

Compósito NaNbO_3 /Eumelanina: novo fotocatalisador sob luz visível

Daiane Fernandes^{*a}, Cristiane W. Raubach^a, Mateus M. Ferrer^a, Carlos F. O. Graeff^b, Sergio S. Cava^a

^a Universidade Federal de Pelotas, Pelotas/RS Brasil

^b Universidade Estadual Paulista, Bauru/SP Brasil

* daiane.fg.eng@outlook.com

As pesquisas utilizando semicondutores como fotocatalisadores vêm sendo desenvolvidas desde 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), gerando pares elétron/lacuna que atuam como sítios oxidantes e redutores na sua superfície. Estes sítios, por sua vez, podem quebrar moléculas de água para produzir hidrogênio (H_2), degradar vários poluentes em efluentes e reduzir gases nocivos. 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 (NaNbO_3) é um semicondutor fotocatalisador promissor, por ser termodinamicamente estável, resistente à corrosão, não tóxico e composto por elementos amplamente disponíveis. No entanto, a forma natural de suas partículas são cubos grandes, mas pesquisas já relataram a obtenção de nanofios e nanogrãos com alta atividade fotocatalítica [1,2]. Além disso, absorve apenas a luz ultravioleta (UV), como a maioria dos fotocatalisadores, limitando seu uso. Portanto, é altamente desejável desenvolver fotocatalisadores com absorção óptica na faixa visível. A Eumelanina é um pigmento abundante na natureza, responsável pela coloração marrom-preta. Possui muitas propriedades físico-químicas, de particular interesse aqui, ampla absorção óptica que varia do UV ao infravermelho próximo e forte afinidade por metais. Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo obter nanogrãos de NaNbO_3 de forma rápida, com tamanho menor que 50 nm e produzir um compósito com Eumelanina, com atividade fotocatalítica sob luz visível. O NaNbO_3 foi obtido pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas por 15 min a 180°C e tratamento térmico por 2 h a 800°C. A Eumelanina foi extraída de cabelo humano pelo método de isolamento ácido com HCl a 100°C por 3 h. O compósito foi preparado por sonificação e agitação durante 5 h. Foram realizadas análises de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X. A atividade fotocatalítica foi analisada através da degradação da Rodamina B (RhB), um corante amplamente utilizado nas indústrias, altamente tóxico e não biodegradável, sob luz visível de LED 100 W. Nanogrãos de NaNbO_3 com tamanho médio de 35 nm, *band gap* de 3,60 eV e potencial de borda BV em +2,40 eV foram obtidos. A Eumelanina apresentou forma de partícula elipsoidal com eixos principais de 400 nm e 1 μm e amplo espectro de absorção óptica. É difícil estimar o *band gap* da Eumelanina, pois os estados eletrônicos não possuem uma borda definida. A localização direta do orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO) da Eumelanina também é difícil estimar, devido a isso, as pesquisas assumem que está próximo ao de sua análoga sintética Polidopamina, localizado em -1,40 eV. O compósito manteve a absorção de banda larga da Eumelanina, ligeiramente reduzida devido as nanopartículas de NaNbO_3 decoradas em sua superfície por interações de *Van der Waals*. O NaNbO_3 e a Eumelanina não apresentaram atividade fotocatalítica, enquanto o compósito degradou 96% do corante, sob luz visível. Esta atividade é explicada pelo fato do potencial do LUMO da Eumelanina ser mais eletronegativo que o da BC do NaNbO_3 , permitindo a transferência de cargas fotogeradas. No presente trabalho, demonstramos a obtenção de nanogrãos de NaNbO_3 em um tempo menor já relatado na literatura e preparamos um compósito por um método simples, com atividade fotocatalítica sob luz visível. Portanto, este estudo apresenta um novo fotocatalisador com elementos amplamente disponíveis e ampla absorção óptica, servindo de inspiração para o desenvolvimento de novos fotocatalisadores.

[1] D. Fernandes et al., *Ceram Int.*, 47 (2021) 10185-10188.

[2] D. Fernandes et al., *J Am Ceram Soc.*, 106 (2023) 399-409.