

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

Fernanda Cunha da Silva¹ (IC), Guilherme Oliveira Siqueira², Fabrício Vieira de Andrade (PQ)¹

¹Universidade Federal de Itajubá

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

Introdução

De acordo com Wu, Liu e Chen (2009), os niobatos de alcalinos nanoparticulados são materiais inovadores com grande potencial para substituir os tradicionais materiais piezoelétricos e ópticos à base de chumbo devido à sua menor toxicidade e aspectos ambientais. Para serem amplamente utilizados, desafios como a melhoria da estabilidade térmica e a otimização dos processos de síntese devem ser superados. A diversidade de formas e tamanhos das nanopartículas de niobato alcalinos confere a elas propriedades únicas, possibilitando novas aplicações, como a descontaminação ambiental. A síntese de nanomateriais cerâmicos permite obter uma variedade de nanoestruturas (nanofios, nanotubos, nanofolhas e nanopartículas) com propriedades significativamente diferentes das cerâmicas convencionais. A maior área superficial, densidade de defeitos, anisotropia e o fenômeno do confinamento quântico presentes nessas nanoestruturas resultam em uma maior atividade fotocatalítica. Essa característica, em particular, torna as nanocerâmicas altamente promissoras para a degradação de poluentes orgânicos, oferecendo uma alternativa eficiente e sustentável para o tratamento de efluentes. Apesar do grande potencial, a aplicação desses materiais é limitada pela complexidade de sua síntese. Um dos principais desafios é obter materiais com propriedades controladas e reprodutíveis, o que está diretamente relacionado com o método de síntese empregado. Nesse contexto, o controle preciso da fase e da estrutura cristalina é fundamental.

Metodologia

O presente estudo aborda a síntese de niobato de sódio e niobatos de potássio pela rota hidrotérmica, um procedimento de alta pressão realizado em autoclave de aço, que permite a aceleração da produção do material, permitindo um bom controle sobre as propriedades do material através do crescimento e formação de cristais. O sistema empregado garante um tempo de aquecimento reduzido até a temperatura de síntese, através de monitoramento personalizado do aquecimento, o que permite ter um maior controle das condições.

Neste trabalho, investigou-se a síntese de niobatos de sódio sob diferentes condições reacionais. As condições investigadas foram baseadas na literatura e em estudos prévios realizados pelo grupo de pesquisa. Como precursores foram utilizados oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e pentóxido de nióbio. A concentração de hidróxido de sódio foi ajustada de acordo com o precursor: 12 M para oxalato amoniacal de nióbio e 6 M para pentóxido de nióbio, como descrito por Wu, Liu e Chen (2009). Foram realizadas variações nos parâmetros de tempo de reação e concentração do precursor, a fim de avaliar sua influência nas propriedades do material. As condições experimentais de síntese dos materiais estão detalhadas na Tabela 1.

Niobatos de sódio			
Precursor	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Concentração precursor (M)
Oxalato	2	160	0,231
Oxalato	6	160	0,077
Nb_2O_5	2	160	0,6M

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

Além disso, também foram sintetizados niobatos de sódio utilizando como precursor oxalato amoniacal de nióbio e com adição de polietilenoglicol (PEG) (Shi et al., 2009). A Tabela 2 apresenta um resumo das condições experimentais empregadas na síntese dos materiais.

Niobatos de sódio			
Tempo (h)	Temperatura (°C)	Concentração precursor (M)	Concentração PEG (M)
2	160	0,231	0,522
6	160	0,077	0,1741

Tabela 2 - Condições experimentais da síntese do niobato de sódio utilizando oxalato amoniacal de nióbio como precursor.

A metodologia experimental para a síntese dos niobatos de potássio envolveu a variação de dois parâmetros: tempo de reação e concentração do precursor (oxalato

amoniaco de nióbio). A concentração do hidróxido de potássio foi fixada em 12M ao longo de todos os experimentos. A Tabela 3 apresenta as condições utilizadas na síntese dos materiais.

Niobatos de potássio		
Tempo (h)	Temperatura (°C)	Concentração precursor (M)
2	160	0,231
6	160	0,077

Tabela 3 - Condições experimentais da síntese do niobato de potássio utilizando oxalato amoniaco de nióbio como precursor.

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 do niobato de sódio e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliação da microestrutura. Por meio do MEV, foi possível identificar partículas com morfologias e dimensões distintas. Amostras de niobatos de sódio e potássio sintetizadas a partir do precursor, oxalato amoniaco de nióbio, foram submetidas a DRX e MEV para caracterização estrutural e morfológica. As amostras de niobato de sódio obtidas a partir do pentóxido de nióbio e com adição de PEG ainda não foram caracterizadas por essas técnicas.

Resultados e discussão

Os materiais sintetizados foram submetidos à análise de Difração de Raios X (DRX), que permitiu a identificação dos materiais sintetizados e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliação da morfologia obtida. Por meio do MEV, foi possível identificar partículas com diferentes dimensões.

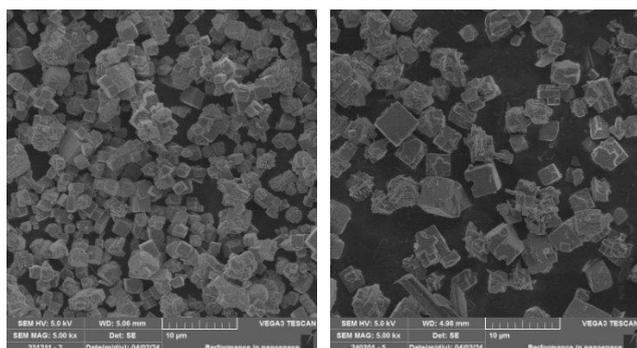


Figura 1 - Micrografias MEV de niobatos de sódio

preparados a 160°C variando a concentração do precursor e tempo variáveis (a) 0,077M at 6h (b) 0,231M at 2h

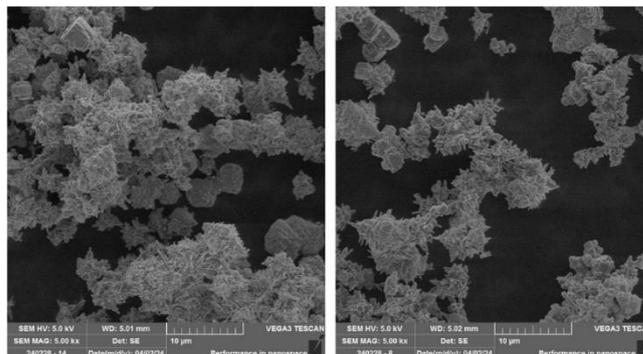


Figura 2 – Micrografias MEV de niobatos de potássio preparados a 160°C variando a concentração do precursor e tempo variáveis (a) 0,077M at 6h (b) 0,231M at 2h

Os niobatos de sódio sintetizados sob ambas as condições de tempo exibiram conformações cúbicas. As partículas obtidas após 2 horas variaram de 1 - 2 µm, enquanto aquelas sintetizadas por 6 horas variaram de 0,7 - 2 µm. Na Figura 2, observam-se aglomerados de partículas muito pequenas, de natureza nanométrica, cuja textura evidencia essa característica. O equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) não possui resolução suficiente para determinar o tamanho dessas partículas diminutas. Portanto, será necessário realizar análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) para avaliar com precisão morfologia dessas partículas.

A outra técnica de caracterização utilizada foi a análise por difratometria de raios X (DRX) que permitiu a identificação das fases cristalinas presentes nos materiais sintetizados.

Os difratogramas apresentados na Figura 3 revelaram a formação exclusiva da fase monoclinica do niobato de sódio para as amostras sintetizadas por um período de 6 horas indicando alta pureza cristalina dos materiais obtidos. O niobato de sódio sintetizado em 2 horas apresentou, além do padrão de difração característico da fase monoclinica com fase principal, picos adicionais, indicando a presença de uma fase secundária não identificada.

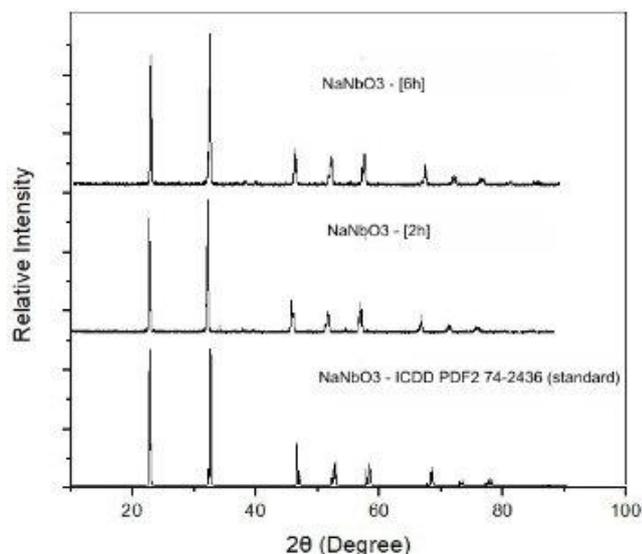


Figura 3 - DRX das amostras preparadas a 160°C variando a concentração e o tempo.

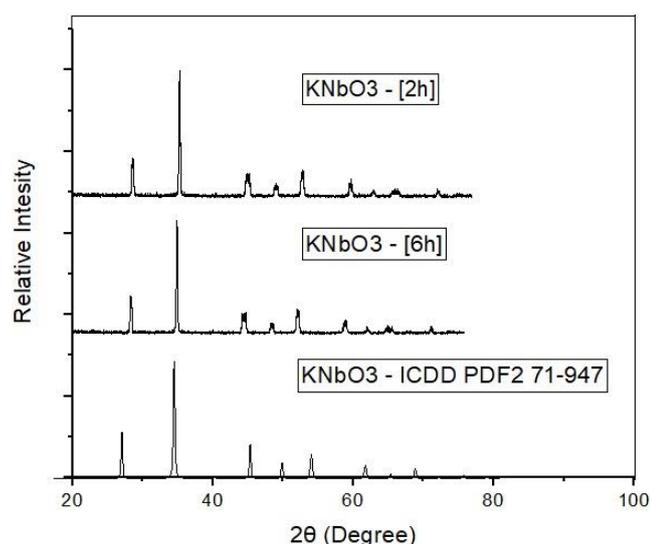


Figura 4 - DRX das amostras preparadas a 160°C variando a concentração e o tempo.

A análise dos difratogramas apresentados na Figura 4 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.

Conclusões

O niobato de sódio (NaNbO_3) foi sintetizado a 160°C, variando as concentrações do precursor e o tempo de reação. Os resultados de difração de raios X confirmaram a presença de uma única fase cristalina na amostra sintetizada em 6 horas, enquanto a amostra sintetizada em

2 horas apresentou picos adicionais, indicando a formação de uma fase secundária. Para os niobatos de potássio, a análise dos dados de difração de raios X indicou a formação exclusiva da fase romboédrica em ambas as condições de síntese. O objetivo deste estudo foi otimizar a síntese hidrotérmica de nanopartículas de niobatos alcalinos para aplicações fotocatalíticas. As morfologias dos niobatos de potássio apresentaram aglomerados de partículas muito pequenas, de natureza nanométrica, evidenciado pela textura. No entanto, para ter confirmação exata do tamanho da partícula, deve-se realizar uma caracterização utilizando a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Já as partículas de niobato de sódio sintetizadas foram maiores do que o esperado, variando entre 0,7 e 2 micrômetros, o que pode comprometer as propriedades fotocatalíticas desses materiais. Além disso, vale destacar que as amostras sintetizadas com a adição de PEG e utilizando pentóxido de nióbio como precursor ainda não foram caracterizadas. Essas caracterizações por DRX e MEV, serão realizadas em estudos futuros.

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 CNPq 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 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). NaNbO_3 Nanostructures: Facile Synthesis, Characterization, and Their Photocatalytic Properties. Catalysis Letters, 132(1-2), 205–212. doi:10.1007/s10562-009-0087-8.