

REVESTIMENTO FOTOCATALISADOR SUPERHIDROFÓBICO DE NaNbO_3 /EUMELANINA

DAIANE FERNANDES¹; CAROLINE SCHIAVON²; PEDRO JARDIM³, CRISTIANE RAUBACH⁴; CARLOS FREDERICO GRAEFF⁵; SERGIO CAVA⁶

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

²Universidade Federal de Pelotas – carol_schmechel@hotmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – pedro.lovato@ufpel.edu.br

⁴Universidade Federal de Pelotas – cricawr@gmail.com

⁵Universidade Estadual Paulista – carlos.graeff@unesp.br

⁶Universidade Federal de Pelotas – sergiocava@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Anualmente, estima-se que a poluição do ar seja responsável por 7 milhões de óbitos e contribua para a perda de milhões de anos de vida saudável. Devido a isto, é considerada uma das principais ameaças à saúde humana no contexto ambiental. Um dado alarmante é que cerca de 99% da população mundial respira níveis insalubres de partículas finas e gases nocivos, destacando-se o Dióxido de nitrogênio (NO_2) (OMS, 2023). Portanto, cada vez mais torna-se necessário esforços para mitigar esse problema que não é mais latente.

A fotocatalise heterogênea tem sido considerada uma tecnologia emergente para ser utilizada na remediação ambiental. Neste tipo de processo, um semicondutor ao absorver fótons, com energia igual ou superior ao seu valor de *band gap*, tem seus elétrons excitados da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando um par elétron/lacuna, que atuam como sítios oxidantes e redutores em sua superfície. Estes, podem degradar, por sua vez, diversos poluentes como, por exemplo, gases nocivos (FERNANDES et al., 2023).

O Niobato de sódio (NaNbO_3) é um semicondutor fotocatalisador promissor por ser resistente à corrosão, não tóxico e ser composto por elementos amplamente disponíveis. No entanto, requer luz ultravioleta (UV) para ser excitado, como a maioria dos fotocatalisadores, limitando seu uso. Assim, para aproveitar ao máximo a radiação solar, promovendo também eficiência na separação de cargas fotoinduzidas, pode-se combinar o NaNbO_3 com outros materiais, formando fotocatalisadores heteroestruturados (FERNANDES et al., 2023).

A Eumelanina é um pigmento natural abundante na fauna e flora. Apresenta muitas propriedades físico-químicas de aplicação tecnológica, incluindo ampla absorção óptica, que varia do UV ao infravermelho próximo (NIR), e forte afinidade por metais. Devido a estas propriedades, Xie et. al. (2020) conseguiram obter uma heteroestrutura de Eumelanina e Dióxido de titânio com alta atividade fotocatalítica sob luz visível.

Inspirados pelo fenômeno observado nas folhas da flor de Lótus, os pesquisadores descobriram que uma baixa energia superficial aliada a uma topografia micro ou nanoestruturada reduz a molhabilidade de superfícies. O efeito lótus ou superhidrofobicidade, faz com que a gota de água role ou deslize facilmente para fora da superfície, proporcionando assim a aplicação em vários campos, por conta de suas propriedades autolimpantes, anticorrosivas, entre outras. A caracterização da molhabilidade pode ser realizada através da medição do ângulo de contato (AC) θ , que é o ângulo formado entre as interfaces sólido-líquido e líquido-gás. Quando o AC é $< 90^\circ$, a superfície é considerada hidrofílica e entre 90° e 150° , hidrofóbica. Para ser considerada superhidrofóbica, o AC deve estar entre 150° e 180° , e a histerese (H), que é a diferença entre o ângulo produzido quando o volume da gota é aumentado (ângulo de avanço) e quando é

diminuído (ângulo de recuo), deve ser $\leq 10^\circ$ (SCHIAVON et al., 2022). Para preparar materiais superhidrofóbicos artificialmente, são necessários rugosidade apropriada e modificador de baixa energia superficial. Baseado nesta estratégia de preparação, vários tipos de estruturas rugosas são construídas com diferentes tamanhos de partículas. Pakdel et al. (2022) alcançaram a superhidrofobicidade em tecido de algodão modificando sua superfície com partículas de Eumelanina e Polidimetilsiloxano.

Dado o exposto, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver um revestimento fotocatalítico, com atividade sob luz visível, e superhidrofóbico de NaNbO_3 /Eumelanina.

2. METODOLOGIA

Para obter o NaNbO_3 , uma solução aquosa de NaOH (6M) e NbCl_5 (0,6M) foi levada ao micro-ondas adaptado (Panasonic, 800W) por 15 min a 180°C . 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 a 800°C (FERNANDES et al., 2023).

A Eumelanina foi extraída de cabelo humano por isolamento ácido durante 3 h a 100°C , utilizando HCl (37%). Após, a Eumelanina foi coletada por centrifugação, lavada até o pH ser neutralizado e depois seca em estufa (XIE et al., 2020).

O compósito foi preparado por agitação magnética à temperatura ambiente, durante 5 h. A proporção de NaNbO_3 e Eumelanina utilizada foi de 4:1. Por fim, a solução foi seca em estufa.

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) ($5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), sob agitação magnética à temperatura ambiente. A variação da concentração de RhB foi analisada por espectroscopia UV-Vis.

O filme foi depositado sobre uma lâmina de vidro, previamente limpa com álcool isopropílico. A deposição foi feita por gotejamento de uma solução contendo 20 mg do compósito e 20 ml de etanol.

As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia UV-Vis. O potencial do topo da BV por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS).

As medições do AC foram realizadas usando o método de gota séssil, usando um equipamento montado pelo nosso Grupo de Pesquisa CCAF. Foram registradas três imagens de gotas com 10 μl depositadas em três diferentes locais da superfície, a fim de obter uma média. As medidas dinâmicas foram obtidas através de um vídeo gravado enquanto o volume da gota foi variado de 10 μl para 18 μl e então 10 μl novamente, com uma taxa de variação de 2 $\mu\text{l/s}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com o DRX (Fig. 1a), o NaNbO_3 tem estrutura ortorrômbica e grupo espacial P21ma (JCPDS 86-606). A micrografia mostra que a amostra tem forma de nanogrãos, com tamanho de $\sim 28\text{ nm}$ (Fig. 1b).

A Fig. 1c mostra o espectro Raman da Eumelanina extraída. É possível observar duas bandas em torno de 1358 e 1588 cm^{-1} , características de materiais gráfiticos 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 Eumelanina extraída apresenta grãos de formato elipsoidal, com eixo principal de $\sim 400\text{ nm}$ e $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ (Fig. 1d), em boa concordância com a literatura (XIE et. al., 2020).

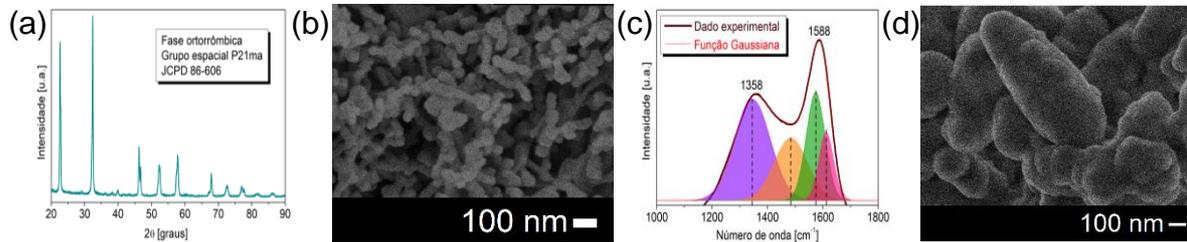


Figura 1: (a) DRX do NaNbO_3 ; (b) MEV do NaNbO_3 ; (c) Espectro Raman da Eumelanina, (d) MEV da Eumelanina.

A Fig. 2a 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 $\sim 96\%$ de degradação do corante. Embora a Eumelanina apresente alta absorção na faixa visível, sua atividade fotocatalítica é insatisfatória. Isso ocorre porque o sistema- π permite alta mobilidade de portadores de carga, que podem facilmente se recombinar.

Com base nos resultados, um possível mecanismo é proposto (Fig. 2b). Sob irradiação de luz visível, apenas os elétrons da Eumelanina são excitados, de HOMO a LUMO, formando pares e^-/h^+ . Os elétrons no LUMO da Eumelanina são injetados na BC do NaNbO_3 , já que a BC tem potencial mais negativo. Posteriormente, os elétrons podem reagir com o oxigênio (O_2) na superfície do NaNbO_3 para produzir o radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$). Enquanto isso, h^+ no LUMO da Eumelanina pode reagir com água (H_2O) ou ânion hidroxila ($\cdot\text{OH}^-$) para gerar radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Por fim, a RhB é degradada por $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ e h^+ .

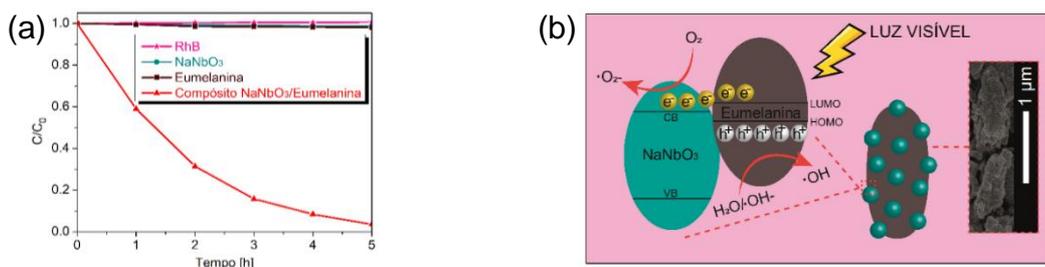


Figura 2: (a) Atividade fotocatalítica; (b) Mecanismo fotocatalítico proposto.

De acordo com XPS, o topo da BV do NaNbO_3 foi estimado em $+2,40\text{ eV}$. Considerando um *band gap* de $3,55\text{ eV}$ (FERNANDES, D. et. al., 2023), a menor energia da BC resulta em $-1,15\text{ eV}$. A localização direta do HOMO e LUMO da Eumelanina é muito difícil de determinar devido a sua desordem estrutural e energética. Devido a isso, as pesquisas supõem que seja próximo aos valores da sua análoga sintética Polidopamina (PDA). O LUMO da PDA é estimado em $-1,40\text{ eV}$. Assim, o LUMO da Eumelanina é mais eletronegativo que a BC do NaNbO_3 , possibilitando a transferência de cargas proposta (Fig. 2b). 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.

Ainda que a proposta do trabalho seja o desenvolvimento de um revestimento para degradar gases nocivos como o NO_2 , este teste fotocatalítico em solução de RhB já nos mostra que o compósito é extremamente promissor e a

análise em gás está sendo providenciada. O monóxido de nitrogênio (NO) e o NO₂ são uns dos gases de maior concentração em áreas urbanas. Estes compostos são altamente reativos e, na presença de O₂, o NO acaba gerando NO₂. Por sua vez, o NO₂ irradiado pela luz solar, reage com O₂ e hidrocarbonetos dando origem ao ozônio (O₃), sendo outro gás nocivo para os seres vivos. Como demonstrado, o compósito apresenta energia suficiente para produzir o radical O₂⁻, este pode facilmente oxidar o NO produzindo NO₃⁻ que não é tóxico.

A Fig. 3 mostra a imagem de uma gota de água sobre o revestimento com seu AC e H. O revestimento alcançou o caráter estático da superhidrofobicidade, dentro do intervalo do erro (AC ≥ 150°). O caráter dinâmico ainda não foi alcançado (H ≤ 10°). Diferentes métodos de deposição serão testados a fim de melhorar o controle da espessura e das estruturas superficiais. Além disso, diferentes proporções do compósito serão testadas. Logo, esperamos que ao otimizar os processos, alcançaremos a superhidrofobicidade, embora um revestimento hidrofóbico já seja muito promissor.

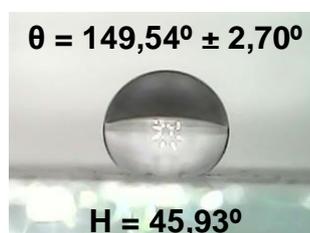


Figura 3: Imagem de uma gota de água sobre o revestimento.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, nanogrãos de NaNbO₃ foram obtidos pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas seguido de tratamento térmico. As nanopartículas foram utilizadas para preparar um compósito com Eumelanina, extraída de cabelo humano, com atividade fotocatalítica sob luz visível. Os resultados mostraram que o compósito apresenta alta atividade fotocatalítica. O revestimento preparado com o compósito alcançou o caráter estático da superhidrofobicidade, entretanto, o dinâmico ainda não foi alcançado. Como este trabalho está em desenvolvimento, acreditamos que ao otimizar os processos alcançaremos a superhidrofobicidade, embora um revestimento hidrofóbico já seja muito promissor.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FERNANDES, D. et. al. Fast synthesis of NaNbO₃ nanoparticles with high photocatalytic activity for degradation of organic dyes. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 106, p. 399-409, 2023.
- PAKDEL, E. et. al. Superhydrophobic natural melanin-coated cotton with excellent UV protection and personal thermal management functionality. **Chemical Engineering Journal**, vol. 433, p. 133688, 2022.
- SCHIAVON, C. et. al. Wetting-state transition of random surfaces. **Thin Solid Films**, vol. 745, p. 139102, 2022.
- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **World health statistics 2023: monitoring health for the SDGs, Sustainable Development Goals**. Acessado em 11 set. 2023. Online. Disponível em: <https://www.who.int/data/gho/publications/world-health-statistics>.
- XIE, W. et. al. Waste-Hair-Derived Natural Melanin/TiO₂ Hybrids as Highly Efficient and Stable UV-Shielding Fillers for Polyurethane Films. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, vol. 8, p. 1343-1352, 2020.