

Obtenção de niobato de cálcio através do método dos precursores poliméricos

Lucas Rafael Quirino de Andrade¹; Andriele Lange da Rosa²; Franciene San Martins Rodrigues²; Maicon Dinael Ücker²; Renato de Gouveia Cantoneiro²; Cristiane Raubach Ratmann³

¹Universidade Federal de Pelotas – lucasrqandrade@gmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – andrielelange@hotmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – francielensmr2@hotmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – maicondinael@hotmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – renatogouveia1@hotmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – craubach.iqg@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Materiais em escalas nanométricas são de grande interesse atualmente por conta de suas propriedades ópticas dependentes da morfologia e por aplicações em diversas áreas como catálise e sensores. Pode-se destacar a fotocatálise como uma área de interesse por ser considerada uma maneira de prover energia renovável e atuar na diminuição de impactos ambientais. Uma elevada área superficial e absorção óptica são as propriedades de maior relevância para photocatalisadores, sendo o controle de sua estrutura cristalina e morfologia os fatores cruciais para a atividade photocatalítica (CHO et al., 2009).

O método de sinterização escolhido para a produção do material é fundamental para as características obtidas. Neste trabalho, optou-se pela síntese dos precursores poliméricos (Pechini) por permitir um bom controle da estequiometria e da morfologia. De forma geral, pode-se explicar esse método como baseado na formação de quelantes entre íons metálicos e ácidos carboxílicos. Ocorre-se polimerização através da reação com poliálcoois, que ao serem aquecidos a temperaturas moderadas favorecem reações de condensação, o que causa poliesterificação. Obtém-se então uma resina, que é submetida a pré-calcinação para decomposição de materiais orgânicos em excesso e, em seguida, calcinação, para obter-se a fase pretendida para o material (RABA; BAUTISTA-RUÍZ; JOYA, 2016; LEITE et al, 1995).

A variação de precursores usados para a obtenção do material também é uma importante maneira de controle das mencionadas características, em especial da morfologia. Diferentes precursores como nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) podem ser usados na obtenção do material de interesse, o $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (CHO et al., 2009; HSIAO et al., 2008). Destaca-se que, de acordo com MURAKAMI et al. (2007), cascas de ovos contém mais de 90% de CaCO_3 em sua composição, o que indica a possibilidade de seu reaproveitamento para a produção de materiais.

Neste trabalho desenvolve-se a obtenção de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ através do método dos precursores poliméricos com o objetivo de avaliar o efeito dos diferentes precursores de cálcio (com destaque ao proveniente de cascas de ovos, por ser uma alternativa naturalmente encontrada), e com o intuito de, posteriormente, aplicar o material como um photocatalisador.

2. METODOLOGIA

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ comercial, CaCO_3 , comercial e proveniente de cascas de ovo e NbCl_5 foram os precursores utilizados. Ácido cítrico anidro (AC), etilenoglicol (EG) e água destilada completam os reagentes utilizados na obtenção do $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ através do método dos precursores poliméricos. A proporção molar entre precursores (Ca:Nb) foi de 1:1 para todas as sínteses. Manteve-se também uma proporção de 3:1 entre o ácido cítrico e cada um dos precursores (AC:Ca/Nb) e de 3:1 para o etileno glicol e o ácido cítrico (EG:AC). Utilizou-se 1/40 mol em quantidade de reagentes. A síntese iniciou-se com a dissolução de AC em 30 mL de água destilada sob agitação constante a 150°C. Após a completa dissolução do AC, adicionou-se NbCl_5 já dissolvido em 20 mL de água destilada na solução. Em seguida, adicionou-se o precursor de cálcio e aguardou-se a completa dissolução. Finalmente, EG foi adicionado à solução, que foi mantida sob agitação constante até a formação de uma resina, que foi poliesterificada pela ação do quelante presente no AC. Realizou-se a pré-calcinação da resina a 350°C por 120 minutos e, em seguida, a calcinação a 700°C, também por 120 minutos.

Foram realizados difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman nas amostras obtidas. DRX foi feito também nas cascas de ovos para verificar a presença de CaCO_3 em sua composição.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

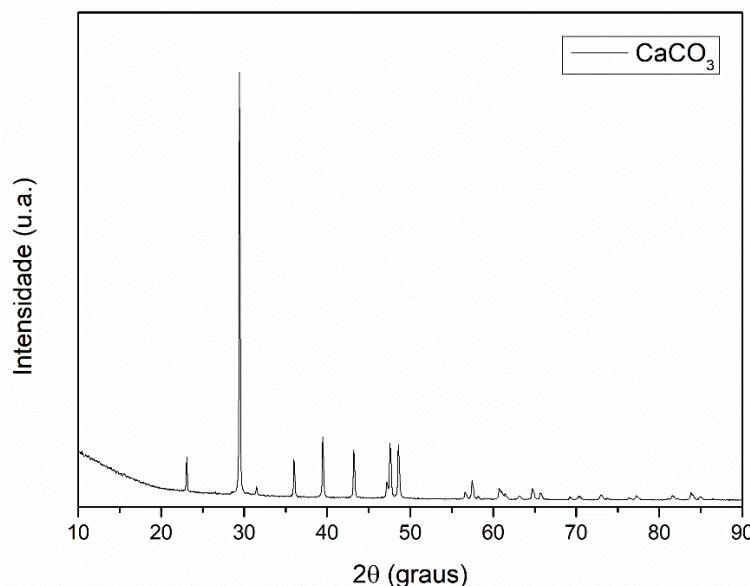


Figura 1 – Difratograma das cascas de ovos

Na Figura 1 pode-se ver o resultado do DRX das cascas de ovos. Foi possível conferir a presença de CaCO_3 em sua composição, de acordo com a ficha cristalográfica 5-586.

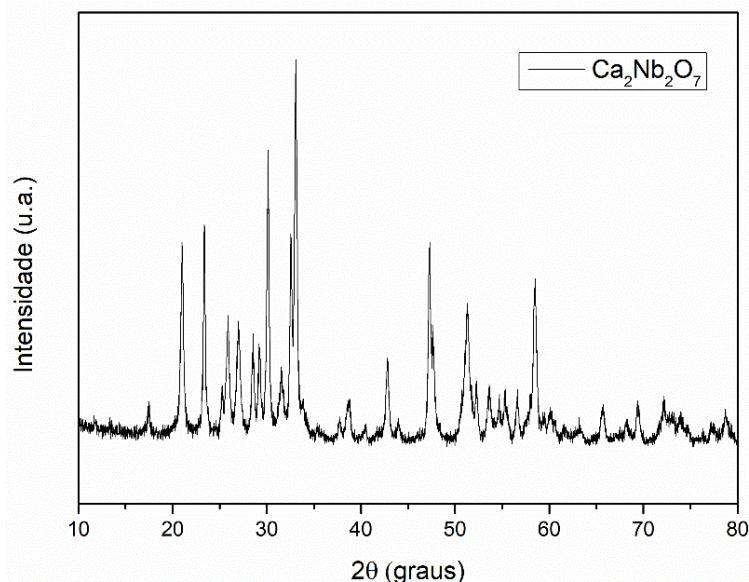


Figura 2 – Difratograma da amostra produzida através do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ comercial

Na Figura 2 apresenta-se o padrão de difração de raios-X do $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ resultante da síntese com o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ comercial como o precursor de cálcio. A fase obtida foi a ortorrômbica, de acordo com a ficha cristalográfica ICSD 70-2006.

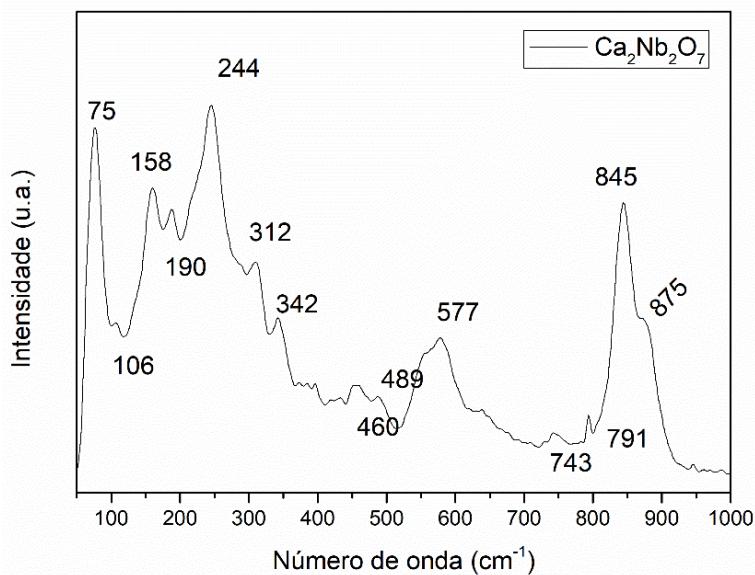


Figura 3 – Espectroscopia Raman da amostra produzida através do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ comercial

A Figura 3 mostra o espectro Raman da amostra obtida através da síntese com o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ como precursor. O que se vê são os modos vibracionais das moléculas constituintes do material. Os modos de 106 a 875 cm^{-1} representam as ligações Nb-O e o de 75 cm^{-1} as ligações Nb-Nb.

4. CONCLUSÕES

O trabalho está em fase de desenvolvimento, portanto os resultados apresentados são parciais. Sínteses utilizando CaCO₃ comercial e das cascas de ovos como precursores de cálcio estão em andamento. Considera-se de particular importância o reaproveitamento de cascas de ovos, ou seja, de um resíduo orgânico, para a produção de um novo material. Planeja-se a utilização subsequente do Ca₂Nb₂O₇ em fotocatálise.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHO, In-Sun; KIM, D. W; CHO, C. M.; AN, Jae-Sul; ROH, Hee-Suk; HONG, K. S. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of CaNb₂O₆ with ellipsoid-like plate morphology. **Solid State Sciences**, v. 12, p. 982-988, 2019.

RABA, A. M.; BAUTISTA-RUIZ, J.; JOYA, M. R. Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process. **Mat. Res.**, São Carlos, v. 19, n. 6, p. 1381-1387, 2016

Leite, E.R.; Sousa, C.M.G.; Longo, E.; Varela, J.A. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃: Part I. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition, **Ceramics International**, v. 21, n. 3, p. 143-152, 1995.

HSIAO, Y. J.; LIU, C. W.; DAI, B. T.; CHANG, Y.-H. Sol-gel synthesis and the luminescent properties of CaNb₂O₆ phosphor powders. **Journal of Alloys and Compounds**, 475, 698-701, 2008.

MURAKAMI, F. S.; RODRIGUES, P. O.; CAMPOS, C. M. T.; SILVA, M. A. S. Physicochemical study of CaCO₃ from egg shells: Estudo físico-químico do carbonato de cálcio obtido a partir da casca de ovo. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, 27, 658-662, 2007.