

## COMPÓSITO $\text{NaNbO}_3$ /EUMELANINA: UM NOVO FOTOCATALISADOR SOB LUZ VISÍVEL

FERNANDES, D.<sup>1</sup>, RAUBACH, C.<sup>2</sup>, JARDIM, P.<sup>3</sup>, GRAEFF, C. F.<sup>4</sup>, CAVA, S.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Pelotas (UFPel) – Pelotas – RS – Brasil – daiane.fg.eng@outlook.com

<sup>2</sup> Universidade Federal de Pelotas (UFPel) – Pelotas – RS – Brasil – cricawr@gmail.com

<sup>3</sup> Universidade Federal de Pelotas (UFPel) – Pelotas – RS – Brasil – pedro.lovato@ufpel.edu.br

<sup>4</sup> Universidade Estadual Paulista (UNESP) – Pelotas – RS – Brasil – carlos.graeff@unesp.br

<sup>5</sup> Universidade Federal de Pelotas (UFPel) – Pelotas – RS – Brasil – sergiocava@gmail.com

### RESUMO

O Niobato de sódio ( $\text{NaNbO}_3$ ) é um semicondutor com diversas aplicações tecnológicas potenciais e, entre elas, é considerado um fotocatalisador promissor. No entanto, absorve apenas luz ultravioleta, limitando a sua utilização em processos dependentes de luz. Dado o exposto, neste trabalho sintetizamos nanopartículas de  $\text{NaNbO}_3$  semelhante a nanogrãos em menor tempo já relatado na literatura e preparamos pela primeira vez um compósito com Eumelanina, com atividade fotocatalítica sob luz visível. A Eumelanina foi extraída de cabelo humano e é um pigmento abundante na fauna e na flora, responsável pela coloração marrom-preto. Os resultados mostraram que o compósito degradou com sucesso o corante Rodamina B. Portanto, este estudo apresenta um novo fotocatalisador com elementos amplamente disponíveis e melhor capacidade de absorção óptica, servindo de inspiração para o desenvolvimento de novos fotocatalisadores.

Palavras-chave: niobato de sódio, eumelanina, fotocatalise, luz visível.

### 1 INTRODUÇÃO

As pesquisas utilizando semicondutores como fotocatalisadores vêm sendo desenvolvidas desde a década de 70. Neste processo fotocatalítico, o semicondutor ao absorver fótons com energia igual ou superior ao seu *band gap*, tem seus elétrons excitados da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), criando assim sítios oxidantes e redutores na sua superfície. Estes sítios, por sua vez, podem degradar diversos poluentes. Muitos fatores influenciam a atividade dos fotocatalisadores como: tamanho da partícula, devido a relação superfície/volume e capacidade de absorção óptica, uma vez que a luz é a fonte de energia.

O niobato de sódio ( $\text{NaNbO}_3$ ) é um semicondutor fotocatalisador promissor, por ser resistente à corrosão, não tóxico e ser composto por elementos amplamente disponíveis. No entanto, a forma natural da sua partícula são cubos grandes, mas pesquisas já reportaram nanofios (FERNANDES et al., 2021) e nanogrãos com alta atividade fotocatalítica (FAROOQ et al., 2019). Além disso, requer luz ultravioleta (UV) para ser excitado, como a maioria dos fotocatalisadores, limitando seu uso.

Logo, é altamente desejável ampliar a absorção óptica e para isto pesquisadores combinaram o  $\text{NaNbO}_3$  com outros materiais como: óxido de cobre, cobre, ouro, óxido de prata, oxihaleto de bismuto e tungstato de bismuto. Entretanto, o uso destes metais demanda um alto custo.

A Eumelanina é um pigmento natural abundante na fauna e flora, responsável pela cor marrom-preto. É composta por redes heteroaromáticas baseadas em blocos de construção de 5,6-dihidroxiindol (DHI) e 5,6-dihidroxiindol carboxílico (DHICA) (XIE et al., 2020). Apresenta muitas propriedades físico-químicas, de particular interesse aqui: ampla absorção óptica que varia do UV ao infravermelho próximo (NIR) e forte afinidade por metais. A Eumelanina e sua análoga sintética (Polidopamina) têm despertado interesse para o desenvolvimento de materiais bioinspirados, entre outras aplicações.

Dado o exposto, o presente trabalho teve como objetivo obter nanogrãos de  $\text{NaNbO}_3$  de forma rápida e produzir um compósito com Eumelanina, com atividade fotocatalítica sob luz visível.

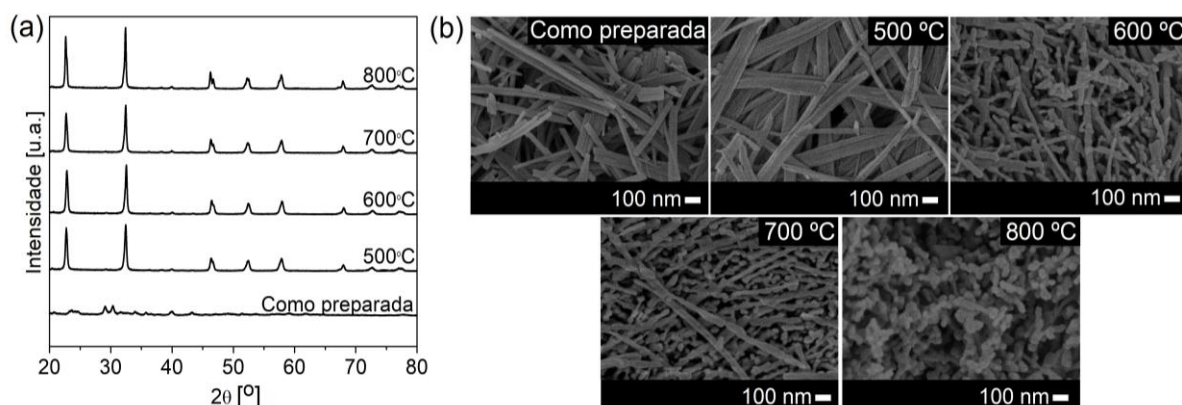
## 2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

Para obter o  $\text{NaNbO}_3$  uma solução aquosa com NaOH (6M) e  $\text{NbCl}_5$  (0,6M) foi levada ao micro-ondas adaptado (Panasonic, 800 W) por 15 min a 180 °C, com taxa de aquecimento de 4 °C/min. O precipitado foi lavado e centrifugado até o pH ser neutralizado e depois seco em estufa. Por fim, o pó foi submetido a tratamento térmico por 2 h com temperaturas entre 500 °C e 800 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriado naturalmente. A Eumelanina foi extraída de cabelo humano castanho escuro usando o método de isolamento ácido (LIANG et al., 2019). O compósito foi preparado utilizando uma solução de 50 ml de etanol, 4 mg de Eumelanina e 16 mg de  $\text{NaNbO}_3$ , que foi primeiro sonificada e depois agitada por 5 horas em temperatura ambiente. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e o potencial do topo da BV por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). A atividade fotocatalítica foi avaliada sob luz visível (LED 100 W). 10 mg dos fotocatalisadores foram dispersos em 50 mL de solução com corante Rodamina B (RhB) ( $5 \text{ mg.L}^{-1}$ ), sob agitação magnética à temperatura ambiente. A variação da concentração de RhB foi registrada por espectroscopia UV-Vis em 554 nm.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1a mostra os padrões de DRX da amostra como preparada e nas diferentes temperaturas de tratamento térmico. Os picos da amostra como preparada sugerem a estrutura  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (hexaniobato de sódio) e nas tratadas entre 500 °C e 800 °C, são observados apenas os picos pertencentes ao  $\text{NaNbO}_3$  (JCPDS 82-606). A Figura 1b apresenta as micrografias das amostras. A amostra obtida na síntese tem a forma de nanofios, compatíveis com  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Com tratamento térmico a 500 °C, onde forma-se o  $\text{NaNbO}_3$ , a forma de nanofios é preservada. Quando a temperatura é elevada a 600 °C e 700 °C, os nanofios começam a se “quebrar”, devido ao rearranjo dos cristais com a volatilização de íons de sódio. Na amostra tratada a 800 °C não se observa mais nanofios e sim uma espécie de nanogrãos com tamanho médio de ~35 nm.

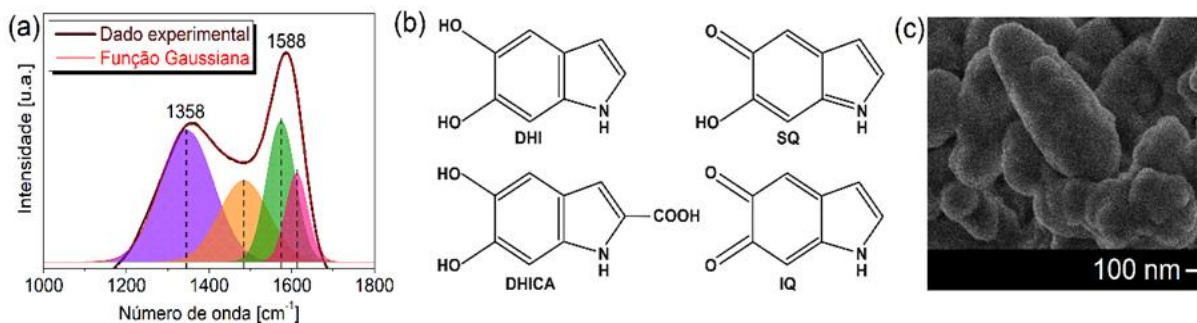
**Figura 1.** (a) Padrões de DRX; (b) Micrografias.



Fonte: própria autora.

A Figura 2a mostra o espectro Raman da Eumelanina extraída. É possível observar duas bandas em torno de 1358 e 1588  $\text{cm}^{-1}$ , características de materiais grafíticos desordenados. Através da deconvolução, por função Gaussiana, são observados quatro modos vibracionais atribuídos aos seus grupos funcionais. A banda em  $\sim 1344 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao alongamento fenólico C–OH (DHI/DHICA) e alongamento C–O do ácido carboxílico, a banda em  $\sim 1484 \text{ cm}^{-1}$  ao grupo C–N na IQ, a banda em  $\sim 1574 \text{ cm}^{-1}$  ao alongamento C=N na SQ ou vibração de flexão N–H na IQ e a banda em  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a ligação C=C aromática na estrutura indol. A Figura 2b mostra as unidades básicas DHI e DHICA e suas formas redox 5,6-indolequinona (IQ) e semiquinona (SQ). A Eumelanina extraída apresenta partículas de formato elipsoidal, com eixo principal de  $\sim 400 \text{ nm}$  e  $\sim 1 \mu\text{m}$  (Fig. 2c), em boa concordância com a literatura.

**Figura 2.** (a) Espectro Raman; (b) DHI, DHICA, SQ e IQ; (c) Micrografia.



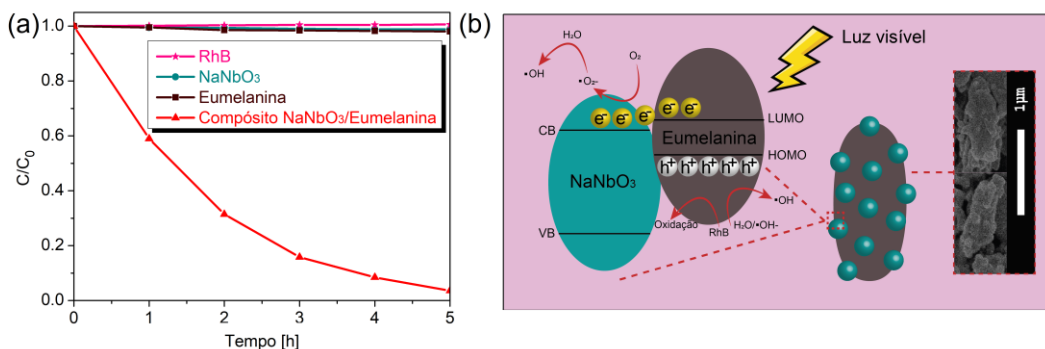
Fonte: própria autora.

A Figura 3a apresenta a atividade fotocatalítica.  $C_0$  é a concentração inicial de RhB e  $C$  é a sua concentração em um momento específico. Observa-se que apenas o compósito apresentou atividade fotocatalítica, induzindo ~96% de degradação do corante. Embora a Eumelanina apresente alta absorção na faixa visível, sua atividade fotocatalítica é insatisfatória. Isso ocorre porque o sistema- $\pi$  permite alta mobilidade de portadores de carga, que podem facilmente se recombinar. Experimentos para identificar as espécies ativas foram realizados. Para isso,  $C_3H_8O$ ,  $AgNO_3$  e EDTA foram utilizados como sequestrantes. Observou-se que as principais espécies ativas durante o processo de fotocatalise são os buracos ( $h^+$ ) e os radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ).

Com base nos resultados, é proposto um possível mecanismo (Fig. 3b). Sob irradiação de luz visível, apenas os elétrons ( $e^-$ ) da Eumelanina são excitados, do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) ao orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO), formando pares  $e^-/h^+$ . Os  $e^-$  em LUMO são injetados na BC do  $NaNbO_3$ , devido a diferença de potencial. Os  $e^-$  na BC podem reagir com o oxigênio ( $O_2$ ) para produzir o radical superóxido ( $\cdot O_2^-$ ), que pode reagir com  $H_2O$  para produzir  $\cdot OH$ . Enquanto isso,  $h^+$  em LUMO pode reagir com  $H_2O$  ou ânion hidroxila ( $\cdot OH^-$ ) para gerar  $\cdot OH$  e também oxidar diretamente o corante RhB. Com isso, consegue-se uma separação eficiente de cargas e uma recombinação mais lenta, resultando na atividade fotocatalítica. De acordo com XPS, o potencial de borda da BV do  $NaNbO_3$  é +2,40 eV. O *gap* é estimado em ~3,60 eV, resultando em -1,20 eV o potencial de borda da BC. A localização direta do HOMO e LUMO da Eumelanina natural é muito difícil de determinar devido à sua desordem estrutural e energética. Por causa disso, pesquisas assumem que está próxima da Polidopamina, estimado em -1,40 eV. Assim, o LUMO da Eumelanina é mais eletronegativo que a BC do  $NaNbO_3$  possibilitando a transferência de cargas. Além disso, foi realizado um teste

de reutilização. Após três ciclos sucessivos, o compósito manteve a mesma eficiência fotocatalítica, demonstrando que pode ser considerado um fotocatalisador estável.

**Figura 3.** (a) Atividade fotocatalítica; (b) Mecanismo fotocatalítico do compósito.



Fonte: própria autora.

#### 4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, nanogrãos de  $\text{NaNbO}_3$  foram obtidos pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas seguido de tratamento térmico. As nanopartículas foram utilizadas para preparar um compósito  $\text{NaNbO}_3/\text{Eumelanina}$  com atividade fotocatalítica sob luz visível. Os resultados mostraram que o  $\text{NaNbO}_3$  puro e a Eumelanina pura não apresentam atividade fotocatalítica, enquanto o compósito foi capaz de degradar com sucesso o corante RhB. A heteroestrutura promoveu separação eficiente das cargas foto geradas e recombinação mais lenta, resultando na atividade fotocatalítica. Portanto, este estudo apresenta um novo fotocatalisador preparado com elementos amplamente disponíveis e melhor capacidade de absorção óptica, servindo de inspiração para o desenvolvimento de novos fotocatalisadores.

#### REFERÊNCIAS

- Farooq, U. et al. Electrocatalytic and enhanced photocatalytic applications of sodium niobate nanoparticles developed by citrate precursor route. *Scientific Reports*, vol. 9, 4488, 2019.
- Fernandes, D. et. al. Synthesis of  $\text{NaNbO}_3$  nanowires and their photocatalytic activity. *Ceramics International*, vol. 47, p. 10185-10188, 2021.
- Liang, Y. et. al. Homogeneous melanin/silica core-shell particles incorporated in poly (methyl methacrylate) for enhanced UV protection, thermal stability, and me-chanical properties. *Materials Chemistry Physics*, vol. 230, p. 319-325, 2019.
- Xie, W. et. al. Waste-Hair-Derived Natural Melanin/ $\text{TiO}_2$  Hybrids as Highly Efficient and Stable UV-Shielding Fillers for Polyurethane Films. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 8, p. 1343-1352, 2020.