

Incorporação de vacâncias de oxigênio em filmes de CuWO₄ aplicados como fotoânodos para degradação da progesterona

Gilson S. Costa¹, Antonio G. R. Costa², Maria J. S. Costa¹, Luzia R. Santos², Bruna R.S. Ibiapina³; Renato. A. Antunes⁴, Rejane M. P. Silva², Reginaldo S. Santos^{2*}

¹PPGQ - Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina-PI, 64.049-550, Brasil.

²GrEEEnTeC-Universidade Estadual do Piauí (UESPI), Teresina-PI, 64018-030, Brasil.

³PQO- Federal University of Pernambuco (UFPE), Department of Fundamental Chemistry, Aveniu Jornalista Aníbal Fernandes, s/n, University City Recife – PE 50740-560, Brazil.

⁴Center for Engineering, Modeling, and Applied Social Sciences - Federal University of ABC/UFABC, Bangu, Santo André, 09210-580, SP, Brazil

*E-mail: gjquim@gmail.com

Resumo/Abstract

Neste estudo, vacâncias de oxigênio (OV) foram incorporadas em filmes de CuWO₄ pelo controle da atmosfera de síntese. Os filmes foram preparados por PPM e calcinando a 500°C com variação na atmosfera de síntese com ar e N₂ puro. Os padrões de difração de raios X (XRD) mostraram que os filmes exibiram uma estrutura cristalina triclinica do CuWO₄. Os filmes com 100% de nitrogênio causaram uma diminuição nos valores da energia da banda proibida (E_{BG}) de 2,86 para 2,61eV. Estudos fotoeletroquímicos mostraram uma maior densidade de corrente fotovoltaica para CuW-75 em comparação com filmes de CuW-0, atingindo 43,8 μA cm⁻² a 0,70 V (vs. Ag/AgCl) mantendo uma estabilidade. Por fim, a progesterona foi degradada nas condições de FH e FHE, exibindo melhores resultados com o filme de CuW-75 em FHE, sendo analisado seu reuso em triplicata.

Palavras-chave: CuWO₄, Vacância de Oxigênio, progesterona, reuso.

In this study, we incorporated oxygen vacancies (OV) into CuWO₄ films by controlling the synthesis atmosphere. The films were prepared by PPM and calcining at 500°C with varying the synthesis atmosphere with air and pure N₂. X-ray diffraction (XRD) patterns showed that the films exhibited a triclinic crystal structure of CuWO₄. The films with 100% nitrogen caused a decrease in the band gap values from 2.86 to 2.61 eV. Photoelectrochemical studies showed a higher photocurrent density for CuW-75 compared to CuW-0 films, reaching 43.8 μA cm⁻² at 0.70 V (vs. Ag/AgCl) while maintaining stability. Finally, progesterone was degraded under FH and FHE conditions, showing better results with the CuW-75 film in FHE, and its reuse was analyzed in triplicate.

Keywords: CuWO₄, Oxygen Vacancy, progesterone, reuse

Introdução

Tecnologias fotoeletrocatalíticas utilizando semicondutores de óxidos metálicos têm recebido grande atenção devido ao seu potencial e eficácia no tratamento de águas residuais (1). Dentre os contaminantes, os medicamentos com estrogênio e progesterona apresentam riscos para peixes machos e outros organismos aquáticos, mesmo em concentrações extremamente baixas (~1 ng L⁻¹). Dentre os principais problemas causados por esses hormônios estão a diminuição da fertilidade, a feminização dos organismos masculinos e o hermafroditismo (2). Efeitos adversos semelhantes também podem ser causados por esses hormônios em humanos. Esses poluentes aquosos podem alterar o sistema endócrino e aumentar o risco de câncer. A estrutura química dos hormônios lhes confere excelente estabilidade e, portanto, são os poluentes persistentes dominantes. O tungstato de

cobre (CuWO₄) é considerado um óxido semicondutor com energia de banda proibida relativamente curta, variando de 2,2 a 2,4 eV, com excelente estabilidade química em uma ampla faixa de pH. No entanto, o CuWO₄ apresenta uma rápida recombinação de cargas fotogeradas o que limita sua aplicação (3). Nossa equipe de pesquisa investigou estratégias para melhorar a transferência de carga em filmes de CuWO₄ (4). Entre as várias estratégias, o grupo promoveu um método de baixo custo para a indução de vacâncias de oxigênio (OVs) com controle da atmosfera de N₂ (5,6). Filmes de CuWO₄ com estrutura triclinica foram obtidos pelo método de *drop-casting* em vidro FTO a partir de uma suspensão preparada pelo método de precursor de polimérico. Neste estudo, OVs foram obtidas por meio de tratamento térmico do material em uma atmosfera gasosa formada por uma mistura de ar/N₂, nas proporções de N₂

puro em (0, 25, 50, 75 e 100%). Nesta investigação, os filmes de CuW-75 atingiram uma photocorrente de $40 \mu\text{A cm}^{-2}$ (vs. Ag/AgCl). Este valor é aproximadamente quatro vezes maior do que a corrente observada para o filme de CuW-0 (100% ar). Resultados de análises químicas, morfológicas e estruturais indicam que o N_2 induz OVs, devido à menor concentração de O_2 durante o tratamento térmico e ao crescimento de cristais de CuWO_4 , podendo melhorar a atividade fotocatalítica na degradação da progesterona.

Experimental

Materias

Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ PA), ácido túngstico (H_2WO_4 PA), hidróxido de amônio (NH_4OH , pureza de 35%), nitrato de cobre tri-hidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ PA); (DI-H₂O), etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, PA 99,5%), vidro de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) (Sigma-Aldrich® R-7Ω cm^2) como substrato condutor e gás nitrogênio (N_2) foram utilizados.

Procedimentos

Foi criada uma resina com os percursores dos íons de Cu e W pelo método PPM (6). Essa resina foi colocada em vidro condutor FTO em área delimitada de 1cm^2 após secar a 80°C por 2h. Os filmes foram colocados em um reator de aço inoxidável na qual foi realizado o controle de atmosfera ar/ N_2 , como indicado na tabela 1. Os matérias foram calcinados a $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Resultados e Discussão

Tabela 1- Filmes de CuWO_4 em variação de v/v% de ar atmosférico e gás N_2 puro

Amostra	Ar atmosférico (v/v%)	N_2 (v/v%)	Identificação do filme
1	100	0	CuW-0
2	75	25	CuW-25
3	50	50	CuW-50
4	25	75	CuW-75
5	0	100	CuW-100

A Figura 1(a) revela que todos os filmes apresentam padrão de DRX compatível com a estrutura triclinica do CuWO_4 , não apresentando deslocamento dos sinais de difração nos valores de 2θ . Na Fig 1(b), a análise dos gráficos de Nyquist indicam que CuW-75 apresentou menor resistencia a tranferencia de carga. Na Figura Fig 1(c), os filmes apresentam um boa estabilidade, com um aumento significativo de corrente nos filmes CuW-75 e CuW-100. Na Fig 1(d), tem-se a análise de degradação da progesterona nas condições de FH e FHE, em que melhores resultados podem ser observados para o filme de CuW-75 em FHE, sendo analisado seu reuso em triplicata.

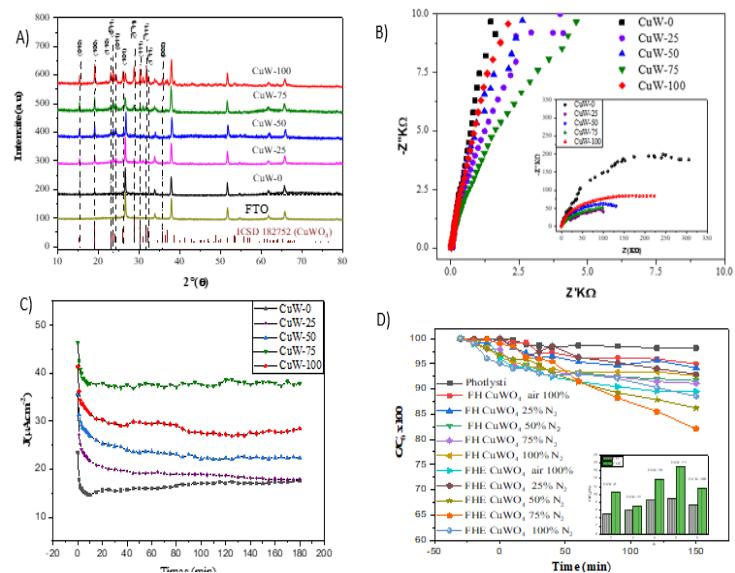


Figura 1. A) Analise de DRX, B) Gráficos de Nyquist, C) CA da estabilidade eletroquímica e D) analise de degradação da progesterona nas condições de FH e FHE.

Conclusões

O controle da atmosfera de síntese permitiu a produção de filmes de CuWO_4 com (OV) sem modificações significativas nas propriedades estruturais do CuWO_4 , e com aumento de suas propriedades eletroquímicas, proporcionando melhora na atividade fotoeletrocatalitica para a degradação da progesterona, com melhores resultados obtidos para o filme de CuW-75 em FHE, cujo reuso foi investigado em triplicata.

Agradecimentos

À UFPI e a UESPI pelo apoio e parceria na pesquisa e a SEDUC-PI pelo auxilio financeiro.

Referências

1. Sajjad, S. Hussain, G.H. Jaffari, S. Hanif, M.N. Qureshi, M. Zia, Nano Trends 2 (2023) 100010.
2. COSTA, M. J. S. et al. ChemPlusChem, v. 83, n. 12, p. 1153-1161, 2018
3. ZHANG, X. et al. s. Nano Materials Science, 2024
4. LIMA, A. E. B. et al. Electrochimica Acta, v. 256, p. 139-145, 2017.
5. Guo, W. et. al., Catal Sci Technol 10 (2020) 7344–7351.
6. M.J. dos Santos Costa, G. dos Santos Costa, R. da Silva Santos, Nano-Structures and Nano-Objects 36 (2023).