Eficiente degradação da progesterona utilizando filmes de homojunção NiWO4|CoWO4 como fotoanodo

Maria Joseíta dos S. Costa 1\*, Gilson dos S. Costa1, Lara Giseli Moraes2, Reginaldo da S. Santos1,2.

1Programa de Pós-Graduação em Química-PPGQ, Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina, PI, 64049-550, Brazil

2PPGQ-GreenTec-CETEM, Universidade Estadual do Piauí-UESPI, Rua: João Cabral, N, 2231, P.O. Box 381, Teresina, PI, 64002-150, Brazil

\* Corresponding author. Email address: joseitacosta@ufpi.edu.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho propõe investigar a atividade eletroquímica e fotoeletrocatalítica da progesterona empregando os eletrodos NiWO4 e CoWO4. Os filmes eletrodos foram preparados pelo método dos precursores poliméricos e depositados por *drop-casting* sobre o substrato condutor. O resultado de difração de raio X (DRX) confirmaram a homojunção de estrutura monoclínica dos filmes cristalinos. A propriedade óptica mostrou transições indiretas na região do visível. Os resultados apontaram que o alinhamento de bandas do tipo - II facilitou o transporte de cargas fotogeradas e menor resistência a transferência de cargas. O adequado alinhamento das bandas entre os eletrodos proporcionou uma melhor atividade fotoeletrocatalítica na degradação da progesterona. Este trabalho relata o estudo da homojunção de NiWO4 e CoWO4 para aplicação fotoeletrocatalítica de um medicamento disruptor hormonal. Portanto, estes resultados indicam que estes filmes podem ser utilizados efetivamente em aplicações ambientais.

*Palavras-chave: Progesterona, NiWO4, CoWO4, fotoeletrocatálise*

ABSTRACT - This work proposes to investigate the electrochemical and photoelectrocatalytic activity of progesterone using NiWO4 and CoWO4 electrodes. The electrode films were prepared by the polymeric precursor method and deposited by drop-casting on the conductive substrate. The result of X-ray diffraction (XRD) confirmed the homojunction of the monoclinic structure of the crystalline films. The optical property showed indirect transitions in the visible region. The results showed that the alignment of type-II bands facilitated the transport of photogenerated charges and lower resistance to charge transfer. The alignment of the bands between the electrodes provided better photoelectrocatalytic activity in the degradation of progesterone. This work reports the study of the homojunction of NiWO4 and CoWO4 for the photoelectrocatalytic application of a hormone disruptor drug. Therefore, these results indicate that these may be useful in environmental applications.

*Keywords: Progesterone, NiWO4, CoWO4, photoelectrocatalysis*

## Introdução

Sérios problemas ambientais e de saúde estão relacionados com o descarte incorreto de poluentes orgânicos como os medicamentos como a progesterona [1]. Métodos avançados de tratamento de água como fotoeletrocatálise tem sido indicado na completa descontaminação. A fotoeletrocatálise consiste no uso de materiais semicondutores na forma de filme e como estratégia de melhoria no processo de transferência de cargas a junção de dois semicondutores é viável [2]. Tungstato são materiais coloridos que absorvem no visível e são aplicados em atividade catalítica na degradação de poluentes orgânicos, como NiWO4 e CoWO4 [3,4].

Este trabalho tem o objetivo de investigar as propriedades fotoeletroquímicas e fotoeletrocatalíticas de eletrodos de NiWO4 e CoWO4 na degradação da progesterona sob irradiação policromática.

## Experimental

*Preparo dos eletrodos NiWO4, CoWO4, NiWO4|CoWO4 e CoWO4 |NiWO4.*

A síntese consistiu no método dos precursores poliméricos [5]. A resina polimérica foi depositada na face condutora de eletrodos de vidro condutor transparente (FTO-vidro, (10 Ω cm-2) previamente limpo pelo método de drop casting e calcinadas em mufla a 500 ° C por 2h. E posteriormente repetida para formar as respectivas junções.

## Resultados e Discussão

A propriedade estrutural foi analisada por difração de raio X (DRX). Fig 01 mostra os padrões DRX dos filmes comparados os sinais de difração do FTO. Além de confirmar a formação da fase monoclínica nas homojunções conforme indexação aos planos de difração ICSD n°. 19760 e 235272.



**Fig.1** Padrão de difração dos filmes e substrato.

A propriedade óptica constatou as transições indiretas pelo método de TAUC para filmes, a qual estimou o intervalo de banda proibida (Eg) na região visível do espectro como mostra Fig. 2. Enquanto, as propriedades eletroquímicas apresentaram mais alto valor de densidade de fotocorrente ao CoWO4 e a homojunção NiWO4|CoWO4 (Fig. 3). É possível verificar um melhoramento na transferência de carga bem como menor resistência através do sinergismo dos semicondutores nesta condição (Fig .4).



**Fig.2** Estimativa de energia de banda pelo método de TAUC.



**Fig. 3.** Curva de voltametria linear a 0.1 Hz de irradiação em eletrólito inerte.



**Fig. 4**. Gráfico de Nyquist. Insert: Potencial de banda plana.

Os dados de impedância foram usados para obter o potencial de banda plana (Ef) dos semicondutores por Mott-Schottky. Com o Ef e Eg é possível determinar o as posições relativas das bandas de condução (BC) e valência (BV) dos semicondutores. A homojunção NiWO4|CoWO4 favoreceu o resultado fotoeletroquímico com a formação do tipo -II.

Contudo, o filme de NiWO4|CoWO4 foi utilizado na fotodegradação da progesterona e comparado com a fotólise nas condições fotocatálise heterogênea (FH) e fotoeletrocatálise (FHE) (Fig. 5). No entanto, FHE mostrou mais eficiente na fotodegradação após 2,5 horas irradiado e aplicado um potencial elétrico constante de 0,7 V.



**Fig. 5.** Perfil cinético de degradação da progesterona na fotólise, FH e FHE. Insert: mecanismo de degradação fotoeletrocatalítica.

## Conclusões

Em síntese, os filmes foram preparados por um simples método dos precursores poliméricos. A homojunção foi confirmada com a presença de NiWO4 e CoWO4 monoclínicos. Os resultados óptico e eletroquímico indicaram uma melhor resposta na formação tipo-II. O eletrodo NiWO4|CoWO4 mostrou mais eficiente atividade fotoeletrocatalítica na degradação da progesterona.

## Agradecimentos

A UESPI, GREEnTEC, LIMAV e UFPI.

## Referências

1. A. E. B. Lima, M. Assis, A. L. S. Resende, H. L. S. Santos, L. H. Mascaro, E. Longo, R. S. Santos, L. S. Cavalcante, G. E. Luz Jr, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2022**, 26,997–1011.
2. Z. Xie, D. Chen, J. Zhai, Y. Huang, H. Ji, *Applied Catalysis B: Environmental.***2023**, 334, 122865.
3. X. Yan, Z. Wu, C. Huang, K. Liu, W. Shi. *Ceramics International,* **2017***,* 43, 5388–5395.
4. Y. Liu, J. Xu, Y. Shi, Y. Sun, M. Mao, X. Li, Z. Liu. J *Mater Sci.* **2021,** 56,20098–20110.
5. M. J. S. Costa, A. E. B. Lima, E. P. Ribeiro, G. S. Costa, E. Longo, G. E. Luz Jr, L. S. Cavalcante, R. S. Santos, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2023,** 53, 1349–1367