



GETÚLIO VILELA FIRMO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS
NANOESTRUTURADOS À BASE DE ÓXIDOS DE NIÓBIO
PARA APLICAÇÃO COMO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS**

LAVRAS – MG

2023

GETÚLIO VILELA FIRMO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS NANOESTRUTURADOS À
BASE DE ÓXIDOS DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO COMO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentada à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do
Curso de Engenharia de Materiais, para
obtenção do título de Bacharel.

Prof.^a Dra. Jéssica de Oliveira Notório Ribeiro

Orientadora

LAVRAS – MG
2023
GETÚLIO VILELA FIRMO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS NANOESTRUTURADOS À
BASE DE ÓXIDOS DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO COMO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED COMPOUNDS
BASED ON NIOBIUM OXIDES FOR APPLICATION AS HETEROGENEOUS
CATALYSTS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentada à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do
Curso de Engenharia de Materiais, para
obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em: 21 de julho de 2023.

Prof. ^a Dra. Jéssica Ribeiro Notório	UFLA
Prof. ^a Dra. Daniela Rodrigues Borba Valadão	UFLA
Prof. Dr. Leonardo Sant'Ana Gallo	UFLA

Prof.^a Dra. Jéssica de Oliveira Notório Ribeiro
Orientadora

LAVRAS – MG
2023

Dedico este trabalho à minha amada família, que sempre me apoiou e incentivou em cada etapa da minha jornada acadêmica. O amor incondicional, a compreensão e o constante encorajamento foram essenciais para trilhar esse caminho. Sem vocês, essa conquista não seria possível.

Getúlio Vilela Firmo

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Universo, por todas as oportunidades e privilégios que tem me proporcionado.

À Universidade Federal de Lavras pela estrutura e oportunidades concedidas.

Ao Departamento de Engenharia setor de Materiais, por proporcionar apoio aos discentes, buscando sempre da melhor forma a orientar ao nosso sucesso.

Agradeço aos órgãos fomentadores da ciência CAPES e CNPq por todo incentivo e investimento à ciência.

A todos os professores e técnicos da Engenharia de Materiais, assim como os de toda Universidade Federal de Lavras, por dedicarem suas carreiras em prol do conhecimento e da ciência.

À Prof. Jéssica de Oliveira Notório Ribeiro por sua orientação acadêmica valiosa, apoio inestimável e confiança em meu trabalho. Seu suporte e incentivo foram essenciais para o desenvolvimento deste projeto.

À empresa júnior Transforma Júnior por proporcionar muitas experiências maravilhosas, conhecimento e amigos.

À todas as outras entidades que participei, que foram fundamentais na formação do profissional que sou hoje. Obrigado CA, CHOICE, Colegiado E GIP.

Agradeço o meu pai Evânio Benedito Firmo, que é um exemplo e um pilar na minha vida, por sempre me apoiar em todas as decisões, ser um pai compreensivo e carinhoso, que nunca deixou de me faltar nada e sempre me orientou pelo caminho dos homens e do bem.

Agradeço também a minha mãe, Maria Jacqueline Borges Vilela Firmo, que mesmo não estando mais presente no plano físico, sempre me acompanhou e desejou o meu melhor. Chegou o momento de transformar em realidade o sonho que construímos juntos.

À República Kana Sutra, amigos e irmãos que me acolheram no momento em que mais precisei e que a partir de diversas experiências e aventuras me ajudaram a compreender o verdadeiro significado de irmandade, família e união.

A todos os outros grupos de amizade que fiz durante a universidade, que foram essenciais para me tornar a pessoa que sou hoje. Um agradecimento especial a Balada do Dia e os Canelas da Engenharia Química.

Ao meu amigo Cassio pelo apoio fundamental durante esta fase final e por tudo suporte.

“No final tudo dá certo, e se não deu certo é porque não chegou ao fim ainda.”

(Fernando Sabino)

RESUMO

Nos últimos anos, o nióbio tem sido amplamente estudado devido às suas diversas aplicações em diferentes campos, além da metalurgia, incluindo o uso como catalisador heterogêneo. O Brasil possui as maiores reservas desse elemento no mundo, o que torna essencial explorar eficientemente suas propriedades e aplicações. Considerando a importância da catálise em diversos processos produtivos e a necessidade de materiais eficazes e sustentáveis, o objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) a partir do precursor Oxalato Amoniacal de Nióbio (OAN) por meio do método de precipitação, variando parâmetros como concentração, tempo de reação, método de secagem e adição de surfactante. A síntese por precipitação foi escolhida devido à sua simplicidade e disponibilidade dos reagentes. Nesse método, o OAN é diluído em água e adiciona-se uma solução de NaOH 5 mol/L para atingir o pH 5 antes da separação das partículas. Foram realizadas variações na concentração do precursor (10, 15 e 20g), tempo de reação antes da separação (imediatamente e 72h) e método de separação (secagem em estufa e centrifugação), além da síntese com a presença do surfactante CTAB (brometo de hexadeciltrimetilamônio) para avaliar seu impacto nas propriedades obtidas. A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu observar o tamanho e a morfologia das partículas, enquanto a técnica de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar as ligações formadas na síntese. Verificou-se que a menor concentração de precursor foi ideal para a formação de nanopartículas, enquanto concentrações mais altas não produziram o resultado desejado. Um tempo de reação mais longo foi benéfico para a formação das nanoestruturas, visto que a separação imediata resultou apenas em fragmentos dispersos. Os métodos de separação utilizados não foram eficientes o suficiente para promover a separação completa das partículas, sugerindo a necessidade de explorar outras abordagens para aumentar o rendimento da síntese. Em relação às sínteses com surfactante, apenas análises visuais foram realizadas, indicando que a presença do CTAB manteve as partículas em suspensão, e isso representou uma dificuldade na separação efetiva após a separação.

Palavras-chave: Precipitação, surfactante, separação, catalisadores.

ABSTRACT

In recent years, niobium has been widely studied due to its diverse applications in various fields, beyond metallurgy, including its use as a heterogeneous catalyst. Brazil holds the world's largest reserves of this element, making it essential to efficiently explore its properties and applications. Considering the importance of catalysis in various production processes and the need for effective and sustainable materials, the aim of this study is to synthesize and characterize niobium pentoxide (Nb_2O_5) from Ammonium Niobate Oxalate (ANO) precursor through the precipitation method, varying parameters such as concentration, reaction time, drying method, and the addition of a surfactant. The precipitation method was chosen due to its simplicity and availability of reagents. In this method, ANO is dissolved in water, and a solution of NaOH 5 mol/L is added to achieve a pH of 5 before particle separation. Variations were made in the precursor concentration (10, 15, and 20g), reaction time before separation (immediate and 72h), separation method (oven drying and centrifugation), as well as synthesis with the presence of the surfactant CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) to assess its impact on the obtained properties. Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis allowed for the observation of particle size and morphology, while Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was used to identify the bonds formed during synthesis. It was found that the lowest precursor concentration was ideal for nanoparticle formation, while higher concentrations did not yield the desired result. Longer reaction times were beneficial for the formation of nanostructures, as immediate separation resulted in only scattered fragments. The separation methods used were not efficient enough to achieve complete particle separation, suggesting the need to explore alternative approaches to increase synthesis yield. Regarding the syntheses with the surfactant, only visual analyses were conducted, indicating that the presence of CTAB kept the particles in suspension, posing a challenge for effective separation post-reaction.

Keywords: Precipitation, surfactant, separation, catalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Molécula do Nb ₂ O ₅	25
Figura 2 - Variação das fases cristalinas do Nb ₂ O ₅ em função da temperatura.....	26
Figura 3 - Estrutura química OAN.....	27
Figura 4 - Estrutura geral de um surfactante.....	28
Figura 5 - Fluxograma da aplicação do MPP utilizando OAN como precursor para síntese de catalisador de nióbio.....	31
Figura 6 - Reator utilizado na síntese via MH (a), esquema do reator (b).....	32
Figura 7 - Fluxograma de Nb ₂ O ₅ via síntese via MH.....	32
Figura 8 - Fluxograma etapa 1 da síntese via precipitação.....	38
Figura 9 - Montagem do sistema utilizado.....	39
Figura 10 - Fluxograma etapa 2 da síntese via precipitação.....	39
Figura 11 - Diagrama dos passos para separação por centrifugação.....	40
Figura 12 - Preparação das amostras do grupo 1.....	42
Figura 13 - Stubs dentro do microscópio.....	42
Figura 14 - Soluções após a precipitação (a) Nb02 e (b) Nb01 e Nb03.....	45
Figura 15 - Amostras com o corpo flutuante após a centrifugação (a) Nb01, (b) Nb02 e (c) Nb03.....	46
Figura 16 - Micrografias amostras grupo 1. (a) Nb01 a 10000x (b) Nb01 a 20000x (c) Nb02 a 10000x (d) Nb02 a 20000x(e) Nb03 a 10000x (f) Nb03 a 20000x.....	49
Figura 17- Micrografia obtida por MEV para Nb04, região 1, amplificado 1000x.....	55
Figura 18 - Micrografia obtida por MEV para Nb04, região 1, sendo as ampliações de (a)10000x, (b)20000x.....	55
Figura 19 - Micrografia obtida por MEV para Nb04, região 2, sendo as ampliações de (a) 5000x, (b)10000x, (c)20000x e (d)50000x.....	56
Figura 20 - Micrografia obtida por MEV para Nb04, região 3, sendo as ampliações de (a)5000x e (b)10000x.....	56
Figura 21 - Micrografia obtida por MEV para Nb04, região 2, sendo as ampliações de (a) 5000x, (b)10000x, (c)20000x e (d)50000x.....	57
Figura 22 - Micrografia obtida por MEV para Nb04, região 4, sendo as ampliações de (a) 5000x, (b)10000x, (c)20000x e (d)50000x.....	58
Figura 23 - Micrografia obtida por MEV para Nb05, região 1, sendo as ampliações de (a) 5000x, (b)10000x, (c)20000x e (d)50000x.....	59
Figura 24 - Micrografia obtida por MEV para Nb05, região 2, sendo as ampliações de (a) 5000x, (b)10000x, (c)20000x e (d)50000x.....	60

Figura 25 - Micrografia obtida por MEV para Nb06 sendo as ampliações de (a) 5000x, (b)10000x, (c)20000x e (d)50000x.....	61
Figura 26 - Micrografia obtida por MEV para Nb07 sendo as ampliações de (a) 5000x, (b)10000x, (c)20000x e (d)50000x.....	63
Figura 27 - Micrografia obtida por MEV para Nb08, região 1, sendo as ampliações de (a) 5000x, (b)10000x, (c)20000x e (d)50000x	64
Figura 28 - Micrografia obtida por MEV para Nb08, região 2, sendo as ampliações de (a) 5000x, (b)10000x, (c)20000x e (d)50000x	65
Figura 29 - (a)NbS01 e (b)NbS02 pós dissolução.....	68
Figura 30 - (a)NBS01 e (b)NBS02 pós precipitação.....	69
Figura 31 - (a)NbS01 e (b)NbS02 pós centrifugação.	70
Figura 32 - Comparação entre micrografias de Nb2O5, sendo (a) amostra de literatura e (b) Nb06... ..	72
Figura 33 - Comparação entre micrografias de Nb2O5, sendo (a) método sol-gel e (b) método Pechini e (c) Nb03.....	73
Figura 34 - Micrografias de Nb2O5 sintetizada a 150°C, em (a) amostra não tratada, e as outras tratadas termicamente (b) 600°, (c) 800°C e (d)1000°C.....	57
Figura 35 - - Micrografias obtidas pelos diferentes métodos, sendo PC(a), PSHu (b), PSHc (c).....	738
Figura 36 - Micrografias obtidas por duas variantes do método ME do trabalho	59
Figura 37 - Comparação de espectros FITR de diferentes métodos de síntese.	60

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Curvas de FTIR para Nb01, Nb02 e Nb03.....	51
Gráfico 2 - Curvas de FTIR para Nb04 e Nb04T.	66
Gráfico 3 - Curvas de FTIR para NbS01T e NbS02T.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Matriz de experimentos.	38
Tabela 2 - tempo de solubilização das amostras do grupo 1.	44
Tabela 3 - parâmetros de pH e quantidade de NaOH grupo 1	44
Tabela 4 - Rendimento da síntese para o grupo 1.....	47
Tabela 5 - resumo das principais frequências identificadas no FTIR.....	51
Tabela 6 – tempo de dissolução das 2 diferentes soluções do grupo 2.....	53
Tabela 7 - pH inicial, final e quantidade gasta de NaOH na precipitação.	54
Tabela 8 - Tempo de solubilização das sínteses com CTAB.	67
Tabela 9 - pH inicial, final e quantidade gasta de NaOH na precipitação sínteses com CTAB.	68
Tabela 10 - Rendimento da síntese para o grupo 3.....	70

LISTA DE SIGLAS

ATR	Reflectância total atenuada
CAPQ	Central de análises e prospecção química/ novos materiais
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CTAB	Cloreto de Trimetilamônio de Brometo
EISA	Evaporation Induced SelfAssembly
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
LME/UFLA	Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural
MD	Método da decomposição
MH	Método hidrotérmico
MPP	Método dos precursores poliméricos
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OAN	Oxalato Amoniacal de Nióbio

LISTA DE SÍMBOLOS

m	Metro
nm	Nanometro
Fe	Ferro
Mn	Manganês
Nb	Nióbio
Ta	Tântalo
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de Nióbio
NbO ₂	Dióxido de Nióbio
NbO	Monóxido de Nióbio
KNbO ₃	Niobato de Potássio
NaNbO ₃	Niobato de Sódio
LiNbO ₃	Niobato de Lítio
eV	Eletronvolt
O	Oxigênio
Nb ₂ O ₅ .H ₂ O	Pentóxido de nióbio hidratado
TT-Nb ₂ O ₅	Fase pseudo-hexagonal do pentóxido de nióbio
T-Nb ₂ O ₅	Fase ortorrômbica do pentóxido de nióbio
B-Nb ₂ O ₅	Fase monoclinica do pentóxido de nióbio
H-Nb ₂ O ₅	Fase monoclinica do pentóxido de nióbio
NH ₄ [NbO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂](H ₂ O).n	Oxalato amoniacal de nióbio
NH ₄ ⁺	Íons amônio
NbO ₂ ⁺	Íons nióbio
C ₂ O ₄ ²⁻	Íons oxalato
pH	Potencial de hidrogênio
NbCl ₅	Pentacloteto de nióbio
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
m ² /g	Metros quadrados por grama
Ac	Ácido cítrico
Eg	Etileno glicol

°C	Graus Celsius
H ₂ O	Molécula de água
Atm	Atmosferas
G	Gramas
Mol	Unidade de medida molar
mL	Mililitros
h	Horas
°C/min	Rampa de aquecimento: graus por minuto
kV	Kiloeletronvolts
M	Molar

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivos Gerais.....	20
2.2	Objetivos Específicos	20
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	21
3.1	Catálise.....	21
3.2	Materiais nanoestruturados.....	22
3.3	Nióbio	23
3.4	Óxidos de níobio.....	24
3.5	Oxalato Amoniacal de Nióbio (OAN).....	27
3.6	Surfactantes	27
3.7	Métodos de síntese:	29
3.7.1	Método da precipitação:	29
3.7.2	Método dos precursores poliméricos:	30
3.7.3	Método hidrotérmico:	31
3.7.4	Método da decomposição	32
3.7.5	Método EISA:	33
3.7.6	Método da mistura:	33
3.8	Caracterizações:.....	34
3.8.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):	34
3.8.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Reagentes	37
4.2	Métodos.....	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1	Grupo 1: Variação de concentração de precursor	44
5.1.1	Sínteses.....	44
5.1.2	Caracterizações.....	48

5.2	Grupo 2: Concentração constante, variação de tempo de síntese e método de separação	53
5.2.1	Sínteses:	53
5.2.2	Caracterizações:.....	54
5.3	Síntese com a presença de Surfactante CTAB.....	67
5.3.1	Síntese	67
5.3.2	Caracterizações	71
6	CONCLUSÃO	79
7	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

O Brasil detém 98% das reservas mundiais de Nióbio, o que o torna o maior país exportador desse material, porém, não vem sendo muito consumido e aproveitado internamente. Há diversas aplicações para o esse composto em diferentes ramos, como por exemplo, na siderurgia, áreas tecnológicas, medicina e na indústria química (OLIVEIRA, 2014).

Um dos ramos que mais vem sendo muito explorado ultimamente é a aplicação desses compostos na indústria química, com a utilização enquanto catalisador heterogêneo, principalmente em reações de síntese de energias renováveis, como na produção de biodiesel e até mesmo de álcool (ARPINI, 2016).

Os catalisadores a base de nióbio possuem propriedades extremamente atraentes, como a atividade catalítica estável e a forte interação metal-suporte, além do seu caráter ácido (CASTRO, 2017). A catálise heterogênea, em comparação com os catalisadores homogêneos tem o potencial de ajudar mais na preservação do meio ambiente, o que é uma preocupação significativa no mundo atual. Devido às suas propriedades, elas podem ser amplamente reutilizadas, evitando assim a geração de resíduos industriais que poluem o meio ambiente.

Existem diversos compostos que são derivados à base desse elemento e são amplamente estudados e, dentre eles pode-se citar os óxidos, fosfatos, carbetos e sulfetos de nióbio. Cada um possui propriedades, sínteses e aplicações diferentes, porém muitas das aplicações desses compostos giram também em torno da catálise, em destaque os óxidos de nióbio.

Além disso, é possível produzir esse composto através por diversas rotas de síntese e com diversos precursores. É possível produzir por precipitação, método hidrotérmico, método dos precursores poliméricos dentre outros. Como precursor, como exemplo oxalato amoniacal de nióbio (OAN), nióbio metálico, pentacloreto de nióbio. A escolha da rota e do precursor é muito importante pois vai influenciar nas propriedades finais obtidas.

Diversos trabalhos estudam a aplicação do pentóxido de nióbio enquanto catalisadores, pois o mesmo possui diversas aplicações em reações como esterificação, hidrólise, condensação, alquilação e desidrogenação, além de reações de fotocatalise. (Lopes et al., 2015).

No estudo de Souza et al. (2014), foi realizado um experimento de síntese de pentóxido de nióbio a partir de oxalato amoniacal de nióbio por precipitação em meio ácido. Os autores avaliaram diferentes condições de síntese e concluíram que a precipitação em meio

ácido levou à formação de partículas de pentóxido de nióbio menores e mais puras em comparação com a precipitação em meio básico. A otimização das condições de síntese é importante para obter pentóxido de nióbio com propriedades desejadas para aplicações como catalisadores heterogêneos.

No estudo de Moller et al. (2011), foram investigadas diferentes rotas de síntese para a obtenção de catalisadores de pentóxido de nióbio, incluindo a síntese a partir de oxalato amoniacal de nióbio. Os autores observaram que a síntese a partir de oxalato amoniacal permitiu obter materiais com alta área superficial específica, o que pode ser benéfico para a atividade catalítica desses materiais. Além disso, os autores avaliaram a influência da temperatura de calcinação na formação dos catalisadores e concluíram que temperaturas mais elevadas levaram a uma redução da área superficial específica dos materiais.

No estudo de Novak et al. (2019), os autores investigaram diferentes fontes de nióbio para a síntese de catalisadores de pentóxido de nióbio a partir de oxalato amoniacal de nióbio. Eles utilizaram o óxido de nióbio e o niobato de sódio como precursores para a síntese dos catalisadores e avaliaram as propriedades dos materiais obtidos. Os resultados indicaram que a síntese a partir de oxalato amoniacal de nióbio é uma rota eficiente para obter catalisadores de pentóxido de nióbio com alta pureza e homogeneidade. Além disso, os autores verificaram que a escolha da fonte de nióbio pode afetar as propriedades dos catalisadores, como a área superficial específica e a distribuição de tamanho de partículas.

Esses estudos demonstram o quanto o uso do nióbio é promissor para a produção de catalisadores heterogêneos e a importância de se avaliar cuidadosamente as condições de síntese para se obter catalisadores com as propriedades desejadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O presente trabalho visa sintetizar Nb₂O₅ a partir do precursor OAN, utilizando a rota de síntese da precipitação e avaliar a influência de diferentes parâmetros de síntese na formação morfológica e estrutural dos compostos formados

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência da concentração de massa em um volume constante na morfologia e estrutura das partículas sintetizadas;
- Analisar como o tempo de reação influencia no resultado das partículas sintetizadas;
- Entender sobre dois diferentes métodos de separação e como os mesmos influenciam na estrutura das partículas sintetizadas;
- Avaliar a síntese na presença de surfactantes e os efeitos obtidos nos resultados finais;
- Examinar como o tratamento térmico influencia na estrutura e morfologia das partículas sintetizadas.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Catálise

Os catalisadores de um modo geral, são qualquer substância capaz de aumentar a velocidade de uma reação. Assim, o fenômeno de aumentar a taxa da velocidade da reação pelo uso de catalisador é denominado de catálise. Nos dias atuais, o comércio de catalisadores cresce consideravelmente, sendo que o seu uso é feito, principalmente, nas indústrias químicas, nas refinarias de petróleo, na produção de polímeros em geral e em muitos outros processos (LUCCHESI; MARZORATI, 2000).

Há dois tipos principais de catálise quando se trata da fase do catalisador em relação ao sistema. A catálise homogênea é quando o catalisador e os reagentes estão em mesma fase, ou seja, ambos são líquidos ou gasosos, principalmente, e o funcionamento ocorre devido a formação de compostos intermediários. Por outro lado, a catálise é considerada heterogênea quando o catalisador está em uma fase diferente dos reagentes. Na maioria dos casos o catalisador é um sólido e os reagentes estão no estado líquido ou gasoso. Esse tipo de catálise é considerado um fenômeno de superfície (BRAGA, 2007).

As principais vantagens de se usar um catalisador heterogêneo como o Nióbio são: a possibilidade de reutilização do catalisador, a simplicidade de separar o catalisador do meio reacional, não há gastos excessivos com água e outros solventes para purificação de produtos e subprodutos, minimização dos resíduos e a não produção de sabão na reação de transesterificação, reação muito utilizada para fazer biodiesel (BRAGA, 2007), além da ampla quantidade de matéria prima para a produção do mesmo (SCHMAL, 2018).

Algumas desvantagens da catálise heterogênea em relação a homogênea são: dificuldade do controle da superfície catalítica e da distribuição de tamanhos das partículas do catalisador, afetando a seletividade do processo catalítico. Condições mais severas de reação, como pressão e temperatura mais elevadas para que seja atingida a mesma eficiência. Demanda de mais quantidade de catalisador, o que aumenta o custo do processo (BARROS et al., 2019).

Em geral, catalisadores homogêneos apresentam diversas vantagens, que incluem alta seletividade, alta taxa de reação e fácil otimização da atividade. No entanto, catalisadores homogêneos ácidos e básicos podem corroer reatores e equipamentos e sua resultante é particularmente problemática e intensiva em energia. Isso acontece, pois, sua retirada requer etapas de neutralização com água e outros compostos. Os catalisadores homogêneos mais utilizados são os hidróxidos de sódio e de potássio (RIBEIRO et al., 2020).

Catalisadores heterogêneos, por outro lado, são conhecidos por melhorar o processo de transesterificação eliminando custos extras de processos envolvidos na catálise homogênea, bem como reduzir a geração de poluentes. Catalisadores heterogêneos promovem facilidade de recuperação e reuso e um processo verde de custo-benefício efetivo. São exemplos deste tipo de catalisador os óxidos de metais alcalinos terrosos, óxidos de metais de transição, óxidos de metais mistos, resinas de troca iônica e compostos de metais alcalinos suportados em alumina ou zeólita (SCHMAL, 2018).

3.2 Materiais nanoestruturados

Os materiais nanoestruturados são aqueles que são policristalinos de fases simples ou então multifásicos apresentando suas partículas com tamanhos na ordem de nanômetros, ou seja, na ordem de $10^{-9}\text{m} = 1\text{ nm}$ (GLEITER, 2000).

As estruturas morfológicas desses materiais geralmente são conhecidas por apresentarem uma grande área superficial, relacionada a fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces (ROMERO, 2017).

As propriedades dos materiais na escala nanométrica se mostram diferentes dos materiais na escala macrométrica. Devido a sua organização, esses materiais podem exibir propriedades magnéticas superiores, melhoras nas propriedades mecânicas como resistência e dureza, apresentam geralmente maior ductilidade e/ou tenacidade, dentre outras propriedades que são alteradas devido a escala de síntese do material. Isso se deve a diferença de área superficial entre os dois (DE ÁVILA JÚNIOR, 2010).

Segundo MACIEL et al. (2003), dentro dos materiais nanoestruturados, há 3 divisões que pode ser feita quanto a sua geometria. A primeira consiste os materiais que possuem suas dimensões reduzidas e estão na forma de fios, fitas ou filmes finos. Dentre dessa divisão, essas partículas ainda podem ser divididas entre orgânicas e inorgânicas, sendo que na literatura há muito mais trabalhos reportados com as nanopartículas inorgânicas. A segunda classificação engloba os materiais nanoestruturados os quais a estrutura deve ser limitada por uma fina região superficial do volume do material, tendo como exemplo dessa classe os “nanoclusters”. E por fim, a terceira categoria corresponde aos materiais que são sólidos volumétricos, porém na escala nanométrica, tendo como exemplo algumas ligas.

3.3 Nióbio

O Nióbio é o elemento de número 41 da Tabela periódica, sendo considerado um metal de transição e foi descoberto em 1801 pelo cientista alemão Charles Hatchett que o batizou de Colúmbio, devido ao minério o qual é retirado. Porém, só em 1950 em que a IUPAC adotou o nome que é conhecido hoje: Nióbio (NEVES JUNIOR, 2014).

Sua aparência é de um metal cinza brilhante, possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, que lhe confere características físicas como maleabilidade e dureza moderada, e não é encontrado na natureza em seu estado livre, apenas na forma de minério, sendo o mais comum o $(\text{Fe}, \text{Mn}) \text{M}_2\text{O}_6$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$), conhecido como columbita ou tantalita, que devem ser extração, beneficiamento e refino do minério para a obtenção do produto final (DE SOUZA, 2017).

As maiores concentrações de reservas de nióbio no Brasil estão localizadas em Minas Gerais, principalmente nas regiões de Araxá e Tapira, representando cerca de 75% do total, de acordo com a CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). O estado do Amazonas abriga a segunda maior concentração, com aproximadamente 21,3% das reservas. Além disso, cerca de 4% das reservas estão localizadas no estado de Goiás. É importante ressaltar que o Brasil possui uma posição extremamente privilegiada em termos de reservas de nióbio, detendo aproximadamente 98% das reservas conhecidas em todo o mundo (LIMA, 2010).

As propriedades do nióbio, como sua alta resistência, resistência à corrosão e capacidade de formar ligas com outros metais, são essenciais para uma ampla gama de aplicações industriais, podendo ser aplicado nas indústrias aeroespaciais, automotiva, em dutos de petróleo e gás, dentre outras aplicações. Cerca de 90% de todo consumo desse material no mundo é aplicado na siderurgia, dedicado a fabricação de aços na forma de liga ferronióbio. A adição do nióbio confere à liga maior resistência mecânica e aumento da tenacidade (MELFI et al., 2016).

O nióbio também desempenha um papel importante no campo da catálise, onde seus diversos compostos estão sendo amplamente pesquisado para o uso em diversas reações de interesse industrial. Ele é empregado como um catalisador heterogêneo, promovendo e acelerando reações químicas sem ser consumido no processo. Devido à sua natureza física distinta em relação aos reagentes, os catalisadores heterogêneos podem ser facilmente separados do produto final, simplificando a etapa de purificação. Além disso, eles podem ser

recuperados e reutilizados em ciclos subsequentes de reações, tornando o processo mais econômico e ambientalmente amigável.

Os catalisadores à base de óxido de nióbio têm sido amplamente utilizados devido às suas propriedades desejáveis, como atividade catalítica estável e interação forte entre o metal e o suporte. A incorporação do nióbio em sistemas catalíticos tem sido uma estratégia eficiente para melhorar o desempenho e a estabilidade desses catalisadores, abrindo caminho para avanços significativos na indústria química e de catálise (GUERRERO-PÉREZ; BAÑARES, 2008).

3.4 Óxidos de nióbio

Existem vários óxidos de nióbio que ocorrem em diferentes proporções estequiométricas. Alguns exemplos incluem o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), o dióxido de nióbio (NbO_2) e o monóxido de nióbio (NbO), cada um com suas próprias características distintas. Além disso, o nióbio pode formar ânions em óxidos ternários, como KNbO_3 , NaNbO_3 e LiNbO_3 . Essa diversidade de compostos de óxido de nióbio amplia as possíveis aplicações e propriedades desse elemento na química e em outras áreas de pesquisa (LOPES et al., 2015).

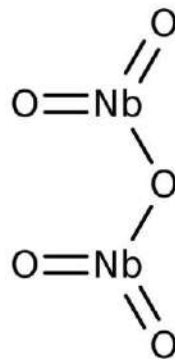
O dióxido de nióbio (NbO_2) é um semicondutor de cor azul escuro que exibe diferentes estruturas cristalinas como por exemplo, a tetragonal e monoclinica. Possui uma lacuna de gap indireto de 0,7 eV, o que o torna um material semicondutor. O NbO_2 pode exibir comportamento diamagnético, ou seja, não apresenta propriedades magnéticas significativas. Além disso, é insolúvel em água e atua como um agente redutor forte em reações químicas. Ainda há muito a ser compreendido sobre suas propriedades físicas. A estrutura do NbO_2 é estável quando a razão entre oxigênio (O) e nióbio (Nb) está próxima de 2. Se essa razão for aumentada, a estrutura pode se transformar em fases do Nb_2O_5 , outro óxido de nióbio com diferentes características (JACOB et al., 2010).

Em contrapartida, quando a razão entre oxigênio e nióbio (O/Nb) é reduzida, forma-se o NbO , um sólido cinza com uma estrutura cristalina cúbica de face centrada. Essa fase do óxido de nióbio exibe comportamento eletrônico condutor, ao contrário dos outros óxidos de nióbio que são semicondutores. Além disso, também são relatadas estruturas não estequiométricas (Nb_xO_y) do nióbio, embora sejam menos estudadas. Em alguns casos, essas estruturas não estequiométricas podem exibir propriedades paramagnéticas. Essas descobertas

ampliam nosso conhecimento sobre as diferentes fases e propriedades dos óxidos de nióbio, abrindo caminho para novas aplicações e pesquisas (SHI et al., 2013).

E por fim, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), é o óxido mais comum e estável dentre os outros. É um sólido branco e estável no ar. Produz semicondutores do com gap de 3,2 eV a 4,0 eV, sendo que os mais comuns encontrados são os que possuem gap de 3,4 eV. Além disso, possui também características anfotéricas, apesar de ser caracteristicamente inerte (ARPINI, 2016; NEVES JUNIOR, 2014). A Figura 1 mostra a estrutura dessa molécula.

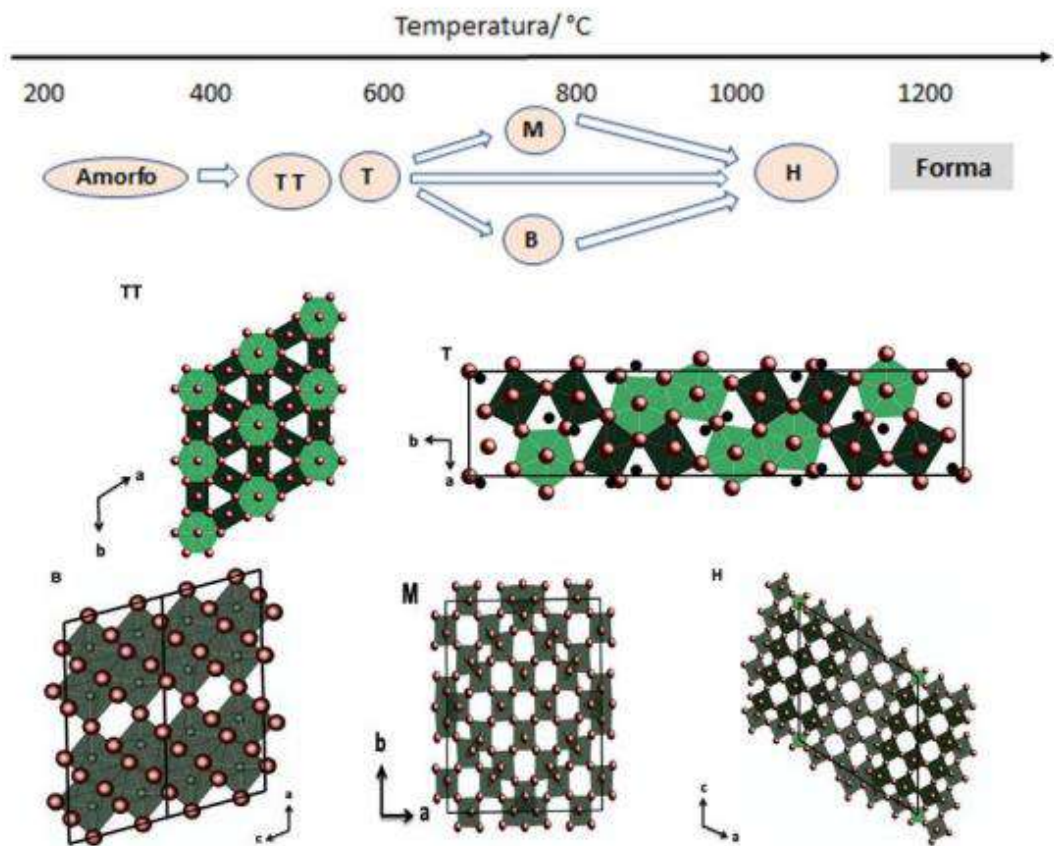
Figura 1- Molécula do Nb_2O_5 .



Fonte: Interprise (2023)

Esse óxido apresenta uma complexidade estrutural significativa devido ao seu polimorfismo característico. Isso significa que eles podem existir em diferentes formas cristalinas, o que afeta suas propriedades físicas e químicas, sendo uma fase amorfa ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que é a fase menos estável, uma fase pseudo-hexagonal ($\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$), uma fase ortorrômbica ($\text{T-Nb}_2\text{O}_5$) e uma fase monoclinica ($\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$), sendo a última a fase mais estável desse óxido. As fases deste óxido variam com a temperatura, sendo que, de 120°C a 400°C apresenta a estrutura amorfa, de 500°C a 600°C a estrutura pseudo-hexagonal $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$, de 700°C a 800°C a estrutura ortorrômbica $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ e para temperaturas maiores que 900° apresenta a estrutura monoclinica $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ (NEVES JUNIOR, 2014). A Figura 2 apresenta um esquema de como a estrutura do pentóxido de nióbio varia de acordo com a temperatura.

Figura 2 - Variação das fases cristalinas do Nb₂O₅ em função da temperatura.



Fonte: AGUIAR (2022)

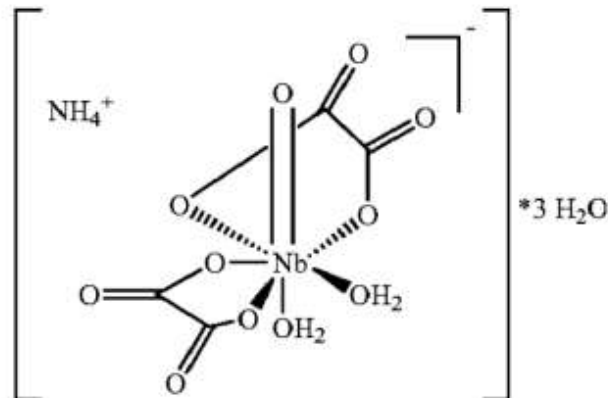
O Nb₂O₅ possui notáveis propriedades químicas e físicas, tornando-se um material semicondutor de grande importância tecnológica. Ele tem diversas aplicações promissoras, como adsorvente, sensor de gases, células solares e componentes eletrocromicos (MOON et al., 2011). Além disso, os óxidos de nióbio, incluindo o Nb₂O₅, são amplamente utilizados em aplicações catalíticas, atuando como fase ativa ou suporte. A presença desses óxidos melhora significativamente a atividade catalítica e prolonga a vida útil do catalisador quando adicionados em pequenas quantidades (CANTÃO et al., 2010). O Nb₂O₅ tem sido extensivamente estudado como catalisador em diversas reações, como esterificação, hidrólise, condensação, alquilação e desidrogenação. Além disso, o Nb₂O₅ apresenta alta absorção de energia na região do ultravioleta, o que o torna um candidato promissor para aplicações em fotocatalise heterogênea (STURT et al., 2019).

3.5 Oxalato Amoniacal de Nióbio (OAN)

O oxalato amoniacal de nióbio, também conhecido como OAN, é um composto químico utilizado como precursor na síntese do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). Sua fórmula química é $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$, onde n é o número de moléculas de água presentes. O OAN é um sólido branco altamente solúvel em água.

É um precursor amplamente utilizado devido às suas propriedades favoráveis na síntese do Nb_2O_5 . Ele possui uma estrutura complexa, com íons amônio (NH_4^+), íons nióbio (NbO_2^+), íons oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) e moléculas de água coordenadas. Essa estrutura complexa proporciona uma rota eficiente para a formação do pentóxido de nióbio. A Figura 3 mostra a estrutura química desse composto (SU et al., 2009).

Figura 3 - Estrutura química OAN.



Fonte: SU et al (2009)

O OAN é considerado um precursor eficiente para a síntese do Nb_2O_5 , uma vez que proporciona uma alta pureza do material final e permite um controle preciso sobre a morfologia e estrutura cristalina do Nb_2O_5 . Além disso, é facilmente manipulável em condições normais de atmosfera, o que facilita sua utilização em processos de síntese.

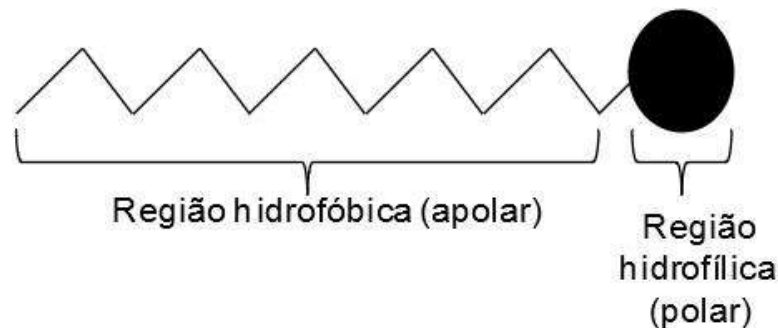
3.6 Surfactantes

Algumas vertentes para a obtenção de catalisadores heterogêneos de nióbio utilizam compostos surfactantes com o objetivo de obter um maior controle de propriedades. Os compostos ditos como surfactantes são aqueles que possuem a capacidade de diminuir em

grande escala a tensão superficial da água formando conseqüentemente agregados chamados micelas no meio aquoso (PEREIRA et al., 2009).

Essa molécula é dividida em duas regiões distintas, sendo que uma parte é uma longa cadeia de caráter apolar e a outra parte é uma extremidade de caráter polar. São ditas como parte hidrofóbica ou lipofílica relacionado com a “cauda”, ou seja, a parte apolar enquanto a outra parte, a polar, é dita como hidrofílica ou lipofóbica, se referindo a cabeça da molécula. A Figura 4 mostra a estrutura geral para essa molécula (PEREIRA, 2006).

Figura 4 - Estrutura geral de um surfactante.



Fonte: Infoescola (2023)

Há 4 maneiras de classificar essa classe de compostos, sendo elas: surfactantes aniônicos, catiônicos, anfóteros e não iônicos. Essa classificação é de acordo com o seu grupo hidrofílico.

Os surfactantes aniônicos são aqueles os quais a região hidrofílica, quando em solução aquosa, apresa carga negativa. São utilizados principalmente como detergentes devido ao seu poder de formação de espumas e representam cerca de 80% da produção dos surfactantes (CROSS, 1997).

Já os surfactantes catiônicos são aqueles os quais a região hidrofílica, quando em solução aquosa, apresenta carga positiva. São considerados tóxicos e nocivos para a saúde, porém, com o seu manejo correto, auxilia na produção de amaciantes condicionadores, além de possuírem poder bactericida (PEREIRA et al., 2009).

Os surfactantes anfóteros tem como principal característica conterem na mesma molécula grupos com ambos os tipos de carga, positivas e negativas. São usados geralmente para aumentar o poder espumante dos surfactantes aniônicos. As características dessa classe de surfactante estão diretamente relacionadas com o pH do meio o qual está sendo inserido e o comprimento da cadeia liofílica (PEREIRA, 2006).

E por fim os surfactantes não-iônicos, conhecidos também como emulsificantes, diferente dos demais, possui o grupo polar eletricamente neutro. Após os aniônicos, são os segundos mais importantes. Utilizado principalmente para a formulação de produtos domésticos, uma vez que apresentam um forte poder detergente (PEREIRA et al., 2009).

As propriedades que tornam esses compostos interessantes para serem utilizados na síntese dos catalisadores, é que eles atuam como estabilizadores, evitando a aglomeração e a formação de partículas grandes durante a reação. Isso resulta em materiais com tamanho de partícula mais uniforme e dispersão adequada, o que pode impactar diretamente a atividade catalítica (RINALDI et al., 2007).

Além disso, os surfactantes podem controlar a morfologia e a estrutura dos catalisadores. Através da interação com os precursores e reagentes, eles podem influenciar a formação de nanocristais, nanopartículas ou estruturas porosas, por exemplo. Essas características estruturais têm um papel crucial na atividade e seletividade catalítica, permitindo obter catalisadores com propriedades específicas para determinadas reações (HANZL, 2009).

Outra função dos surfactantes é a modificação da superfície dos catalisadores de nióbio. Eles podem adsorver na superfície dos materiais, alterando a sua acidez, basicidade, reatividade e afinidade por certos reagentes. Essa modificação superficial pode melhorar a interação entre o catalisador e os reagentes envolvidos na reação, aumentando a eficiência e a seletividade do processo catalítico (DE SOUZA, 2017).

3.7 Métodos de síntese:

3.7.1 Método da precipitação:

Há dois tipos possíveis de reação para a precipitação de óxidos inorgânicos, que basicamente são: a precipitação direta do óxido e a precipitação através de um precursor (CUSHING et al., 2004). No caso do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e nesse trabalho em específico, utilizou-se o precursor Oxalato Amoniacal de Nióbio, e assim, pode ser considerado um dos métodos mais simples para a obtenção desse óxido.

Para a precipitação a partir de um precursor, o método consiste em: secar uma massa específica de um dos precursores, podendo ser utilizado o oxalato amoniacal de nióbio (OAN) ou o pentacloreto de nióbio (NbCl_5), em estufa. Posteriormente, a massa do sólido é solubilizada em água destilada. Assim, é feita a diluição do precursor em água destilada/deionizada até a obtenção de um sistema homogêneo. Nesses passos, é sempre

importante ter dados da temperatura da água, o tempo decorrido da solubilização e o pH obtido após a mistura dos reagentes (CASTRO, 2017).

Em seguida, é necessário preparar uma solução que irá promover a precipitação do óxido, pode-se utilizar NaOH ou então NH_4OH em uma concentração específica e mede-se também o pH e a temperatura dessa solução. Para que se inicie a precipitação, é necessário gotejar a solução preparada anteriormente na primeira solução feita, agitando-se vigorosamente e monitorando até atingir o pH desejado, que pode variar a depender dos reagentes utilizados. Após feito isso, deve-se ser montado um sistema para filtração a vácuo, filtrar a solução e secar a amostra, ou então utilizar outro método de separação como a centrifugação, obtendo-se assim o Nb_2O_5 (CASTRO, 2017).

No trabalho de Tagliaferro et al. (2011), obteve-se, por meio desse método, nanopartículas de óxido de nióbio com área superficial de aproximadamente $230 \text{ m}^2/\text{g}$, o que pode ser considerado satisfatório para aplicações enquanto catalisador para essa classe de materiais.

3.7.2 Método dos precursores poliméricos:

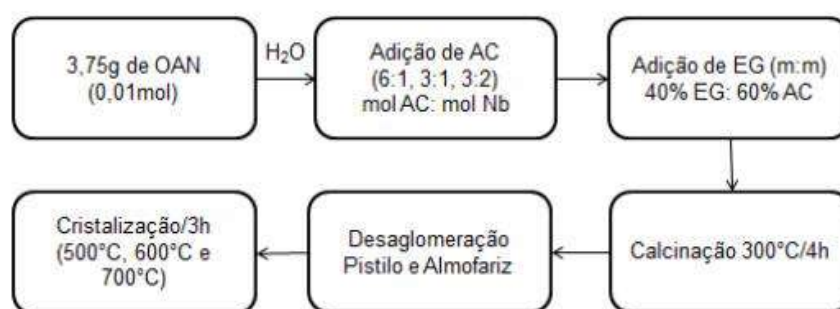
Outro método possível, porém, com uma maior complexidade, como descrito e explicado no trabalho de Neves Junior (2014), é o método dos precursores poliméricos, também conhecido como MPP. Essa rota consiste na formação não hidrolítica de um polímero que por sua vez irá passar por uma calcinação para a eliminação do material orgânico. Tal processo ocorre devido a complexação ou quelação de cátions metálicos por ácidos hidrocarboxílicos. À medida que os íons metálicos forem sendo complexados eles irão formar um citrato metálico. Para esse tipo de reação geralmente é utilizado o ácido cítrico (Ac), devido a sua maior estabilidade dentre as outras opções.

O complexo produzido será misturado com um poliálcool, na maioria dos casos utiliza-se etilenoglicol (Eg), que será aquecido em uma faixa de temperatura de 80°C a 100°C até se obter uma solução transparente, que depois será aquecida novamente na faixa de 150°C a 250°C para que ocorra a reação de condensação de uma molécula de H_2O .

Continuando com o ato de aquecimento, forma-se uma matriz polimérica através de um processo de poliesterificação, na qual deve se remover a água para se obter uma resina polimérica sólida. Nesse processo há diversos fatores que afetam a reação como o tipo de precursor utilizado, os solventes, as temperaturas que o sistema é exposto, o pH da solução dentre outros fatores (NEVES JUNIOR, 2014).

A Figura 5 mostra como que o autor utilizou esse método para a obtenção de Nb_2O_5 a partir de OAN, sendo que as siglas AC e EG significam respectivamente Ácido Cítrico e Etileno Glicol. É possível usar ambos os precursores, porém para cada um deverá ser adaptado os outros reagentes devido a diferenças de caráter químico.

Figura 5 - Fluxograma da aplicação do MPP utilizando OAN como precursor para síntese de catalisador de nióbio.



Fonte: NEVES JUNIOR (2014)

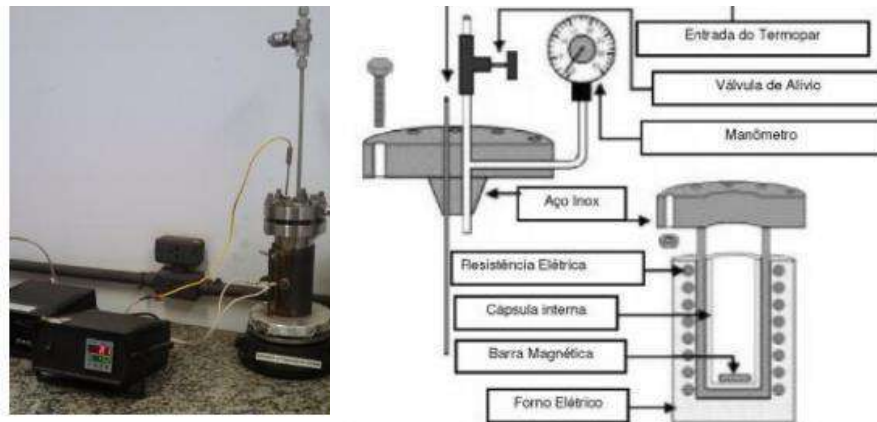
3.7.3 Método hidrotérmico:

Esse método, também conhecido como MH, pode ser definido como: “um método de formação e crescimento de cristais por meio de reações químicas que ocorrem em um reator fechado contendo uma solução aquosa que é aquecida acima da sua temperatura de ebulição atingindo assim pressões superiores a 1 atm” (LOPES et al., 2015; Shi et al., 2013).

Baseado também no trabalho de Neves Junior (2014), o qual estudou a síntese de pentóxido de nióbio por diferentes rotas, produziu Nb_2O_5 . Dissolveu-se 3,75g (0,01 mol) de OAN em água sob constante agitação, e depois foi-se adicionado ao meio reacional NH_4OH (Synth) com volumes variados: 10, 15 e 20 ml. Com a solução preparada, ela foi transferida para um recipiente de teflon e acoplado ao reator hidrotérmico que é utilizado nesse método. O processo de hidrotermalização foi realizado nas condições de 200°C durante 12 ou 24h.

Desse processo, é lavado com água destilada corrente até que fosse atingido o pH neutro e posteriormente foi congelado. Para que o produto final fosse obtido, o autor utilizou de liofilizador para promover a secagem da água residual. O tempo no equipamento foi de 48h. A Figura 6 demonstra o reator utilizado pelo autor e o esquema de funcionamento do mesmo.

Figura 6 - Reator utilizado na síntese via MH (a), esquema do reator (b)



Fonte: NEVES JUNIOR (2014)

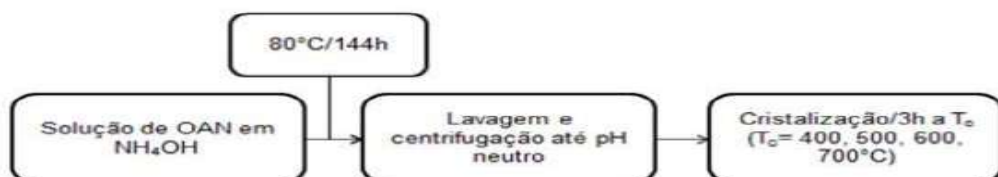
3.7.4 Método da decomposição

Outro método relatado para a obtenção do Nb_2O_5 é o método da decomposição, também chamado de MD, o qual consiste na decomposição ou digestão do reagente inicial por Hidróxido de Amônio (NH_4OH). Tal método possui uma demanda maior de tempo para que seja realizado (NEVES JUNIOR, 2014).

Dessa forma, o estudo citado utilizou de 30g de OAN que passou pelo processo de decomposição adaptado por ele, em meio básico com o reagente NH_4OH , que ocorreu em um ambiente fechado, na temperatura de 80°C durante 144h.

Ao término desse período, o produto obtido também passou pelo processo de centrifugação de lavagem com água destilada até que fosse obtido um produto com pH neutro. Posteriormente, secou-se o produto em uma estufa durante 4h em 80°C . Para finalizar o processo e obter o produtor final, o sólido já seco foi tratado em mufla em duas diferentes temperaturas, em 400 e 700°C durante 3h. A Figura 4 retrata como o autor realizou esse processo.

Figura 7 - Fluxograma de Nb_2O_5 via síntese via MH.



Fonte: NEVES JUNIOR (2014)

3.7.5 Método EISA:

O método EISA, o qual a sigla significa *Evaporation Induced SelfAssembly*, em português automontagem induzida por evaporação, segundo a *Royal Society of Chemistry* trata-se de um método de síntese o qual uma gota de solvente é adicionada nos componentes que serão montados e é deixado secar. A evaporação do solvente causa uma associação espontânea dos componentes individuais em uma estrutura ou padrão organizado. É uma rota de síntese em que, diferentes das outras anteriores, possui a presença de um surfactante, com a intenção da produção de um material mesoporoso (GROSSO; CAGNOL, 2005).

No estudo de BOA et al (2017), dissolveu o surfactante em um solvente, no caso dela foi o Pluronic P 123 em etanol. O sistema fica em agitação e a pequena temperatura. Adiciona-se então o precursor de nióbio, que no caso foi usado o NbCl_5 . O novo sistema deve então ficar em agitação para ocorrer as reações e depois é deixado evaporar durante um período de quase uma semana em uma temperatura levemente acima da temperatura ambiente (BOA et al., 2017).

Como passo final, é preciso calcinar o produto obtido. No trabalho, a autora utilizou de 6h a 350°C com uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e depois uma segunda vez por 2h a 400°C com uma taxa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, obtendo assim como resultado o Nb_2O_5 sintetizado na presença de surfactante, o que irá alterar suas propriedades em relação aos outros tipos de síntese ambiente (BOA, Iza Fonte et al., 2017).

3.7.6 Método da mistura:

A metodologia adotada consiste na preparação separada do surfactante e do precursor, seguida pela sua mistura. Após o controle cuidadoso do pH, é possível obter o composto de óxido de nióbio na forma sólida. Esse material é então submetido a etapas de lavagem e centrifugação para remover impurezas. Em seguida, é realizado o processo de secagem para eliminar a umidade presente. Por fim, é feita a calcinação do material, resultando na obtenção de óxido de nióbio mesoporoso. Essa via de síntese visa obter um material com porosidade controlada e propriedades adequadas para aplicações específicas.

Em alguns trabalhos, como o de DOS SANTOS OLIVEIRA (2016), essa metodologia foi aplicada, sendo que em um balão volumétrico dissolveu-se o surfactante CTAB com água destilada e em outro balão dissolveu-se o precursor de nióbio, nesse caso o NbCl_5 em etanol. Variando o precursor pode ser necessário muda o solvente devido as diferentes características químicas entre eles (DOS SANTOS OLIVEIRA, 2016).

Com as duas dissoluções prontas, adicionou-se o conteúdo de nióbio na outra solução que foi agitado. O pH foi controlado com micro-peletes de NaOH. Após atingir o pH desejado, o sistema permaneceu em agitação e temperatura até a precipitação do sólido. Assim, como passos finais, o sólido obtido foi lavado, centrifugado, seco em estufa e depois calcinado, obtendo Nb₂O₅ mesoporoso (DOS SANTOS OLIVEIRA, 2016).

Após a apresentação de diferentes métodos de síntese, pode-se observar que alguns são mais acessíveis em termos de equipamentos laboratoriais, enquanto outros requerem um maior investimento em infraestrutura. Os métodos hidrotérmico e dos precursores poliméricos se destacam como sendo mais desafiadores nesse aspecto. O método hidrotérmico exige a utilização de um reator hidrotérmico, equipamento especializado que não está disponível em todos os laboratórios e possui um custo elevado. Por sua vez, o método dos precursores poliméricos envolve diversas etapas e o uso de diferentes reagentes, o que o torna mais propenso a erros e dependente de reagentes específicos que podem não estar prontamente disponíveis nos laboratórios.

3.8 Caracterizações:

3.8.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

O MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) é um equipamento que consegue produzir imagens de alta resolução através da emissão de elétrons. Seu funcionamento baseia-se na emissão de um feixe de elétrons a partir de um filamento, geralmente de tungstênio, chamado de eletrodo negativo. Essa emissão é devido a aplicação de uma diferença de potencial, que pode variar de 0,5 até 30kV, e isso permite a variação da aceleração dos elétrons dentro do equipamento. O eletrodo positivo, atrai os elétrons emitidos resultando em uma aceleração em direção a esse eletrodo (EGERTON, 2005).

Existem lentes condensadoras dentro do equipamento que corrigem e alinham o percurso do feixe para a abertura objetiva. A lente objetiva ajusta o foco do feixe e aí então os elétrons atingem a amostra. É válido lembrar que a Figura fornecida pelo MEV possui um caráter virtual, uma vez que o que é visualizado é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons (DEDAVID et al., 2007).

Quando há a emissão de elétrons sobre a amostra, há mudança dos níveis energéticos, que quando retornam à posição inicial liberam a energia que absorveram e emitem um comprimento de onda no espectro do raio-X (HENRIQUE et al., 2009).

Para esse tipo de trabalho essa análise é interessante para poder analisar a topografia dos compostos sintetizados, determinando forma, tamanho e distribuição das partículas. A área superficial de um catalisador é um parâmetro extremamente importante para essa aplicação a aplicação, influenciando diretamente na eficiência do mesmo (MARCOMINI; SOUZA, 2011).

O EDS, é um acessório que é acoplado na análise que mede a energia associado a esses elétrons emitidos pelo material. Cada material existente possui uma energia específica, sendo então possível identificar quais são os elementos presentes na amostra. Frequentemente os autores acoplavam também junto a essa caracterização a espectroscopia por energia dispersiva esse acessório, a fim de confirmar a composição do composto sintetizado. Para ser feita, é necessário que a amostra esteja em forma de pó e seja coberta por um banho de carbono ou ouro, dependendo da amostra (HENRIQUE et al., 2009).

3.8.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O método de caracterização por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) se baseia na interação entre a radiação infravermelha e as moléculas presentes em uma amostra, permitindo a identificação de grupos funcionais e a análise da estrutura química das substâncias através da capacidade da substância analisada de absorver, transmitir ou refletir a radiação infravermelho (MOVASAGHI et al., 2008).

A radiação infravermelha é transmitida a partir de uma fonte e, ao passar pela amostra, ocorre a absorção de energia pelas ligações químicas, resultando em vibração molecular. Essa absorção de energia é registrada em um espectro, onde as intensidades dos picos estão relacionadas às vibrações moleculares características da amostra. Comparando esses picos com dados da literatura, é possível identificar as ligações presentes na amostra e determinar o composto sintetizado (MCCOOL et al., 2006).

Cada grupo funcional possui suas próprias frequências características de vibração, que estão relacionadas com as ligações químicas presentes na molécula. Além da identificação de grupos funcionais, a espectroscopia FTIR também permite a detecção de impurezas, análise de polímeros, identificação de compostos orgânicos e inorgânicos, entre outras aplicações. Ela é amplamente utilizada em diversos campos, como química, farmacologia, ciência dos materiais, indústria química e controle de qualidade (PRATI et al., 2010).

É uma técnica interessante de ser usada nesse tipo de síntese, pois assim identifica-se qual foi o catalisador sintetizado e algumas de suas características, procurando sempre picos

nas regiões que caracterizam ligações de Nb com o outro composto. Geralmente a faixa de utilização do infravermelho compreende região ente 400 a 4000 cm^{-1} (JUNIOR, 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

No experimento, foram empregados os seguintes reagentes: Oxalato Amoniaco de Nióbio (OAN), fornecido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) sob o código AD 9557, água destilada, hidróxido de sódio em forma de micro pérolas P.A. com referência 01564, e brometo de cetiltrimelamônio (CTAB) da marca Vetec.

4.2 Métodos

Após a apresentação de alguns possíveis métodos de síntese para a obtenção do pentóxido de nióbio, a síntese via precipitação foi o método identificado como o mais simples dentre as opções consideradas, portanto, a decisão foi adotar esse método para este trabalho. Quanto às sínteses que requerem o uso de surfactante, ambos os métodos são considerados relativamente simples. No entanto, o método EISA demanda mais tempo para que a solução evapore e ocorra a formação do produto final. Com base nessa avaliação, optou-se pelo método da mistura para a síntese do óxido de nióbio com surfactante.

Com o objetivo de aprimorar a eficácia do experimento, optou-se por dividir as sínteses em três grupos distintos. No primeiro grupo, utilizou-se um volume constante de 400ml variando a massa de precursor utilizado, sendo as quantidades de 10g, 15g e 20g, variando então as concentrações resultantes a fim de determinar qual das três apresenta os melhores resultados. Essa análise permitirá prosseguir com o experimento, explorando os demais parâmetros de síntese de forma mais direcionada e otimizada.

No grupo 2, manteve-se a concentração fixa, de acordo com os resultados obtidos com o grupo 1, e variou-se os parâmetros de tempo de reação e método de secagem. Os tempos de síntese para a separação do precipitado foram estabelecidos em 72h, além da separação imediata logo após a síntese. Quanto aos métodos de separação, foram utilizados tanto a centrifugação como a secagem na estufa. Dessa forma, busca-se investigar os efeitos dessas variações nos resultados do experimento.

E por fim, o grupo 3, também com a concentração fixada, explorou duas rotas distintas para a síntese do Nb_2O_5 na presença do surfactante CTAB. Nessa etapa, utilizou-se o método da precipitação, porém com modificações específicas devido à presença do surfactante. Detalhes sobre essa metodologia serão apresentados separadamente da metodologia usada nos grupos 1 e 2 mencionados anteriormente. Essa abordagem permitiu investigar os efeitos do surfactante na síntese do Nb_2O_5 e comparar os resultados com os demais experimentos.

A Tabela 1 mostra a matriz do experimento, dividida em grupos, nos parâmetros que foram utilizados para cada síntese e quais caracterizações foram feitas.

Tabela 1 - Matriz de experimentos.

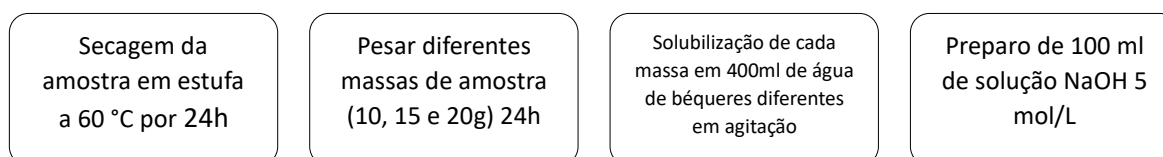
Matriz de experimentos				
Grupo	Amostra	Concentração	Tempo de reação	Método de separação
1	Nb01	10	72h	Centrifugação
	Nb02	15	72h	Centrifugação
	Nb03	20	72h	Centrifugação
2	Nb04	10	72h	Centrifugação
	Nb05	10	72h	Secagem da decantação
	Nb06	10	Imediato	Centrifugação
	Nb07	10	Imediato	Secagem do sobrenadante
	Nb08	10	Imediato	Secagem direta
3	NbS01	10	1 semana	Centrifugação
	NbS02	10	1 semana	Centrifugação

Fonte: Autor (2023)

O processo de síntese escolhido para este estudo foi a precipitação, que consiste em três etapas principais: produção da solução mãe, precipitação e separação e secagem. Essas etapas foram realizadas de forma sequencial para obter o produto desejado. Para o grupo 3 há uma pequena diferença que será abordada posteriormente.

Para os grupos 1 e 2 na etapa 1, preparação da solução mãe, as massas dos reagentes foram solubilizadas em 400ml de água destilada, sendo agitadas até obter um sistema homogêneo. Em seguida, uma solução de NaOH 5 mol/L foi preparada, a qual desempenhará o papel de precipitante para a solução mãe. A Figura 8 ilustra de forma sequencial os passos envolvidos nessa etapa do processo para a preparação das amostras do grupo 1. Para as amostras do grupo 2 a diferença está no segundo passo, em que há uma concentração fixada.

Figura 8 - Fluxograma etapa 1 da síntese via precipitação.



Fonte: Autor (2023)

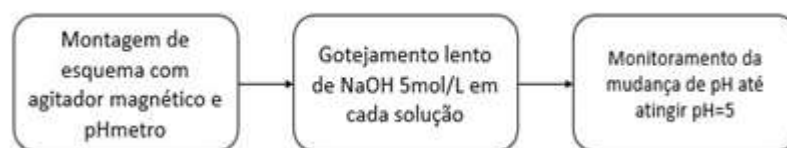
Para a segunda etapa, a de precipitação, montou-se um esquema como mostrado na Figura 9 para que fosse possível utilizar o agitador magnético e o medidor de pH e mV de Bancada/Portátil simultaneamente. Assim, gotejou-se a solução de NaOH 5mol/L, sob agitação constante, e monitorou-se a mudança de pH até que atingisse valores próximos de 5. A Figura 10 mostra o diagrama dos passos feitos na segunda etapa.

Figura 9 - Montagem do sistema utilizado.



Fonte: Autor (2023)

Figura 10 - Fluxograma etapa 2 da síntese via precipitação.



Fonte: Autor (2023)

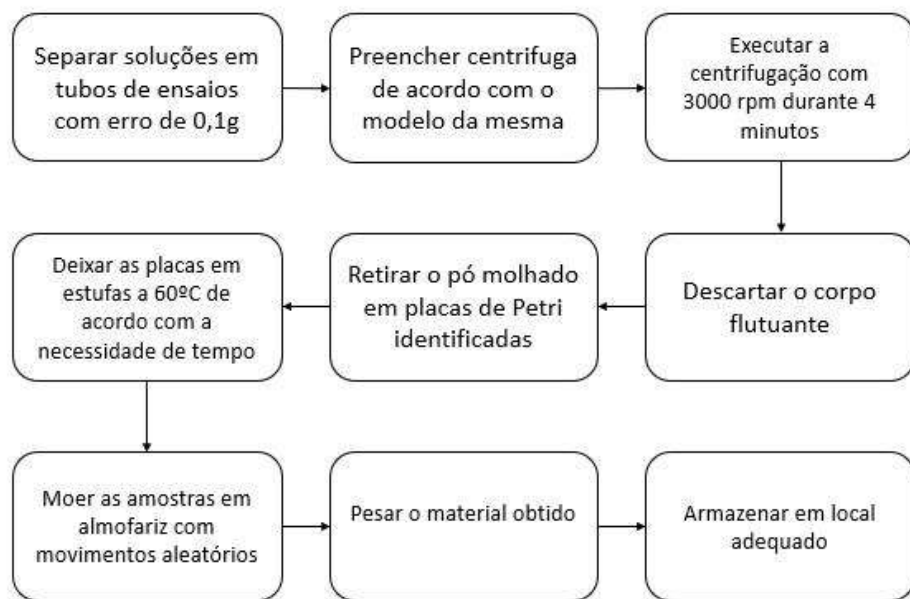
Após a etapa de precipitação, o tempo de síntese é um parâmetro variável antes de prosseguir para a etapa de separação. Uma parte do precipitado é separada imediatamente, enquanto outra parte é deixada para reagir no béquer, em temperatura ambiente, por um período de 72h antes de passar pelo processo de separação, independentemente do método utilizado.

Na primeira variante de separação, utilizou-se uma centrífuga para realizar a separação das amostras. Com o auxílio de uma pipeta de precisão, as amostras foram transferidas para tubos de ensaio previamente pesados na balança, garantindo uma precisão de

0,1g. Em seguida, os tubos de ensaio foram colocados na centrífuga, preenchendo-a com os 12 tubos simultaneamente, e submetidos à rotação de 3000 rpm por 4 min.

Após a centrifugação, as amostras foram separadas do sobrenadante e os pós molhados resultantes foram distribuídos em placas de Petri devidamente identificadas. Em seguida, as placas foram colocadas em uma estufa a uma temperatura de 60°C e mantidas por no mínimo 24 horas para permitir a completa secagem dos pós, que são pesados após o processo. A Figura 11 ilustra o diagrama do processo de separação por centrifugação.

Figura 11 - Diagrama dos passos para separação por centrifugação



Fonte: Autor (2023)

No caso da segunda variante de separação, o líquido precipitado foi distribuído em placas de Petri previamente identificadas e colocado na estufa a uma temperatura de 60°C. As amostras permaneceram na estufa pelo tempo necessário para que todo o líquido fosse completamente evaporado, resultando apenas no pó de óxido de nióbio. Após a secagem, as amostras secas foram trituradas em um almofariz para obter partículas de tamanho reduzido, e em seguida, a massa de cada amostra foi registrada para posterior cálculo do rendimento da precipitação.

Para o grupo 3, também foi utilizada a precipitação como método, porém com duas alterações distintas, uma em cada amostra, em relação aos outros grupos. Primeiramente, para determinar a quantidade de surfactante a ser utilizado, foi levado em consideração a

concentração micelar crítica, que é a concentração mínima necessária para a formação de micelas em uma solução (MORAES; REZENDE, 2004). Sabendo que a concentração micelar crítica para o CTAB em água é de $0,920 \cdot 10^{-3} \text{M}$ (MOL FILHO et al., 1980) e conhecendo sua massa molar, foi possível calcular a quantidade necessária de CTAB em gramas para uma solução de 400 ml de água destilada. O valor obtido foi de 0,15g.

Para a precipitação das amostras do grupo 3, a divergência citada está na primeira etapa da precipitação. Para NbS01, primeiro solubilizou o CTAB em 400 ml de água destilada e posteriormente foi feita a solubilização do OAN. Os outros passos seguidos são idênticos a dos outros grupos e a separação adotada foi a centrifugação.

Para a amostra NbS02, separou-se a massa de OAN e a solubilizou em 400ml de água destilada. Para o CTAB, separou a massa, porém ao invés de solubilizar diretamente no sistema, ela foi solubilizada em uma alíquota de solução de NaOH 5mol/L preparada previamente para que assim, a solução precipitadora contenha o surfactante, se diferenciando então de NbS01. A alíquota usada de NaOH, corresponde ao valor gasto para que o sistema com 10g de OAN atingisse o pH=5, baseou-se no experimento de Nb01 que foi feito primeiro, em ordem cronológica. Os outros passos para a precipitação seguem idênticos, sendo a diferença a solução precipitadora que contém o surfactante. E assim como NbS01 adotou-se a centrifugação como método de separação.

A fim de entender qual o efeito do tratamento térmico na morfologia das amostras, foi feito um tratamento em forno tipo mufla durante 8 horas na temperatura de 500°C com uma rampa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Esse procedimento foi aplicado para a amostra Nb04, que após o tratamento é representada por Nb04T, para NbS01 originando NbS01T e Nb02 originando Nb02T.

Após a secagem e armazenamento das amostras, é necessário realizar as análises de caracterização. Neste estudo, serão utilizadas duas técnicas diferentes: microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Essas técnicas permitirão uma análise detalhada das características morfológicas e estruturais das amostras.

A preparação de amostras para microscopia eletrônica de varredura (MEV) é essencial para obter imagens de alta qualidade e informações detalhadas sobre a estrutura e morfologia de materiais. Primeiramente, uma pequena quantidade do óxido de nióbio é depositada em um *stub*, que estava coberto com papel alumínio e uma fita de carbono para aderir as partículas, garantindo uma distribuição uniforme. Em seguida, a amostra passou por um banho de ouro e

o stub com a amostra é exposto a esse banho por um período determinado. Isso permite que o ouro seja depositado sobre a superfície da amostra, formando uma camada condutora.

Uma vez que a lâmina com a amostra esteja completamente seca, ela é montada em um suporte apropriado para microscopia eletrônica de varredura. O suporte é inserido no microscópio eletrônico de varredura, e a amostra é analisada utilizando as configurações adequadas de aceleração de elétrons, resolução e ampliação. A Figura 12 mostra as amostras do grupo 1 preparadas, duas já com o banho de ouro e a última sem ter feito o mesmo.

Figura 12 - Preparação das amostras do grupo 1



Fonte: Autor (2023)

O microscópio utilizado é do modelo Tescan Clara utilizado no centro multiusuário LME/UFLA utilizando um feixe de 10 Kev. A Figura 13 mostra os *stubs* posicionados dentro do microscópio.

Figura 13 - Stubs dentro do microscópio



Fonte: Autor (2023)

Para a segunda técnica de caracterização empregada, realizaram-se análises de espectroscopia vibracional no infravermelho, empregando um espectrômetro FT-IR Varian 600-IR com transformada de Fourier (FTIR), com acessório GladiATR da Pike Technologies acoplado para medidas por reflectância total atenuada (ATR) a 45°C com cristal de selênio de zinco. A faixa espectral analisada foi de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Como a análise foi feita por ATR (reflectância total atenuada) não há preparo de amostra. A análise foi feita no laboratório multiusuários central de análises e prospecção química/ novos materiais (CAPQ).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Grupo 1: Variação de concentração de precursor

5.1.1 Sínteses

Na primeira etapa, da produção da solução mãe, foi medido o tempo de dissolução de cada massa de OAN utilizada, diluído em água deionizada. A Tabela 2 mostra quais foram esses tempos.

Tabela 2 - tempo de solubilização das amostras do grupo 1.

Síntese	Tempo decorrido
Nb01	instantâneo
Nb02	4 minutos
Nb03	9 minutos

Fonte: Autor (2023)

Percebe-se então que para menores quantidades, mais rápido tende a ser o tempo de solubilização, pois, para Nb01 utilizou-se 10g de OAN, já para a última síntese Nb03 utilizou-se 20g. Mesmo sob agitação constante a solução encontrou um pouco de dificuldade em solubilizar, formando um sistema homogêneo, quando havia mais matéria. Não foi utilizado temperatura para que as dissoluções fossem feitas.

Na segunda etapa, de precipitação, mediu-se o pH inicial, o pH final e a quantidade de NaOH 5mol/L que foi gasto em cada uma das precipitações, com a intenção de atingir o pH = 5 para todas as amostras. A Tabela 3 mostra esse resultado.

Tabela 3 - parâmetros de pH e quantidade de NaOH grupo 1

Síntese	pH inicial	pH final	NaOH gastos (ml)
Nb01	1,14	5,05	15
Nb02	1,27	5,03	22
Nb03	0,99	5,03	25

Fonte: Autor (2023)

Apesar de ter-se obtido um pH final praticamente igual em todas as amostras, observa-se um aumento na quantidade de NaOH utilizada para a precipitação à medida que se aumenta a massa de OAN. Esse comportamento é esperado, uma vez que uma maior quantidade de

material dissolvido na solução requer uma maior quantidade de reagente para promover a precipitação.

Durante o processo de precipitação, foram observados indícios de formação de precipitados nos primeiros mililitros de NaOH adicionados. No entanto, esses precipitados voltavam a se dissolver, resultando em uma solução clara. A turbidez só foi mantida de forma estável no sistema quando foram adicionados 6 ml de NaOH para Nb01, 8 ml para Nb02 e 12 ml para Nb03. Esses resultados evidenciam que a precipitação se torna mais desafiadora à medida que a quantidade de massa dissolvida aumenta.

Ao analisar a Figura 14, que ilustra as soluções após a precipitação, podemos observar uma diferença na coloração das soluções quando o pH atinge 5. Fica evidente que, quanto maior a quantidade de massa adicionada, mais intensa e branca é a coloração das soluções resultantes. Por outro lado, quando a quantidade de massa adicionada é menor, a coloração apresenta-se mais fraca e turva. Esses resultados indicam que a quantidade de massa adicionada tem influência na forma como as partículas se precipitam na solução. É possível inferir que uma maior quantidade de massa resulta em mais partículas ou partículas de maior tamanho, devido a coloração observada nas soluções.

Figura 14 - Soluções após a precipitação (a) Nb02 e (b) Nb01 e Nb03.

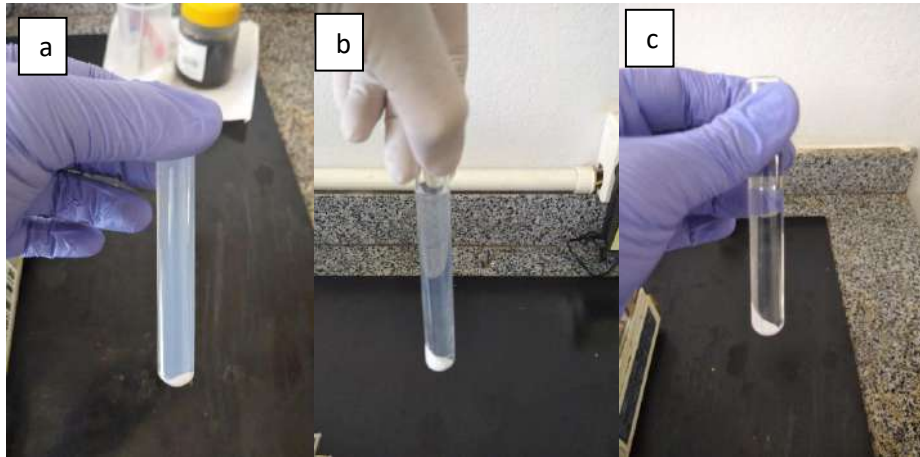


Fonte: Autor (2023)

Ainda durante a primeira etapa do experimento, no grupo 1 de amostras, foi possível observar outro fator que reforça os resultados mencionados anteriormente. Após a centrifugação, realizada nas mesmas condições para as três sínteses, notou-se que, para a

amostra Nb01, o corpo flutuante ainda apresentava turbidez. Já para Nb03, o corpo flutuante estava completamente límpido e transparente. No caso de Nb02, a observação foi intermediária, com algumas amostras tendendo a ficar mais transparentes. Essas diferenças são ilustradas na Figura 15.

Figura 15 - Amostras com o corpo flutuante após a centrifugação (a) Nb01, (b) Nb02 e (c)



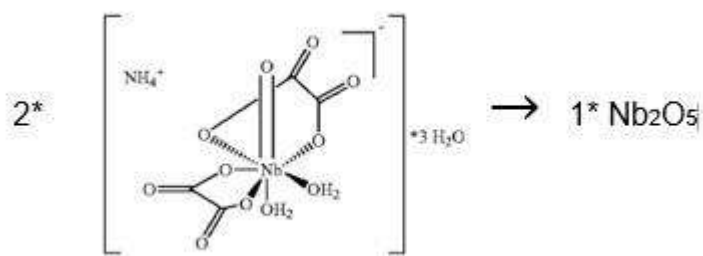
Fonte: Autor (2023)

Essa observação provavelmente ocorreu devido à utilização de uma menor quantidade de OAN, o que resultou na formação de partículas menores durante a precipitação. Esse é um resultado favorável para o objetivo do trabalho, que busca a formação das menores partículas possíveis. No entanto, essas partículas menores tendem a ser mais difíceis de separar, o que pode explicar a coloração mais turva do corpo flutuante após a centrifugação.

Na tentativa de melhorar a separação das partículas e obter um corpo flutuante mais transparente, realizou-se um teste na síntese Nb01, que apresentava a coloração mais turva. Nesse teste, aumentou-se o tempo de centrifugação para 5 minutos com uma velocidade de rotação de 4000rpm, condição de rotação máxima do equipamento utilizado. No entanto, mesmo com essas alterações nas condições de centrifugação, a coloração final do corpo flutuante permaneceu a mesma. Isso sugere que as partículas formadas são muito pequenas, em contraste com a síntese Nb03, e que esse método de separação não foi eficiente o suficiente para separá-las do corpo flutuante.

Após todas as etapas do processo de síntese, foi realizado o cálculo do rendimento da solução. Esse cálculo consistiu em comparar a massa ideal esperada da síntese com a massa final obtida. Para determinar a massa ideal, utilizou-se a equação de formação do Nb_2O_5 , que indica que são necessários 2 mols de OAN para a formação de 1 mol de pentóxido de nióbio, conforme apresentado na equação 1.

Equação 1 – Proporção estequiométrica da transformação de OAN para pentóxido de nióbio



Fonte: Autor (2023)

Com base na informação de que a massa molar do OAN é de 375 g/mol, determina-se que 2 mols de OAN têm uma massa de 750 g. Além disso, a massa molar do Nb_2O_5 é de 265 g/mol. Utilizando esses valores, podemos calcular a massa ideal esperada da síntese para as três diferentes massas utilizadas. Em seguida, podemos calcular o rendimento percentual, multiplicando a razão entre a massa obtida e a massa ideal por 100, conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Rendimento da síntese para o grupo 1.

Síntese	Massa ideal (g)	Massa obtida (g)	Rendimento (%)
Nb01	3,53	0,12	3,4
Nb02	5,3	2,49	47,0
Nb03	7,06	2,82	40,0

Fonte: Autor (2023)

Os resultados obtidos apresentam uma baixa taxa de conversão, não chegando nem a 50%. Isso pode ter ocorrido devido à possibilidade de formação de outros compostos indesejados durante a síntese, por meio de reações secundárias, como por exemplo a formação de hidróxidos de nióbio. No entanto, grande parte das partículas formadas podem ter sido perdidas devido a perdas inevitáveis e incontroláveis que ocorrem em cada etapa e entre a troca delas.

Como destaque, percebe-se a partir da Tabela 4 que a amostra Nb01 apresentou o menor rendimento, isso devido a quantidade de partículas que restaram no sobrenadante que não conseguiram ser separadas, resultando no baixo rendimento dessa amostra.

Além de perda na etapa de centrifugação, em que muitas partículas não puderam ser separadas e foram desperdiçadas, há também uma possível perda após a retirada da estufa, onde não foi possível retirar todas as partículas da placa de Petri, contribuindo também para os valores de rendimento.

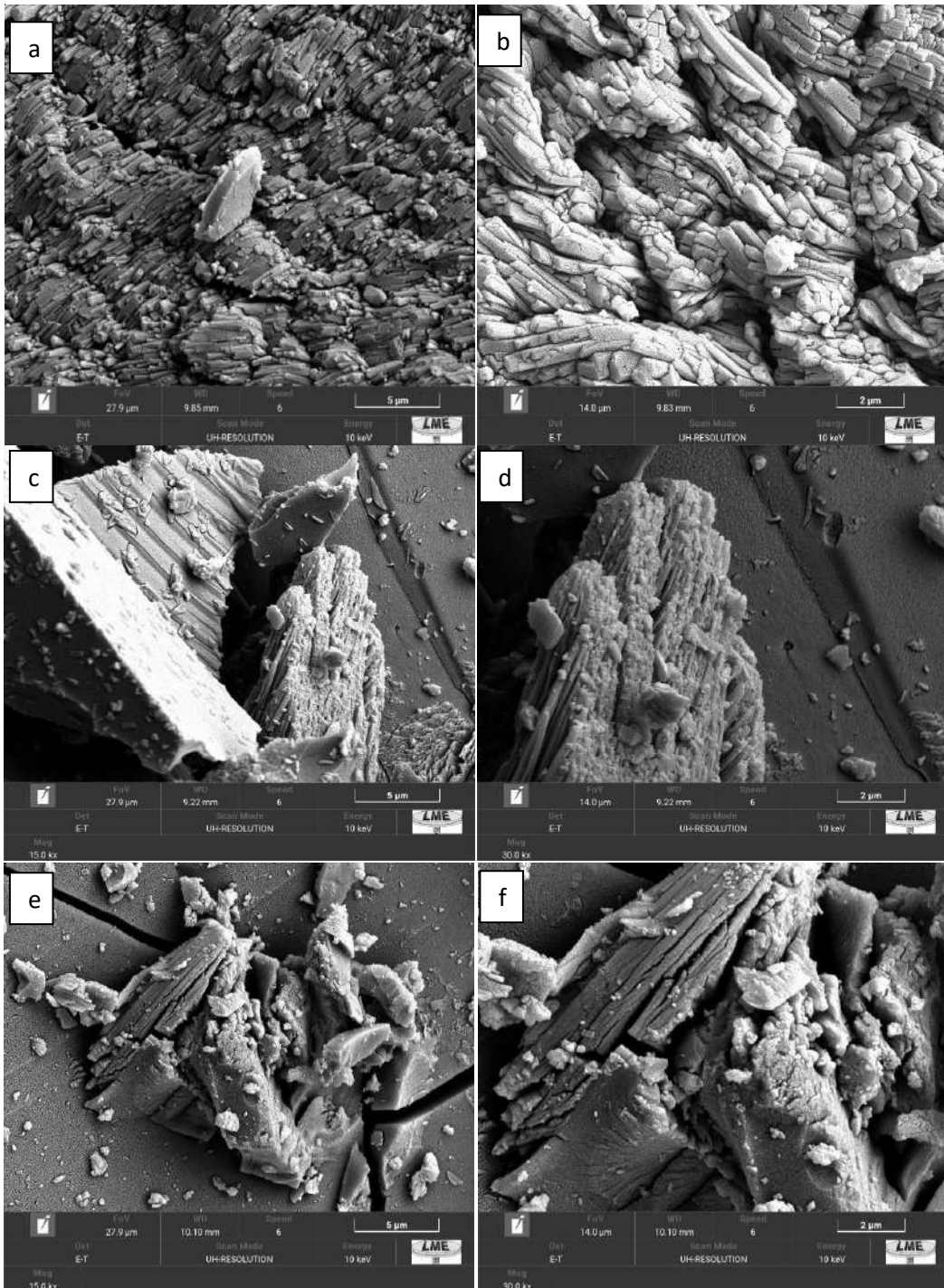
5.1.2 Caracterizações

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou informações relevantes sobre as amostras. Em particular, as imagens da amostra Nb01 são de grande importância, pois confirmam os resultados discutidos anteriormente, demonstrando a formação de partículas menores em comparação com as outras amostras. Essas micrografias fornecem uma evidência visual concreta que sustenta as observações feitas na seção anterior.

Ao analisar a Figura 16, é possível notar, especialmente em (a) e ainda mais evidente em (b), a formação de estruturas aglomeradas em forma de plaquetas. Essa micrografia obtida da amostra Nb01, corrobora a discussão feita na seção anterior. A amostra em questão apresentou um mecanismo de nucleação e crescimento menos favorável devido à sua menor concentração. Essa menor concentração, resultante de uma maior dissolução em comparação com as demais amostras, impediu o crescimento das partículas para atingir o tamanho desejado de nanopartículas. Por outro lado, nas amostras mais concentradas, as partículas tiveram a oportunidade de crescer mais, não sendo possível então obter o tamanho de partícula desejado.

Outro ponto importante a se destacar, é que as partículas de Nb01 que foram analisadas, foram aquelas que conseguiram ser separadas pelo processo de centrifugação. Assim, é plausível inferir que as partículas que ainda ficaram em suspensão também possuem o formato de plaquetas podendo ser até menores justamente por não ter sido possível separá-las com o método utilizado.

Figura 16 - Micrografias amostras grupo 1. (a) Nb01 a 10000x (b) Nb01 a 20000x (c) Nb02 a 10000x (d) Nb02 a 20000x (e) Nb03 a 10000x (f) Nb03 a 20000x



Fonte: Autor (2023)

Além disso, esse formato específico obtido, pode ter contribuído para que as partículas ficassem em solução não conseguindo ter sido separadas, pois devido a geometria formada, houve o favorecimento da força de arraste, influenciando no processo de decantação. Como exemplo, caso as partículas formadas tivessem sido esféricas e do mesmo tamanho, esse

efeito, provavelmente, não teria ocorrido, pois o formato diminuiria a força de arraste sendo mais viável fazer a separação das partículas do sobrenadante.

Outro ponto importante é que durante o processo de síntese, é provável que tenha ocorrido a formação de nanopartículas, mas o processo de secagem e moagem no almofariz também pode ter desempenhado um papel importante na fragmentação e empilhamento das partículas, resultando na estrutura final observada.

Nas demais sínteses, não foi observada nenhuma estrutura semelhante, mesmo que utilizando a mesma ampliação. Isso pode indicar que as nanopartículas desejadas não se formaram e, em vez disso, houve a formação de fragmentos de partículas independentes umas das outras, como demonstrado na Figuras 16 de (c) a (f).

Com essas imagens do primeiro grupo, a princípio, é possível inferir que a utilização de uma menor quantidade de precursor é benéfica para o objetivo do trabalho, que é sintetizar nanopartículas de Nb_2O_5 .

Na Figura 16(d), podemos observar uma estrutura que se assemelha a uma partícula única, porém, mas em um corte transversal causado pelo processo de moagem. Nesse corte, é visível o interior da partícula, que exibe uma morfologia semelhante a fibras. No entanto, não é possível afirmar com certeza que a estrutura observada corresponda à formação de nanopartículas, pois não foi identificado um padrão claro de formação.

Foram feitas outras micrografias com diferentes ampliações, mas nenhuma revelou resultados significativamente diferentes das micrografias apresentadas para as amostras Nb02 e Nb03.

Através da técnica de FTIR, foram identificados picos característicos que indicam a presença de Nb_2O_5 nas amostras do grupo 1. Essa análise por espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier foi realizada para complementar a análise estrutural e verificar a composição das partículas formadas durante a síntese. A detecção desses picos específicos confirma a formação do pentóxido de nióbio desejado durante a síntese. Essa informação é fundamental para avaliar o êxito da reação e a obtenção do composto desejado.

A Tabela 5, uma adaptação de NEVES JUNIOR (2014), mostra um resumo feito dos principais picos que podem ser encontrados em uma análise de FITR para esse tipo de composto.

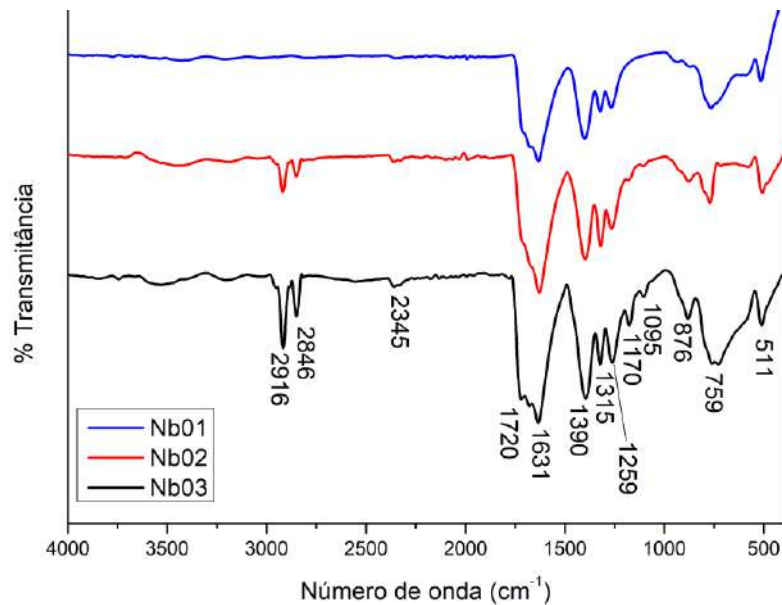
Tabela 5 - Resumo das principais frequências identificadas no FTIR

N°	Frequência	Modo	Grupo
#1	550	Angular	Nb-O
#2	585 a 670	Angular	Nb-O-Nb
#3	800 a 880	Estiramento	Nb=O
#4	900 a 950		Nb-O estrutura distorcida
#5	1250 a 1300	Flexão	NH4+
#6	1400 a 1460		Oxalatos precursores
#7	~1631	Angular	H-O-H
#8	~2400		CO2 (ar)
#9	~3000		O-H Estrutural
#10	~3500	Estiramento	O-H

Fonte: Autor (2023)

Ao estabelecer uma relação entre os dados da Tabela 5 e os picos identificados nas curvas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras do grupo 1, representados no Gráfico 1, é possível deduzir a formação de ligações específicas que permitem identificar o composto em questão.

Gráfico 1 - Curvas de FTIR para Nb01, Nb02 e Nb03.



Fonte: Autor (2023)

É possível observar bandas na região entre 2800 e 3000 cm^{-1} para as Nb02 e Nb03 que correspondem as ligações de O-H estrutural como mostrado na Tabela 5. A presença dessa banda indica a presença de grupos hidroxilas, um dos possíveis motivos é referente a uma parcela do OAN que não reagiu, o precursor apresenta esse tipo de ligação em sua molécula, logo, a parte que não reagiu ficou remanescente na amostra e captada pelo FTIR.

Outro possível motivo está relacionado com reações paralelas. Os resultados observados sugerem uma possível explicação para a ausência das estruturas observadas na Figura 15 entre as estruturas Nb01 para as demais. Observa-se que as amostras Nb02 e Nb03, que apresentaram os picos O-H, não exibiram a mesma formação estrutural presente na amostra Nb01. Isso pode indicar que a presença desses picos está relacionada à formação de outras espécies, o que pode ser uma das razões pela qual a estrutura desejada não foi obtida nessas amostras. Além disso, a presença desse pico pode ter influenciado o rendimento das sínteses, já que foi observada uma diferença significativa entre as amostras que apresentaram esses picos e a que não apresentou.

Para analisar a formação de óxido de nióbio, analisa-se a região mais à direita do Gráfico. Para as 3 amostras, há presente praticamente os mesmos picos: #1 na frequência próxima de 550 cm^{-1} de modo angular correspondente a ligação Nb-O; #2 na frequência próxima a faixa de 585 a 670 cm^{-1} de modo angular correspondente a ligação Nb-O-Nb e #3 na frequência próxima a faixa de 800 a 880 cm^{-1} com modo de estiramento correspondente a ligação Nb=O. Esses picos confirmam, então a formação de óxidos de nióbio, porém apenas com esses dados não é possível inferir precisamente qual foi formado. Pode ter havido a formação de mais de um tipo de óxido diferente, como os descritos na seção 4.2. Porém como é sabido de informações da literatura, a formação de Nb_2O_5 é a mais estável, assim, provavelmente essa espécie deve ser a dominante no sistema.

Pode se notar outra banda comum para as três amostras, como o pico #7, que possui frequências próximas a 1630 cm^{-1} , com modo de vibração angular que correspondem a ligações H-O-H. Essa formação pode ser devido a ao precursor OAN, que é hidratado, então como suspeita-se que uma parcela dessa molécula não tenha reagido, ainda há a ligações H-O-H presentes no precipitado. Ou então, devido a água residual que não foi possível ser evaporada durante o processo.

Outra identificação que foi feita, foi a presença de bandas entre 1250 e 1400 cm^{-1} , esses picos podem corresponder a #5, que permeia essa faixa, possui modo de flexão e corresponde a NH_4^+ , que pode ser explicada pela presença desses íons que são provenientes

do OAN, que podem ter ficado adsorvidos na superfície, resultante da falta de tratamento térmico na amostra.

Com base nos resultados obtidos tanto do MEV quanto do FTIR, é possível conjecturar que a melhor condição de síntese, quando se trata da concentração da solução, foi alcançada utilizando-se a menor concentração de precursor, especificamente a amostra Nb01, que correspondeu à utilização de 10g de OAN. Portanto, para as sínteses subsequentes, que envolveram variações nos parâmetros de tempo de reação e método de secagem, além da utilização de surfactantes na síntese, optou-se por manter a massa de OAN em 10g e o mesmo pH.

5.2 Grupo 2: Concentração constante, variação de tempo de síntese e método de separação

5.2.1 Sínteses:

Para o segundo grupo de amostras, utilizou-se uma concentração fixa de 10g do precursor OAN, com base nos resultados obtidos no grupo anterior. A metodologia de síntese foi a mesma aplicada nas amostras do grupo 1. Foram preparadas duas soluções, sendo que uma delas foi submetida a um tempo de reação de 72 horas e separada em duas maneiras distintas: centrifugação e secagem do sobrenadante. Essas etapas resultaram nas amostras Nb04 e Nb05. A outra solução, a qual não foi fornecida tempo de reação, foi submetida a três métodos de separação diferentes: centrifugação, secagem do sobrenadante em estufa e secagem direta do líquido após a precipitação, originando as amostras Nb06, Nb07 e Nb08. Mediu-se o tempo de dissolução de cada concentração de OAN utilizada, diluído em água deionizada. A Tabela 6 mostra quais foram esses tempos.

Tabela 6 – Tempo de dissolução das 2 diferentes soluções do grupo 2.

Síntese	Tempo decorrido
Solução 1	25 min
Solução 2	23 min

Fonte: Autor (2023)

Observou-se que o tempo de dissolução do OAN na água destilada foi mais longo para o experimento atual em comparação ao anterior. Uma suspeita dessa diferença pode ser atribuída, em parte, às condições climáticas no dia da síntese. No experimento atual, o clima apresentava uma temperatura mais baixa, o que pode ter influenciado no tempo necessário para a solubilização do OAN. Porém a maior suspeita é decorrente da condição do precursor.

Para o primeiro grupo, o mesmo foi seco em estufa e armazenado, entretanto, de um experimento para outro houve a diferença de algumas semanas e isso pode ter feito com que o reagente tenha entrado em contato com o ar, modificando assim suas propriedades e consequentemente influenciado no tempo de dissolução.

Na segunda etapa, de precipitação, mediu-se o pH inicial, o pH final e a quantidade de NaOH 5mol/L que foi gasto em cada uma das precipitações, com a intenção de atingir o pH = 5 para todas as amostras. A Tabela 7 mostra esse resultado para as duas soluções que foram precipitadas.

Tabela 7 - pH inicial, final e quantidade gasta de NaOH na precipitação.

Síntese	pH inicial	pH final	NaOH gastos (ml)
Solução 1	1,22	5,03	18,5
Solução 2	1,34	5,02	18

Fonte: Autor (2023)

O pH das duas soluções obtidas foi quase o mesmo, assim como a quantidade de NaOH 5mol/L utilizada. No entanto, há uma pequena diferença em relação à síntese em Nb01, pelos possíveis fatores citados anteriormente, mas essa diferença não foi significativa, apenas 3 ml a mais de NaOH a mais foram utilizados.

Não foi viável calcular o rendimento para as sínteses do grupo 2, uma vez que cada solução resultou em duas ou mais amostras (Nb04 a Nb08). Portanto, houve perdas inerentes a cada variante utilizada, o que torna o rendimento uma variável menos relevante nesse contexto, sendo então o foco principal dessas sínteses testar outros parâmetros que não o rendimento em si.

5.2.2 Caracterizações:

Para a primeira amostra analisada, Nb04 em que a amostra analisada foi após 72h de reação utilizando a centrifugação como separação foi possível obter dois resultados importantes sobre essa amostra, em que se analisou 4 regiões distintas.

Na análise da amostra Nb04, foi observada a formação de estruturas semelhantes a fibras, como evidenciado na Figura 17. Essa descoberta foi inesperada, levantando suspeitas de possível contaminação durante o processo de precipitação e separação, ou talvez devido ao maior tempo de reação empregado.

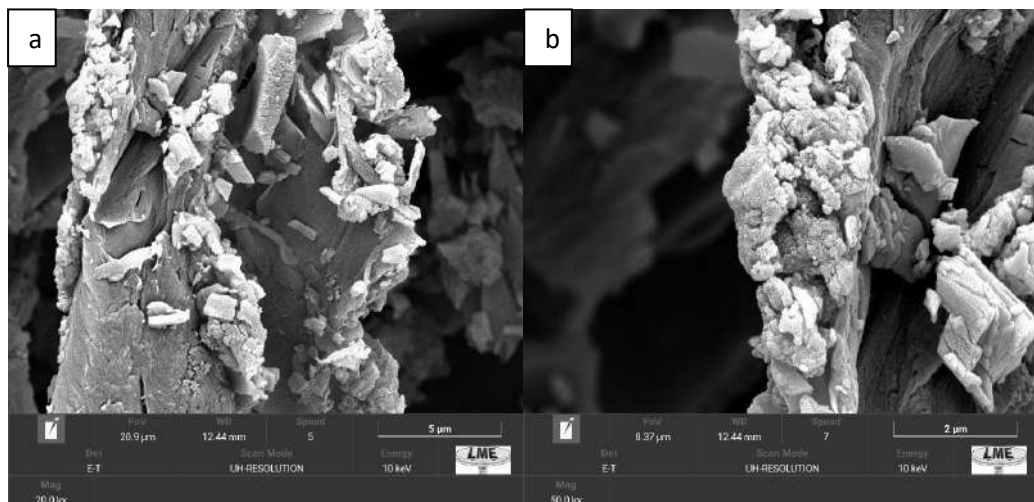
Figura 17– Micrografia obtida por MEV para Nb04, região 1, amplificado 1000x.



Fonte: Autor (2023)

Além disso, observou-se a presença de partículas com diferentes morfologias nas fibras, como exemplificado nas Figuras 18 (a) e (b). Essa diversidade de estruturas é interessante devido à grande área superficial que podem apresentar, porém, difere do objetivo inicial de obtenção de estruturas padronizadas de nanopartículas.

Figura 18 - Micrografia obtida por MEV para Nb04, região 1, sendo as ampliações de (a)10000x, (b)20000x.



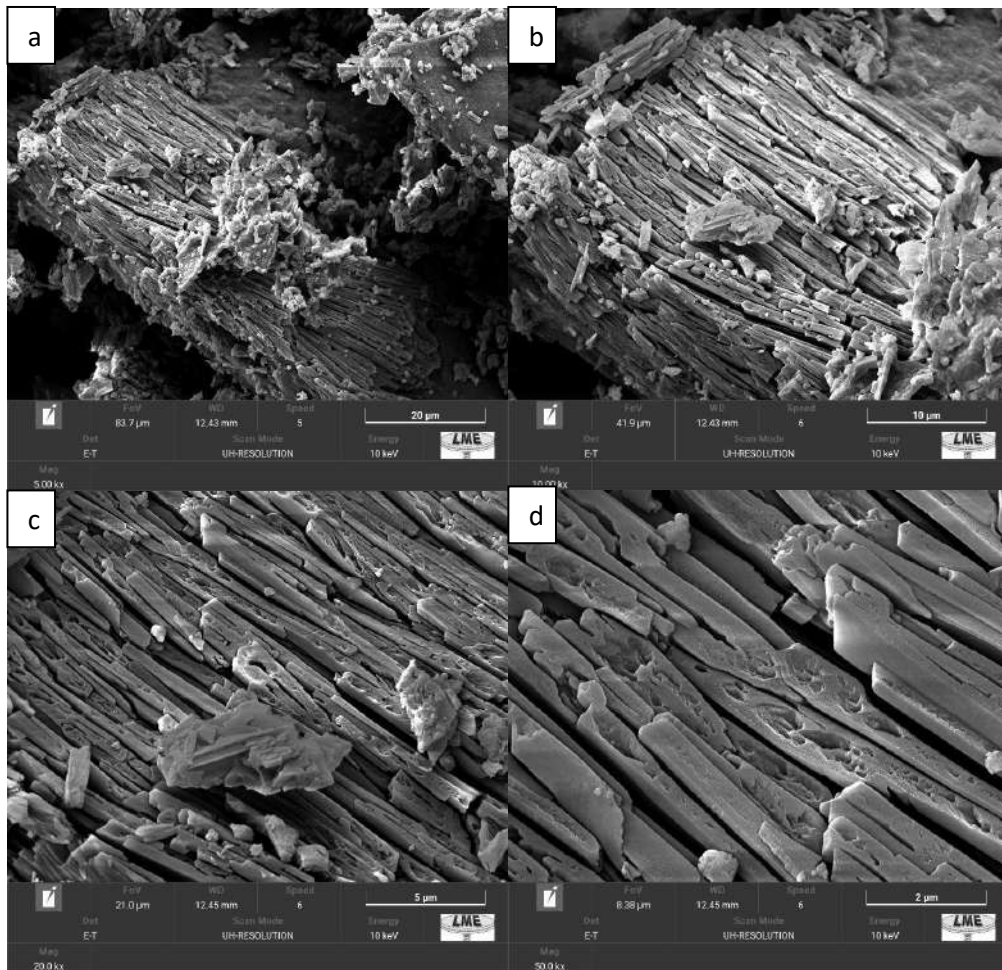
Fonte: Autor (2023)

Além dessa região, explorou-se mais 3 diferentes, em que foi possível perceber diversas morfologias de partículas diferentes. A segunda região, Figura 19, é mostrada abaixo em diferentes ampliações.

Ao analisar as Figuras 19(a) e (b), observou-se a presença de aglomerados de partículas que apresentam semelhanças com a estrutura observada na Figura 16(a), na qual foram formadas plaquetas aglomeradas. No entanto, as partículas nesses aglomerados apresentam uma forma mais alongada, não correspondendo ainda à definição de nanopartículas.

Ao efetuar uma ampliação maior nas imagens 19(c) e 19(d), observou-se a presença de poros ou cavidades internas dentro das partículas da estrutura mencionada. Essa característica confere uma maior área superficial às partículas, o que as torna potencialmente interessantes para aplicações como catalisadores. É importante destacar que catalisadores com uma área superficial maior tendem a apresentar uma atividade catalítica mais elevada.

Figura 19 - Micrografia obtida por MEV para NbO₄, região 2, sendo as ampliações de (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x e (d) 50000x

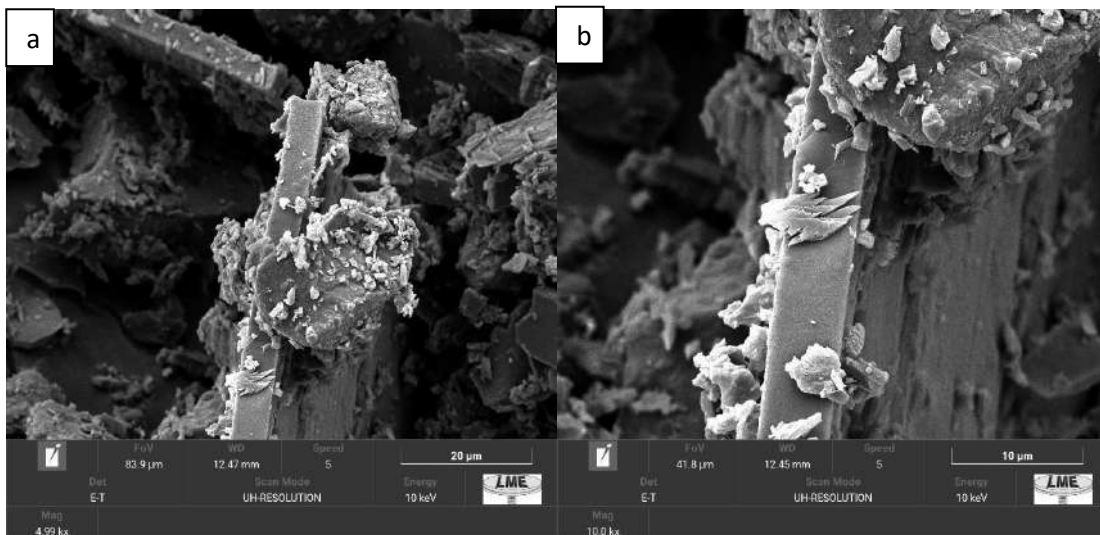


Fonte: Autor (2023)

A Figura 21 mostra uma terceira região analisada da mesma amostra, NbO₄, em diferentes ampliações que apresenta um outro tipo de morfologia diferente das outras regiões.

Revela-se que a morfologia das partículas é caracterizada por uma forma irregular e fragmentada. Essas partículas apresentam uma variedade de formas e tamanhos, sobrepostas umas às outras, sem evidência de uma estrutura de repetição. Além disso, observa-se uma pequena rugosidade na superfície dessas partículas. Essas características podem ser atribuídas ao processo de moagem, que contribuiu para a quebra e fragmentação das partículas, resultando nessa morfologia. Essa micrografia mostra também que as partículas formadas apresentam elementos que remetem a uma maior área superficial.

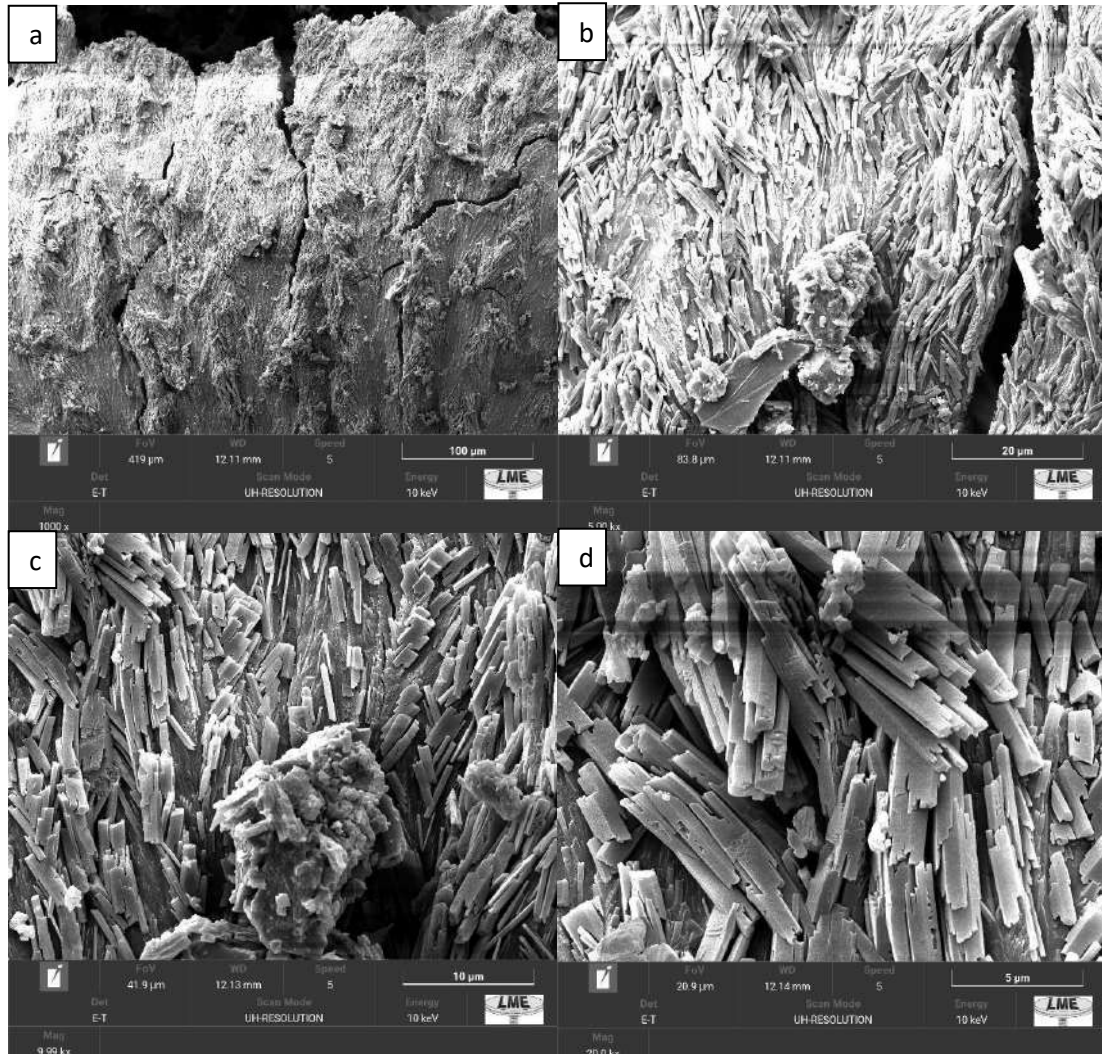
Figura 21 - Micrografia obtida por MEV para NbO₄, região 2, sendo as ampliações de (a) 5000x, (b)10000x, (c)20000x e (d)50000x



Fonte: Autor (2023)

Por fim, foi realizada a análise de uma última região, na qual foi observada uma morfologia que, em baixa ampliação, se assemelha a "pelos" Figura 22(a). No entanto, ao aumentar a ampliação, torna-se evidente que se trata de uma estrutura composta por aglomerados organizados de partículas, as quais também possuem cavidades internas, aumentando assim a área superficial da estrutura. Essa morfologia difere daquela encontrada na Figura 20, uma vez que as partículas são menores e possuem uma orientação diferente. Enquanto na Figura 22 as partículas se aglomeram e crescem em um sentido longitudinal, na Figura 18 as partículas não apresentam esse tipo de crescimento direcional.

Figura 22 - Micrografia obtida por MEV para Nb04, região 4, sendo as ampliações de (a) 5000x, (b)10000x, (c)20000x e (d)50000x



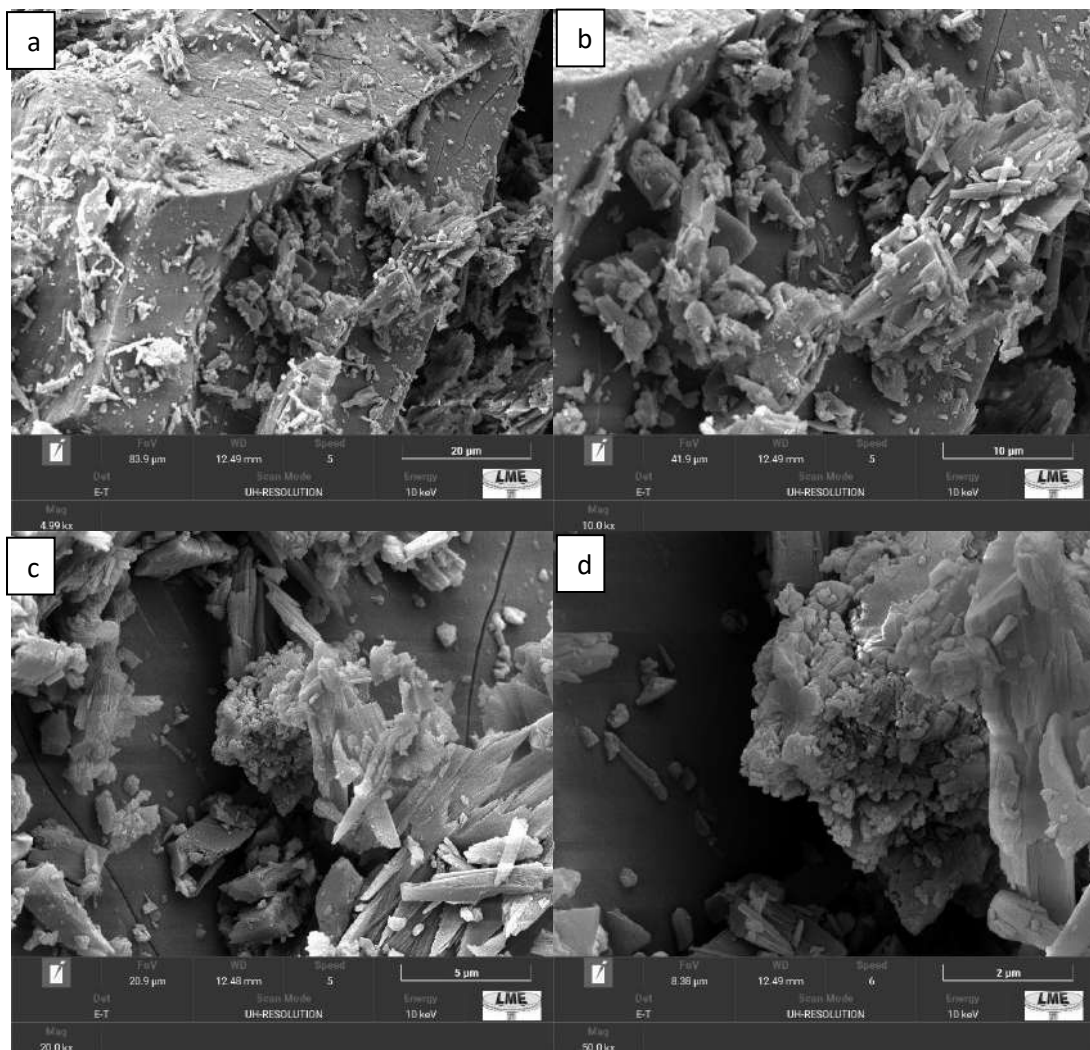
Fonte: Autor (2023)

Após analisar 4 regiões distintas de uma mesma amostra, e percebendo que houve a formação de morfologias diferentes, é possível deduzir que essas diferenças podem estar associadas a formação de diferentes compostos de nióbio, como por exemplo, pode ter sido formado os outros óxidos que foram citados na revisão literária, o NbO_2 e o NbO , ou então a formação de hidróxidos de nióbio.

A segunda amostra analisada, Nb05, corresponde a síntese realizada com 72h e o método de separação foi secar em estufa o precipitado obtido após a decantação do sistema da síntese feita em Nb04. Analisou-se 2 regiões diferentes dessa amostra.

Na primeira região analisada, conforme ilustrado na Figura 23, foram observadas estruturas semelhantes às encontradas anteriormente nas amostras Nb02 e Nb03, ou seja, fragmentos dispersos de partículas. No entanto, ao aumentar a ampliação, notou-se a presença de pequenas partículas uniformes no interior das partículas maiores. Essas pequenas partículas sugerem a formação de nanopartículas, embora em quantidades reduzidas e dentro de outras morfologias.

Figura 23 - Micrografia obtida por MEV para Nb05, região 1, sendo as ampliações de (a) 5000x, (b)10000x, (c)20000x e (d)50000x



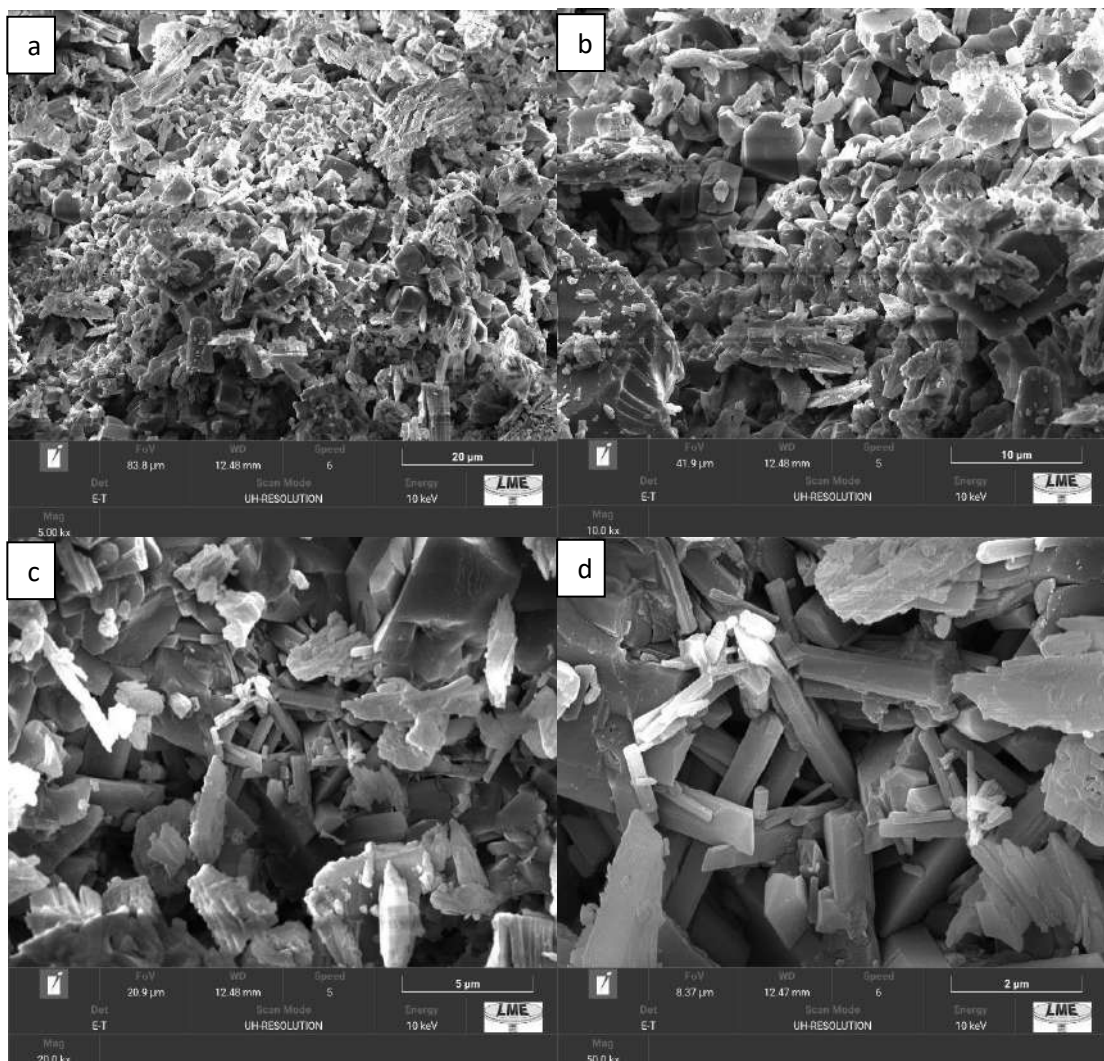
Fonte: Autor (2023)

Na segunda região analisada, conforme demonstrado na Figura 24, foi observado, mesmo em baixa ampliação, a formação de partículas uniformes com formatos semelhantes. Isso sugere que o método de secagem utilizado tem influência na padronização das partículas formadas. Enquanto na amostra Nb04 não houve uma uniformidade tão evidente, em que se

encontrou diversas morfologias distintas avaliadas em 4 regiões diferentes, na Nb05 essa uniformidade se tornou mais proeminente.

No entanto, é importante destacar que mesmo sendo uniformes, as partículas ainda são grandes. Isso se deve ao tempo de reação mais longo utilizado, promovendo a formação de

Figura 24 - Micrografia obtida por MEV para Nb05, região 2, sendo as ampliações de (a) 5000x, (b)10000x, (c)20000x e (d)50000x



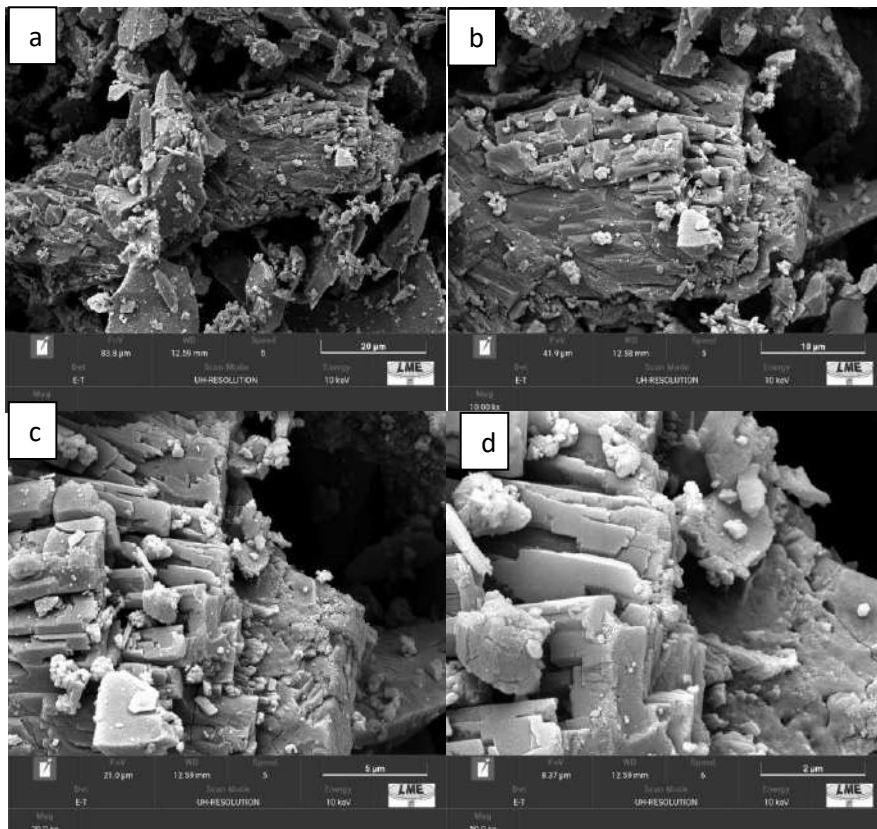
Fonte: Autor (2023)

Mesmo nas maiores ampliações não foi possível observar cavidades internas ou poros nessa morfologia, o que é um indicativo que a área superficial dessas partículas seja menor, porém há uma maior padronização das partículas sintetizadas nessas condições.

A análise das amostras Nb05 e Nb04 revela características distintas em relação à padronização das estruturas e à área superficial das partículas. No caso de Nb05, foram observadas estruturas repetitivas, porém com tamanho consideravelmente grande. Essas estruturas não oferecem uma área superficial específica significativa. Por outro lado, na amostra Nb04, não foi observada uma padronização nas estruturas, apresentando diferentes morfologias em diferentes regiões. No entanto, as estruturas encontradas nessa amostra demonstraram ser mais interessantes em termos de área superficial e tamanho das partículas.

A terceira condição de síntese, Nb06, não forneceu tempo de reação para o sistema, sendo que o mesmo foi separado assim que atingiu o pH desejado. Essa amostra teve como método de separação a centrifugação. Como resultado esperava-se conseguir a obtenção de partículas pequenas que fosse possível distinguir morfologias bem definidas, pois com a condição usada, não se forneceu tempo de reação, assim as partículas não cresceram muito e o método de separação é, teoricamente, o mais eficiente para separar o corpo de fundo do sobrenadante. A Figura 25 mostra o resultado obtido para essa amostra.

Figura 25 - Micrografia obtida por MEV para Nb06 sendo as ampliações de (a) 5000x, (b)10000x, (c)20000x e (d)50000x



Fonte: Autor (2023)

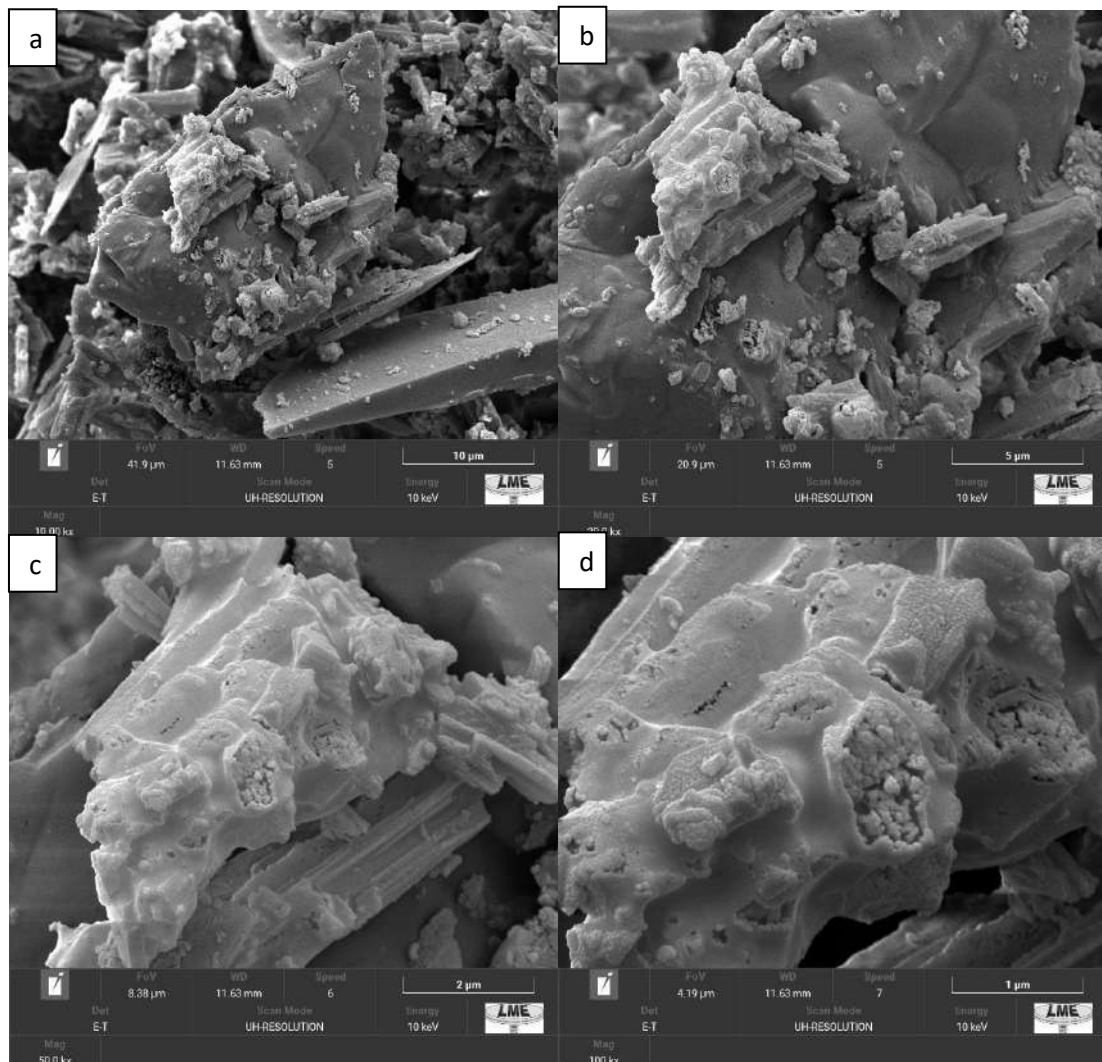
No entanto, ao examinar as micrografias, não foram identificadas morfologias de interesse nas regiões analisadas. Observou-se que as estruturas presentes nas imagens se assemelham às obtidas nas amostras Nb02 e Nb03, com a formação de fragmentos dispersos de partículas grandes, sem nenhuma organização ou padrão visível. Essa observação foi constatada tanto na região mostrada na Figura 24 quanto em outras regiões da amostra. Esses resultados indicam que a condição de síntese adotada não é favorável para a obtenção das morfologias desejadas no contexto deste estudo, diferente do que se esperava.

A quarta condição de síntese, correspondente a amostra Nb07, em que não deu tempo de reação para o sistema e o método de separação utilizado foi secar em estufa o sobrenadante obtido da centrifugação feita em Nb06, com o intuito de analisar as partículas que não conseguiram ser centrifugadas.

Ao examinar uma região específica, observou-se uma morfologia de partículas semelhante às encontradas nas outras amostras analisadas anteriormente, caracterizada pela ausência de padrão de repetição. No entanto, ao aumentar a ampliação, tornou-se evidente a formação de uma morfologia distintiva, composta por nanopartículas uniformes, regulares e de tamanho reduzido. Essa estrutura foi observada no interior de outra estrutura, conforme ilustrado na Figura 26, com destaque na figura 26(d). Esses resultados indicam que foi possível sintetizar as nanopartículas desejadas, embora elas estejam inseridas em uma matriz maior.

A observação dessa morfologia peculiar foi viabilizada pelo curto tempo de reação, que foi praticamente instantâneo, não permitindo que as partículas tivessem tempo suficiente para reagir entre si e crescer. Além disso, vale ressaltar que a análise foi realizada no corpo flutuante após o processo de centrifugação, onde teoricamente possui a maior concentração das menores partículas formadas.

Figura 26 - Micrografia obtida por MEV para Nb07 sendo as ampliações de (a) 5000x, (b)10000x, (c)20000x e (d)50000x



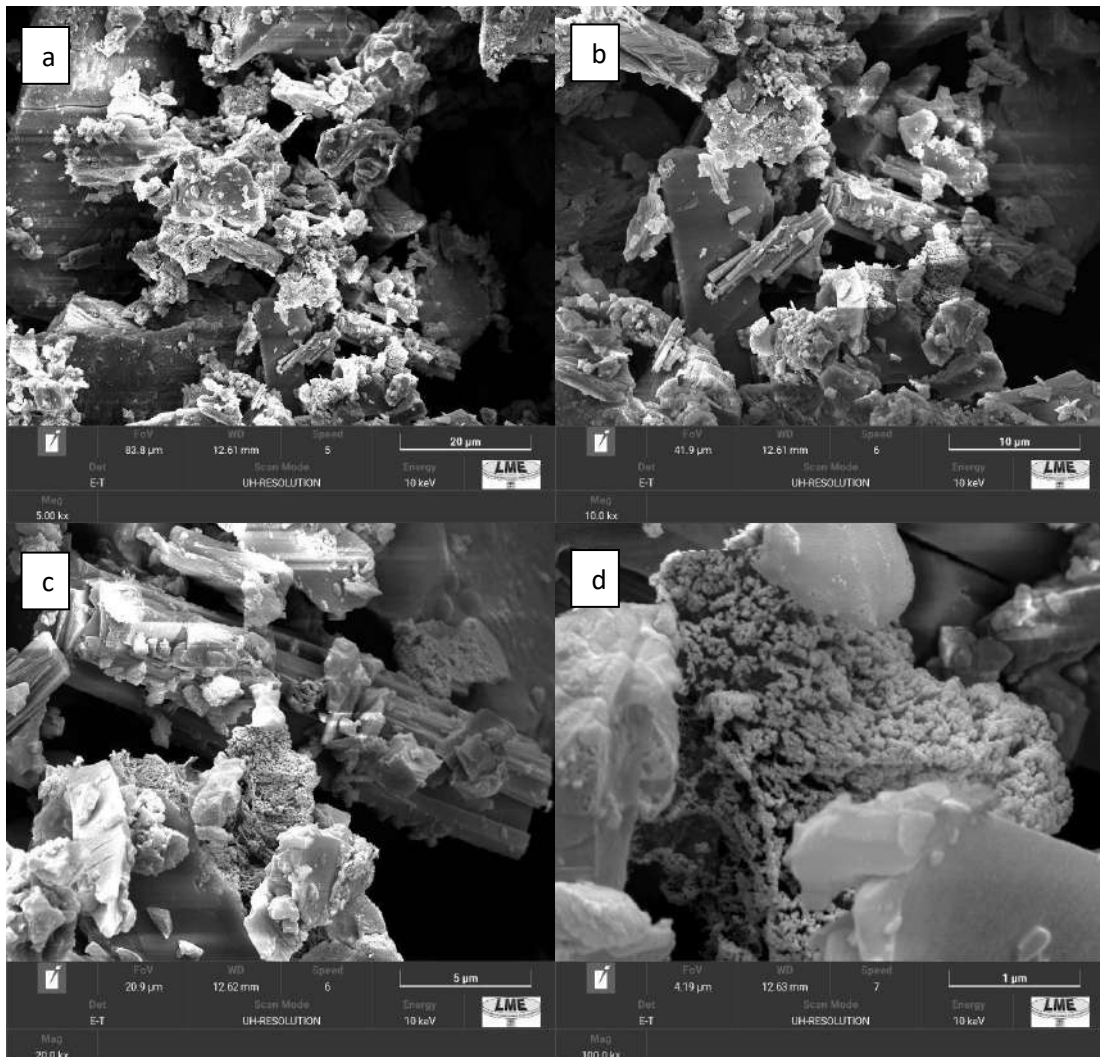
Fonte: Autor (2023)

Esse resultado, em conjunto com o obtido em Nb06, demonstra a viabilidade da produção de nanopartículas. No entanto, é importante destacar que essas partículas estão predominantemente concentradas no sobrenadante, em vez de serem separadas efetivamente do corpo de fundo formado. Mesmo com a maximização das condições de centrifugação, chegando ao limite do equipamento, não foi possível separar as nanopartículas de forma completa.

Por fim, a última amostra produzida e analisada, no grupo 2, foi a Nb08, que imediatamente após ser precipitada foi colocada em estufa para ser seca e obter o óxido em pó. Foram analisadas duas regiões distintas, em que foi possível observar pequenas estruturas diferentes das demais morfologias já encontradas. Na região 1 mostrada na Figura 27, com

grandes ampliações é possível ver, principalmente em (d), que formou uma estrutura que lembra pequenos filetes que estão unidos em uma unidade.

Figura 27 - Micrografia obtida por MEV para Nb08, região 1, sendo as ampliações de (a) 5000x, (b)10000x, (c)20000x e (d)50000x

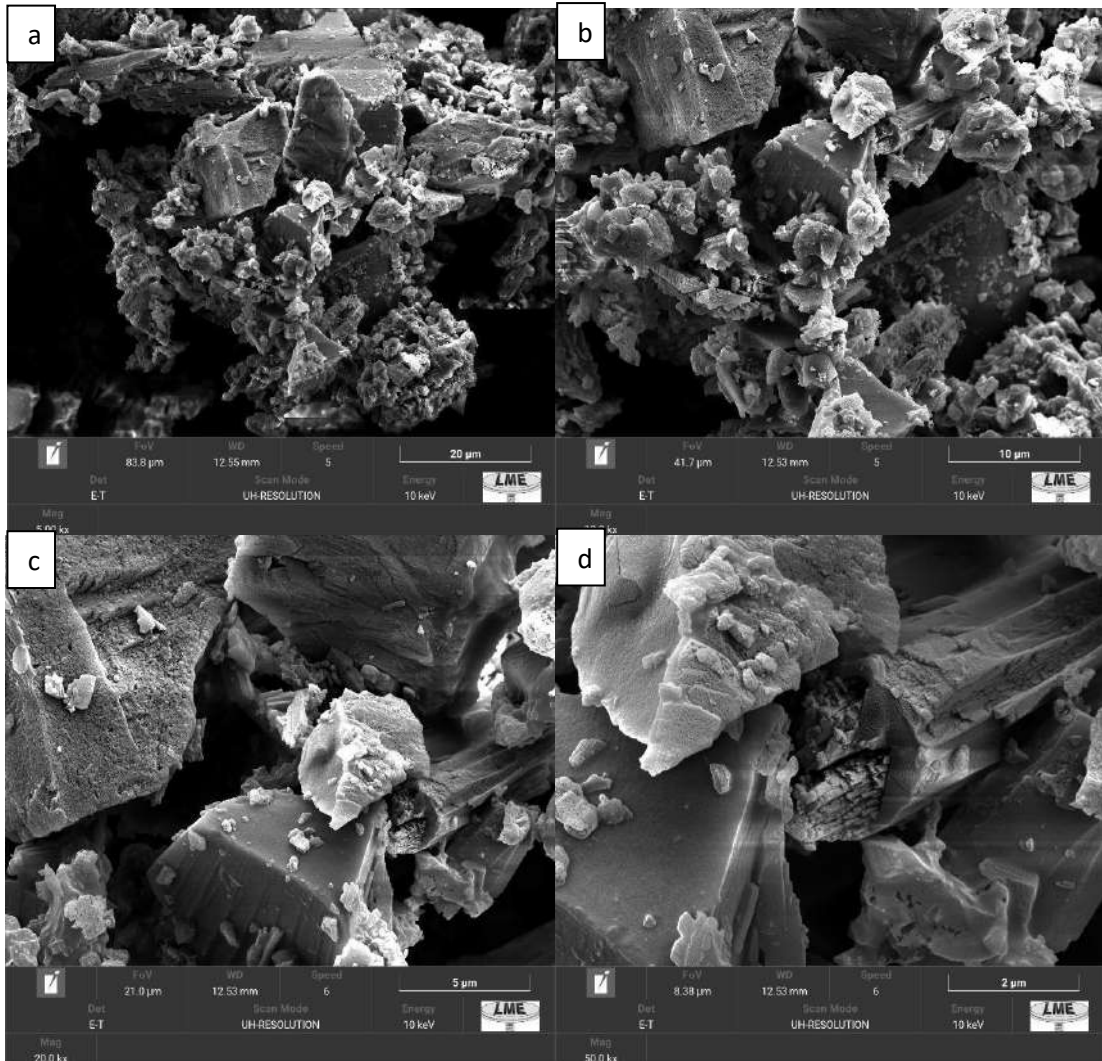


Fonte: Autor (2023)

Trata-se de estruturas de dimensões nanométricas, porém sua falta de uniformidade em toda a amostra indica que se trata de um caso isolado e não representa a formação consistente de nanopartículas com as condições de síntese utilizadas. No entanto, é interessante notar que mesmo com um método de separação teoricamente menos eficiente, ainda foi observada a formação de uma organização de partículas pequenas e uniformes, ainda que de forma pontual na amostra. A segunda região analisada, é representada pela Figura 28, foram observadas pequenas estruturas semelhantes a plaquetas aglomeradas, porém envoltas por uma segunda

estrutura que atua como uma casca ao redor das primeiras. Essa morfologia pode ser claramente visualizada na Figura 28 (d). No restante da amostra, foram encontradas estruturas morfológicas já identificadas anteriormente, que não são de interesse.

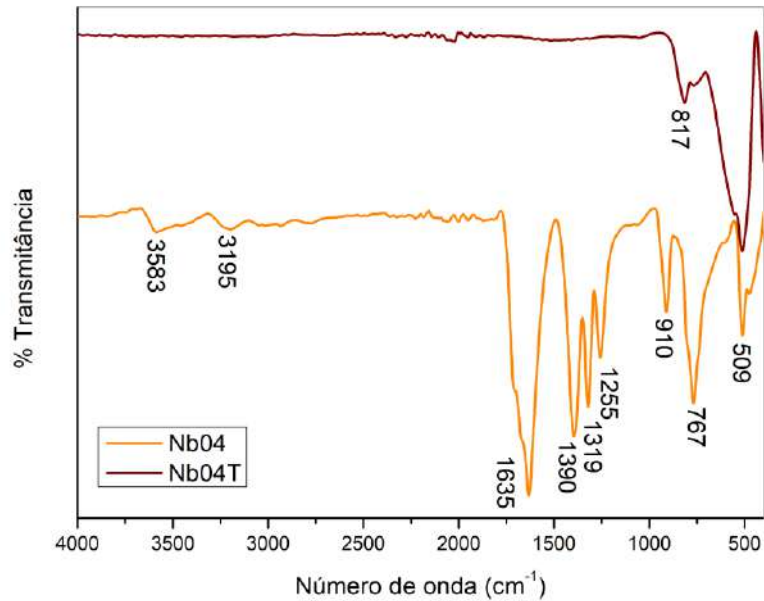
Figura 28 - Micrografia obtida por MEV para Nb08, região 2, sendo as ampliações de (a) 5000x, (b)10000x, (c)20000x e (d)50000x



Fonte: Autor (2023)

Para as análises FTIR desse grupo, optou-se por fazer somente da amostra Nb04, que foi a amostra que apresentou os resultados mais interessantes em relação as outras devido a riqueza de morfologias encontradas. Assim, comparou-se Nb04 com Nb04T, para entender como o tratamento térmico pode influenciar nos resultados obtidos. Assim, observa-se o Gráfico 2 para comparar as duas amostras, baseado na tabela 5 para entender os picos formados.

Gráfico 2 Curvas de FTIR para Nb04 e Nb04T.



Fonte: Autor (2023)

É possível perceber que para Nb04, amostra a qual não houve tratamento térmico, há a presença dos picos na região entre 2800 e 3500 cm⁻¹, como os picos correspondentes a #9 e #10, que indicam a formação de O-H estrutural, assim como para Nb02 e Nb03. Assim é possível inferir que houve então a formação de hidróxidos de nióbio, corroborando com as micrografias encontradas para essa amostra, em que se encontrou diferentes morfologias devido então a presença de outro composto de nióbio formado.

Já para Nb04T, amostra que foi feito o tratamento, não se encontrou picos nessa região, o que leva a suspeita de que ao se passar por tratamento há o favorecimento da formação de óxidos de nióbio, devido ao desaparecimento desses picos.

Há também a formação de picos como #1 e #3, que correspondem respectivamente a frequência próxima de 550 cm⁻¹ com modo angular referentes a ligação Nb-O e na faixa de 800 a 880 cm⁻¹, com modo de estiramento referente a ligação Nb=O. Com esses dois picos em destaque é possível visualizar a formação da molécula de Nb₂O₅ que possui a estrutura como é mostrada na Figura 1.

Assim, para a amostra que foi tratada, é possível afirmar que houve um maior controle da formação do composto desejado, uma vez que o espectro FTIR se mostrou somente com

bandas na região de interesse, sem a formação de compostos secundários e a presença de água na estrutura.

5.3 Síntese com a presença de Surfactante CTAB

5.3.1 Síntese

Assim como nas outras amostras, mediu-se o tempo de dissolução, onde era esperado uma variação, uma vez que houve a adição de outro reagente. A Tabela 8 mostra quais foram esses tempos.

Tabela 8 - Tempo de solubilização das sínteses com CTAB.

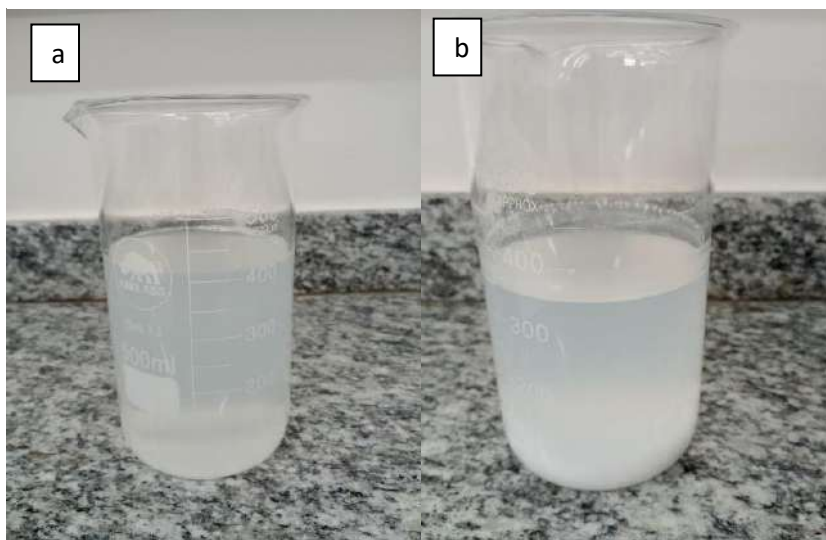
Síntese	Tempo decorrido
NbS01	30 min
NbS02	3 min

Fonte: Autor (2023)

O tempo de solubilização para a amostra NbS02 seguiu o esperado, uma vez que o OAN foi diluído diretamente na água destilada, como nas outras amostras. No entanto, para a amostra NbS01, o tempo de solubilização foi maior devido ao método de síntese utilizado. Nesse método, o CTAB foi diluído em um sistema antes de diluir o OAN nesse mesmo sistema. Essa sequência de dissolução pode ter contribuído para a demora, uma vez que o surfactante CTAB possui um pH alcalino, enquanto o precursor OAN é ácido. A diferença de pH entre os componentes pode ter afetado a eficiência da dissolução. Vale ressaltar que, assim como nas outras amostras, não foi aplicada temperatura durante o processo de dissolução.

Ao realizar a dissolução de NbS01 e NbS02, observou-se uma diferença em relação às outras sínteses, em questão de coloração. Nessas amostras, a solução resultante não ficou transparente como nas demais amostras. Isso ocorreu devido à reação entre o surfactante CTAB e o precursor OAN, resultando em uma coloração turva e leitosa. No entanto, não foram encontradas mais partículas dispersas no sistema, indicando que a solubilização foi efetiva. A Figura 29 ilustra a aparência da solução após a dissolução.

Figura 29 - (a)NBS01 e (b)NBS02 pós dissolução.



Fonte: Autor (2023)

Durante a etapa de precipitação, foram realizadas medições do pH inicial e final, bem como a quantidade de solução de NaOH 5mol/L utilizada em cada síntese. Os dados correspondentes a essas quantidades podem ser encontrados na Tabela 9.

Tabela 9 - pH inicial, final e quantidade gasta de NaOH na precipitação sínteses com CTAB.

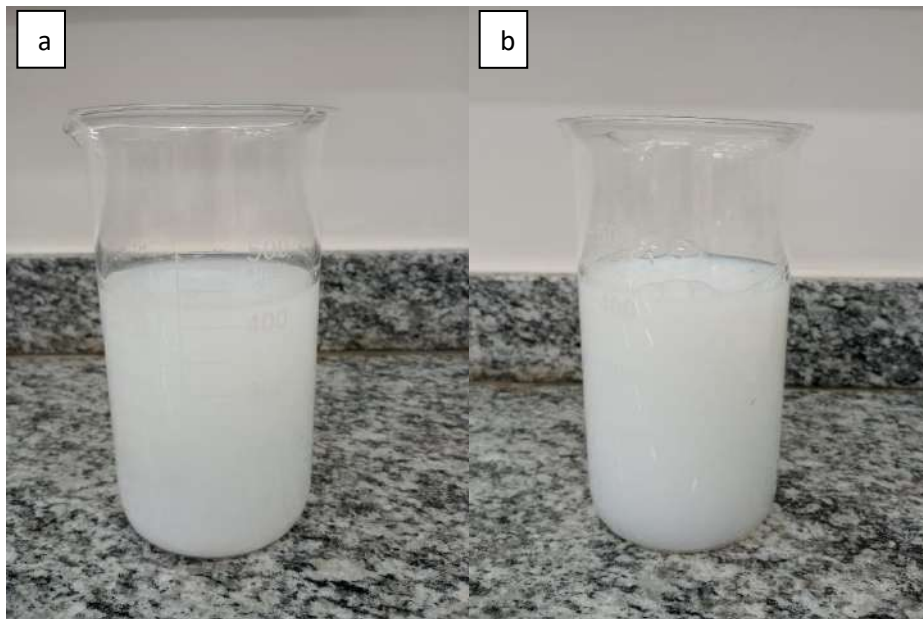
Síntese	pH inicial	pH final	NaOH gastos (ml)
NBS01	1,46	5,11	14
NBS02	1,22	5,05	15

Fonte: Autor (2023)

Percebe-se que as amostras apresentaram valores similares de pH inicial e final, assim como quantidades aproximadas de solução de NaOH 5mol/L utilizada, como na amostra Nb01 descrita na Tabela 3.

Em relação à aparência do líquido após a precipitação, ambas as amostras exibiram uma coloração branca e opaca, o que era esperado, pois a variação na ordem de adição durante a síntese não teve impacto significativo na formação do precipitado, pois no final as mesmas partículas foram precipitadas, porém na presença de uma substância surfactante, conforme evidenciado pela Figura 30.

Figura 30 - (a)NBS01 e (b)NBS02 pós precipitação.

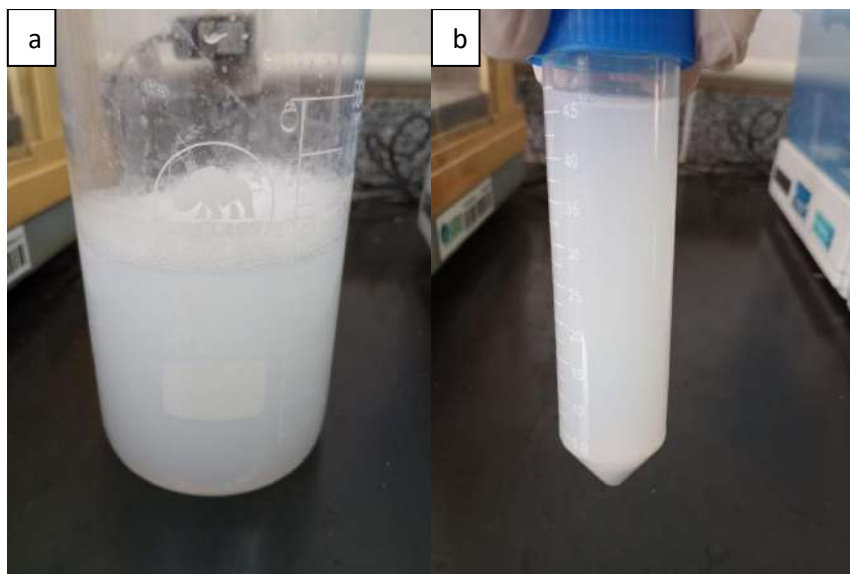


Fonte: Autor (2023)

Após a etapa de centrifugação, foi observado que o sobrenadante das duas amostras apresentava uma turbidez significativa em comparação às demais. Essa turbidez pode ser atribuída à presença do CTAB no sistema. Por se tratar de um surfactante catiônico, o mesmo pode ter carregado as partículas, deixando-as mais dispersas no sistema, mantendo então uma suspensão estável, o que pode então justificar a cor mais forte do sobrenadante. Devido à presença dessa substância, houve a dificuldade na separação das moléculas sintetizadas na presença desse surfactante durante o processo de centrifugação. Mesmo com o uso de um equipamento com condições mais rigorosas, as partículas formadas na presença do CTAB mostraram-se mais resistentes à separação, resultando em um sobrenadante ainda turvo.

Dessa forma, verificou-se que o método de centrifugação utilizado ainda não é eficiente para a separação das partículas em questão, resultando em um rendimento reduzido na síntese. A Figura 31 ilustra a aparência do sobrenadante após a centrifugação em um equipamento mais robusto que o utilizado nas outras amostras, nas condições de 9000 rpm por 10 minutos, evidenciando a presença de partículas ainda suspensas no líquido.

Figura 31 - (a)NbS01 e (b)NbS02 pós centrifugação.



Fonte: Autor (2023)

O cálculo do rendimento foi feito, da mesma maneira como descrito para as amostras do grupo 1 e mostrado na Tabela 10, utilizando o mesmo raciocínio usado para o grupo 1.

Tabela 10 - Rendimento da síntese para o grupo 3.

Síntese	Massa ideal (g)	Massa obtida (g)	Rendimento (%)
Nb01	3,53	1,79	50,70
Nb02	3,53	0,83	23,51

Fonte: Autor (2023)

É possível perceber que houve um aumento de rendimento, em massa, em comparação com os dados obtidos da Tabela 4. Um dos motivos possíveis para isso, é devido a presença do CTAB, como houve um aumento de reagente no sistema, a massa do CTAB foi contabilizada nesse rendimento. Ou então, um outro motivo plausível é que houve um favorecimento na reação devido a presença do surfactante em que foi possível converter mais reagente em produto, produzindo uma maior quantidade de partículas, as quais ainda assim são pequenas e que ficaram estabilizadas em solução devido a presença de uma substância carregada.

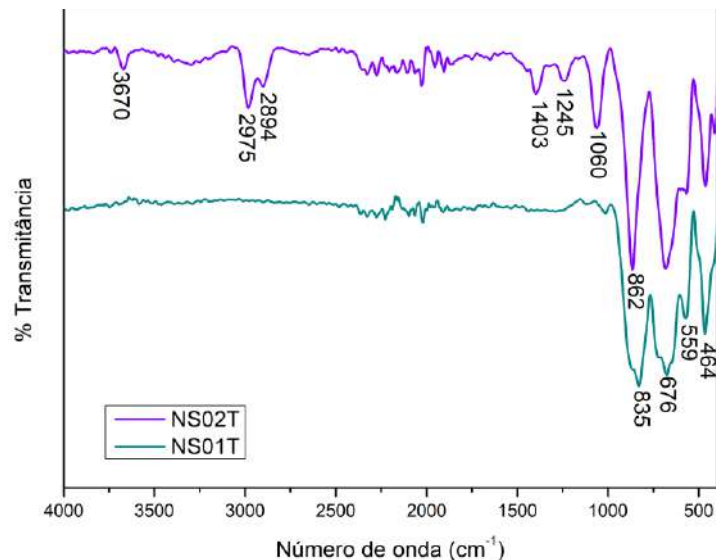
Os resultados obtidos, em concordância com a observação na Figura 23, indicam que a síntese não obteve, ainda assim, um rendimento tão alto, uma vez que a maior parte das

partículas permaneceu retida no sobrenadante após a centrifugação. Isso demonstra que, mesmo com a presença do surfactante, que teoricamente contribui para a formação de partículas maiores, a centrifugação ainda não se mostra um método completamente eficaz para a separação adequada das partículas.

5.3.2 Caracterizações

Foi feita análises FTIR comparando os dois métodos de síntese para avaliar a rota de síntese com a presença de surfactante. O Gráfico 3 mostra quais foram esses resultados para as amostras NbS01T e NbS02T, pois é preciso fazer o tratamento para que o surfactante não impacte na análise.

Gráfico 3 - Curvas de FTIR para NbS01T e NbS02T.



Fonte: Autor (2023)

Para as amostras desse grupo, foi possível observar uma diferença de bandas na região entre 3670 e 1060 cm^{-1} . Para NbS02T percebe-se a presença de picos como 2975 e 2894 cm^{-1} , que na Tabela 5 correspondem a #9, próximo a 3000 cm^{-1} referente a ligação O-H estrutural. Esse resultado mostra que para a rota de síntese adotada para essa amostra, mesmo com tratamento térmico, houve a formação de hidróxidos, ou então que o tratamento não foi efetivo para essa amostra já que os mesmos não são perceptíveis para NbS01T em que há a ausência dos picos nessa região.

Outro pico perceptível em NbS02 é o pico em 1403 cm^{-1} que corresponde a #6 que engloba a faixa 1400 a 1600 cm^{-1} referente a oxalatos precursores. A presença desse pico indica o não consumo total de OAN, o precursor utilizado nessa síntese. Esse resultado aponta

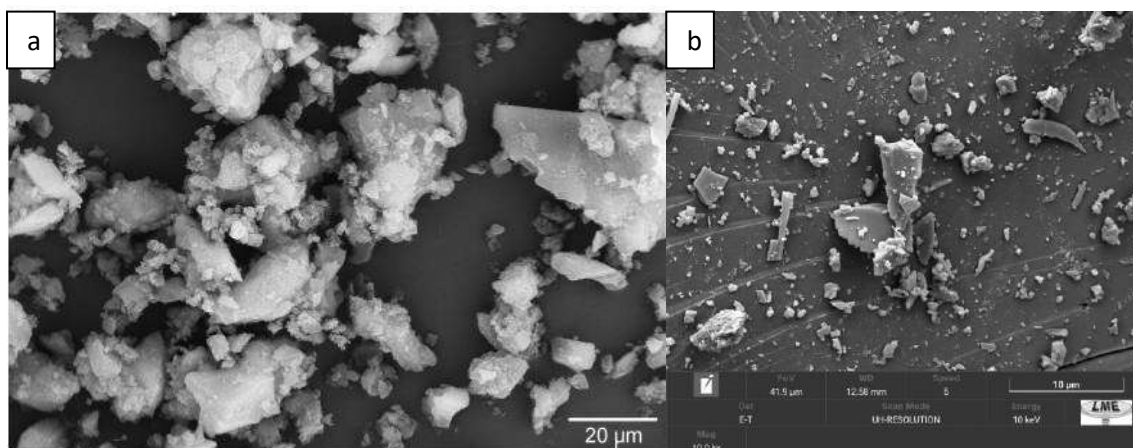
novamente a suspeita da diferença de eficiência entre as rotas de síntese utilizando o precursor.

O outro pico identificado como 1245 cm^{-1} que corresponderia ao dado #5 da tabela 5, em que engloba a faixa de 1250 a 1300 cm^{-1} com modo de flexão referente a presença de íons NH^{4+} que também são provenientes do precursor e podem ter ficado na superfície, como nas amostras do grupo 1. Porém, nas primeiras amostras suspeitava-se desse pico pela falta de tratamento térmico, porém para essa amostra em específico, em que houve o tratamento, ele não deveria aparecer. Assim, é possível acreditar que o método de síntese novamente influenciou no composto formado.

Por fim, as outras bandas identificadas que estão mais à direita do gráfico, assim como nos outros grupos correspondem as ligações que identificam a formação de óxido de nióbio, correspondendo a #1, #2, #3 e #4 da Tabela 5, que são ligações Nb-O, Nb-O-Nb, Nb=O e Nb-O estrutura distorcida. Sendo possível então inferir que houve a formação de óxidos de nióbio.

Analisando o trabalho de BOLZON (2007), o qual analisou a atividade fotocatalítica do pentóxido de nióbio fez análises de MEV e FTIR para suas amostras. O Nb_2O_5 utilizado em seu trabalho foi cedido pelo CBMM. Para as suas amostras de MEV utilizou um feixe de elétrons de 20keV, encontrando a seguinte micrografia mostrada na Figura 32.

Figura 32 - Comparação entre micrografias de Nb_2O_5 , sendo (a) amostra de literatura e (b) NbO_6 .



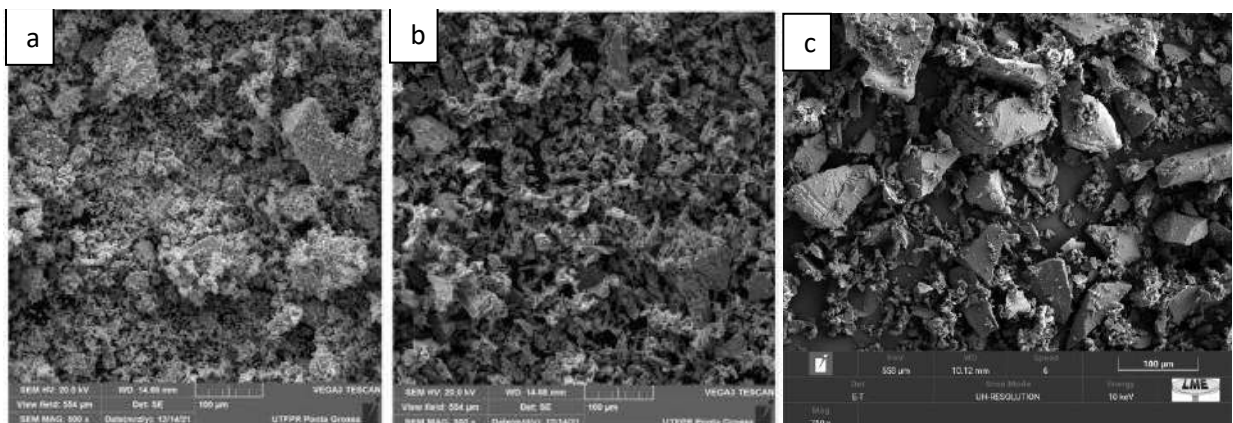
Fonte: BOLZON (2007); Autor (2023).

Mesmo com diferentes condições de análise, sendo o feixe de elétrons de 20keV para o trabalho analisado e 10keV para esse trabalho, e com diferentes ampliações, ainda é possível observar que as partículas sintetizadas nesse trabalho (b), se assemelham com as fornecidas

pela CBMM (a), obtendo agregados polidispersos com tamanhos variados, formas irregulares e sem nenhuma ordem de padronização.

Analisando o trabalho feito por FÁVARO et al (2022), os autores utilizaram dois métodos de misturas químicas: sol-gel modificado e o método de Pechini, também modificado para obtenção de Nb_2O_5 . Para o método sol-gel, o precursor utilizado foi o NbCl_5 e foi feito seguindo a metodologia de CASTRO et al (2016), já para o método de Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos, que foi explicado na seção 4.6.2, o autor utilizou o OAN como precursor. A Figura 33 mostra a micrografia obtida por ambas as rotas de síntese, calcinadas a 800°C em comparação com as amostras NbO_3 , na ampliação de 500x, porém a condição do feixe de elétrons não foi informada pelos autores.

Figura 33 - Comparação entre micrografias de Nb_2O_5 , sendo (a) método sol-gel e (b) método Pechini e (c) NbO_3 .



Fonte: FÁVARO et al (2022); Autor (2023)

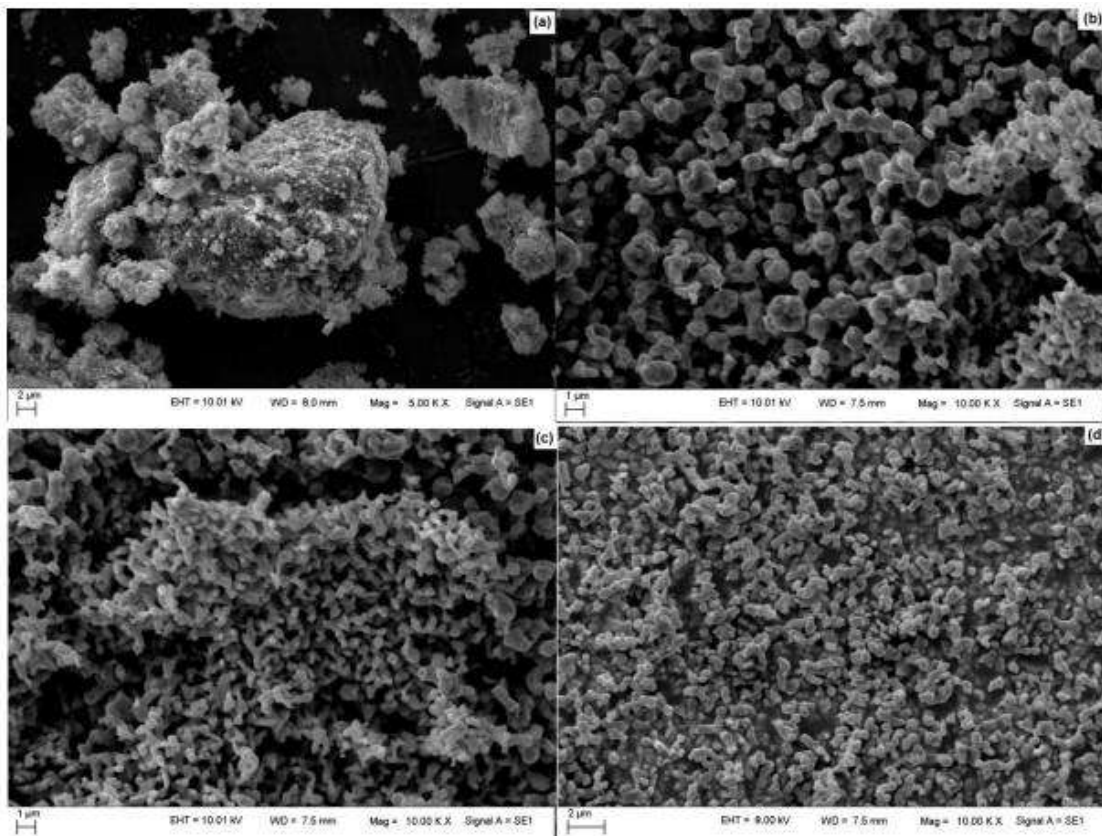
Analisando as figuras, é possível perceber em que houve formações parecidas, partículas que apresentam tamanhos variados, irregularidades na superfície e não homogeneidade na distribuição do material particulado. Isso pode ser um indicativo de que os três métodos empregados não são eficazes na obtenção de nanopartículas com uma distribuição uniforme. Mesmo após a calcinação, não foi observado um padrão consistente na utilização dos dois métodos de síntese adotados pelos pesquisadores.

Outro trabalho que pode ser analisado a fim de comparar micrografias obtidas por MEV do Nb_2O_5 é o estudo feito por ROMERO et al (2016). Nesse trabalho, o autor utilizou da síntese hidrotermal assistida por microondas partindo de um precursor diferente, o NbCl_5 . Após ele ter obtido as partículas, foi feito também um processo de calcinação nas amostras, nas temperaturas de 600, 800 e 1000°C por 60 minutos, além de ter obtido amostras sem

tratamento, que só passaram pela síntese nas temperaturas de 150 e 200°C.

O autor do trabalho não forneceu informações específicas sobre as condições do feixe de elétrons utilizadas para as análises. No entanto, as micrografias foram obtidas com uma ampliação de 10000x. O autor realizou comparações entre as condições de reação a 150°C e a 200°C, bem como as versões pós-calcinação das amostras. A Figura 34 mostra os resultados obtidos para a amostra sintetizada a 150°C e o resultado com a calcinação em diferentes temperaturas.

Figura 34 - Micrografias de Nb₂O₅ sintetizada a 150°C, em (a) amostra não tratada, e as outras tratadas termicamente (b) 600°, (c) 800°C e (d) 1000°C



Fonte: ROMERO et al (2016)

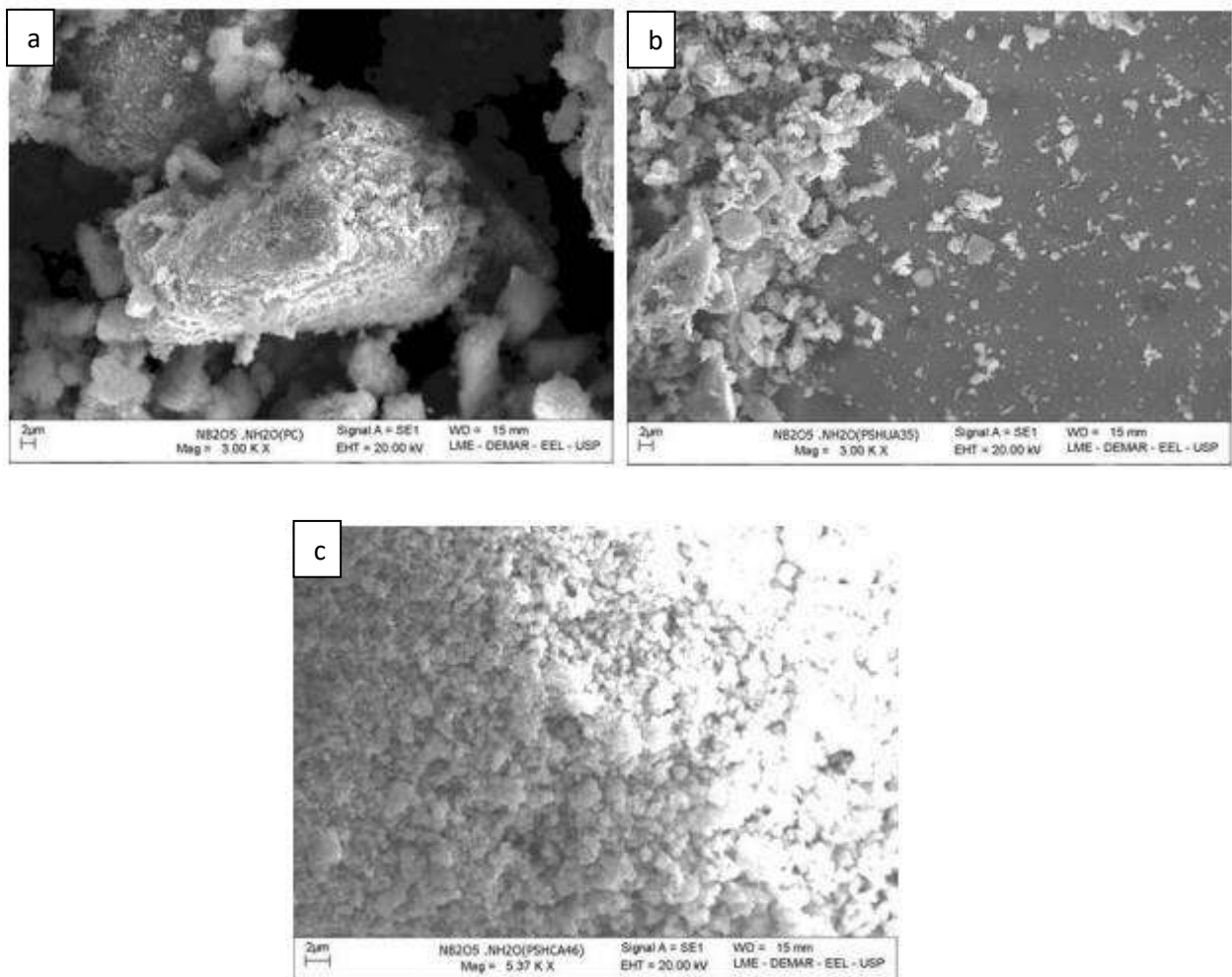
Analisado a Figura 34(a), é possível perceber que o resultado foi semelhante com esse trabalho em questão, em que se obteve partículas sem nenhum nível de organização, tamanhos e formas variadas. Porém, ao se analisar as outras imagens, em que houve um tratamento, essa condição muda, sendo possível então observar grãos com tamanhos reduzidos, diminuição da aglomeração dos mesmos e uma organização padronizada entre eles, fazendo com que haja

uma distribuição mais homogênea das partículas, o que é mais evidente quanto maior é a temperatura de calcinação utilizada.

Outro trabalho que pode ser analisado é o de RODRIGUES (2008). A autora fez a síntese de óxido de nióbio por três alternativas de rota diferentes, sendo elas a precipitação convencional (PC), precipitação em solução homogênea (PSH) e por microemulsão inversa (ME), e dentro dos dois últimos métodos houve algumas variações.

Ao sintetizar pelas três rotas diferentes, o trabalho partiu então para a análise da morfologia e da microestrutura de cada amostra utilizando MEV. Assim, será possível comparar qual a influência do método de síntese na estrutura formada. É mostrado então as micrografias para cada rota, começando pela Figura 35, síntese via precipitação.

Figura 35 - Micrografias obtidas pelos diferentes métodos, sendo PC(a), PSHu (b), PSHc (c)



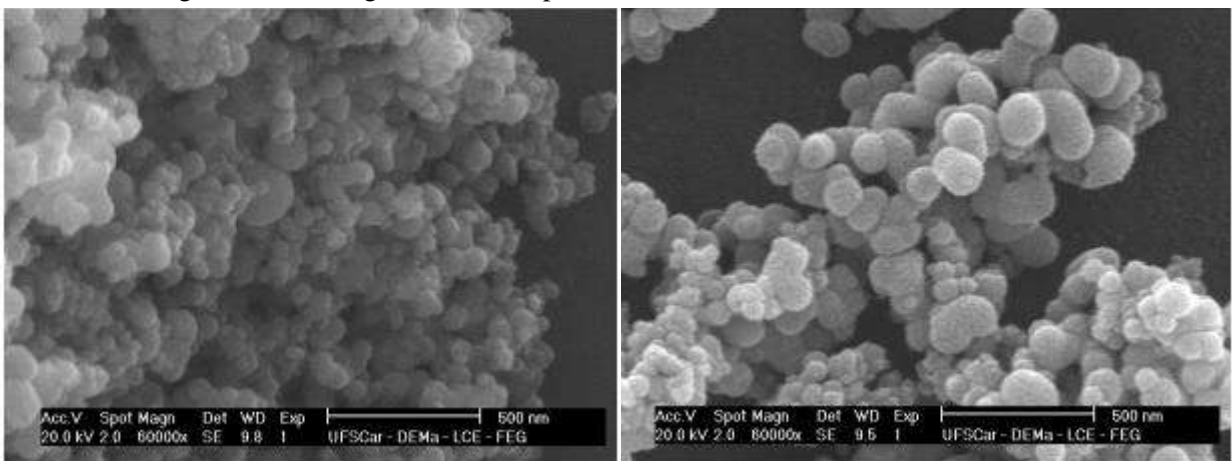
Fonte: RODRIGUES (2008)

Percebe-se na Figura 35 (a), que é o método mais parecido com o presente trabalho que também houve a mesma estrutura encontrada, partículas que não estão uniformemente distribuídas com tamanhos e formas diversas, podendo ser comparada com as amostras Nb02 e Nb03 do grupo 1 por exemplo, ou então com Nb07 e Nb08 do grupo 2. O método PSHu também pode ser comparado com as amostras que foram obtidas nesse trabalho.

Porém, quando a autora variou o método, utilizando uma precipitação em solução homogênea com solução precipitadora sendo o carbonato de cálcio, as micrografias demonstraram um nível de padronização e organização das partículas além de formatos similares, formando então nanopartículas homogêneas. Isso sugere que é um método de síntese mais eficiente, e nota-se que para esse método utilizou o método de separação da filtração, método o qual não foi possível ser usado nesse trabalho, pois as partículas não ficaram retidas no filtro.

Já analisadas as amostras dela obtidas pelo método de ME com a ampliação de 60000x é possível notar que essa rota de síntese forneceu partículas com um extremo grau de uniformidade, além de que os aglomerados formados possuem a forma muito semelhante. A Figura 36 demonstra esse resultado.

Figura 36 - Micrografias obtidas por duas variantes do método ME do trabalho



Fonte: RODRIGUES (2008)

Com as micrografias da Figura 36 é possível perceber que esse é um método muito eficaz, que atingiu o resultado que era esperado para esse trabalho. Além disso para a síntese dessa autora, o método de centrifugação, o qual não foi informado quais condições foi utilizado, se mostrou eficaz, assim, é possível inferir que para as amostras dos grupos 1, 2 e 3

o desafio encontrado possa estar em algum parâmetro da rota de síntese e não no método de separação aplicado.

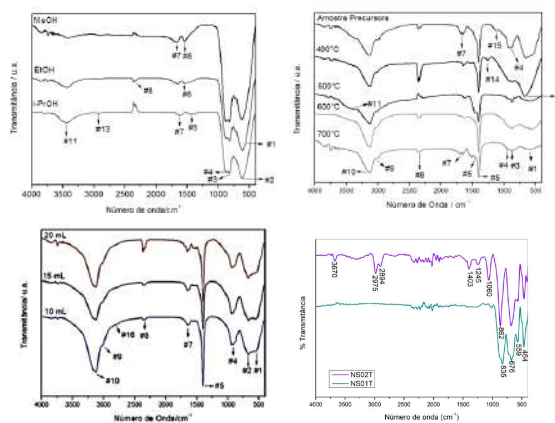
Esse método consiste na formação de uma estrutura especial chamada microemulsão, que consiste em gotículas nanométricas de um líquido dispersas em outro líquido imiscível. Nesse método, as nanopartículas são formadas dentro das gotículas da microemulsão, proporcionando um ambiente altamente controlado para a reação e crescimento das partículas. A composição e a razão entre os componentes da microemulsão, como surfactantes, co-surfactantes e solventes, são cuidadosamente ajustadas para controlar o tamanho, a forma e a distribuição das nanopartículas produzidas RODRIGUES (2008). Sendo então um método efetivo para a obtenção das nanopartículas, como demonstrado no trabalho da autora.

Com a análise de espectros FTIR feitos pela autora, a mesma teve como objetivo demonstrar que houve algumas contaminações nas suas amostras do CTAB, surfactante utilizado, não focando nos picos que caracterizam a formação do pentóxido de nióbio. Para isso ela dispôs da técnica de EDS, que foi acoplada junto com o MEV.

Dentre outras análises que a autora fez, as quais não estavam disponíveis para a realização desse trabalho, o DRX demonstrou também que as partículas formadas pelo método ME foram as menores dentre os métodos, onde ela obteve um tamanho médio de cerca de 28nm.

No trabalho de NEVES JUNIOR (2014) é possível avaliar, a partir de espectros FTIR como que o método de síntese influencia nos compostos formados. Na Figura 37 observa-se: (a) Nb₂O₅ sintetizado via MPP, (b) Nb₂O₅ sintetizado via MD, (c) Nb₂O₅ sintetizado via MH e (d) amostras NbS01T e NbS02T sintetizadas via precipitação.

Figura 37 - Comparação de espectros FITR de diferentes métodos de síntese.



Fonte: NEVES JUNIOR (2014); Autor (2023)

É possível a partir dos espectros perceber algumas semelhanças, todos eles possuem picos acentuados na região mais à direita do gráfico, entre 500 e 1000 cm^{-1} , que correspondem a picos em que o nióbio está ligado diretamente com o oxigênio, indicando a formação de alguma espécie de óxido de nióbio. Porém, para alguns espectros, percebe-se bandas formadas por volta de 3000 cm^{-1} que indica a formação de hidróxidos de nióbio. Assim, essa comparação consegue ilustrar como a escolha do método de síntese é uma variável importante para a obtenção das nanoestruturas de pentóxido de nióbio.

6 CONCLUSÃO

No grupo 1, é possível inferir que houve diferença entre os parâmetros de síntese utilizados, sendo que a Nb01 que utilizou a menor quantidade de precursor obteve os melhores resultados. Para ela, foi possível observar através das caracterizações que houve o princípio de formação de nanopartículas em estruturas de plaquetas que foram empilhadas devido a moagem. Pelo FTIR foi possível inferir, que diferente das outras rotas de síntese, só houve a formação de óxido de nióbio, enquanto para as outras, Nb02 e Nb03, formou-se outros compostos.

No grupo 2, das análises feitas, a que apresentou resultados mais satisfatórios foi a amostra Nb04, em que por mais que há uma diversidade de morfologias diferentes aglomeradas, foi possível formar algumas estruturas interessantes, que, caso fossem possíveis de serem sintetizadas em unidade seria benéfico para o trabalho. Para Nb05, as formações foram semelhantes a Nb04, porém com tamanhos maiores, o que faz sentido pois o que foi secado foi o produto da decantação, onde se esperava que as maiores partículas estivessem. Logo, comparando essas duas amostras, é possível ver que o método de separação possui influência no tamanho da partícula formada, sendo que com a centrifugação conseguiu-se partículas menores, e que elas estão localizadas no corpo flutuante que não conseguiu se fazer uma separação adequada.

Além disso, a diversidade de estruturas formadas nessas duas amostras sugere que foi formado mais compostos que não só pentóxido de nióbio, podendo formar hidróxidos dentre outros óxidos, sendo necessário a análise FTIR para verificar.

Nas amostras Nb06, Nb07 e Nb08, outro tempo de reação, esperava-se partículas que fossem menores pois não houve tempo para a reação crescer e formar partículas grandes, o que não aconteceu, mostrando que é necessário fornecer um tempo de reação para o sistema, porém isso se mostrou o contrário uma vez que se formou estruturas semelhantes a Nb02 e Nb03 de fragmentos de partículas grandes e espalhados.

Para Nb07 e Nb08 pelas micrografias é até possível encontrar um padrão de repetição de algumas nanoestruturas, porém as mesmas estão envoltas por um tipo de filme, ou como se fosse dentro de outra partícula, o que não é interessante para o trabalho pois elas não são a estrutura principal.

Assim como resumo das partículas sintetizadas sem a presença de um surfactante, as condições que se demonstraram mais interessante para o experimento foram a de

concentração de 10g de precursor, 72h de reação e separação por centrifugação, sendo que a amostra Nb04 foi feita sob esses parâmetros.

Também para esse grupo de amostras, foi possível analisar a influência do tratamento térmico em razão dos compostos obtidos, uma vez que no espectro FTIR para a amostra Nb04T não houve a formação de picos que indicam a presença de hidróxidos de nióbio, enquanto para a outra amostra Nb04 esses picos já se mostram presentes. Logo, o tratamento térmico é uma variável importante para a avaliação dos compostos resultantes da síntese e consequentemente das estruturas formadas.

No grupo 3, com as análises visuais é possível inferir que as partículas podem ser menores, mas possuem uma coloração mais forte tanto após a precipitação quanto após a centrifugação, devido a presença do surfactante que mantém as partículas em suspensão no sistema. Esse resultado pode atrapalhar um pouco a separação das partículas caso não seja utilizado o método adequado, fazendo com que as partículas menores ainda fiquem no sobrenadante.

Verificando os espectros FTIR das duas amostras tratadas termicamente, é possível levantar duas suspeitas, a rota de síntese influenciou nos compostos formados, uma vez que para NbS02T houve a presença de picos referentes aos hidróxidos enquanto para NbS01T não houve a presença desses picos. A outra suspeita é o tratamento térmico pode não ter sido totalmente eficiente para NbS02T fazendo com que houvesse a presença desses picos.

Assim, analisando todas as amostras desse trabalho, dentre todas as amostras a que se obteve resultados mais perto do esperado foi Nb01, em 72h de síntese utilizando a centrifugação como separação. Obteve-se partículas com tamanhos uniformes e distribuição homogênea ao longo da amostra, além do FTIR não apresentar picos referentes a formação de outros compostos. Para essa amostra não houve o teste com tratamento térmico, porém devido aos resultados obtidos em Nb04, tratar termicamente a amostra Nb01 traria resultados que seriam melhores ainda, mantendo um maior controle de estrutura e morfologia da amostra.

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se explorar mais os parâmetros que foram utilizados, como outros tempos de reações e métodos de separação que sejam mais eficientes. Além disso, pela comparação com outros trabalhos da literatura, foi possível perceber que a rota de síntese também deve ser analisada pois a partir da microemulsão inversa foi possível obter bons resultados e é considerada uma rota de síntese simples, portanto pode ser uma alternativa viável para obter as partículas adequadas.

Outro ramo que pode ser explorado seria explorar outros métodos de caracterização que forneçam informações que são relevantes para esse tipo de análise, como por exemplo o método de difração de raio-x (DRX) e a adsorção de nitrogênio para análise de área superficial. Com esses ensaios é possível ter uma maior compreensão das estruturas cristalinas formadas durante a síntese e também sobre a área superficial das partículas sintetizadas, o que é importante para a efetividade do catalisador.

7 REFERÊNCIAS

- AGUIAR, G. C. **Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos a base de nióbio para oxidação do tioanisol**. 2022. 85f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
- ARPINI, B. H. **Estudo da preparação de biodiesel utilizando diferentes compostos de nióbio como catalisadores na transesterificação de óleos vegetais e álcoois de cadeia curta**. 2016. 111f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.
- ATZ, N R. **Estudo da anodização barreira e porosa do alumínio puro em oxalato amoniacal de niobila e outros eletrólitos**. 2005. 137f. Tese (Doutorado em Engenharia – Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- BOA, I F et al. **Catalisadores mesoporosos a base de nióbio modificados com níquel: um estudo sobre a atividade fotocatalítica e mecanismos de reação**. 2017. 96f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- BRAGA, V S. **Preparação e caracterização de catalisadores baseados em pentóxido de nióbio e óxido de cobre (II) aplicados em reações de esterificação e transesterificação**. 2007. 114f. (Doutorado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília.
- CASTRO, T. E. DE S. **Catalisadores de nióbio com propriedade anfífila empregados no estudo de transformação de biomassa**. 2017. 149f. Tese (Doutorado em Ciências – Química) – Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- CROSS, J. E. **Anionic Surfatants chemical analysis**. v.8. New York: Marcel Dekker, 1997.
- CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. **Recent Advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles**: Chemical reviews, n. 9, 2004.
- DE ÁVILA JÚNIOR, J. **Nanomembranas interlaminares para compósitos de alto desempenho**. 2010. 85f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

DEDAVID, B. A; GOMES, C. I; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores:** EdiPUCRS, Porto Alegre, 2007.

DOS SANTOS OLIVEIRA, H. **Conversão de glicerina residual de biodiesel em ácido fórmico utilizando catalisadores de nióbio e vanádio.** 2016. 109f. Tese (Doutorado em Ciências – Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

Egerton, R. F. **Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM and AEM:** Springer Science+Business Media, Inc., New York, 2005.

FÁVARO, Y. B. et al. **Fotoatividade de óxidos mistos Nb₂O₅/TiO₂ aplicados na degradação do herbicida ácido 2, 4-diclorofenoxiacético.** 2022. 95f. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa.

GALLEGO, J. **Microscopia Eletrônica de Varredura.** 2015. Apresentação de Slides. Disponível em: <https://www.feis.unesp.br/Home/departamentos/engenhariamecanica/maprotec/1aula_mev.pdf>. Acesso em: 22 de junho de 2023

GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta materialia**, v. 48, n. 1, p. 1-29, 2000.

GROSSO, D.; CAGNOL, F. Templating methods for the preparation of nanostructured materials. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 5, p. 396-408, 2005.

GUERRERO-PÉREZ, M. Olga; BAÑARES, Miguel A. New reaction: conversion of glycerol into acrylonitrile. ChemSusChem. **Chemistry & Sustainability Energy & Materials**, v. 1, n. 6, p. 511-513, 2008.

HENRIQUE, P. et al. Estudo da adsorção de surfactantes catiônicos na matriz inorgânica fosfato de nióbio hidratado. **Química Nova**. v. 32, n. 1, p. 7–11, 2009.

HOUSTON, P. L. **Chemical kinetics and reaction dynamics:** Courier Corporation, New York, 2012.

INFOESCOLA. **Compostos Tensoativos**, 2023. Disponível em: <https://www.infoescola.com/quimica/compostos-tensoativos/>. Acesso em: 14/05/2023.

INTERPRISE ®. **Oxido de nióbio v999985-fr-50g**, 2023. Disponível em: <<https://lojainterprise.com.br/produtos/quimicos/quimicos-alfa-aesar/oxido-de-niobiov999985-fr-50g/>>. Acesso em 01/07/2023.

- JACOB, K. T. et al. Thermodynamic properties of niobium oxides. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 11, p. 4854-4863, 2010.
- JUNIOR, C. A. DAS C. **Síntese de carbonitreto de nióbio por decomposição térmica do oxaloniobato de guanidina e sua aplicação à hidrodessulfurização do dibenzotiofeno**. 2012. 165f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.
- LUCCHESI, A. M.; MARZORATI, L. Catálise de transferência de fase. **Química nova**, v. 23, p. 641-652, 2000.
- MACIEL, A. P.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, v. 26, p. 855-862, 2003.
- MARCOMINI, R. F.; SOUZA, D. M. P. Caracterização microestrutural de materiais cerâmicos utilizando o programa de processamento digital de imagens Image J. **Cerâmica**, v. 57, p. 100-105, 2011.
- MCCOOL, Ben; MURPHY, Lawrence; TRIPP, Carl P. A simple FTIR technique for estimating the surface area of silica powders and films. **Journal of colloid and interface science**, v. 295, n. 1, p. 294-298, 2006.
- MELFI, A. J. et al. **Relatório Técnico 20: Perfil de Mineração do Nióbio**. J Mendo Consultoria 2016.
- MELO, T. B.; JARDIM, R. F. B. Processos Fotocatalíticos Heterogêneos para Eliminação de Micropoluentes Orgânicos em Águas. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1357–1371, 2014.
- MEYERS, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of Physical Science and Technology**, 3. ed. CA: Academic, San Diego, 2001
- MOON, Hi Gyu et al. A route to high sensitivity and rapid response Nb₂O₅-based gas sensors: TiO₂ doping, surface embossing, and voltage optimization. **Sensors and Actuators. B: Chemical**, v. 153, n. 1, p. 37-43, 2011.
- MOVASAGHI, Z.; REHMAN, S.; UR REHMAN, Dr Ihtesham. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, n. 2, p. 134-179, 2008.

MORAES, S. L. de.; REZENDE, M. O. O. Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia. **Química Nova**, v. 27, p. 701-705, 2004.

NEVES JUNIOR, L. F. **Avaliação da atividade fotocatalítica de nanopartículas de Nb₂O₅ para degradação de pesticida**. 2014. 104f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

OLIVEIRA, S. A. DE. **Avaliação cinética e pontencial do Nb₂O₅ obtido a partir de um complexo de nióbio para formação de oleato de metila**, 2014, 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal

PEREIRA, P. H. F. **Estudo da intercalação de surfatantes na matriz fosfato de nióbio**. 2006, 135p. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, Lorena.

PEREIRA, P. H. F.; PEIXOTO, A. L. C.; SILVA, M. L. C. P. Estudo da adsorção do surfatante catiônico brometo de cetiltrimetil amônio em diferentes matrizes inorgânicas preparadas via nióbio metálico. **Cerâmica**, v. 55, p. 365-370, 2009.

PRATI, S. et al. New advances in the application of FTIR microscopy and spectroscopy for the characterization of artistic materials. **Accounts of chemical research**, v. 43, n. 6, p. 792-801, 2010.

RIBEIRO, C. T. et al. Estudo da produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de palma refinado por via etanólica utilizando catálise homogênea e heterogênea. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 28818-28824, 2020.

RINALDI, R. et al. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, p. 1374-1380, 2007.

RITZ, M.; SCHMIDT, T. J. Adsorption and Self-Assembly of Chiral Schiff Base Molecules on Chiral Metal Surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 34, p. 10567–10576, 2007.

ROMERO, R. P. P. et al. Estudo da morfologia do pentóxido de nióbio. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2016. **Anais... 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais / CBECiMat - Rio Grande do Norte: Natal, 2016.** 10400 p. : il.

ROMERO, R. P. P. **Obtenção de óxido de nióbio nanoestruturado por método hidrotermal assistido por microondas e sua caracterização quanto à morfologia, cristalinidade e às propriedades ópticas.** 2017. 78f. Dissertação (Mestre em Engenharia – Ciências e Tecnologia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

RODRIGUES, L. A.. **Síntese de nanopartículas de óxido de nióbio hidratado via microemulsão inversa.** 2008. 117f Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, Lorena.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea/Martin Schmal** - COPPE/UFRJ. p. 91–94, 2012.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea.** 1v, Rio de Janeiro, Synergia, 2018.

SHI, W; SONG, S; ZHANG, H. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 13, p. 5714-5743, 2013.