



Síntese dos sistemas $\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{Eu}_x$ a partir da fonte biogênica de cálcio de cascas de ovos e estudo das suas propriedades morfológicas, vibracionais e eletroquímicas.

Vitória Karine da Silva Rojas¹(IC), Lúcia Maria de Castro Dias³(IC), Francisco Xavier Nobre²(PQ), Otoniel da Cunha Mendes⁴(PQ).

^{1,3,4} Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Avenida Darcy Vargas, 1.200, Parque Dez de Novembro, 69050-020, Manaus-AM, Brasil.

² Instituto Federal do Amazonas, Campus Manaus Centro, Avenida 7 de Setembro, 1975, Centro, 69020-120, Manaus-AM, Brasil.

* vkdsr.geq23@uea.edu.br¹, lmcd.geq23@uea.edu.br², francisco.nobre@ifam.edu.br³, omendes@uea.edu.br⁴

Palavras-Chave: Fonte biogênica, Niobato de Cálcio, Európio, Moagem de alta energia, Padrão de difração e Espectro Raman.

Introdução

Os polimorfos a base de Nióbio e Tântalo, têm despertado o interesse industrial e comercial da comunidade científica. Nesse contexto, os óxidos de nióbio, comumente columbitas e perovskitas, são amplamente estudados devido às suas excelentes propriedades eletro-ópticas, ferroelétricas, fotocatalíticas e piezoelétricas^{1,2}. Um material a base de nióbio que tem ganhado importância são as nanopartículas de niobato de cálcio (CaNb_2O_6), entre todos os seus tipos de estrutura, a columbita ortorrômbica com grupo espacial *Pbcn* é um semicondutor bem conhecido com interessantes propriedades de luminescência³.

Em busca de um avanço tecnológico que potencialize os benefícios das nanopartículas e suas propriedades, observa-se que os métodos de síntese adotado, a aplicação de elementos dopantes e a composição das fases cristalinas são fatores que influenciam diretamente o desempenho desejado desses sistemas⁴. Dentre os fatores relatados, a dopagem com elementos metálicos ou não metálicos otimiza propriedades essenciais, incluindo a atividade catalítica, a fotoestabilidade e a luminescência⁵.

O presente trabalho, tem a proposta de obter um material com potencial tecnológico a partir de cascas de ovos de galinha como fonte biogênica de cálcio. A abordagem adotada para a síntese de nanopartículas de niobato de cálcio, e seus respectivos dopados, foi a moagem de alta energia, um método promissor utilizado para obter materiais por meio de reações diretas no estado sólido.

Material e Métodos

As cascas de ovos foram higienizadas, moídas e tratadas termicamente a 600 °C, e caracterizada por Difração de Raios-X.

A síntese das nanopartículas de CaNb_2O_6 foram realizadas por moagem de bolas de alta energia com uma duração de 3h e frequência de 25 Hz, utilizando os reagentes Nb_2O_5 e a fonte biogênica de cálcio obtida, e a proporção de massa de esfera e material foi de 16:1. As dopagens foram realizadas substituindo, em porcentagem variada (de 0,5%, 1%, 1,5% e 2%), os mols de íons cálcio Ca^{2+} por mols de íons európio Eu^{3+} .

Os materiais obtidos foram caracterizados por: Difração de Raios-X (DRX), refinamento pelo método de Rietveld e Espectroscopia Raman.

Na análise eletroquímica, o filme foi preparado pesando 0,08 g de material ativo ($\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{Eu}_x$), 0,01 g de Carbono Black e 0,01 g de Fluoreto de polivinilideno, submetendo a mistura a ultrassom (25 min) e a agitação magnética (25min). A CV foi realizada utilizando a solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em eletrólito suporte de KCl.

Resultados e Discussão

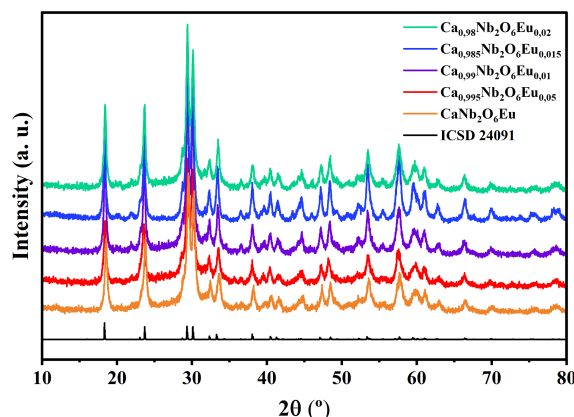


Figura 1. Padrão de difração dos sistemas $\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{Eu}_x$.

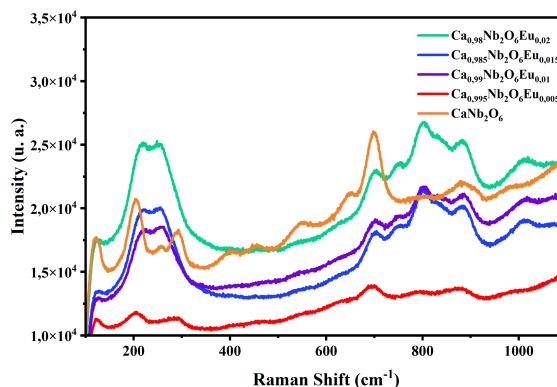


Figura 2. Espectro Raman dos sistemas $\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{Eu}_x$.

A evolução da síntese pelo tempo de moagem foi acompanhada pelo padrão de difração da amostra, que após três horas de síntese confirmou a mudança dos planos cristalográficos observados para o Nb_2O_5 e para a fonte biogênica de cálcio, indicando a formação de um novo

material. O padrão de difração do produto sintetizado evidenciou picos definidos com alto grau de cristalinidade, confirmando a formação de nanopartículas, e se assemelhou ao padrão de difração da Rynersonite, cuja fórmula é CaTa_2O_6 . Como não há presença de Tântalo entre os reagentes, confirma-se a formação de um novo polimorfo do niobato de cálcio cuja fórmula química é CaNb_2O_6 . A Figura 1, exibe o padrão de difração para a amostra do CaNb_2O_6 (puro), suas dopagens com íons Eu^{3+} e o padrão teórico da estrutura de referência. As amostras dopadas em 1% e 1,5% apresentaram maiores distorções dos picos em relação a intensidade da amostra, sendo evidente no intervalo de 30° a 60° no eixo 2θ . Tal resultado confirma a alteração estrutural devido a inserção de dopantes.

Neste estudo, o refinamento estrutural das amostras $\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{Eu}_x$ foi realizado utilizando o método de Rietveld, utilizando as informações cristalográficas do Cartão ICSD nº 24091 como dados teóricos. Com base em uma análise do refinamento confirma-se que a amostra de fase pura apresenta estrutura ortorrômbica com grupo espacial *Pmnb* 62, com parâmetros de rede $a=11,0744 \text{ \AA}$, $b=7,5393 \text{ \AA}$, $c = 5,3367 \text{ \AA}$, e volume de célula unitária $445,5772 \text{ \AA}^3$. Os efeitos das dopagens nos parâmetros de rede, volume de célula unitária e densidade de célula apresentaram baixa variação, no entanto em sua maioria, os parâmetros de rede e o volume de célula unitária diminuíram.

As informações vibracionais sobre as amostras ($\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{Eu}_x$) foram estudadas usando espectroscopia Raman, seus espectros estão dispostos na Figura 2, no intervalo de 100 a 1100 cm^{-1} . Com base em uma análise observa-se que o material base CaNb_2O_6 exibe banda predominante em 750 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico Nb-O nos octaedros $[\text{NbO}_6]$. A introdução do íon Eu^{3+} como dopante promove alterações progressivas nos espectros, com redução da intensidade dos picos na primeira dopagem (0,5%), e maiores intensidades nas dopagens de 2%, e ligeiros deslocamentos, indicando a incorporação do dopante na rede cristalina. Essas modificações são consistentes com a indução de tensões na estrutura devido às diferenças iônicas entre Ca^{2+} e Eu^{3+} , resultando em perturbações. A degradação do perfil vibracional sugere um limite de dopagem do európio na matriz entre 1,5% e 2,0%, concentração acima da qual a qualidade cristalina é significativamente comprometida.

Com base na análise eletroquímica de voltametria cíclica observou-se o comportamento de oxidação e redução das amostras e o impacto da dopagem nesse contexto. O voltamograma da amostra pura (CaNb_2O_6) apresentou a maior intensidade em relação aos dopados. Todos os perfis mantêm a forma geral dos voltamogramas, sugerindo que o mecanismo redox fundamental permaneceu inalterado com a inserção de novos íons. Entretanto, houve o aumento na intensidade de corrente com maiores teores de Európio, em comparação a teores menores, indicando uma maior densidade de sítios eletroativos ou melhor condução de carga na matriz. O sistema apresenta boa estabilidade cíclica, sem formação de novos picos redox evidentes, o que sugere que a incorporação do Eu^{3+} ocorre sem formação de uma segunda fase e sem promover degradação eletroquímica significativa no potencial varrido.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a síntese dos sistemas $\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{Eu}_x$ utilizando cascas de ovos como

fonte biogênica de cálcio mostrou-se uma alternativa sustentável e eficaz para produção de materiais de interesse tecnológico. A incorporação do Európio na rede cristalina foi confirmada pelas técnicas de DRX e Raman, observando-se alterações nas propriedades vibracionais e um limite de dopagem entre 1,5% e 2,0%. As análises eletroquímicas revelaram que a dopagem aumentou a resposta de corrente dos materiais, indicando maior densidade de sítios eletroativos, sem comprometer a estabilidade do sistema. Dessa forma, o trabalho demonstra o potencial destes materiais, que combinam uma abordagem ecológica com funcionalidade, para aplicações em dispositivos eletroquímicos e optoeletrônicos.

Agradecimentos

FAPEAM pelo suporte financeiro e ao Grupo de Recursos Energéticos e Nanomateriais pelo suporte técnico e infraestrutura.

Referências

- [1] José Fábio de Lima Nascimento, Yurimiler Leyet Ruiz, Otoniel da Cunha Mendes, Francisco Marcos Costa Batista, Andreu Cabot, José Milton Elias de Matos, Robson Dantas Ferreira, Marcus Valério Botelho do Nascimento, Libertalamar Bilhalva Saraiva, João Nazareno Nonato Quaresma, and Francisco Xavier Nobre. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2024 63 (46), 20020-20033. DOI: 10.1021/acs.iecr.4c02578
- [2] Shikika, A.; Sethurajan, M.; Muvundja, F.; Mugumaoderha, M. C.; Gaydardzhiev, S. A Review on Extractive Metallurgy of Tantalum and Niobium. *Hydrometallurgy* 2020, 198, 105496.
- [3] Nascimento, J.F.de L.; Nobre, F.X.; Batista, F.M.C.; Cabot, A.; Vendrell, X.; Mestres, L.; da Cunha Mendes, O.; Ferreira, R.D.; Leyet Ruiz, Y.; Quaresma, J.N.N. Synthesis of CaNb_2O_6 with a Rynersonite-like Structure: Morphology, Rietveld Refinement, Optical, and Vibrational Properties. *Inorg. Chem.* 2023, 62 (40), 16323–16328.
- [4] ZHANG, Jun-Cheng; LIU, Yan-Jie; YAN, Xu; ZHANG, Hong-Di; ZHANG, Jun; WANG, Xiaoxiong; HAN, Wen-Peng; LONG, Yun-Ze; SUN, Xin-Yuan. Multicolor Tuning in Room-Temperature Self Activated $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ Submicroplates by Lanthanide Doping. *ChemPhysChem*, vol. 18, no. 3, 11 p. 269–273, 2 Feb. 2017. DOI 10.1002/cphc.201600998.
- [5] Jiaming Ye, Genshui Wang, Xuefeng Chen, Xianlin Dong. Effect of rare-earth doping on the dielectric property and polarization behavior of antiferroelectric sodium niobate-based ceramics. *Journal of Materiomics*, Volume 7, Issue 2, 2021. Pages 339-346. ISSN 2352-8478. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.08.007>.