



INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA CRISTALINA DO Nb₂O₅ NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA RODAMINA B

CÁTIA LIANE ÜCKER¹; VITOR GOETZKE²; FÁBIO RIEMKE²; MÁRIO LÚCIO MOREIRA²; CRISTIANE WIENKE RAUBACH RATMANN²; SERGIO CAVA³

¹Universidade Federal de Pelotas – catiaucker@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – vitorgoetzke@gmail.com; fabio.riemke@gmail.com; mlucio3001@gmail.com; craubach.iqg@ufpel.edu.br

³Universidade Federal de Pelotas – sergiocava@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O processo de fotocatalise é baseado na ativação de um material semiconductor usando luz solar ou luz artificial. Fótons (hv) com energia igual ou maior do que a energia do gap do semiconductor são usados para excitar a superfície do material. Isso promove os elétrons presentes na banda de valência (BV) para a próxima banda de maior energia, ou seja, a banda de condução (BC), resultando na formação de um par elétron-buraco, com o elétron no BC e buraco no BV (Yahya et al, 2018; Ibhadon, 2013). Outras espécies que podem estar presentes na superfície do material, causam a ocorrência de uma reação redox, em que o buraco pode reagir com H₂O ligado à superfície para produzir radicais OH (HO'), enquanto o elétron pode reagir com O₂ para produzir o radical superóxido de oxigênio (O₂') (Raubach et al, 2013).

O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) é um material semiconductor amplamente utilizado nesse tipo de processo, sendo este estável termodinamicamente e com alta resistência à corrosão (Furukawa et al, 2014; Lopes et al, 2015). É caracterizado por uma ampla faixa de band gap, que é influenciado por sua fase cristalina (Le Viet et al, 2010). As fases cristalinas do Nb₂O₅ mudam com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Existem três fases principais: pseudo-hexagonal (TT) a 500 °C, ortorrômbica (T) a 700-900 °C e monoclinica (H) a temperaturas acima de 1000 °C (Nowak, 1999; Ücker et al, 2019).

Com isso, neste estudo, espécimes de pó de Nb₂O₅ com diferentes fases cristalinas, foram utilizados para analisar o comportamento de degradação fotocatalítica do material frente à Rodamina B (RhB).

2. METODOLOGIA

Para a síntese, 2g do precursor oxalato amoniacal de nióbio (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)].nH₂O), fornecido pela CBMM, foram solubilizados em 25 mL de água destilada, obtendo assim uma solução incolor. H₂O₂ (30% de volume) foi adicionado numa proporção de 10 mol por cada mol de Nb, resultando numa solução líquida amarela transparente, indicando assim a formação do complexo peróxido de nióbio (NPC). A solução foi submetida à agitação na temperatura de 50°C durante 10 minutos. A solução foi submetida a 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 130°C, permanecendo assim durante 15 minutos. A temperatura e a pressão do sistema foram monitoradas durante a síntese, com auxílio de um termopar e um manômetro que estão acoplados na célula reacional. O precipitado resultante foi submetido à lavagem com água destilada e posterior centrifugação, repetindo-se este processo três vezes seguidas para a eliminação de impurezas. 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 Nb₂O₅.

Em seguida, os pós foram sujeitos a um tratamento térmico nas temperaturas de 500°C e 700°C. A caracterização do material foi realizada pelas técnicas de difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), UV-visível e área de superfície (BET).

A atividade fotocatalítica das amostras de Nb₂O₅, sem e com tratamento térmico, foram analisadas pela degradação do corante RhB [C₂₈H₃₁ClN₂O₃] em solução aquosa, onde 50 mg de Nb₂O₅ foram dissolvidos em 50 mL de corante RhB (1x10⁻⁵ mol.L⁻¹). As amostras foram agitadas constantemente a 25 °C durante toda a análise em uma caixa fechada iluminada por seis lâmpadas UVC (15W TUV Philips, com intensidade máxima de 254 nm). Para evitar erros no resultado da adsorção, as amostras foram submetidas a agitação constante sem incidência de luz por um período de 15 min. Alíquotas das amostras foram adquiridas em intervalos de 30 minutos cada, até que o experimento fosse concluído aos 180 minutos. Todas as amostras foram centrifugadas para retirada dos particulados e o líquido foi submetido à análise de UV-Vis em espectrômetro Shimadzu (modelo UV-2600).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra o difratograma das amostras de Nb₂O₅ de acordo com a temperatura de tratamento térmico. A amostra sem tratamento térmico apresenta baixa cristalinidade, com picos tendendo a fase pseudohexagonal, enquanto que a amostra de 500 °C apresenta a fase pseudohexagonal (Ficha JCPDS nº 28-0317) e a amostra a 700 °C a fase ortorrômbica (Ficha JCPDS nº 27-1003).

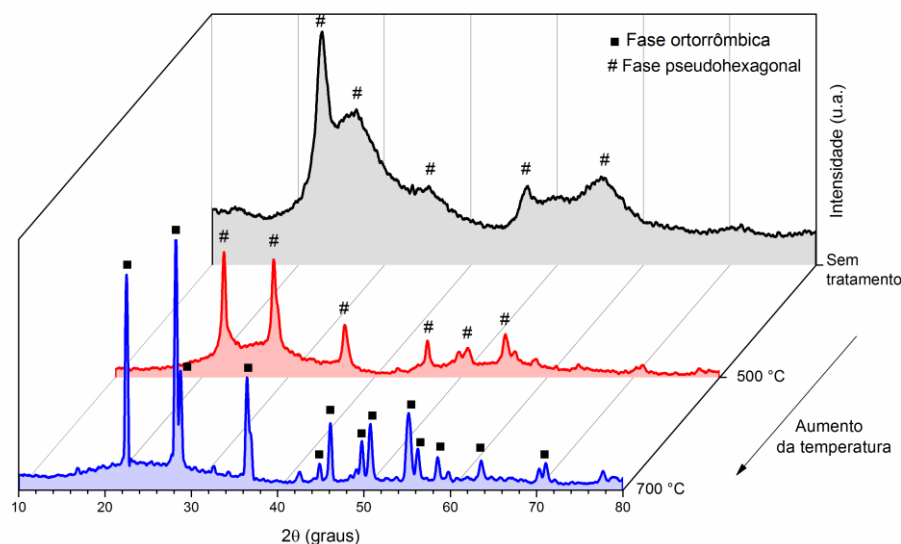


Figura 1 – Difratograma do Nb₂O₅ submetido a diferentes tratamentos térmicos

As várias estruturas cristalinas de Nb₂O₅, mostradas na Figura 1, mesmo apresentando similaridade entre elas, com tamanhos e formatos distintos, geram diferenças nas propriedades físico-químicas do material.

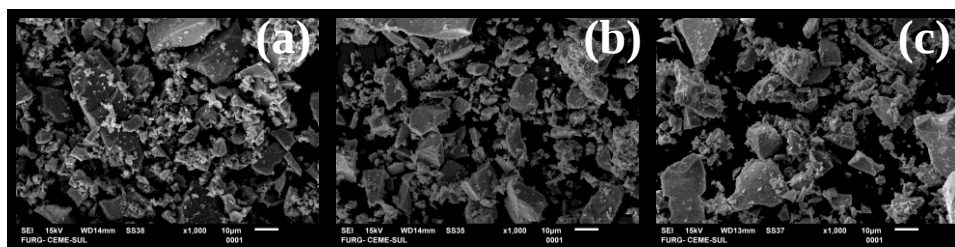


Figura 2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, sendo (a) Nb_2O_5 sem tratamento térmico, (b) 500°C e (c) 700°C .

A Figura 3 apresenta os resultados de band gap das amostras. Conforme há o aumento da temperatura de síntese, há a diminuição do valor do band gap do Nb_2O_5 , sendo 3,34 eV para a amostra sem tratamento térmico, 3,16 eV para 500°C e 3,04 eV para a amostra a 700°C .

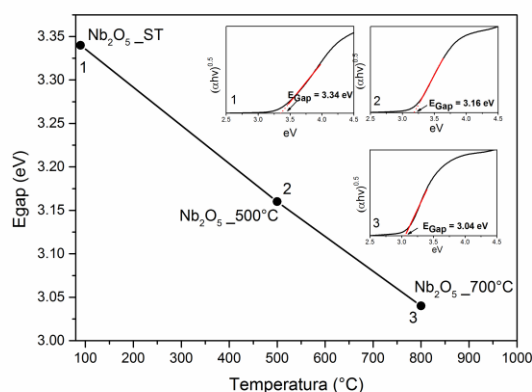


Figura 3 – Band gap das amostras

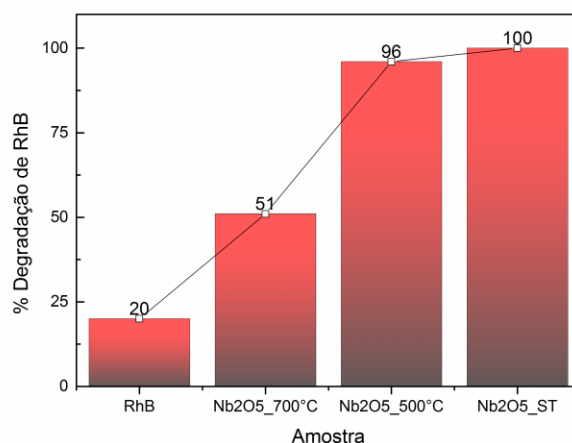


Figura 4 – % de degradação fotocatalítica de RhB

A área de superfície do material é influenciada pelo tratamento térmico. Conforme há o aumento da temperatura de tratamento térmico, há a diminuição da área de superfície do material. Com isso, a amostra sem tratamento térmico apresentou a maior área de superfície, sendo essa $91 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que a amostra tratada a 500°C apresentou $16 \text{ m}^2/\text{g}$ e a amostra tratada a 700°C o valor de $2 \text{ m}^2/\text{g}$. Esses resultados colaboram com o resultado de fotocatalise onde a amostra sem tratamento térmico, que possui a maior área de superfície, degrada mais rapidamente que as outras. A Figura 4 apresenta a quantidade degradada

para cada uma das amostras, sendo que a amostra sem tratamento térmico apresentou 100% de degradação do corante RhB em 90 minutos, enquanto que para a maior temperatura de tratamento térmico, 700°C, a degradação foi de 51% em 150 minutos. Isso mostra que conforme há o aumento da temperatura de tratamento térmico e a estrutura do material fica mais organizada, a atividade fotocatalítica diminuiu, indicando que a desorganização presente no Nb₂O₅ favorece o processo fotocatalítico. Como a área de superfície é maior para baixas temperaturas, o material consegue absorver mais corante, facilitando o processo.

4. CONCLUSÕES

O Nb₂O₅ é sintetizado por um método simples, rápido, com baixas temperaturas e que resulta no Nb₂O₅ na fase amorfa. Isso facilita a investigação da estrutura cristalina do Nb₂O₅ através da aplicação de diferentes temperaturas de tratamento térmico. O controle da estrutura cristalina é importante para mostrar o desempenho fotocatalítico do semicondutor Nb₂O₅, uma vez que estruturas com baixa cristalinidade apresentaram melhor eficiência de degradação do corante RhB, permitindo 100% de degradação em 90 minutos de análise. O valor mais elevado da área de superfície para esse material auxilia no processo fotocatalítico. Esses resultados sugerem que o método de síntese é adequado para a obtenção de Nb₂O₅ com excelente atividade fotocatalítica.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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, **J. Environ. Chem. Eng.** 6, 7411-7425, 2018.

IBHADON, A.O., FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, **Catalysts**. 3, 189–218, 2013.

RAUBACH, C.W., DE SANTANA, Y.V.B., FERRER, M.M., BUZOLIN, P.G.C., LONGO, E. Photocatalytic activity of semiconductor sulfide heterostructures, **Dalton Trans.** 42, 11111–11116, 2013.

FURUKAWA, S., SHISHIDO, T., TERAMURA, K., TANAKA, T. Photocatalytic Oxidation of Alcohols over TiO₂ Covered with Nb₂O₅, **ACS Catalysis**. 2, 175–179, 2012.

LOPES, O.F., DE MENDONÇA, V.R., SILVA, F.B.F., PARIS, E.C., RIBEIRO, C. Óxidos de Nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em Fotocatálise Heterogênea, **Quim. Nova**. 38, 106–117, 2015.

LE VIET, A., JOSE, R., REDDY, M.V., CHOWDARI, B.V.R., RAMAKRISHNA, S. Nb₂O₅ photoelectrodes for dye-sensitized solar cells: Choice of the polymorph, **J. Phys. Chem. C**. 114, 21795–21800, 2010.

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, **J. Am. Ceram. Soc.** 102, 1884–1892, 2019.

NOWAK, I., ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.* 99, 3603–3624, 1999.