

## Niobato de Cobre Obtido via Síntese Hidrotérmica e Método Pechini para Produção de Hidrogênio Verde

Isabela M. Vernin<sup>1</sup> (IC), Fabrício V. Andrade (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Itajubá – Campus Itabira

O trabalho em questão foi realizado no âmbito do curso de Engenharia de Materiais, com ênfase na obtenção de materiais fotocatalisadores. Esta pesquisa tem como principal objetivo promover a obtenção de catalisadores à base de nióbio para a aplicação na evolução de hidrogênio, sendo o niobato de cobre ( $\text{CuNb}_2\text{O}_6$ ) o principal produto obtido em laboratório para ser aplicado como catalisador do processo.

Este composto possui propriedades ferroelétricas e piezoelétricas, sendo importante para diversas aplicações no meio científico, assim como na evolução de hidrogênio. O método de obtenção do material foi a síntese pelo método hidrotérmico e Método Pechini. Suas caracterizações foram feitas por meio de difração de raio-X (DRX).

**Palavras-chave:** Síntese.  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$ . Fotocatálise. Hidrogênio. Nióbio.

### Introdução

O niobato de cobre ( $\text{CuNb}_2\text{O}_6$ ) é um material com propriedades ferroelétricas e fotocatalíticas, sendo promissor para diversas aplicações tecnológicas. Sua síntese foi realizada pelos métodos hidrotérmico e Pechini. No método hidrotérmico, precursores como óxido de nióbio e hidróxido de cobre (Figura 1) são colocados em solução alcalina e submetidos a altas temperaturas em autoclave, favorecendo a formação de cristais com morfologia controlada. O método Pechini baseia-se na formação de uma resina polimérica, onde íons metálicos são quelados pelo ácido cítrico e incorporados em uma cadeia polimérica formada pela reação com etileno glicol. Após ajuste de pH e aquecimento, obtém-se uma resina homogênea que, após tratamento térmico, gera a fase cerâmica desejada, garantindo boa distribuição dos íons.

Esta pesquisa tem como objetivo sintetizar o  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$  e analisar suas propriedades físico-químicas para avaliar seu potencial fotocatalítico na produção de hidrogênio. Para isso, foram realizadas sínteses pelo método hidrotérmico e Pechini, e caracterização mineralógica para futuros testes de desempenho na evolução de hidrogênio.

### Metodologia

Nesta pesquisa, o  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$  foi sintetizado principalmente pelo método hidrotérmico, utilizando  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e hidróxido de cobre II em meio aquoso, com ajuste de pH por NaOH para aproximadamente 13. A solução/suspensão foi colocada em autoclave em uma temperatura entre 180 a 200 graus, durante 6 horas. Após isso, foi resfriada naturalmente, filtrada e lavada. Depois foi submetido para análise de difração de raios-X.

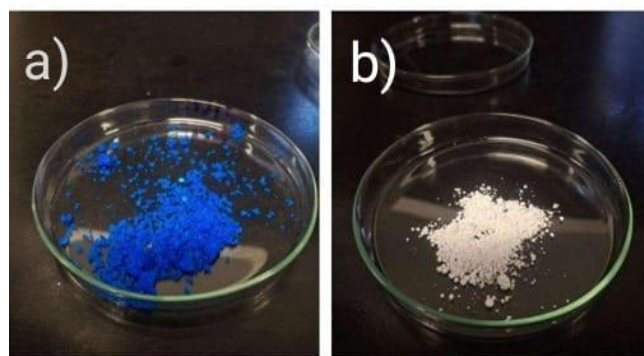


Figura 1 – Componentes utilizados na síntese hidrotérmica (a) hidróxido de Cobre II e b) pentóxido de nióbio).

Fonte: Autor

No método Pechini, foi utilizado ácido cítrico como

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

agente quelante, etilenoglicol como poliol e oxalato amoniacal de nióbio e nitrato de cobre (II) como precursores para os metais. As soluções aquosas dos sais metálicos foram preparadas separadamente ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (0,05M) e  $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  (0,1M). A um volume de 50 mL de cada uma dessas soluções foi adicionado ácido cítrico (5,7636 gramas) aquecidas inicialmente a 50°C por 30 min. Em seguida, a solução de nitrato de cobre foi vertida na solução de oxalato amoniacal de nióbio, e a temperatura foi ajustada para 50°C. O sistema foi deixado sob agitação à essa temperatura por 30 min. Após essa etapa, a temperatura de ambas as soluções foi elevada para 85 °C e adicionado o etilenoglicol, os sistemas permaneceram em agitação nesta temperatura por 30 min. Após esse período, o sistema contendo o citrato de cobre foi vertido no sistema contendo o citrato de nióbio. Depois de 30 min. sob agitação à 85 °C, o sistema contendo o citrato de ambos os metais foi deixado em repouso para resfriar naturalmente até a temperatura ambiente. Após essa etapa a resina formada foi desidratada a 110°C por 24 h e calcinadas a 600 °C por 3 h. O pó resultante foi lavado, centrifugado, seco e purificado com solução de HCl (0,1 M), seguidos de nova lavagem e secagem.

Um volume de 50 mL de cada uma dessas soluções. Após isso, foram aquecidas inicialmente a 50 °C.

Após isso a temperatura foi ajustada para aproximadamente 85 °C. Nesta etapa, inicia-se a formação dos quelatos, ou seja, o ancoramento dos íons metálicos na molécula de ácido cítrico. Depois de um intervalo de 20 minutos, uniu-se as duas amostras e foi colocado na estufa para secar.



Figura 2 – Resina polimérica antes de ir para a estufa.  
Fonte: Autor

Após 12 horas na estufa, a amostra foi colocada no forno a 600° C para formação do composto.



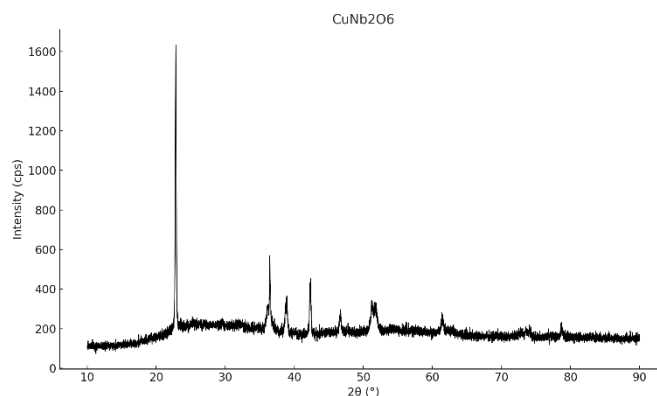
Figura 3 – Amostra após ser retirada do forno.  
Fonte: Autor

A amostra foi lavada 3 vezes com água destilada e enviada para análise.

## Resultados e discussão

Na síntese realizada por método hidrotérmico, foram encontrados os resultados a seguir.

Após a análise realizada no QualX (programa utilizado para as análises de difração de raios – X) e pelo Origin (programa utilizado para construir o gráfico do difratograma), Os resultados obtidos foram:



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

Figura 4 – Picos encontrados dentro da amostra.

Fonte: Autor

Após as análises, foram encontrados como resultado da síntese o Óxido de Cobre (CuO).

A formação predominante de óxido de cobre (CuO) na síntese hidrotérmica pode ter ocorrido devido a diversos fatores. Um possível motivo é o desequilíbrio na proporção entre os precursores, com excesso de cobre ou falta de nióbio. Além disso, o pH inadequado da solução pode ter favorecido a precipitação de CuO. Temperaturas ou tempos insuficientes, má homogeneização da mistura e presença de oxigênio durante a reação ou calcinação também podem ter contribuído para a formação do óxido em vez do niobato de cobre (CuNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>). Ajustes nesses parâmetros são necessários para obter a fase desejada.

Na síntese realizada pelo pechini, foram obtidos alguns resultados. A coloração da amostra (citada anteriormente na figura 5) demonstra um verde musgo, semelhante a sínteses realizadas do niobato de cobre referente a literatura.

Os picos para o niobato de cobre das literaturas estão na imagem a seguir.

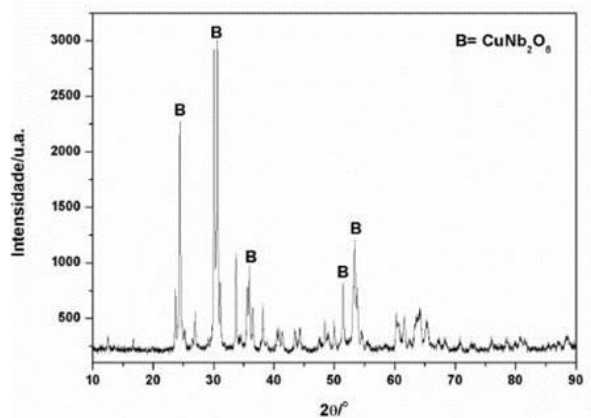


Figura 5 – Picos do Niobato de Cobre.

Fonte: UNIFEI

Fazendo uma comparação com os picos encontrados na análise, alguns picos se assemelham mas não são iguais.

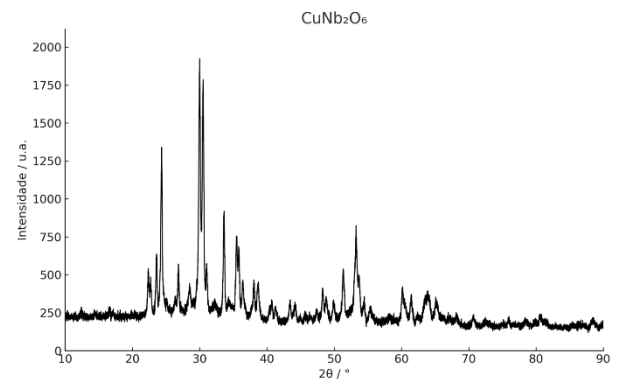


Figura 6 – Picos encontrados dentro da amostra representados pelo gráfico.

Fonte: Autor

O composto gerado não obteve a fase do niobato de cobre. Possivelmente gerou outro composto químico, como pentóxido de nióbio e Óxido de cobre.

Ambas análises das difrações de raios-X apresentaram ruídos consideráveis, as quais podem atrapalhar na análise dentro dos programas utilizados.

Após as sínteses, resultados finais obtidos em cada síntese foram:



Figura 7 – Amostra obtida através do método pechini.

Fonte: Autor

Pelo método hidrotérmico, o material final obtido foi:

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

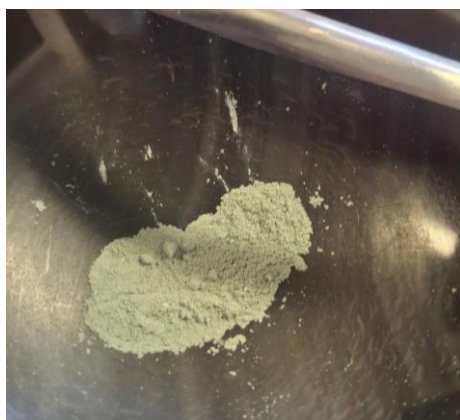


Figura 8 – Amostra obtida através do método hidrotérmico  
Fonte: Autor

### Conclusões

A síntese do  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$  apresentou resultados distintos conforme o método empregado. Pelo método hidrotérmico, observou-se a formação predominante de óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), possivelmente devido a fatores como proporção inadequada de precursores, pH desfavorável, tempo e temperatura de reação insuficientes ou má homogeneização da mistura.

Esses resultados indicam a necessidade de ajustes nos parâmetros experimentais para obtenção da fase pura do niobato de cobre. Já pelo método Pechini, foi possível obter um material mais homogêneo e com melhor controle da composição, evidenciando maior potencial para a síntese do  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$ . De modo geral, o estudo permitiu compreender a influência das condições de síntese sobre a formação das fases e forneceu subsídios para otimização dos processos visando aplicações fotocatalíticas na produção de hidrogênio.

### Agradecimentos

Agradeço à Universidade Federal de Itajubá, por me oferecer a oportunidade de desenvolver este trabalho em laboratórios de excelência, proporcionando um ambiente inspirador para a pesquisa.

Agradeço o apoio da FAPEMIG (RED-00144-22) por todo suporte financeiro ao projeto realizado.

Não poderia esquecer de mencionar o apoio concedido pelo CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento

Científico e Tecnológico) que tornou viável a realização deste estudo por meio da concessão de bolsa de pesquisa.



### Referências

- [1] BARROS, Nathália Mariano. **Síntese e caracterização de niobatos de Cu e Ag para aplicações antifúngicas**. 2021. 76 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Itajubá, Campus Itabira, Itabira, 2021.
- [2] Companhia Brasileira de Metalurgia e **Mineração (CBMM)**. (s.d.). **Nióbio: aplicações e mercado**.
- [3] WEISS, Morten; MARSCHALL, Roland. **Syntheses and characterisation of p-type copper niobium oxides for photocatalytic hydrogen generation**. *Applied Catalysis A: General*, v. 661, p. 119234, 2023.
- [4] LIAO, Chi-Hung; HUANG, Chao-Wei; WU, Jeffrey C. S. **Catalysts for water splitting: A review**. *Catalysts*, v. 2, n. 4, p. 490-516, 2012.