

Heteroestruturas CuWO₄–BiVO₄ aplicadas à conversão de biomassa em energia sustentável e hidrogênio

Gabriel. S. Sales ¹, Ana. G. C. Sales ^{1,2}, Lara. K. Ribeiro ², Matheus. G. Guardiano ², Hugo L. Santos ², Lucia. H. Mascaro ², Geraldo. E. L. Junior ^{1,3*}

¹Universidade Federal do Piauí (UFPI) ²Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) ³Universidade Estadual do Piauí (UESPI)

*geraldodoeduardo@ccn.uespi.br

Resumo/Abstract

Heteroestruturas CuWO₄–BiVO₄ foram aplicadas na conversão fotoeletroquímica de biomassa. BiVO₄/CuWO₄ apresentou maior fotocorrente, estabilidade e eficiência na degradação do sulfametoxazol, além de gerar H₂ com ~85% de eficiência faradaica, mostrando potencial para aplicações ambientais e energéticas.

Palavras-chave: fotoeletroquímica, CuWO₄–BiVO₄, hidrogênio.

CuWO₄–BiVO₄ heterostructures were applied for biomass photoelectrochemical conversion. BiVO₄/CuWO₄ showed higher photocurrent, stability, and sulfamethoxazole degradation, also generating H₂ with ~85% faradaic efficiency, confirming its potential for energy and environmental applications.

Keywords: photoelectrochemistry, CuWO₄–BiVO₄, hydrogen.

Introdução

A conversão de biomassa em energia renovável é uma estratégia sustentável para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e valorizar resíduos orgânicos (1). Processos fotoeletroquímicos (PEC) permitem a geração de hidrogênio via oxidação fotoassistida de substratos orgânicos, integrando produção de energia e remoção de poluentes em um único sistema (2).

BiVO₄ e CuWO₄ são semicondutores estáveis e ativos sob luz visível, com propriedades complementares, adequados para formação de heteroestruturas (3). A junção CuWO₄–BiVO₄ favorece a separação de cargas e melhora a eficiência PEC. Neste trabalho, duas configurações (CuWO₄/BiVO₄ e BiVO₄/CuWO₄) foram sintetizadas e avaliadas quanto à estrutura, morfologia e desempenho PEC na conversão do fármaco sulfametoxazol (SMX) em hidrogênio e energia limpa (4,5).

Experimental

Síntese dos Fotoanodos

BiVO₄ foi obtido por eletrodeposição de Bi sobre FTO via cronoamperometria (–0,1 V, 200 s), seguida da aplicação de VO(acac)₂ por drop casting e calcinação (6). CuWO₄ foi preparado por eletrodeposição de WO₃ via voltametria cíclica (+0,3 a +0,5 V), seguida da aplicação de acetato de cobre em etanol por drop casting e posterior calcinação (7). As heteroestruturas CuWO₄/BiVO₄ e BiVO₄/CuWO₄ foram obtidas.

Caracterização e Medidas PEC

As fases cristalinas foram confirmadas por DRX e Raman, e a absorção óptica avaliada por UV–vis. As medidas PEC foram realizadas em Na₂SO₄ 0,5 mol L^{–1} (pH 7,0), sob iluminação AM 1.5G, utilizando célula de três

eletrodos (fotoanodo|Pt|Ag/AgCl). EIS foi realizada a 0,6 V no escuro (0,1 Hz–10 kHz, 10 mV).

Resultados e Discussão

Caracterização Estrutural e Óptica

Os difratogramas de DRX (Fig. 1a) confirmaram as fases monoclinica do BiVO₄ e triclinica do CuWO₄, ambas preservadas nas heteroestruturas (5,8). Os espectros Raman (Fig. 1b) apresentaram bandas características de VO₄^{3–} e WO₆, sem deslocamentos, indicando estabilidade interfacial (6). A análise por UV–vis (Fig. 1c) revelou absorção na região do visível, com plots de Tauc indicando gaps de 2,41 eV (CuWO₄), 2,55 eV (BiVO₄) e 2,52–2,53 eV para as heteroestruturas (3,5,9).

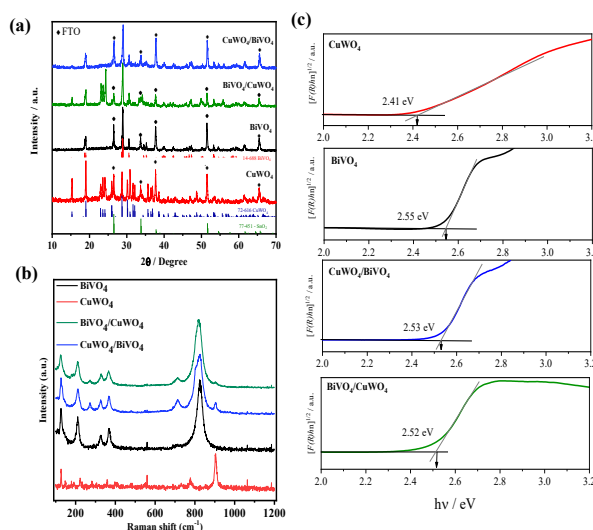


Fig 1. (a) Difração de raios X, (b) espectros Raman e (c) curvas de Tauc obtidas por UV–vis para CuWO₄, BiVO₄ e heteroestruturas.

Desempenho Fotoeletroquímico

Os perfis de fotocorrente sob luz intermitente (Fig. 2a) mostraram maior atividade PEC para as heteroestruturas, com $\text{BiVO}_4/\text{CuWO}_4$ atingindo $\sim 400 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 1,23 V vs. RHE. A cronoamperometria (Fig. 2b) confirmou maior estabilidade e resposta mais rápida, especialmente para $\text{BiVO}_4/\text{CuWO}_4$ (5,10). A voltametria cíclica (Fig. 2c) indicou maior corrente anódica para essa configuração. A EIS (Fig. 2d) revelou menor resistência de transferência de carga, indicando transporte interfacial eficiente (5, 8, 10).

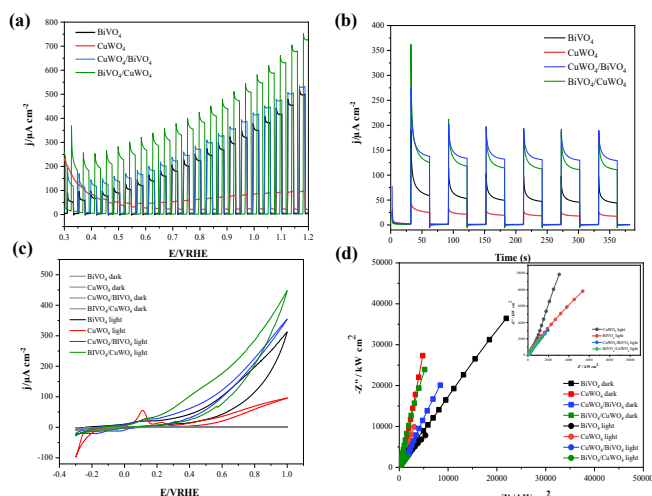


Fig 2. (a) Voltametria linear, (b) cronoamperometria, (c) voltametria cíclica e (d) espectroscopia de impedância para CuWO_4 , BiVO_4 e heteroestruturas.

Aplicação: Degradação de SMX e Produção de H_2

Todas as amostras promoveram a degradação do SMX de forma eficiente (Fig. 3a), com remoção mais rápida observada para $\text{BiVO}_4/\text{CuWO}_4$. O potencial de célula requerido (Fig. 3b) foi menor para as heteroestruturas ($\sim 0,12$ – $0,13$ V), abaixo do limiar para divisão da água, confirmando a viabilidade energética (11,12). $\text{BiVO}_4/\text{CuWO}_4$ também apresentou a maior produção de H_2 e eficiência faradaica ($\sim 85\%$) (Fig. 3c).

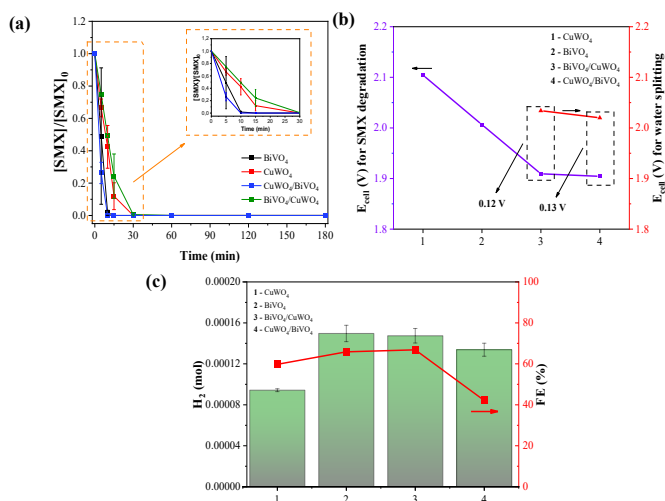


Fig 3. (a) Degradação do SMX, (b) potencial de célula e (c) produção de H_2 e eficiência faradaica das amostras.

Conclusões

As heteroestruturas $\text{CuWO}_4\text{--BiVO}_4$ apresentaram desempenho fotoeletroquímico eficiente, sendo a configuração $\text{BiVO}_4/\text{CuWO}_4$ a mais promissora, com elevada degradação de SMX e produção de H_2 . Esses resultados destacam seu potencial para aplicações integradas em geração de energia limpa e tratamento ambiental.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro, e à UFSCar, UFPI e UESPI pelo suporte técnico.

Referências

1. K. Sivula; R. van de Krol, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 15010.
2. F. Fresno; R. Portela; S. Suárez; J.M. Coronado, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 2863–2884.
3. Satyananda K. Pilli; Todd G. Deutsch; Thomas E. Furtak; Logan D. Brown; John A. Turner; Andrew M. Herring, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3273–3278.
4. P. Raizada; S. Sharma; A. Kumar; P. Singh; A.A.P. Khan; A.M. Asiri, *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 104230.
5. A.G.C. Sales; A.E.B. Lima; L.K.R. Silva; L.O. Líbero; R.B. Lima; L.S. Cavalcante; L.H. Mascaro; G.E. Luz, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2025**, *724*, 137415.
6. D. Kang; Y. Park; J.C. Hill; K.-S. Choi, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2994–2999.
7. W. Ye; F. Chen; F. Zhao; N. Han; Y. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 9211–9217.
8. R.B. Lima; F.A.A. Barros; V.P.S. Caldeira; A.G.C. Sales; J.F. Cruz-Filho; A.G.D. Santos; R.S. Santos; A.E.B. Lima; G.E. Luz, *Appl. Catal. B Environ.* **2024**, *343*, 123329.
9. S.J.A. Moniz; S.A. Shevlin; D.J. Martin; Z.-X. Guo; J.W. Tang, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 731–759.
10. Pilli, S.K.; Deutsch, T.G.; Furtak, T.E.; Brown, L.D.; Turner, J.A.; Herring, A.M., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3273–3278.
11. K. Kovelis; A.A. Kampioti; A. Petala; Z. Frontistis, *Catalysts* **2022**, *12*, 882.
12. T.L. Yusuf; S.A. Ogundare; F. Opoku; N. Mabuba, *Surfaces Interfaces* **2023**, *36*, 102534.