

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

DAIANE FERNANDES<sup>1</sup>; CRISTIANE RAUBACH<sup>2</sup>; MATEUS FERRER<sup>3</sup>; PEDRO JARDIM<sup>4</sup>; CARLOS FREDERICO GRAEFF<sup>5</sup>; SERGIO CAVA<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [daiane.fg.eng@outlook.com](mailto:daiane.fg.eng@outlook.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [cricawr@gmail.com](mailto:cricawr@gmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – [mmferrer@ufpel.edu.br](mailto:mmferrer@ufpel.edu.br)

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – [pedro.lovato@ufpel.edu.br](mailto:pedro.lovato@ufpel.edu.br)

<sup>5</sup>Universidade Estadual Paulista – [carlos.graeff@unesp.br](mailto:carlos.graeff@unesp.br)

<sup>6</sup>Universidade Federal de Pelotas – [sergiocava@gmail.com](mailto:sergiocava@gmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

As pesquisas utilizando semicondutores como fotocatalisadores vêm sendo desenvolvidas desde o trabalho pioneiro de FUJISHIMA e HONDA (1972). 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 é microcúbica, 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-preta. É composto por redes heteroaromáticas baseadas em blocos de construção de 5,6-dihidroxiindol (DHI) e 5,6-dihidroxiindol carboxílico (DHICA). Apresenta muitas propriedades físico-químicas, de particular interesse aqui por possuir ampla absorção óptica que varia do UV ao infravermelho próximo (NIR) e forte afinidade por metais. A Eumelanina e seu análogo sintético (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, com tamanho menor que 50 nm e produzir um composto com Eumelanina, extraída de cabelo humano, com atividade fotocatalítica sob luz visível.

### 2. METODOLOGIA

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, 800W) 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 escuro pelo método de LIANG et al. (2019). 2 g de cabelo foram imersas em HCl (37%, 70 mL) a 100 °C por 3 h. Por fim, a Eumelanina foi coletada por centrifugação e lavada até o pH ser neutralizado e depois seca em estufa.

O compósito foi preparado pelo método de XIE. et al. (2020). Uma solução de 50 ml de etanol, 4 mg de Eumelanina e 16 mg de  $\text{NaNbO}_3$  foi sonicada por 30 min e agitada por 5 h a temperatura ambiente. Por fim, a solução foi seca em estufa.

As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia UV-Vis. O *gap* do  $\text{NaNbO}_3$  foi estimado pelo método Wood/Tauc 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 o  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (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 do sódio. Na amostra tratada a 800 °C não observa-se mais nanofios e sim uma espécie de nanogrãos com tamanho médio de 35 nm.

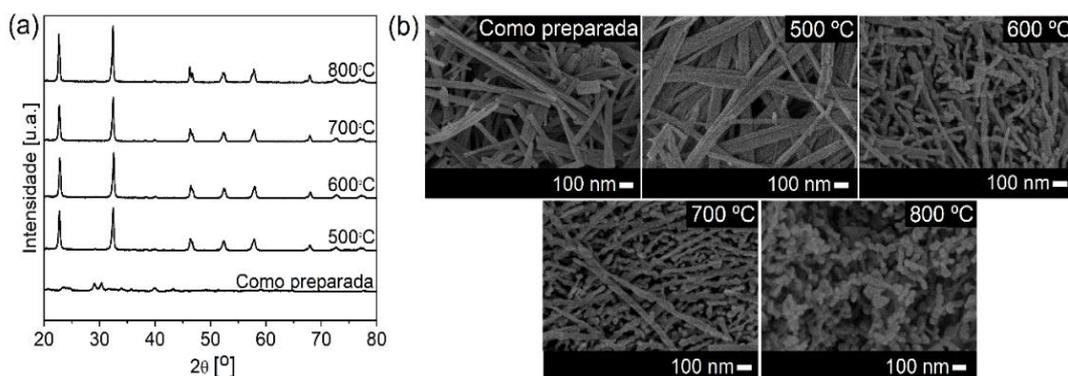


Figura 1: (a) Difratoograma e (b) Micrografias.

A Fig. 2a mostra o espectro Raman da Eumelanina extraída. É possível observar duas bandas em torno de  $1358 \text{ cm}^{-1}$  e  $1588 \text{ cm}^{-1}$ , características de materiais gráficos desordenados. Estudos indicam que as melaninas têm uma estrutura semelhante a uma folha de grafeno com alta densidade de defeitos de vacância. 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.

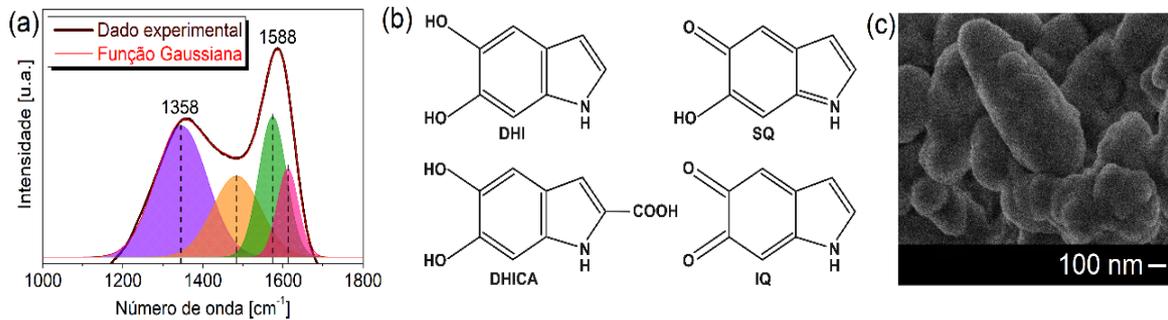


Figura 2: (a) Espectro Raman, (b) DHI, DHICA, SQ e IQ e (c) Micrografia.

A Figura 3 mostra os espectros de absorção óptica. O  $\text{NaNbO}_3$  apresenta absorção apenas na região UV e seu *band gap* foi estimado em  $\sim 3,43 \text{ eV}$ . A Eumelanina tem um espectro de absorção de banda larga, devido a sobreposição de uma gama de picos de absorção dos oligômeros DHI e DHICA. Na Eumelanina, os estados eletrônicos não possuem uma borda definida de baixa energia, mas estados de cauda. Seu *band gap* está associado as transições  $\pi\text{-}\pi^*$  entre os orbitais moleculares HOMO (orbital molecular mais alto ocupado) e LUMO (orbital molecular desocupado mais baixo). O composto mantém a absorção de banda larga da Eumelanina, um pouco reduzida devido as nanopartículas de  $\text{NaNbO}_3$  que decoram sua superfície (Figura 4), por interações de *Van der Waals*, que é possível devido a sua forte afinidade por cátions metálicos.

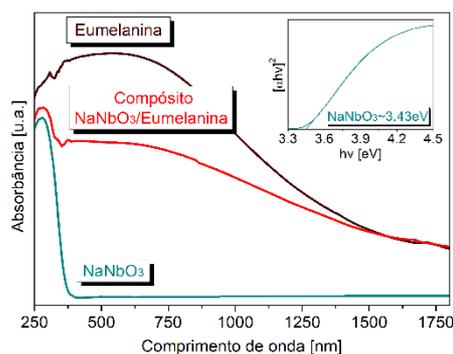


Figura 3: Absorbância óptica.

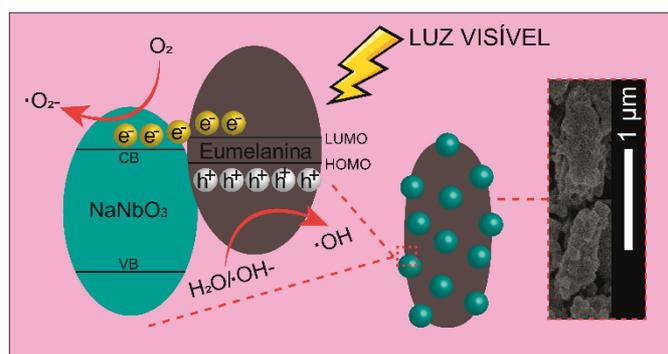


Figura 4: Mecanismo proposto e micrografia do composto  $\text{NaNbO}_3/\text{Eumelanina}$ .

A atividade fotocatalítica foi avaliada através da descoloração de RhB, onde  $C_0$  e  $C$  indicam a concentração inicial e a concentração em um tempo específico ( $h$ ), respectivamente (Figura 5). Através da curva somente de corante, podemos observar que ele não sofre fotólise e o  $\text{NaNbO}_3$  puro, assim como a Eumelanina pura, não apresentaram atividade fotocatalítica. O composto  $\text{NaNbO}_3/\text{Eumelanina}$  induziu  $\sim 96\%$  de degradação do corante em 5 h, sob luz visível.

Com base nos resultados, um possível mecanismo é proposto (Figura 4). Sob irradiação de luz visível, apenas os elétrons da Eumelanina são excitados, de HOMO a LUMO, formando um par elétron/buraco ( $e^-/h^+$ ). Os elétrons no LUMO da

Eumelanina são injetados na BC do  $\text{NaNbO}_3$ , já que a BC tem potencial mais negativo. Posteriormente, os elétrons podem reagir com o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) na superfície do  $\text{NaNbO}_3$  para produzir o radical superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ). Enquanto isso,  $\text{h}^+$  no LUMO da Eumelanina pode reagir com água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ou ânion hidroxila ( $\bullet\text{OH}^-$ ) para gerar radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Por fim, a RhB é degradada por  $\bullet\text{O}_2^-$ ,  $\bullet\text{OH}$  e  $\text{h}^+$ .

De acordo com XPS, o topo da BV do  $\text{NaNbO}_3$  foi estimado em +2,40 eV (Figura 6). Utilizando o *band gap* de 3,43 eV (Figura 3), a menor energia da BC resulta em -1,03 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 ao valores da PDA. O LUMO da PDA é estimado em -1,40 eV. Assim, o LUMO da Eumelanina é mais eletronegativo que a BC do  $\text{NaNbO}_3$ , possibilitando a transferência de cargas proposta (Figura 4).

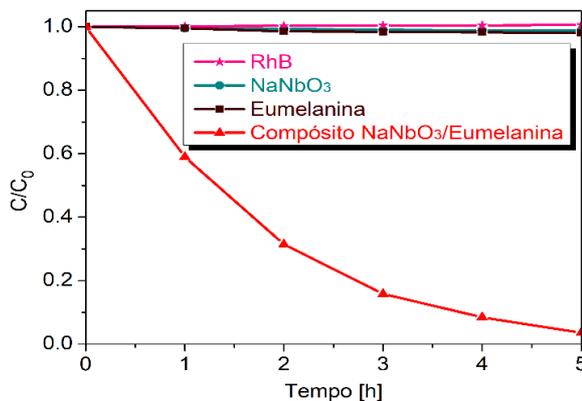


Figura 5: Variação da concentração de RhB.

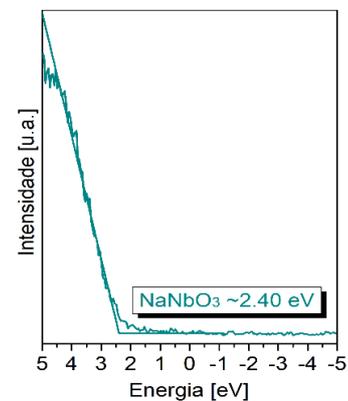


Figura 6: XPS da BV do  $\text{NaNbO}_3$ .

#### 4. CONCLUSÕES

Neste estudo, nanopartículas de  $\text{NaNbO}_3$  foram obtidas em menor tempo. Demonstramos que com um simples tratamento térmico é possível mudar a forma das partículas do  $\text{NaNbO}_3$ , de nanofios para nanogrãos. Os nanogrãos de  $\text{NaNbO}_3$  foram utilizados para preparar um compósito com Eumelanina. Os resultados mostraram que o  $\text{NaNbO}_3$  puro e a Eumelanina pura não apresentam atividade fotocatalítica sob luz visível, enquanto o compósito foi capaz de degradar com sucesso o corante RhB. 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.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, vol. 238, p. 37-38, 1972.
- LIANG, Y. et. al. Homogeneous melanin/silica core-shell particles incorporated in poly (methyl methacrylate) for enhanced UV protection, thermal stability, and mechanical 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.