e água.

Preparo dos filmes de ZnO e ZnO-S

Após as etapas de síntese das suspensões, os fotoeletrodos de ZnO e ZnS foram preparados sobre substratos de vidro-FTO (óxido de estanho dopado com flúor, $10 \Omega \cdot cm^2$) com dimensões de 1,0 x 3,0 cm². O vidro-FTO foi previamente limpo em banho ultrassônico, passando por três etapas sucessivas de 15 minutos cada, utilizando água, detergente neutro, água deionizada e álcool isopropílico. Para a preparação dos filmes pelo método Doctor-Blade, as pastas de ZnO ou ZnS foram espalhadas sobre a face condutora do vidro-FTO, em uma área delimitada de 1 cm², utilizando-se fita adesiva de 40 µm de espessura. Após a aplicação, as amostras foram deixadas secar em temperatura ambiente e, posteriormente, submetidas a tratamento térmico em forno mufla a 600 °C por até 8 horas.

Resultados e Discussão

Difração de raio X (DRX)

A difratometria de raios X (DRX) foi utilizada na identificação da estrutura cristalina de materiais sintetizados. A Figura 1 apresenta difratogramas para as amostras denominadas de ZnO e ZnS. As amostras de ZnS apresentaram sinais de difração comprovando a estrutura cúbica do tipo esfalerita, com grupo espacial F-43m (ICSD No. 110). Os sinais de difração do ZnS com picos largos sugerem material em escala nanométrica. Contudo, após o tratamento térmico a 600 °C, os sinais de DRX da amostra sofreram alterações. Durante a calcinação, a elevação da temperatura favorece mudanças na estrutura do ZnS. Os padrões de difração observados nas amostras calcinadas

revelaram picos compatíveis com a fase hexagonal wurtzita do ZnO, pertencente ao grupo espacial P6₃mc (ICSD No. 65119), indicando a conversão do ZnS em ZnO-S, com substituição atômica de enxofre por oxigênio ligados ao zinco. Essa conversão foi evidenciada principalmente pelos planos cristalográficos (010), (002) e (011) do ZnO. Os sinais foram intensificados na amostra submetida à calcinação a 600 °C, conforme ilustrado na Figura 1. Assim, ambas as amostras calcinadas a 600 °C apresentam a mesma estrutura cristalina. Considerando que nem todos os átomos de enxofres abandonaram a estrutura do ZnS inicial, podemos dizer que ao final do processo de calcinação temos ZnO dopado com enxofre (ZnO-S) (20). A partir daqui representaremos esta amostra dopada apenas de ZnO-S.

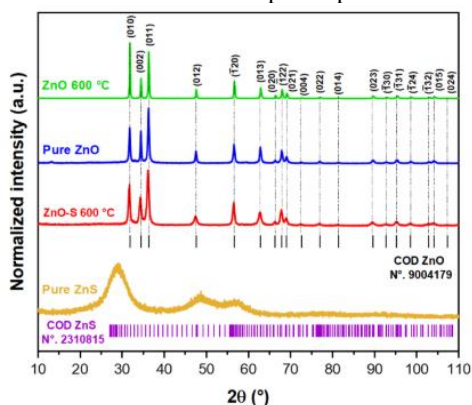


Figura 1. Padrão DRX dos pós de ZnO e ZnS Puro (não calcinados) e tratados termicamente a 600°C

Estimativa de E_{BG} através da função de Kubelka-Munk

As energias de banda proibida (E_{BG}) das amostras foram determinadas utilizando a função de Kubelka-Munk (K-M), a partir de medidas espectroscopia UV-Vis, no modo de refletância difusa. Essa abordagem permite estimar a E_{BG} de semicondutores analisando os padrões de absorção e espalhamento de luz no material, relacionando-os à energia necessária para promover um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do semiconductor. Para as amostras estudadas aqui foram observadas que as transições diretas se ajustaram melhor ao modelo de K-M.

As curvas de UV-Vis e K-M para as amostras estão apresentadas na Figura 2. Os valores de E_{BG} obtidos para todas as amostras estão apresentados na Tabela 1. Estes resultados estão em boa concordância com dados já reportados na literatura, que devem variar de 3,5 a 3,7 eV para o ZnS na fase cúbica, e entre 3,2 e 3,4 eV para o ZnO na fase hexagonal tipo wurtzita. (21-22)

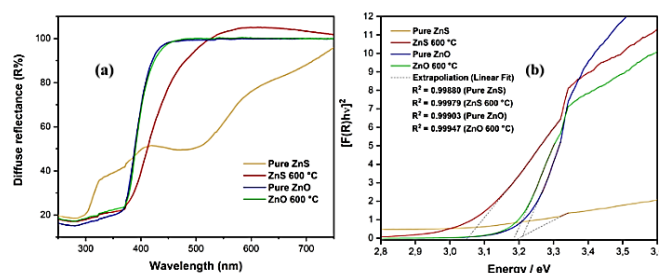


Figura 2. (a) Curvas de refletância difusa e (b) valores de E_{BG} estimados pela função Kubelka-Munk para os pós de ZnS, ZnO e ZnO-S

Tabela 1. Valores de E_{BG} dos pós de ZnS, ZnO e ZnO-S calculados a partir das curvas de refletância difusa obtidas por espectroscopia na região do UV-Vis usando a função Kubelka-Munk.

Amostras	E_{BG}/eV
ZnS puro	3,19
ZnO-S 600°C	3,05
ZnO puro	3,21
ZnO 600°C	3,18

Voltametria Linear

A Figura 3 apresenta estudos de voltametria linear (VL) com o sistema nas condições de claro-escuro, no sentido anódico, janela de potencial de -0,4 a 1,2 V e taxa de varredura de 1 mV s⁻¹. As curvas de VL foram obtidas utilizando um chopper manual com intervalos de claro-escuro de 10 s.

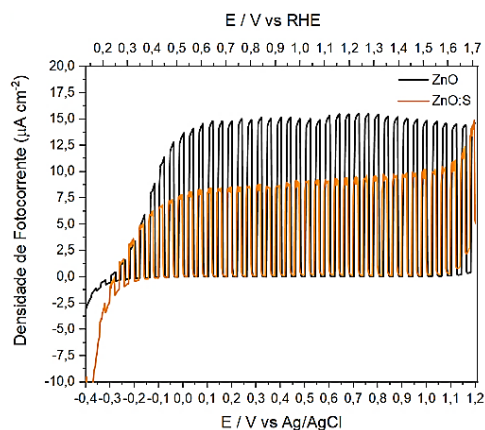


Figura 3. Curvas de voltametria linear do filme de ZnO (a) e ZnO-S, iluminado com luz policromática (com chopper a cada 10 segundos) em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹

Em condição de escuro não é observado valores de correntes significativas para ambas as amostras. Contudo, sob irradiação foram registradas fotocorrentes de 7,5 e 15 μA cm⁻² para as amostras de ZnO-S e ZnO, respectivamente.

Análises Cronoamperométricas

A Figura 4 apresenta curvas cronoamperométricas (CA) para os eletrodos de ZnO e ZnO-S. Na análise CA realizada com os filmes polarizados em 0,7 V (Ag/AgCl), durante 2.100 s, observou-se que na ausência de irradiação a densidade de corrente é praticamente nula na ausência de irradiação. Contudo, com a irradiação foi registrado um sinal inicial de fotocorrente anódico, seguido por uma queda exponencial, o que sugere a recombinação de cargas no eletrodo, mesmo sob condições de iluminação e polarização constante. As curvas CA obtidas em solução aquosa de Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ (pH 5,6) demonstram ainda o comportamento da fotocorrente com o tempo.

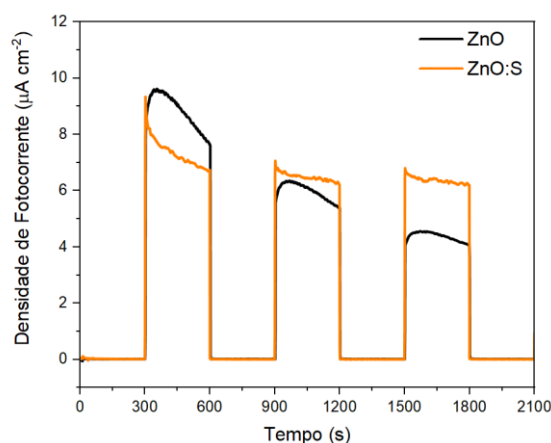


Figura 4. Curvas de densidade fotocorrente aplicado um potencial de 0,7 V vs Ag/AgCl durante interrupção de luz visível a cada 300 segundos e eletrólito de suporte Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹

A caracterização fotoeletroquímica dos materiais permitem avaliar que o eletrodo de ZnO-S apresenta maior estabilidade à fotocorrosão, considerando que a redução na intensidade de fotocorrente é menor para a amostra de ZnO-S, ou seja, muito embora a amostra de ZnO-S apresente menor valor de fotocorrente inicial, a curva CA apresentada na Figura 4 nos revelou sua maior estabilidade à fotocorrosão, indicando que esta amostra é mais adequada para aplicação fotoeletrocatalíticas.

Degradação da Progesterona em Solução Aquosa

A atividade fotocatalítica dos materiais ZnO e ZnO-S para fotooxidação de moléculas orgânicas foi avaliada utilizando-se o hormônio progesterona em meio aquoso. A progesterona foi utilizada como molécula modelo por apresentar uma elevada estabilidade, sendo considerada um poluente orgânico persistente. Os estudos fotocatalíticos foram realizados utilizando-se duas configurações distintas: (i) fotocatalise heterogênea (FH) e fotocatalise heterogênea assistida eletroquimicamente (FHE). O FH é realizado sem

auxílio de potencial aplicado aos eletrodos. Para o FHE, os filmes foram submetidos a polarização eletroquímica em 0,7 V (vs. Ag/AgCl). A Figura 5 apresenta os resultados de eficiência e cinética da degradação da progesterona sob irradiação policromática durante o processo fotocatalítico.

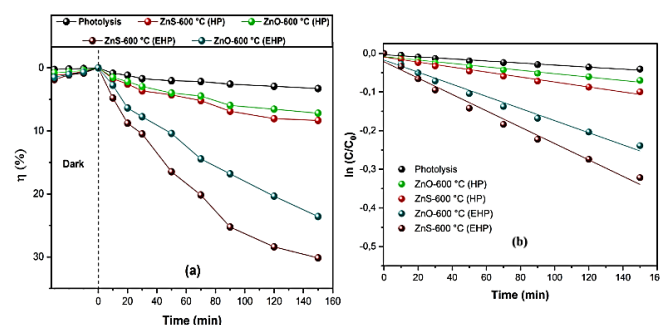


Figura 5. Eficiência na degradação da progesterona em solução aquosa durante a irradiação policromática (25 ± 2 °C) por fotólise, Fotocatalise Heterogênea (FH) e FH eletro-assistida (FHE) para os fotoeletrodos ZnO e ZnO-S, (b) cinética de degradação

Na ausência dos óxidos catalisadores, a eficiência da degradação da progesterona foi de apenas 3,43%, após 3 horas de irradiação. Esta condição é chamada de fotólise. Nas configurações FH e FHE, a eficiência de degradação teve uma melhora significativa, com destaque para a condição de FHE. A Tabela 2 sumariza os resultados obtidos no estudo fotocatalítico.

Tabela 2. Eficiência catalítica e cinética de degradação da progesterona em diferentes configurações fotocatalise heterogênea (FH) e fotocatalise heterogênea assistida eletroquimicamente (FHE)

Fotocatalisador	Sistema Catalítico	Eficiência catalítica (n%)	Cinética de degradação k (min ⁻¹)
ZnO	Fotólise	3,43	$1,57 \times 10^{-4}$
	FH	7,02	$3,67 \times 10^{-4}$
	FHE	23,64	$6,45 \times 10^{-4}$
ZnO-S	FH	8,35	$4,42 \times 10^{-4}$
	FHE	30,11	$2,12 \times 10^{-3}$

No modo FH, os fotoeletrodos de ZnO e ZnO-S apresentaram eficiências de 7,02% e 8,35%, respectivamente. Por outro lado, na configuração FHE, os mesmos fotoeletrodos demonstraram desempenho significativamente superior, alcançando eficiências de degradação de 23,64% para o ZnO e 30,11%. Estes resultados indicam que a aplicação de potencial externo auxilia no processo de separação de cargas e, consequentemente, aumenta a eficiência do processo de degradação. A Tabela 2 apresenta ainda a constante de

velocidade (k) da degradação da progesterona que foi ajustado segundo a cinética de pseudo-primeira ordem. A constante de velocidade mais alta foi obtida pelo ZnO-S na condição FHE, reforçando seu melhor desempenho catalítico. A diferença entre os valores em FH e FHE destaca a importância da polarização no aumento da taxa de reação, já que ela promove a migração eficiente dos elétrons para a banda de condução e reduz a recombinação com as lacunas. O valor de $k = 2,12 \times 10^{-3}$ para o ZnO-S FHE é quase 3,7 vezes maior que o do ZnO puro, evidenciando o efeito positivo da dopagem com enxofre.

Conclusões

As sínteses dos materiais ZnO e ZnS foram realizadas pelos métodos hidrotérmico (HAM) e solvotérmico (SAM), assistidos por micro-ondas durante 1 minuto. Os filmes foram obtidos pelo método Doctor Blade e calcinados a 600 °C por 2 hora. O filme de ZnO calcinado apresentou estrutura cristalina hexagonal, indicando boa cristalinidade. As propriedades ópticas foram avaliadas utilizando a espectroscopia UV-Vis, sendo os valores de energia de banda proibida (E_{BG}) estimados pela função de Kubelka-Munk. Os resultados indicam uma redução no E_{BG} para o ZnO-S, passando de 3,18 eV (ZnO puro) para 3,05 eV, evidenciando a modificação causada pela incorporação do enxofre.

As medidas eletroquímicas indicam que os filmes atuam como semicondutores do tipo-n e que a dopagem com enxofre favorece o transporte de cargas, reduzindo a recombinação dos pares e^-/h^+ . Essa modificação também se refletiu nas medidas de fotocorrente, que indicam maior capacidade redutora dos elétrons no ZnO-S.

A avaliação da atividade fotocatalítica na degradação da progesterona revelou que os filmes dopados apresentam desempenho superior, principalmente na configuração FHE, com eficiência de 30,11% e constante de velocidade (k) = $2,12 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Essa melhoria está diretamente ligada à redução do E_{BG} , que favorece maior absorção de luz, e maior estabilidade do eletrodo. Portanto, uma síntese rápida, estrutura modificada pela dopagem, propriedades ópticas ajustadas e desempenho eletroquímico estável torna o ZnO-S um material promissor para a degradação da progesterona em meio aquoso.

Agradecimentos

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Química da UESPI (PPGQ-UESPI) pelo suporte acadêmico e pela estrutura oferecida ao desenvolvimento deste trabalho. Expresso minha profunda gratidão ao meu orientador, Prof. Dr. Reginaldo Santos, pela orientação, incentivo e confiança ao longo de todo o processo. Agradeço também ao meu grupo de pesquisa GrEEnTeC, com destaque especial para Joseita Costa e Antônio Gabriel, pelo companheirismo, trocas de conhecimento e apoio constante. Por fim, dedico um agradecimento especial à minha família, pelo amor,

paciência e suporte incondicional em todas as etapas desta jornada.

Referências

- Costa, M.J.S. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual do Piauí. Teresina, 2018.
- Mkhalid, I.A. *Ceramics International*. **2016**, 42, 15975–15980.
- Ojogboro, J.O.; Chaudhary, A. J.; Campo, P.; Sumpter, J. P.; Scrimshaw, M. D. *Sci Total Environ*. **2017**, 579, 1876-1884.
- Luis, J. S. *J. Mol. Struct.* **2024**, 1305, 137764.
- Linden, K.G.; Mohseni, M. *Advanced. Comprehensive Water Quality and Purification*. **2014**, 2, 148-172.
- Hunge, Y.M.; Mahadik M.A.; Moholkar, A.V.; Bhosale, C.H. *Ultrasonics Sonochemistry*. **2017**, 35, 233-242.
- Freitas, K., & Zancanaro. *Revista Interdisciplinar De Estudos Em Saúde*. **2012**, 1, 38–58.
- C. Raab, M. Simkó, U. Fiedeler, M. Nentwich, A. Gázdó, *Planet-Austria.At.* **2011**, 6, 1-4
- W.D. Callister, *Materials science and engineering: an introduction*. John Wiley & Sons, New York, 2020.
- Ye, Wen, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2016**, 8.14, 9211-9217.
- Hussain, S.; Steter, J. R.; Gul, S.; Motheo, A. J. *Journal of Environmental Management*. **2017**, 201, 153-162.
- KANT, R.; DWIVEDI, C.; PATHAK, S.; Dutta, V. *Applied Surface Science*. **2018**, 447, 200-212.
- Baranowska-Korczyc, A. *RSC Advances*. **2018**, 8.43, 24411- 24421.
- Qin, R.; Meng, F.; Khan, M. W.; Yu, B.; Li, H.; Fan, Z.; Gong, J. *Materials Letters*, **2019**, 240.2019, 84-87.
- Biswas, S.; Kar, S. *Nanotechnology*. **2008**, 19.4, 045710.
- S. Ummartyotin, Y. Infahsaeng. *Elsevier*, **2016**, 55, 17–24.
- A. Simimol, A. A. Anappara, S. Greulich-Weber, P. *Journal of Applied Physics*, **2015**, 117.21, 214310.
- Pirhashemi, M.; Habibi-Yangjeh, A.; Rahim Pouran, S. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2018**, 62, 1-25.
- E.M. Flores. *Physical Chemistry Chemical Physics, Royal Society of Chemistry* **2018**, 20.7, 4953–4961.
- Wang, X.; Zhou, Z.; Liang, Z.; Zhuang, Z.; Yu, Y. *Applied Surface*. **2017**, 423, 225-235.
- Albertsson, J.; Abrahams, S. C.; Kvik, A. *Structural Science*. **1989**, 45, 34-40.
- Qin, R.; Meng, F.; Khan, M. W.; Yu, B.; Li, H.; Fan, Z.; Gong, J. *Materials Letters*. **2019**, 240. 2019, 84-87.