

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

DAIANE FERNANDES¹; MATEUS M. FERRER²; CRISTIANE W. RAUBACH³;
CÁTIA L. ÜCKER⁴; MARIO L. MOREIRA⁵; SERGIO S. CAVA⁶

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

²Universidade Federal de Pelotas – mmferrer@ufpel.edu.br

³Universidade Federal de Pelotas – cricawr@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – catiaucker@gmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com

⁶Universidade 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 das moléculas de água utilizando Dióxido de titânio (FUJISHIMA, HONDA, 1972). A partir desta época, pesquisas foram dedicadas ao entendimento da fotocatalise heterogênea utilizando os semicondutores e a teoria que explica este processo envolve os conceitos da teoria de bandas (TEIXEIRA et. al., 2020). Neste tipo de processo fotocatalítico, vários fatores afetam o desempenho dos fotocatalisadores, como estrutura cristalina, morfologia, massa efetiva do elétron/buraco, estrutura de bandas, entre outros (GRABOWSKA, 2016). Sabe-se também que a redução do comprimento de difusão é interessante, pois quanto menor é a partícula menor é a distância de transferência do transportador fotogerado para a superfície e também porque a partícula acaba tendo alta relação superfície/volume (FAROOQ et. al, 2019), fazendo então com que partículas em nanoescala sejam 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 (HAMILTON et. al., 2019), redução de CO_2 (FRESNO et. al, 2017) e degradação de corantes orgânicos (FERNANDES et. al., 2021), sendo um promissor fotocatalisador pois possui alta resistência a corrosão e por ser não tóxico.

Portanto, no presente trabalho aplicamos diferentes temperaturas de tratamento térmico em nanofios de NaNbO_3 , a fim de analisar a influência sobre a fase cristalina, forma de partícula, *band gap* óptico e atividade fotocatalítica, através da fotodegradação da Rodamina B (RhB), um corante amplamente utilizado em indústrias e conhecido por sua alta toxicidade, boa estabilidade e não biodegradabilidade.

2. METODOLOGIA

NaOH (Merck, 99%), NbCl_5 (CBMM, 99%) e água destilada foram utilizados como materiais precursores. A solução previamente obtida de NaOH (6M) e NbCl_5 (0,6M), foi levada ao micro-ondas (Panasonic, 800W, 2,45GHz) por 15 min a 180°C , com taxa de aquecimento de $4^\circ\text{C}/\text{min}$. 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 e atmosfera controlada por Nitrogênio, nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C e 900°C, sendo denominadas amostras N1, N2, N3 e N4, respectivamente.

A análise da estrutura cristalina foi determinada por difração de raios-X, em um equipamento D8 Advance – BRUKER. A morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura utilizando um equipamento JSM-6610LV - JEOL. Cálculos de DFT foram realizados por meio de simulação computacional através do *software* CRYSTAL17. O *band gap* óptico 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. O processo de fotocatalise foi realizado sob irradiação de 6 lâmpadas UVC de 15 W cada (int. máx. 254 nm, PHILIPS). A reação fotocatalítica foi realizada com 50 mg do semicondutor disperso em 100 mL de solução RhB (5 mg.L⁻¹), sob agitação magnética a temperatura ambiente e a variação na concentração de RhB foi registrada usando um espectrofotômetro UV-Vis SP200 UV - BEL PHOTONICS.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através dos espectros de DRX (Figura 1) é possível observar que a amostra N1 apresenta alta cristalinidade, podendo ser indexada na fase ortorrômbica (JCPDS 82-606). É possível observar também que os picos de difração da amostra N2 são menos intensos que a N1, indicando o surgimento de uma desordem, atribuído a transformação de fase. Na amostra N3 há um desvio dos picos principais para ângulos maiores, indicando redução do tamanho da célula unitária e o aparecimento de picos de difração novos, que ficam mais intensos na N4, podendo estas amostras serem indexadas na fase cristalina monoclinica (JCPDS 74-2436).

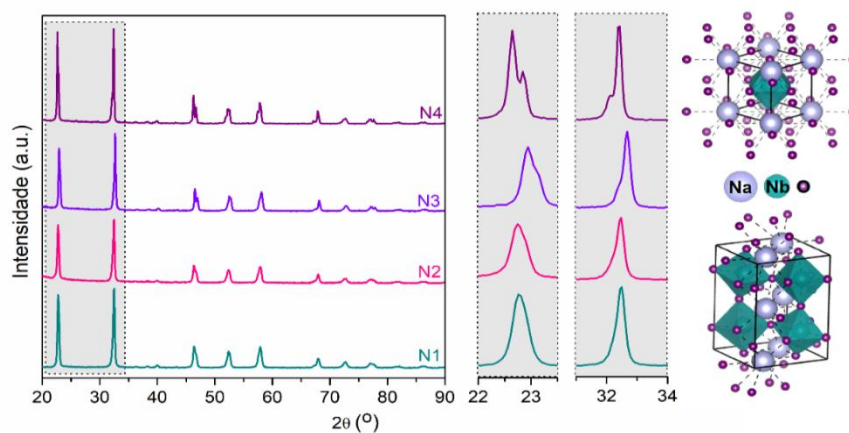


Figura 1 - Padrões de DRX.
Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

A Figura 2 apresenta as micrografias. A amostra N1 tem a forma de nanofios, assim como a N2, entretanto nesta observa-se que os nanofios começam a se quebrar, devido as tensões oriundas do rearranjo dos cristais na transformação de fase. Na amostra N3 não observa-se mais partículas em forma de nanofios e sim uma espécie de nanogrãos, assim como na amostra N4, porém com nanogrãos de tamanhos variados, devido a coalescência das partículas.

A estrutura de bandas de energia das amostras de fase ortorrômbica (N1) e monoclinica (N3 e N4) estão apresentadas na Figura 3. Através da simulação

teórica, é possível observar que a estrutura ortorrômbica apresenta *band gap* direto e a monoclínica indireto.

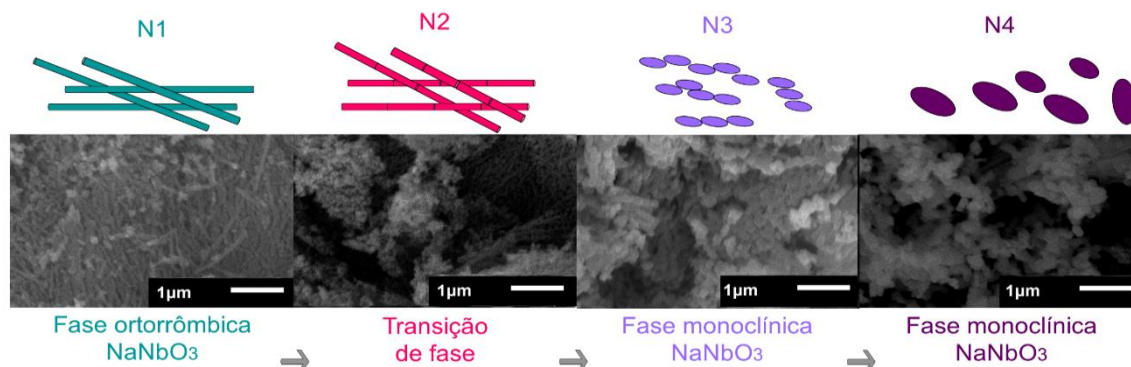


Figura 2 - Micrografias com ampliação de x10000.
Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

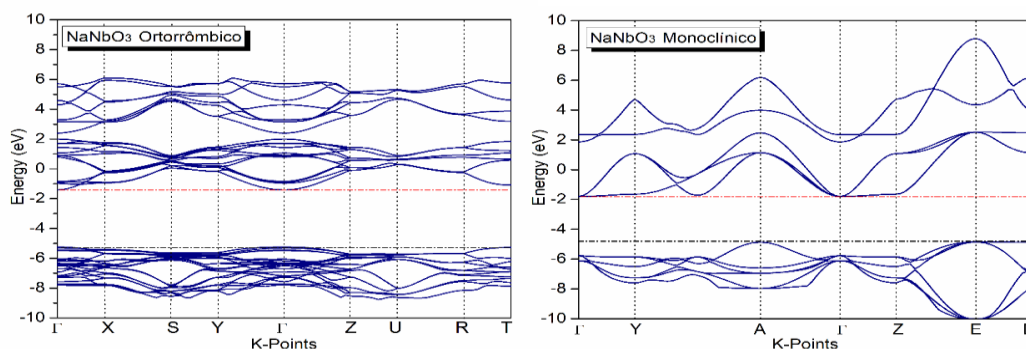


Figura 3 - Bandas de energia.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

A Figura 4 mostra os valores de *band gap* óptico, com índices apropriados para semicondutores com intervalo de banda direta para a amostra N1 e indireta para as amostras N3 e N4. A amostra monoclínica N3 apresentou *band gap* menor que a ortorrômbica N1, com valores de 3,53 eV e 3,56 eV, respectivamente. A amostra N4 apresentou dois picos de absorção, sendo isto atribuído a volatilização do sódio que acaba gerando defeitos na rede cristalina e isso resulta na formação de estados eletrônicos intermediários na região do *gap* do material, o que alguns autores chamam de estados de defeito.

Figura 5 apresenta as taxas de degradação da RhB. Através da curva do corante, na ausência do semicondutor, podemos observar que o mesmo possui uma baixa auto-degradação, determinando assim a contribuição ativa do semicondutor no processo de fotodegradação. A amostra monoclínica N3 apresentou maior atividade, comparada com a ortorrômbica N1, sendo isto atribuído a dois fatores: um menor *band gap* e conforme é mostrado na Figura 3, as bandas de condução da estrutura monoclínica são mais dispersivas, indicando que os elétrons foto-gerados possuem menor massa efetiva e, portanto, maior capacidade de migração, favorecendo o processo fotocatalítico. Ainda que a estrutura monoclínica, obtida neste trabalho, seja mais favorável para a fotocatalise, a amostra N4 apresentou a menor atividade fotocatalítica devido aos estados eletrônicos intermediários, como mostrado na Figura 4, que favorecem a recombinação fotoelétrica, desfavorecendo o processo fotocatalítico.

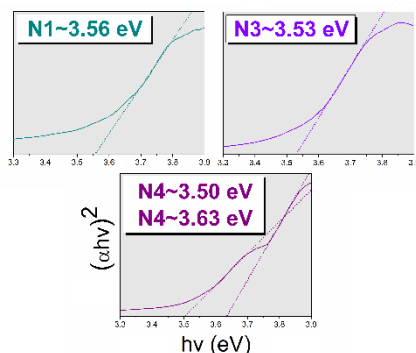


Figura 4 - *Band gap* óptico.
Fonte: Elaborado pelo autora, 2021.

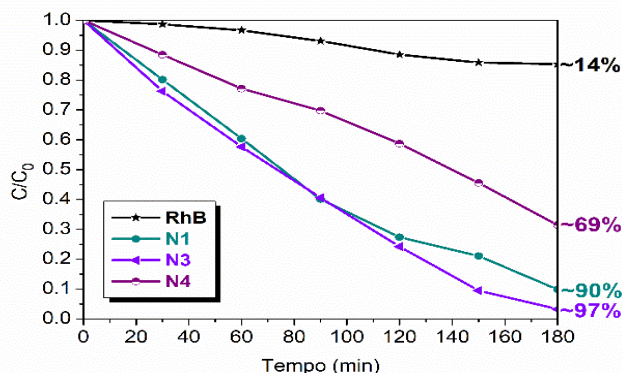


Figura 5 - Taxas de degradação da RhB
Fonte: Elaborado pelo autora, 2021.

4. CONCLUSÕES

No respectivo trabalho demonstramos que na medida que se eleva a temperatura do tratamento térmico, ocorre transformação de fase cristalina com alteração de forma de partícula e *band gap* óptico, de nanofios ortorrômnicos de *gap* direto, para nanogrãos monoclinicos de *gap* indireto. Demonstramos também que a fase monoclinica mostra uma atividade fotocatalítica superior, entretanto, quando essa é alcançada em altas temperaturas, a volatilização do sódio gera defeitos na estrutura que acabam desfavorecendo a fotocatalise. Este trabalho demonstra que um simples tratamento térmico pode induzir a obtenção de nanopartículas de NaNbO_3 com diferentes estruturas cristalinas, formas de partícula e *band gap*, influenciando diretamente na sua atividade fotocatalítica. Portanto, este estudo contribui com estratégias para aprimorar o fotocatalisador NaNbO_3 .

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FAROOQ, U. et. al. Electrocatalytic and enhanced photocatalytic applications of sodium niobate nanoparticles developed by citrate precursor route. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1-17, 2019.
- FERNANDES, D. et. al. Synthesis of NaNbO_3 nanowires and their photocatalytic activity. **Ceramics International**, vol. 47, n. 7, p. 10185-10188, 2021.
- FRESNO, F. et. al. CO_2 reduction over NaNbO_3 and NaTaO_3 perovskite photocatalysts. **Photochemical & Photobiological Science**, v. 16, p. 17-23, 2017.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, vol. 238, p. 37-38, 1972.
- GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: characterization, preparation and photocatalytic properties-a review. **Applied Catalysis B**, v. 186, p. 97-126, 2016.
- HAMILTON, A. et. al. Flux-mediated synthesis and photocatalytic activity of NaNbO_3 particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, p. 454-464, 2019.
- TEIXEIRA, I. F. et. al. An overview of the photocatalytic H_2 evolution by semiconductor-based materials for nonspecialists. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 2, p. 211-229, 2020.