

OTIMIZAÇÃO DE SÍNTESE DE MATERIAIS NANOPARTICULADOS CONTENDO NIÓBIO POR ROTA HIDROTHERMAL PARA UTILIZAÇÃO EM PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS

Fernanda Cunha da Silva¹ (IC), Fabrício Vieira de Andrade (PQ)¹

¹Universidade Federal de Itajubá

Palavras-chave: Fotocatálise. hidrotermal. nanoparticulados. niobatos.

Introdução

Niobatos de metais alcalinos em forma de nanopartículas são uma alternativa promissora aos materiais piezoelétricos e ópticos tradicionais, que são frequentemente baseados em chumbo. Conforme apontado por Wu, Liu, e Chen (2009), a principal vantagem desses niobatos é a sua baixa toxicidade, o que os torna uma escolha mais sustentável. Uma aplicação notável desses materiais é a fotocatálise. Eles são capazes de absorver luz e, por meio da geração de pares de elétrons e buracos, podem decompor poluentes orgânicos. De acordo com Shi et al. (2012), essa propriedade os torna eficazes na purificação de água e ar. Além disso, as propriedades ferroelétricas e piezoelétricas desses materiais abrem oportunidades para o desenvolvimento de novas tecnologias, como sensores, atuadores e dispositivos de memória. O potencial de materiais como os niobatos alcalinos é vasto, mas sua aplicação em larga escala ainda enfrenta desafios. Para que sejam amplamente utilizados, é preciso melhorar a estabilidade térmica e otimizar os métodos de síntese. A diversidade de nanoestruturas (nanofios, nanotubos, etc.) e a maior área superficial dos nanomateriais cerâmicos lhes conferem propriedades únicas, como maior atividade fotocatalítica, o que os torna promissores para a descontaminação ambiental. Contudo, a síntese desses materiais ainda é complexa, e o principal desafio é conseguir produzir materiais com propriedades controladas e reprodutíveis.

Metodologia

Este estudo foca na síntese de niobato de sódio e niobato de potássio usando o método hidrotérmico. Esse processo, que ocorre em altas pressões dentro de um reator de aço (autoclave), agiliza a produção do material. Além disso, permite um controle preciso das propriedades dos cristais durante sua formação. A aceleração do aquecimento até a temperatura de síntese, graças a um sistema de monitoramento personalizado, garante um controle ainda maior das condições da

reação. Para os niobatos de sódio sintetizados a partir do precursor óxido de nióbio foram variados os seguintes parâmetros: tempo de reação, temperatura e concentração dos reagentes. As condições foram baseadas em estudos anteriores do nosso grupo e na literatura científica. Para ilustrar as condições experimentais, as tabelas abaixo apresentam as variações dos parâmetros utilizados na síntese de ambos os materiais.

| Niobatos de sódio | | | | |
|-------------------|-----------|------------------|---------------|----------|
| Amostra | Tempo [h] | Temperatura [°C] | Precursor [M] | NaOH [M] |
| Na1 | 2 | 180 | 0,6 | 6 |
| Na2 | 2 | 160 | 0,6 | 6 |
| Na3 | 1 | 160 | 0,6 | 6 |
| Na4 | 2 | 160 | 0,6 | 3 |
| Na5 | 2 | 160 | 0,6 | 10 |

Tabela 1 - Condições experimentais de síntese do niobato de sódio.

Já a metodologia experimental para a síntese dos niobatos de potássio envolveu a variação de dois parâmetros: tempo de reação, temperatura e concentração do precursor (oxalato amoniacal de nióbio). A concentração do hidróxido de potássio foi fixada em 12M ao longo de todos os experimentos. A Tabela 2 apresenta as condições utilizadas na síntese dos niobatos de potássio.

| Niobatos de potássio | | | | |
|----------------------|-----------|------------------|---------------|---------|
| Amostra | Tempo [h] | Temperatura [°C] | Precursor [M] | KOH [M] |
| K1 | 2 | 160 | 0,231 | 12 |

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

| | | | | |
|-----|----|-----|-------|----|
| K2 | 2 | 160 | 0,924 | 12 |
| K3 | 1 | 160 | 0,231 | 12 |
| K4 | 1 | 160 | 0,924 | 12 |
| K5 | 1 | 180 | 0,231 | 12 |
| K6 | 2 | 180 | 0,231 | 12 |
| K7 | 1 | 180 | 0,924 | 12 |
| K8 | 2 | 180 | 0,924 | 12 |
| K9 | 4 | 180 | 0,115 | 12 |
| K10 | 8 | 180 | 0,115 | 12 |
| K11 | 24 | 180 | 0,231 | 12 |
| K12 | 4 | 180 | 0,231 | 12 |
| K13 | 8 | 180 | 0,231 | 12 |

Tabela 2 - Condições experimentais de síntese do niobato de potássio.

Posteriormente, a fim de remover impurezas e resíduos de reagentes, os materiais sintetizados foram purificados por lavagem repetida com água destilada (quatro vezes) e, em seguida, com acetona. Para garantir a completa remoção do solvente, as amostras foram secas em estufa a 80°C durante 24 horas.

Por fim, os materiais foram submetidos à análise por Difração de Raios X (DRX) que permitiu a identificação das fases presentes e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliação da morfologia. Por meio do MEV, foi possível identificar partículas com morfologias e dimensões distintas.

Resultados e discussão

Na etapa de síntese do niobato de sódio e do niobato de potássio, foi observado que apenas algumas amostras apresentaram o resultado esperado. Essas amostras, que serão detalhadas nos resultados, mostraram a formação de uma fase única e uma cristalinidade superior, além de um tamanho de partícula ideal. As demais amostras, apesar de também terem sido sintetizadas, formaram fases intermediárias indesejadas, o que comprometeu sua aplicabilidade. Por essa razão, optou-se por apresentar e discutir apenas os resultados das amostras que alcançaram a qualidade e a pureza necessárias para

a aplicação final. Através da Difração de Raios X (DRX), foi possível identificar a fase presente no material sintetizado.

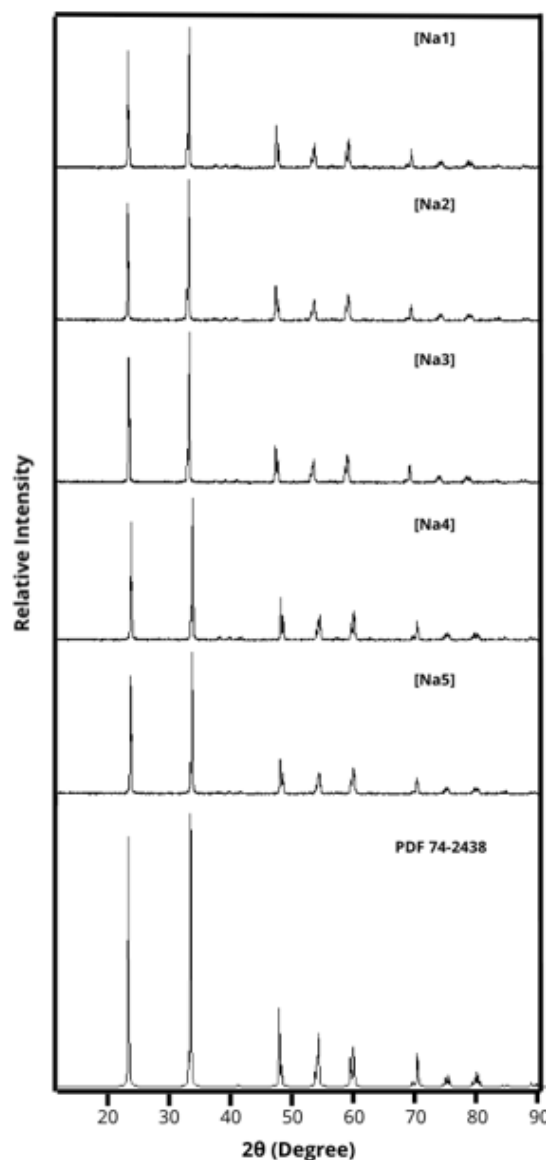


Figura 1 - Difratoograma das amostras Na1, Na2, Na3, Na4 e Na5 de niobatos de sódio.

Os difratogramas apresentados na Figura 1 revelaram a formação exclusiva da fase ortorrômbica do niobato de sódio para todas as amostras sintetizadas, sem a presença de picos adicionais que indicam a presença de fases secundárias.

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

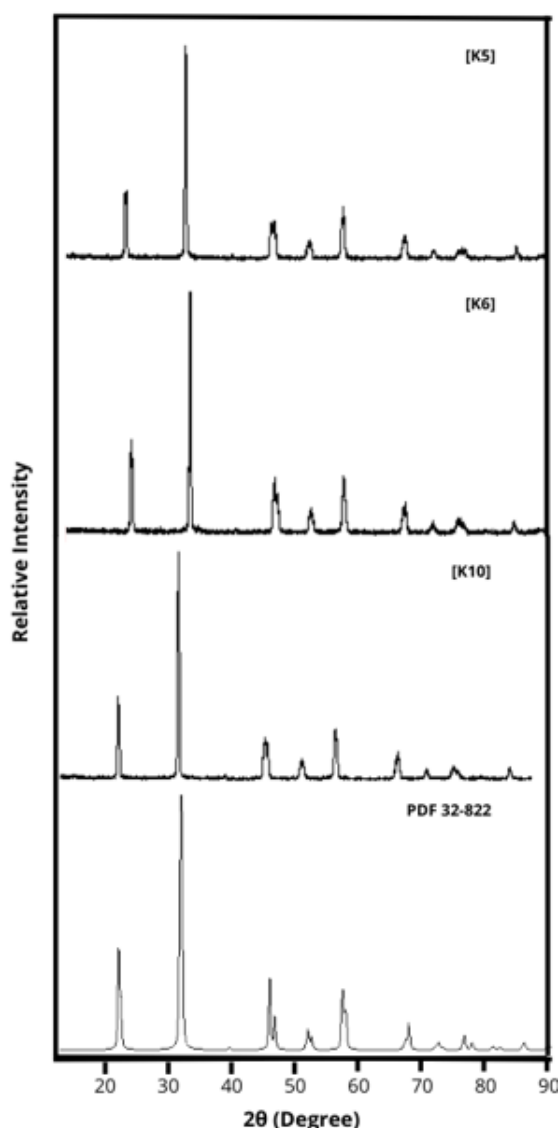


Figura 2 - Difratoograma das amostras K5, K6 e K10 dos niobatos de potássio.

A análise dos difratogramas mostrados na Figura 2 permitiu identificar a fase cristalina presente nas amostras sintetizadas. Em ambos os casos, foi observada exclusivamente a fase romboédrica do niobato de potássio, indicando alta pureza e cristalinidade dos materiais obtidos.

Por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) conjuntamente com o Software ImageJ, foi possível avaliar a morfologia predominante nos materiais sintetizados e estimar o tamanho médio das partículas. Conforme apresenta a Figura 3, todos os niobatos de sódio sintetizados sob diferentes condições

de tempo exibiram conformações cúbicas, podendo-se observar partículas maiores e menores. O tamanho das partículas obtidas na síntese de 2 horas variaram de 0,084 - 3 μm , enquanto aquelas sintetizadas por 1 hora variaram de 0,07 - 1,8 μm .

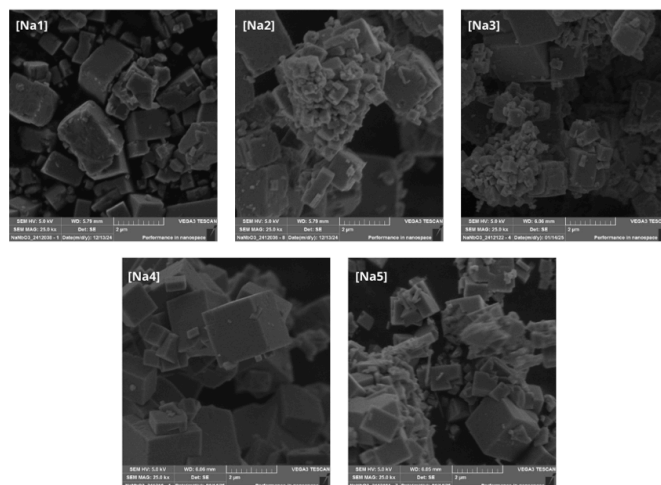


Figura 3 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras Na1, Na2, Na3, Na4 e Na5 de niobatos de sódio.

A Figura 4, que se refere aos niobatos de potássio, mostra aglomerados de partículas com tamanhos majoritariamente nanométricos, embora algumas partículas maiores também possam ser vistas. As partículas sintetizadas em 1 hora apresentaram um tamanho que varia de 0,99 a 2,1 μm . Já aquelas sintetizadas em 2 horas variaram de 0,077 a 1,726 μm . Por fim, as partículas produzidas em 8 horas ficaram entre 0,149 e 3,2 μm .

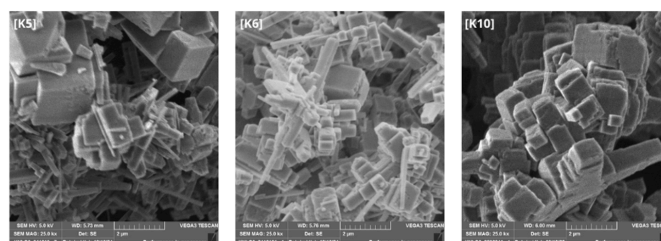


Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras K5, K6 e K10 dos niobatos de potássio.

Conclusões

Os niobatos de sódio (NaNbO_3) sintetizados apresentaram uma fase única em todas as análises de

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

difratogramas, independentemente dos parâmetros de reação. Não foram identificados picos que indicassem a presença de fases secundárias. Em relação ao tamanho das partículas de NaNbO_3 foram maiores do que o esperado, variando entre 0,07 e 3 micrômetros, o que pode comprometer as propriedades fotocatalíticas desses materiais.

Quanto aos niobatos de potássio, a análise por difração de raios X confirmou a formação exclusiva da fase romboédrica nas condições de sínteses estabelecidas na amostra K5, K6 e K10. As morfologias dos niobatos de potássio apresentaram aglomerados de partículas com tamanhos majoritariamente nanométricos (evidenciados pela textura), embora algumas partículas maiores também possam ser vistas, variando de 0,077 e 3 micrômetros. As demais amostras de niobato de potássio apresentaram formação de fases intermediárias indesejadas e tamanhos maiores, o que comprometeu sua aplicabilidade.

nanoparticles with high photocatalytic activity for degradation of organic dyes.”. *J Am Ceram Soc.* 2023; 106:399–409. <https://doi.org/10.1111/jace.18740>.

3] Shi, H., Li, X., Wang, D., Yuan, Y., Zou, Z., & Ye, J. (2009). *NaNbO₃ Nanostructures: Facile Synthesis, Characterization, and Their Photocatalytic Properties.* *Catalysis Letters*, 132(1-2), 205–212. doi:10.1007/s10562-009-0087-8.

4] LI, P. et al. “The Effects of Crystal Structure and Electronic Structure on Photocatalytic H₂ Evolution and CO₂ Reduction over Two Phases of Perovskite-Structured NaNbO_3 .” *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012): 7621-7628.

5] WERMUTH, T. B. “Síntese hidrotermal assistida por microondas do KNbO_3 e sua caracterização microestrutural e de propriedades ópticas, elétricas e fotocatalíticas”. 2019.

Agradecimentos

O autor agradece à FAPEMIG (RED-00144-22) e ao CNPq (405828/2022-5) pelo apoio financeiro deste trabalho e Fernanda Cunha da Silva agradece à agência financiadora pela bolsa de pesquisa e a Universidade Federal de Itajubá pelo suporte.

**Referências**

1] Wu, S. Y., Liu, X. Q., & Chen X, M.. (13 November 2009). Hydrothermal synthesis of NaNbO_3 with low NaOH concentration. Department of Materials Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China.

2] FERNANDES, D. et al. “Fast synthesis of NaNbO_3