

## OBTENÇÃO DE PIROVANADATO DE CÁLCIO A PARTIR DO MÉTODO DE SÍNTESE A COMBUSTÃO<sup>1</sup>

Douglas Novak<sup>2</sup>, Marilena Valadares Folgueras<sup>3</sup>, Leticia Trezecik Silvano<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Vinculado ao projeto “Obtenção de pirovanadato de cálcio e vanádio a partir do método de síntese a combustão”

<sup>2</sup>Acadêmico (a) do Curso de engenharia Mecânica – CCT – Bolsista PROBIC/UDESC.

<sup>3</sup> Orientador, Departamento de mecânica – CCT – marilena.folgueras@udesc.br.

<sup>4</sup> Acadêmico do Curso de doutorado – CCT.

Com o desenvolvimento da sociedade atual, a insuficiência de recursos naturais está se tornando cada vez mais crítica, desta forma a busca por tratamentos que possibilitam a reutilização de águas residuais vêm sendo um campo de constante pesquisa. Processos oxidativos avançados (POA) substituem mecanismos usuais de tratamento de efluentes a fim de sanar algumas limitações, como por exemplo, a degradação de compostos orgânicos, como os corantes, que embora não perigosos, a exposição aguda pode causar alguns efeitos nocivos como aumento da frequência cardíaca, vômitos, tetraplegia e necrose tecidual em humanos. Esses compostos são incapazes de serem removidos com processos usuais como adsorção e filtração. A fotocatálise heterogênea é um dos POA's, esse método utiliza um semicondutor como photocatalisador, uma fonte de radiação e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como iniciador. Dentre as vantagens de aplicar pirovanadatos como photocatalisador, tem-se:

Grande variedade de composição e elementos constituintes, mantendo essencialmente inalterada a estrutura básica, sua estrutura pode ser caracterizada com certa facilidade. A superfície pode ser estimada levando em conta sua estrutura bem definida, a valência, estequiometria e vacâncias podem ser amplamente variadas, grande quantidade de informação em propriedades físicas e químicas do estado sólido tem sido acumuladas (TANAKA; MISONO, 2001).

Nos últimos anos, os materiais à base de óxido de vanádio atraíram muita atenção e vem sendo amplamente utilizado em indústrias metalúrgicas e químicas devido às propriedades únicas estruturais, óticas e magnéticas. (HAN et al., 2020; PEI et al., 2020). Sabe-se que o óxido de vanádio é transformado em vanadatos complexos diferentes, metavanadato, pirovanadato e ortovanadato, dependendo da estequiometria estabelecida na composição (GRANDHE et al., 2012; KUANG et al., 2013).

Os Pirovanadatos têm formula geral M<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, quando o M é um metal alcalino terroso (Ca, Sr e Ba etc) é particularmente interessante avaliar as correlações intrigantes entre a estrutura cristalina, eletrônica e atômica desses materiais e suas várias aplicações como dispositivos emissores de luz branca livre de elementos terras raras (GUPTA; SUDARSHAN; KADAM, 2017; SHARMA et al., 2018), supercapacitores (THIAGARAJAN et al., 2017), dispositivos dielétricos para uso na região de micro-ondas (JOUNG et al., 2009; LI et al., 2015; YAO et al., 2015). Esses materiais obedecem uma estrutura triclinica (SHARMA et al., 2018) e são preparados em baixa temperaturas de sinterização (abaixo de 1000 °C)

Assim, os materiais pirovanadatos têm mostrado grande potencial para aplicações futuras. Embora uma série de artigos de revisão visando photocatalise com semicondutores tenham sido publicados recentemente, as propriedades do pirovanadato de cálcio e suas aplicações ainda são nebulosas.

Através de uma grande lista de métodos de processamento diferentes, a síntese do material será através do método a combustão, já que esse método consiste na utilização de reagentes de baixo custo, tem como resultado materiais de alta pureza, e permite a obtenção de produtos a temperaturas abaixo de 1000°C, requerendo uma menor quantidade de energia em comparação com os processos cerâmicos convencionais (PATIL; ARUNA; MIMANI, 2002).

Este trabalho foi feito em conjunto com a aluna de doutorado Letícia Trezecik Silvano, tem por finalidade a obtenção de pirovanadato de cálcio através do método síntese a combustão, foram avaliadas as propriedades estruturais, morfológicas assim como a densidade e porosidade dos pellets formados.

Os reagentes utilizados para a produção do material são de origem comercial,

**Tabela 1. Reagentes utilizados**

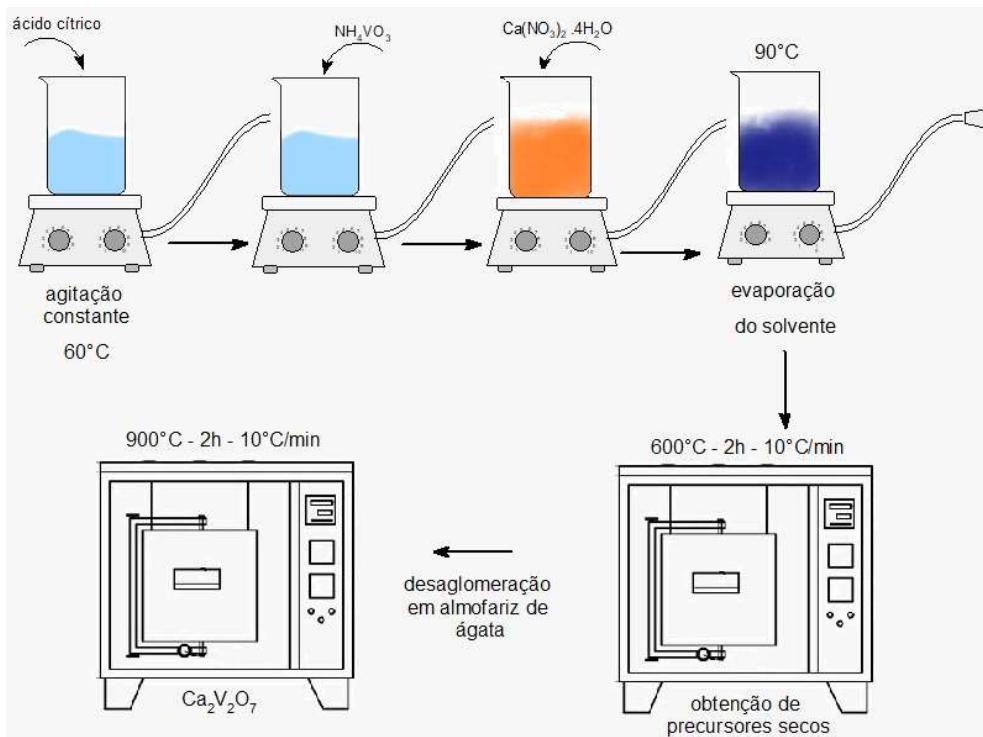
Reagente	Fabricante	Pureza
CaCO <sub>3</sub>	Êxodo Científica	98%
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Dinâmica	98%
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Dinâmica	99%
NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	Dinâmica	98%
Ácido Cítrico	Dinâmica	99,5%

Fonte: O Autor, 2021.

a síntese ocorreu através do método a combustão, NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> foi dissolvido em água deionizada com quantidade suficiente para dissolução do reagente, a solução foi mantida sob agitação constante e aquecimento próximo a 90°C, após completa a dissolução foi adicionado o nitrato de cálcio e o ácido cítrico. Após a dissolução total dos reagentes, a solução foi mantida sobre aquecimento e agitação para evaporação do solvente formação gel viscoso de cor azulada. O gel viscoso foi disposto em forno mufla a 600°C por 2h e uma taxa de aquecimento de 10°C/min resultando na eliminação de parte da matéria orgânica e promovendo a expansão do material formando uma espuma desidratada, que seguiu para maceração em almofariz de ágata até a obtenção de um pó fino e por fim, foi disposto em forno com temperatura de 900°C com tempo de reação de 2h e taxa de aquecimento de 10°C/min para formação da fase de interesse (KUMAR et al., 2014).

Apoio:

**Figura 1.** Esquema do método combustão



Fonte: Adaptado de SILVANO, 2019.

Após a realização das sínteses os pós reagidos foram submetidos a moagem a úmido (álcool etílico 97%). Empregou-se um moinho de alta energia, utilizando jarro de nylon e esferas de zircônia e ytrio (3mm de diâmetro) com uma rotação de 300rpm durante 15 minutos, a proporção volumétrica utilizada foi de 1:2:3 (pó, esferas e líquido respectivamente). Após essa etapa, a suspensão foi disposta sob lâmpada de infravermelho para evaporação do solvente.

O pó resultante desse processo foi compactado, utilizando uma matriz com diâmetro de 10mm como demonstrado na Figura 2. As amostras foram preparadas usando 0,5g de pó utilizando 125 MPa de pressão. Após a confecção das pastilhas as mesmas foram sinterizadas no com uma taxa de aquecimento de 10°C/min por 30min em sistema fechado e seguindo para caracterização para avaliação do comportamento de sinterização.

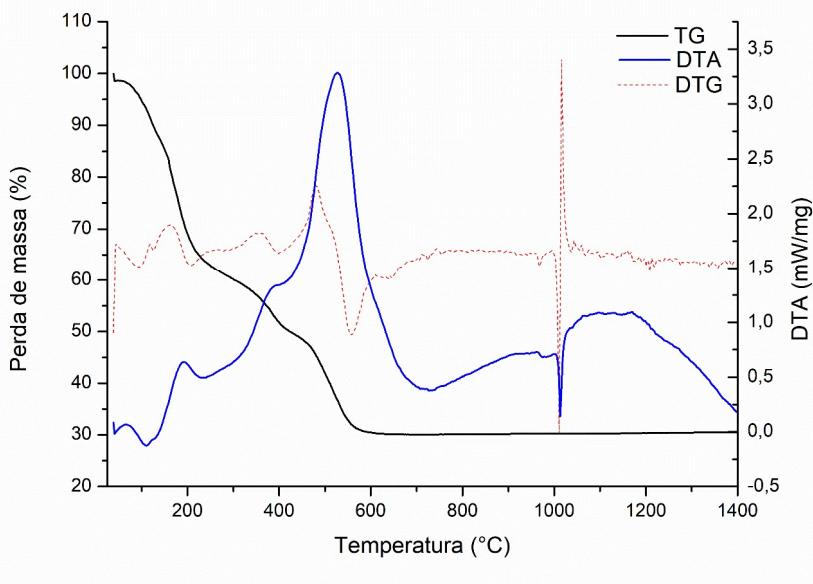
**Figura 2.** Matriz de compactação 10mm



Fonte: O Autor, 2021.

A mistura das matérias primas foi caracterizada por termogravimetria, utilizando o equipamento (JUPITER, NETZSCH STA 449 C) com intervalo de 25°C a 1400°C e taxa de aquecimento 10°C/minuto, com atmosfera de ar sintético. Essa análise gerou um gráfico de perda de massa e variação de energia na Figura

**Figura 3.** Análise térmica da mistura obtida pelo método de reação a combustão

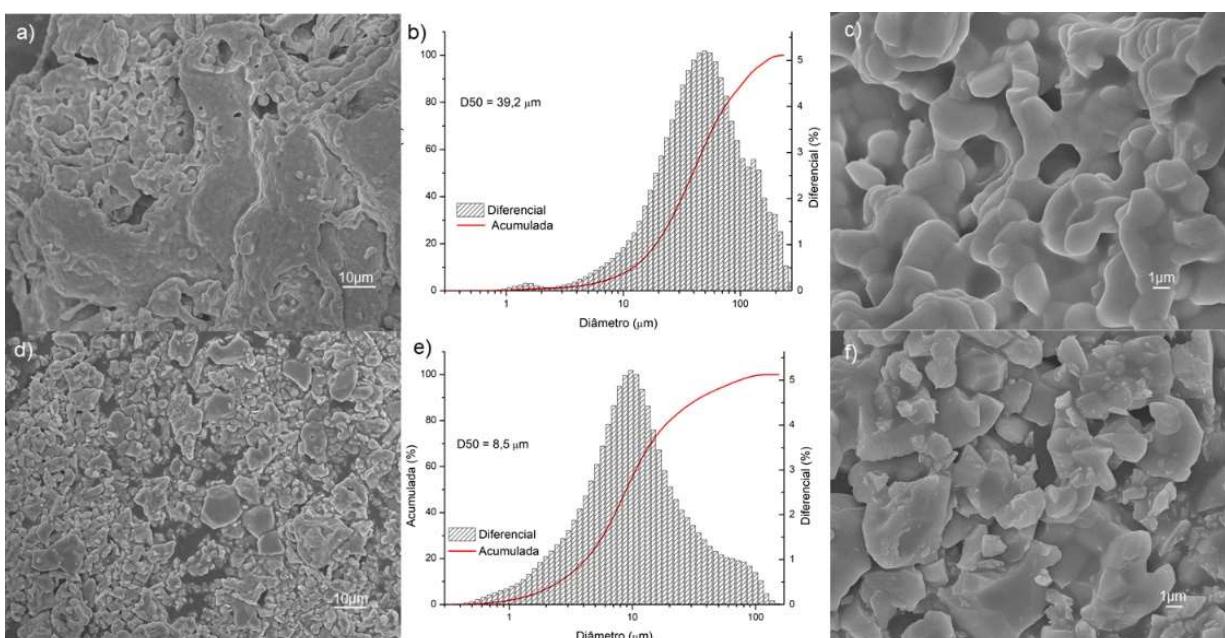


Fonte: O Autor, 2021.

A perda de massa do material se inicia pouco antes dos 100°C devido à um evento exotérmico associado a temperatura de fusão próxima a 1000 °C.

Para verificar o tamanho das partículas sintetizadas foi utilizado um analisador de tamanho de partícula por difração a laser da marca SHIMATZU modelo SALD-2201 empregando água deionizada como solvente e uma solução de 2% de hexametafosfato de sódio como agente dispersante. As amostras foram avaliadas em triplicatas. Os estudos de caracterização morfológica foram realizados com a ajuda de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca JEOL. As observações sobre os pós ocorreram com aumento de 500, 1000, 5000x após recobrimento de ouro.

**Figura 4.** Distribuição granulométrica e imagens MEV para  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sintetizado pelo método combustão antes da moagem (a), (b) e (c) e após a moagem (d), (e) e (f).



Fonte: O Autor, 2021.

O tamanho de grão do material avaliados da forma em que saem da síntese (Fig 4 a,b,c) e após a moagem (Fig 4 d,e,f), de acordo com medidas de granulometria a laser, e imagens do MEV os produtos foram a distribuição granulométrica do pó avaliado tem um diâmetro médio de grão de aproximadamente 39,2  $\mu\text{m}$  (Fig 4 b). E após a realização da moagem , nota-se a queda do tamanho médio dos grãos (Fig 4 d), caindo para um diâmetro médio de 8,5  $\mu\text{m}$  com uma distribuição bimodal após o processo de moagem, onde duas famílias de tamanho de partícula se encontram, partículas com tamanho maiores e partículas com tamanhos menores, fazendo com que haja uma melhor compactação do pó onde as partículas menores ocupam interstícios formados pelas partículas maiores. (Fig. 4 e). É possível concluir que o material é feito de aglomerados frágeis facilmente fragmentados após um processo de moagem.

Para a aplicação como fotocatalisadores para degradação de poluentes orgânicos é desejável uma porosidade elevada, tendo uma maior área de contato com a solução a ser degradada. A densidade aparente das pastilhas sinterizadas foi determinada de acordo com o método Arquimedes a partir

das massas da amostra seca, úmida e submersa com água deionizada a 25°C. O cálculo foi realizado utilizando as equações (1 e 2).

$$\text{Densidade} = \frac{\text{massa seca}}{\text{massa submersa}} = \frac{g}{cm^3} \quad (1)$$

$$\text{Porosidade} = \frac{\text{massa úmida} - \text{massa seca}}{\text{massa úmida} - \text{massa submersa}} \cdot 100\% \quad (2)$$

**Tabela 2.** Densidade e porosidade

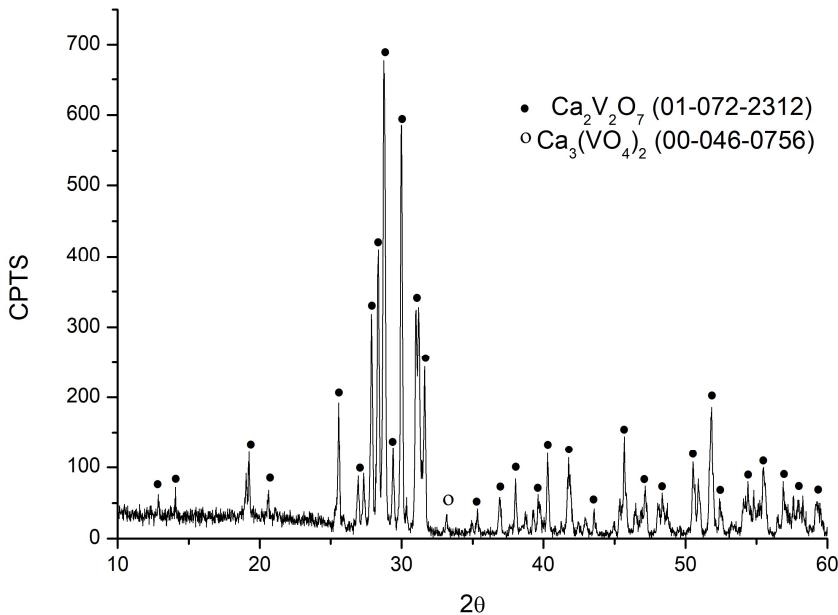
Amostra	Massa Seca	Massa úmida	Massa submersa	Densidade (g/cm³)	Porosidade (%)
1	0,495	0,519	0,314	2,4	11,7
2	0,505	0,531	0,355	2,9	14,8
3	0,499	0,51	0,345	3,0	6,7
4	0,501	0,512	0,349	3,1	6,7
5	0,502	0,521	0,347	2,9	10,9
6	0,494	0,521	0,344	2,8	15,3
<b>Média</b>	<b>0,499</b>	<b>0,519</b>	<b>0,342</b>	<b>2,8</b>	<b>11,1</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,004</b>	<b>0,008</b>	<b>0,014</b>	<b>0,234</b>	<b>3,733</b>

Fonte: O Autor, 2021.

Para a caracterização cristalográfica foi utilizado um difratômetro de raios X (DRX) da marca SHIMADZU, modelo X-RAY DIFFRACTOMETER XRD-7000, com tubo de cobre. Para obtenção dos difratogramas de raios X foi utilizada uma tensão de 40 kV e intensidade de corrente de 30 mA, sendo o intervalo angular de varredura de 10° a 60°, com passo de 0,02°, com deslocamento do goniômetro de 0,6°/minuto em função de 2q. A análise serviu para determinar a estrutura cristalina presente no material.

Apoio:

**Figura 5.** Difratograma das amostras sintetizadas pelo método combustão após o tratamento a 900 °C



Fonte: O Autor, 2021.

A fase predominante encontrada no material é identificada como  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , apresenta estrutura triclinica, como identificados com base na ficha ( n° 01-072-2312). Contudo, há a presença de uma fase secundária  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  com ficha (nº 00-046-0756).

Tendo em vista os aspectos observados, para obter um resultado favorável com a obtenção de pirovanadato de cálcio através do método a combustão a estrutura cristalina e o tamanho de grão tem que ser levados em consideração. Portanto, nota-se com as Fig.d e f, que o material é composto por aglomerados frágeis, facilmente fragmentado através de um processo de moagem. O  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , possui propriedades que indicam serem propensas a mostrar um comportamento semicondutor, essencial para a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos. Como esperado, a rota química utilizada gerou um material fino de alta pureza. Como sugestão para trabalhos futuros tem-se o estudo da aplicação do pirovanadato de cálcio como fotocatalisador de poluentes orgânicos, utilizando as pastilhas, assim como o estudo do ciclo de vida das mesmas, reutilizando as pastilhas.

**Palavras-chave:** Pirovanadato, combustão, síntese.

Referencias:

GRANDHE, B. K. et al. Spectral characterization of novel LiZnVO<sub>4</sub> phosphor. **Optics Communications**, v. 285, n. 6, p. 1194–1198, 2012.

GUPTA, S. K.; SUDARSHAN, K.; KADAM, R. M. Tunable white light emitting Sr<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Bi<sub>3</sub> + phosphors: Role of bismuth ion. **Materials and Design**, v. 130, n. May, p. 208–214, 2017.

JOUNG, M. R. et al. Formation process and microwave dielectric properties of the R<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (R=Ba, Sr, and Ca) ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 12, p. 3092–3094, 2009.

KUANG, S. P. et al. A new self-activated yellow-emitting phosphor Zn<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> for white LED. **Optik**, v. 124, n. 22, p. 5517–5519, 2013.

KUMAR, V. et al. Spectral and surface investigations of Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanophosphors prepared by citrate-gel combustion method: a potential red-emitting phosphor for near-UV light-emitting diodes. **Applied Physics A**, v. 116, n. 4, p. 1785–1792, 13 set. 2014.

LI, J. et al. Microwave dielectric properties of a low-firing Ba<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>V<sub>3</sub>O<sub>11</sub> ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 3, p. 683–686, 2015.

PATIL, K. C.; ARUNA, S. T.; MIMANI, T. Combustion synthesis: An update. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, n. 6, p. 507–512, 2002.

SHARMA, A. et al. Electronic structure and luminescence assets in white-light emitting Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Ba<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyro-vanadates: X-ray absorption spectroscopy investigations. **RSC Advances**, v. 8, n. 46, p. 26423–26431, 2018.

SILVANO, L. T. **Propriedades fotocatalíticas de perovskitas de cálcio e vanádio obtidas por diferentes métodos de síntese**. 2019. 92 f. Dissertação (Mestrado Ciência e Engenharia dos Materiais) – Departamento da Engenharia Mecânica, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2019.

TANAKA, H.; MISONO, M. Advances in designing perovskite catalysts. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 5, n. 5, p. 381–387, 2001.

THIAGARAJAN, K. et al. Simple and low cost electrode material based on Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/PANI nanoplatelets for supercapacitor applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 22, p. 17354–17362, 9 nov. 2017.

YAO, G.-G. et al. Microwave dielectric properties of Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ceramics with low dielectric loss. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 10, p. 7719–7722, 2015.