

COMPORTAMENTO FOTOCATALÍTICO DO Nb_2O_5 MODIFICADO PELA DOPAGEM COM ZINCO

CÁTIA LIANE ÜCKER¹; SUELEN RODRIGUES ALMEIDA², VITOR GOETZKE²;
FÁBIO CALCAGNO RIEMKE²; CRISTIANE WIENKE RAUBACH²; SÉRGIO DA
SILVA CAVA³

¹Universidade Federal de Pelotas – catiaucker@gmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – suelen.rs@hotmail.com; vitorgoetzke@gmail.com;
fabio.riemke@gmail.com; cricawr@gmail.com

³ Universidade Federal de Pelotas – sergiocava@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A fotocatalise heterogênea é um método amplamente utilizado na degradação de poluentes orgânicos presentes em efluentes industriais. Fótons ($h\nu$) com energia igual ou superior ao band gap do material semicondutor excitam o elétron (e^-), causando a transferência do elétron da banda de valência para a banda de condução do material, formando assim pares elétron (e^-) / buraco (h^+) (RAUF; ASHRAF, 2009; YAHYA et al, 2018). Os pares formados auxiliam nas reações redox, em que o buraco pode reagir com H_2O ligada à superfície para produzir radicais OH ($\text{HO}^\bullet$), enquanto o elétron pode reagir com O_2 para produzir o radical superóxido de oxigênio ($\text{O}_2^\bullet$) (RAUBACH et al, 2013).

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um semicondutor do tipo n que apresenta interessantes propriedades ópticas e elétricas, podendo ser aplicado em diferentes tecnologias (ÜCKER et al, 2021). O Nb_2O_5 possui uma ampla faixa de band gap, além de possuir diferentes fases cristalinas que são definidas pelo aumento da temperatura de tratamento térmico aplicada (ÜCKER et al., 2019).

Nb_2O_5 é um material amplamente utilizado em processos fotocatalíticos. Porém, a atividade fotocatalítica desse material pode diminuir devido a recombinação fácil entre os pares elétrons e buracos. Uma das maneiras para melhorar as propriedades e a capacidade desse material, é inserir defeitos em sua estrutura eletrônica. Isso pode ser facilmente realizado através da dopagem com materiais metálicos e não metálicos, capacitando assim uma maior adsorção superficial do material, além de diminuir o band gap desse material, aumentando assim o desempenho fotocatalítico do material (KHAN et al, 2017; WU et al., 2017).

A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas é um método que apresenta vantagens em relação a outros métodos, já que possibilita obter materiais nanoparticulados homogêneos de forma rápida, com baixa temperatura, de fácil realização, além de um aquecimento homogêneo (ÜCKER et al, 2021).

Com isso, o objetivo desse trabalho é demonstrar a capacidade fotocatalítica frente ao corante RhB de Nb_2O_5 dopado com diferentes concentrações de zinco, com a finalidade de melhorar o processo de degradação.

2. METODOLOGIA

As amostras de Nb_2O_5 dopadas com Zn foram sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Para isso, 0,01 mol de oxalato amoniacal de nióbio foi dissolvido em 30 mL de água destilada, sob agitação constante durante

10 min. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi adicionado na solução em uma proporção 10:1 (H_2O_2 :Nb), mantendo a agitação por 5 minutos. Foram realizadas dopagens de Zn em 1,0%, 2,0%, utilizando o nitrato de zinco como reagente para a dopagem. Cada amostra foi adicionada em um recipiente de Teflon, colocada na célula reacional e destinada ao micro-ondas convencional de frequência de 2,45 Hz, em uma rampa de aquecimento de 20 minutos, iniciando-se em 30°C até atingir o nível de 140°C, permanecendo assim durante 15 minutos. Os parâmetros da síntese (temperatura e pressão) foram controlados durante a síntese. O material obtido foi submetido a 3 lavagens com água destilada, seguidas por centrifugação a 3600 rpm, com a finalidade de remover alguma impureza restante. O precipitado foi destinado à secagem em estufa, a 90°C durante um período de 180 minutos, e, por fim, as amostras obtidas foram trituradas com auxílio de almofariz e pistilo para a obtenção de pó fino de Nb_2O_5 . As amostras foram submetidas a caracterização, como difração de raios x e espectroscopia FTIR.

O desempenho fotocatalítico das amostras de Zn dopadas com Nb_2O_5 foram analisadas com o uso do corante Rodamina B (RhB - $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$) frente a iluminação UV-Vis. Para isso, 50 mg de cada pó foi misturado com 50 mL de RhB com concentração de 1×10^{-5} M, sendo posteriormente submetidas a agitação constante durante toda a análise. A caixa de fotocatalise é devidamente fechada e iluminada por seis lâmpadas UVC (15W TUV Philips, 254 nm). Antes da iluminação, as amostras foram mantidas no escuro e sob agitação durante 15 min. Alíquotas das amostras foram adquiridas em intervalos de 10 minutos cada, até que o experimento fosse concluído aos 60 minutos. Todas as amostras foram centrifugadas para retirada dos particulados e o líquido foi submetido à análise de absorbância.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Nb_2O_5 sintetizado a baixas temperaturas tem a característica de possuir baixa cristalinidade. Isso foi evidenciado nesse trabalho, onde mesmo com as modificações realizadas estruturalmente, não houve alteração da fase cristalina, se mantendo com baixa cristalinidade da fase pseudo-hexagonal, conforme ficha cristalográfica nº 28-0317.

A Figura 1 apresenta o espectro FTIR das amostras de Nb_2O_5 . O pico entre a faixa de 3600 e 3000 cm^{-1} é relacionado a água adsorvida na superfície do material. Em 1720 cm^{-1} há um pico relacionado com vibrações angulares das moléculas de água adsorvidas. Os picos em 1360 e 1210 cm^{-1} são atribuídos a adsorção de O_2 na superfície do Nb_2O_5 . Na região abaixo de 1000 cm^{-1} , existem picos relacionados a vibrações das bandas de Nb-O, típico dessa região, como Nb=O e Nb-O-Nb.

A Figura 2 (a) apresenta os resultados do desempenho fotocatalítico da amostra de Nb_2O_5 não dopada e das amostras dopadas com zinco (1,0, 2,0 e 3,0%). A curva contendo somente a RhB sem o catalisador mostra que o corante sozinho não possui a capacidade de descoloração, necessitando assim a presença de catalisador para que o desempenho melhore. A amostra dopada com 1,0% de Zn apresentou resultados similares que a amostra de Nb_2O_5 não dopada. A medida que ocorre o aumento da concentração do dopante, percebe-se uma melhora da atividade fotocatalítica. Com isso, a Figura 2 (b) apresenta os dados da % de degradação fotocatalítica de cada amostra, onde Nb_2O_5 e 1,0% Zn- Nb_2O_5 degradaram 83%, 2,0% Zn- Nb_2O_5 foi 94%, enquanto que 3,0% Zn- Nb_2O_5 degradou mais de 98%. O Nb_2O_5 não dopado apresenta um band gap de 3,3 eV. Amostras

dopadas tendem a diminuir o valor de band gap, o que auxilia no processo de fotocatalise, visto que se aproxima da faixa visível do espectro solar, faixa que tem a maior capacidade de absorver a luz solar.

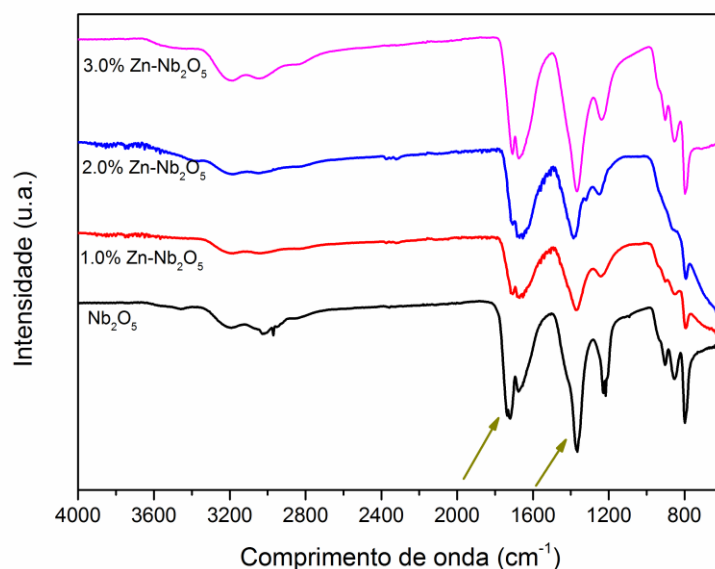


Figura 1 – Espectro FTIR das amostras.

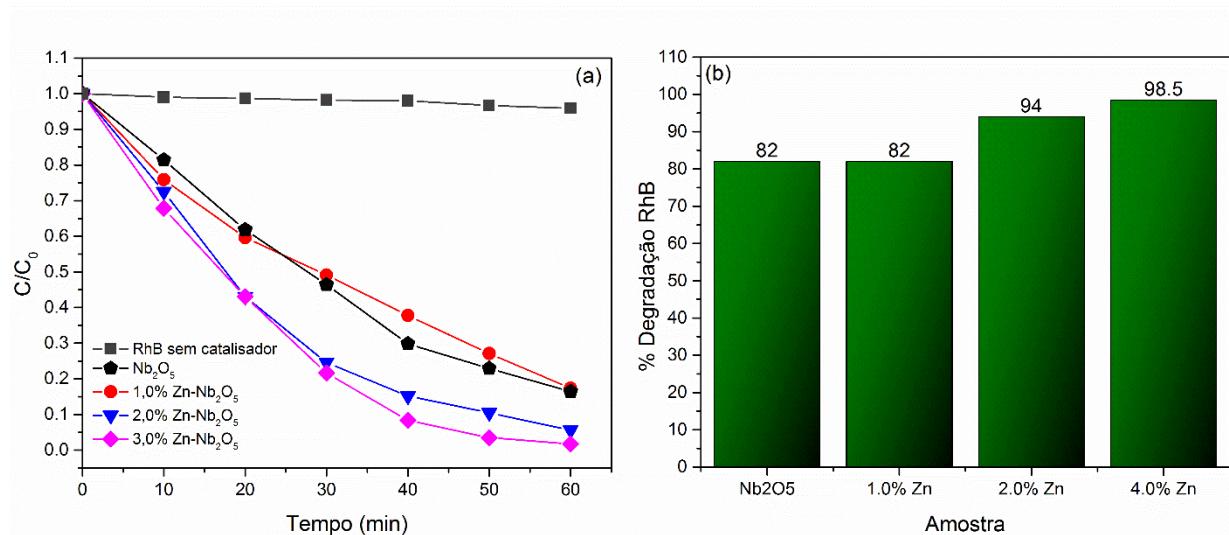


Figura 2 - (a) comportamento da curva C/C_0 das amostras de Nb_2O_5 não dopada e dopadas com zinco; (b) Eficiência de degradação da RhB das amostras.

4. CONCLUSÕES

O trabalho está em desenvolvimento, necessitando caracterizações para a avaliação das diferentes propriedades. Até o momento foi possível verificar que a modificação estrutural pela inserção de dopantes no material apresentou resultados

promissores na degradação fotocatalítica de materiais, melhorando o desempenho quando relacionado com a amostra de Nb₂O₅ não dopada.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RAUF, M.A.; ASHRAF, S.S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, Emirados Arabes Unidos, v.151, n. 1-3, p. 10–18, 2009.

YAHYA, N.; AZIZ, F.; JAMALUDIN, N.A.; MUTALIB, M.A.; ISMAIL, A.F.; SALLEH, W.N.; JAAFAR, J.; YUSOF, N.; LUDIN, N.A. A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Malasia, v. 6, n. 6, p.7411-7425, 2018.

RAUBACH, C.W.; DE SANTANA, Y.V.B.; FERRER, M.M.; BUZOLIN, P.G.C.; LONGO, E. Photocatalytic activity of semiconductor sulfide heterostructures. **Dalton Transition**, Brasil, v.42, n.31, p.11111–11116, 2013.

ÜCKER, C.L.; RIEMKE, F.C.; DE ANDRADE NETO, N.F.; SANTIAGO, A.DE A.G.; SIEBENEICHLER, T.J.; CARREÑO, N.L.V.; MOREIRA, M.L.; RAUBACH, C.W.; CAVA, S. Influence of Nb₂O₅ crystal structure on photocatalytic efficiency. **Chemical Physics Letters**, Brasil, v.764, p.138271, 2021.

ÜCKER, C.L., GULARTE, L.T., FERNANDES, C.D., GOETZKE, V., CERETTA, E., RAUBACH, C.W., MOREIRA, M.L., CAVA, S.S. Investigation of the properties of niobium pentoxide for use in dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Ceramic Society**, Brasil, v. 102, p. 1884–1892, 2019.

KHAN, S.; CHO, H.; KIM, D.; HAN, S.S.; LEE, K.H.; CHO, S.H.; SONG, T.; CHOI, H. Defect engineering toward strong photocatalysis of Nb-doped anatase TiO₂: Computational predictions and experimental verifications. **Applied Catalysis B: Environmental**, Coréia do Sul, v. 206, p. 520–530, 2017.

WU, M.C.; LIN, T.H.; CHIH, J.S.; HSIAO, K.C.; WU, P.Y. Niobium doping induced morphological changes and enhanced photocatalytic performance of anatase TiO₂. **Japanese Journal of Applied Physics**, Taiwan, v. 56, n. 4S, p. 1–6, 2017.

ÜCKER, C.L.; GOETZKE, V.; ALMEIDA, S.R.; MOREIRA, E.C.; FERRER, M.M.; JARDIM, P.L.G.; MOREIRA, M.L.; RAUBACH, C.W.; CAVA, S. Photocatalytic degradation of rhodamine B using Nb₂O₅ synthesized with different niobium precursors: Factorial design of experiments. **Ceramics International**, Brasil, v.47, p. 20570–20578, 2021.