

NANOFIOS DE NIOBATO DE SÓDIO (NaNbO_3) E SUA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

DAIANE FERNANDES¹; SERGIO DA SILVA CAVA²

¹Universidade Federal de Pelotas – daiane.fg.eng@outlook.com

²Universidade Federal de Pelotas – sergiocava@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

As pesquisas utilizando semicondutores como fotocatalisadores vêm sendo desenvolvidas desde 1972, quando Fujishima e Honda relataram a divisão da água utilizando Dióxido de titânio (TiO_2), gerando H_2 e O_2 (GRABOWSKA, 2016).

No processo fotocatalítico, o tipo, estrutura e morfologia do semicondutor, como também um campo elétrico eficaz que induza a separação de pares elétron-buraco reduzindo a probabilidade de sua recombinação, são propriedades importantes (GRABOWSKA, 2016). Sabe-se também que o tamanho da partícula influencia na atividade fotocatalítica, pois quanto menor é a partícula menor é a distância de transferência do elétron foto gerado para a superfície (FARROQ et. al., 2019), fazendo, portanto, que os mesmos viajem menos para atingir os locais de reação da superfície, aumentando assim o número de elétrons que atingem esses locais. Logo, as partículas em nanoescala são muito promissoras para esta aplicação.

O NaNbO_3 é um semicondutor que possui estrutura cristalina do tipo Perovskita e dentre as atividades fotocatalíticas reportadas na literatura mostrou respostas interessantes à evolução do H_2 (SHI et. al, 2009; LIU et. al, 2017; HAMILTON et. al., 2019), redução de CO_2 (FRESNO et. al, 2017) e degradação de corantes (FENG et. al., 2018; FAROOQ et. al, 2019) e apesar de poucos estudos, foi demonstrado que a forma de nanofios possui atividade fotocatalítica superior, comparada a forma cúbica (morfologia frequentemente obtida), sendo isto atribuído a sua unidimensionalidade em nanoescala, maior cristalinidade e aspecto anisotrópico (SHI et. al., 2009; LIU et. al., 2017).

Até o momento, nenhum estudo foi realizado acerca da fotodegradação de corantes utilizando o NaNbO_3 na forma de nanofios, portanto, no presente trabalho aplicamos diferentes temperaturas de tratamento térmico nos nanofios de NaNbO_3 sintetizados, a fim de analisar a influência sobre a fase, forma, *band gap* óptico e desempenho fotocatalítico através da fotodegradação da Rodamina B (RhB), um corante amplamente aplicado em indústrias e conhecida por sua alta toxicidade, boa estabilidade e não biodegradabilidade.

2. METODOLOGIA

Primeiro, o NaOH (Merck, 99%) foi solubilizado em água destilada, por meio de agitação magnética lenta a temperatura ambiente por 30 min. Em seguida, o NbCl_5 (CBMM, 99%) foi adicionado a solução previamente obtida e agitado por mais 30 min, nas mesmas condições, gerando uma solução com concentrações de NaOH e NbCl_5 de 10M e 1M, respectivamente. Em seguida, essa solução final foi inserida em uma célula reacional fabricada em Teflon e levada ao micro-ondas (Panasonic, 800W, 2,45GHz). Foi utilizada uma taxa de aquecimento de $4^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir uma temperatura de 150°C , a qual foi mantida por 60 min. O precipitado obtido foi lavado e centrifugado com água destilada até o pH ser neutralizado e

depois seco em estufa a 95°C por 24 h. O produto final foi submetido a calcinação por 2 h, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em forno tubular horizontal.

A análise da estrutura cristalina foi determinada, com as amostras na forma de pó, por difração de raios-X, em um equipamento D8 Advance, BRUKER, velocidade de varredura de 2°/min e com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) a 40 kV e 40 mA. A morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, com as amostras na forma de pó, utilizando um microscópio eletrônico JSM-6610LV, JEOL, operando a 15kV. O *band gap* óptico das amostras, em forma de pó, foi estimado usando o modelo de Wood e Tauc suportado em espectros gerados por espectroscopia de refletância difusa por um espectrômetro UV-Vis HR2000 + OCEAN OPTICS, na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, com esfera de integração IS200-4 THORLABS. O processo de fotocatalise, das amostras de NaNbO₃, foi realizado em um reator fotocatalítico (Figura 1) sob irradiação de 6 lâmpadas UVC de 15 W cada (TUV, int. Máx. 254 nm, PHILIPS). A reação fotocatalítica foi realizada com 50 mg do semicondutor em pó disperso em 100 mL de solução RhB (5 mg.L⁻¹), sob agitação magnética a temperatura ambiente, em uma célula de vidro, que foi agitada pela primeira vez no escuro para alcançar o equilíbrio entre adsorção e dessorção. A cada 30 min era coletado 3 mL da solução para posteriormente ser analisada a variação na concentração de RhB, que foi registrada usando um espectrofotômetro UV-Vis SP200 UV BEL PHOTONICS.



Figura 1 - Reator fotocatalítico.
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra os padrões de DRX. De acordo com os espectros é possível observar a formação do NaNbO₃ entre as temperaturas de 300°C e 350°C. Os picos encontrados a partir de 350°C permaneceram semelhantes até 800°C, podendo ser indexados na fase cristalina identificada como ortorrômbica, grupo espacial Pbma, (ficha JCPDS 89-8957). Com os picos obtidos após a formação da fase do NaNbO₃ também foi possível obter o valor médio dos domínios cristalográficos, calculados de acordo com a equação de Scherrer, no plano 141, que apresentaram valores de 19,28 nm, 25,94 nm e 25,99 nm para as temperaturas de calcinação de 350°C, 700°C e 800°C, respectivamente, indicando assim um aumento na ordem e periodicidade mais efetiva na medida que a temperatura se eleva.

As micrografias são mostradas na Figura 3. É possível observar que a amostra como preparada possui forma de nanofios e após o processo de calcinação, nas diferentes temperaturas, a morfologia é preservada.

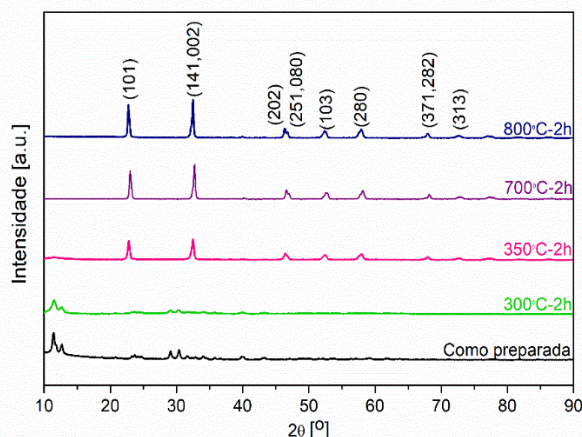


Figura 2- Padrões de DRX das amostras.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

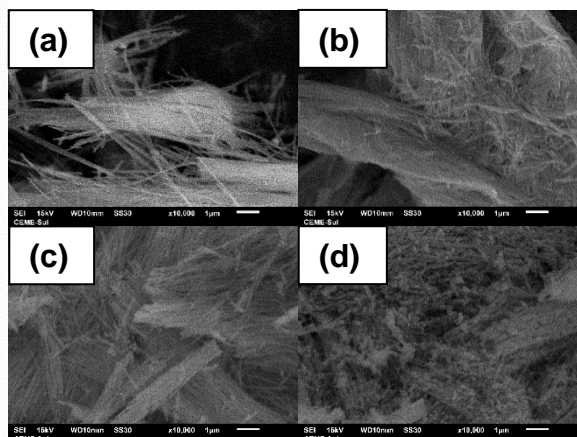


Figura 3 - Micrografias com ampliação de x10000: (a) como preparada, (b) 350°C, (c) 700°C e (d) 800°C.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

A Figura 4 mostra os valores de *band gap* óptico calculados. Na medida que a temperatura de calcinação se eleva, podemos observar um aumento nos valores, isto ocorre porque quanto mais ordenada é a estrutura, como mostra o cálculo dos domínios cristalográficos, as bandas são melhores delimitadas, tornando mais definida a superposição das funções de onda dos átomos.

A Figura 5 apresenta as taxas de degradação da RhB. Através da curva do corante, na ausência do semiconductor, podemos observar que o mesmo possui uma baixa auto-degradação, determinando assim a contribuição ativa do semiconductor no processo de fotodegradação. Pode-se observar também que a eficiência da fotodegradação aumenta com a utilização das amostras com maior temperatura de calcinação.

Sabe-se que o tratamento térmico faz com que haja um crescimento de grão, resultando em uma redução de área superficial, o que acaba por reduzir a atividade fotocatalítica, uma vez que a reação fotocatalítica ocorre na superfície do fotocatalisador. Porém, um outro fator importante para a eficiência de um fotocatalisador é a cristalinidade, pois quanto mais cristalina a rede, mais reduzida é a taxa de recombinação fotoelétrica e, portanto, melhor é seu desempenho fotocatalítico (SHI et. al., 2009). Logo, nas amostras aqui estudadas, a cristalinidade teve papel fundamental no desempenho fotocatalítico.

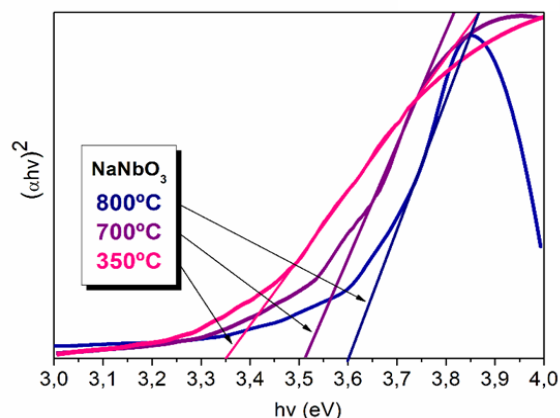


Figura 4 - *Band gap* óptico.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

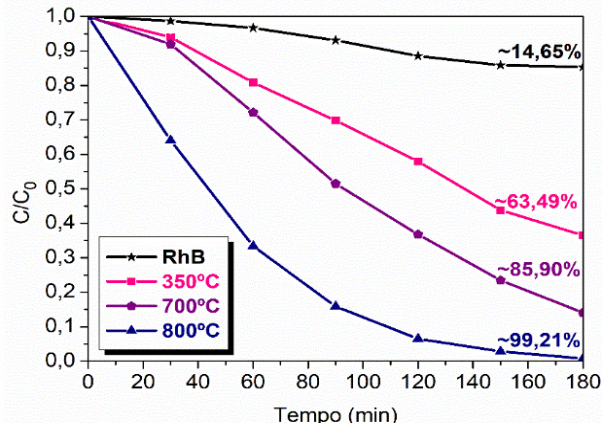


Figura 5 - Taxas de degradação da RhB.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

4. CONCLUSÕES

No respectivo trabalho, foi demonstrado que na medida que se eleva a temperatura do tratamento térmico, não ocorre transformação de fase, sendo mantida a fase ortorrômbica, bem como a forma de nanofios é preservada. Ademais, pode-se observar que a elevação da temperatura de calcinação aumentou o grau de cristalinidade das amostras e também os valores de *band gap* óptico. No entanto, esse aumento na cristalinidade permitiu melhor desempenho fotocatalítico, resultando em altas taxas de fotodegradação do RhB.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FAROOQ, U.; PHUL, R.; ALSHEHRI, S.; AHMED, J.; AHMAD, T. Electrocatalytic and enhanced photocatalytic applications of sodium niobate nanoparticles developed by citrate precursor route. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1-17, 2019.

FENG, Y.; WANG, Z.; YANG, Y.; WU, X.; GONG, X.; LIU, Y.; LI, Y.; CAO, Z.; WANG, C.; TONG, X. Chemical-bonds-conjugated Ag₂SO₃/NaNbO₃ hybrids as efficient photocatalysts: In-situ fabrication, characterization and degradation of rhodamine B and methyl orange. **NANO: Brief Reports and Reviews**, v. 13, n. 7, p. 18500760-185007609, 2018.

FRESNO, F.; JANA, P.; REÑONES, P.; CORONADO, J.; SERRANO, D.; PEÑA O'SHEA, V. CO₂ reduction over NaNbO₃ and NaTaO₃ perovskite photocatalysts. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 16, n. 1, p. 17-23, 2017.

GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: characterization, preparation and photocatalytic properties-a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p. 97-126, 2016.

HAMILTON, A.; O'DONNELL, S.; ZOELLNER, B.; SULLIVAN, I.; MAGGARD, P. Flux-mediated synthesis and photocatalytic activity of NaNbO₃ particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, n. 1, p. 454-464, 2019.

LIU, Q.; ZHANG, L.; CHAI, Y.; DAI, W.-L. Facile fabrication and mechanism of single-crystal sodium niobate photocatalyst: insight into the structure features influence on photocatalytic performance for H₂ evolution. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, p. 25898-25907, 2017.

SHI, H.; LI, X.; WANG, D.; YUAN, Y.; ZOU, Z.; YE, J. NaNbO₃ nanostructures: facile synthesis, characterization, and their photocatalytic properties. **Catalysis Letters**, v. 132, n. 1-2, p. 205-212, 2009.