

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

**OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE NIÓBIO NANOESTRUTURADO POR MÉTODO
HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICROONDAS E SUA CARACTERIZAÇÃO
QUANTO À MORFOLOGIA, CRISTALINIDADE E ÀS PROPRIEDADES ÓPTICAS.**

Ricardo Pavel Panta Romero

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
Abril 2017

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

**OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE NIÓBIO NANOESTRUTURADO POR MÉTODO
HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICROONDAS E SUA CARACTERIZAÇÃO
QUANTO À MORFOLOGIA, CRISTALINIDADE E ÀS PROPRIEDADES ÓPTICAS.**

Ricardo Pavel Panta Romero

Engenheiro Mecânico

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais.

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciências e Tecnologia de Materiais, em sua forma final, pelo orientador e pela banca examinadora.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Annelise Kopp Alves

Dr^a. Sabrina Arcaro

Prof^a. Dr^a. Tania Maria Hubert Ribeiro

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre – RS

2017

AGRADECIMENTOS

Ao PPGE3M, pela oportunidade em pertencer ao programa e por toda a estrutura que possibilitou este trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, por todo o suporte, orientação e apoio oferecido durante todo o progresso do mestrado, desde o aceite no programa até o tempo dedicado para a conclusão dessa dissertação.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), em especial ao bolsista de iniciação científica Gustavo da Rosa Cunha pela colaboração e dedicação.

Aos colaboradores do CME, pelas análises de micrografia eletrônica de varredura e de micrografia eletrônica por transmissão.

Ao Laboratório de Materiais Dentários da Faculdade de Odontologia, pelas análises de espectroscopia Raman e pela colaboração do Prof. Dr. Fabrício Mezzomo Collares.

Ao Laboratório de Óptica do Instituto de Física, pelas análises de refletância difusa e pela colaboração do Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira.

À minha família, por todo o suporte, amor e carinho durante toda essa etapa.

À minha esposa Priscila, pelo intenso incentivo, apoiando-me em todos os momentos desta longa jornada e poder ter uma família cada dia mais completa.

E à Malu, pelo olhar e acompanhamento paciente de sempre.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Quantificação do interesse em síntese hidrotermal convencional e em síntese hidrotermal assistidas por microondas para pentóxido de nióbio: número aproximado de publicações ao longo dos últimos 20 anos de pesquisas realizadas. Fonte: site <i>Science Direct</i> acessado em 04/05/2017.	17
Figura 4.1 - Classificação dos nanomateriais (a) 0D esferas e aglomerados, (b) 1D nanofibras e fios, (c) 2D filmes, pratos e redes, (d) 3D nanomateriais (adaptado ALAGARASI A. 2013).	21
Figura 4.2 - Ilustração esquemática dos diferentes estados de oxidação do nióbio (adaptado NICO C. <i>et al.</i> 2016).	22
Figura 4.3 - Ilustração esquemática do diagrama de fase de Nióbio-Oxigênio (adaptado NICO C. <i>et al.</i> 2016).	23
Figura 4.4 - (a) Estrutura Metálica Cristalina do Nb, (b) Estrutura metálica cristalina do NbO. (c) Estruturas de NbO ₂ : (1) tetragonal e (2) rutilo (adaptado NICO C. <i>et al.</i> , 2016).	25
Figura 4.5 - (a) Estrutura monoclinica da fase H-Nb ₂ O ₅ , (b) Estrutura tetragonal da fase M-Nb ₂ O ₅ . (c) Estrutura monoclinica de fase B-Nb ₂ O ₅ , (d) Estrutura tetragonal da fase P-Nb ₂ O ₅ , (e) Estrutura monoclinica de fase N-Nb ₂ O ₅ , (f) Estrutura monoclinica da fase R-Nb ₂ O ₅ e (g) Estrutura ortorrômbica de fase T-Nb ₂ O ₅ (adaptado NICO C. <i>et al.</i> 2016).	28
Figura 4.6 - Principais fases do Nb ₂ O ₅ com suas respectivas temperaturas de formação (adaptado KO E.I. <i>et al.</i> 1990, NOWAK I. <i>et al.</i> 1999).	29
Figura 4.7 - Difratoograma do Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O em diferentes temperaturas e tempo de tratamento térmico, (a) 450 °C/6h, (b) 500 °C/3h, (c) 600 °C/3h e (d) 800 °C/3h (adaptado BRAGA V.S. 2003, BRAGA V.S. <i>et al.</i> 2005).	31
Figura 4.8 - Espectro Raman do óxido de nióbio <i>bulk</i> em função de diferentes temperaturas de tratamento térmico (adaptado JEHNG J.M. <i>et al.</i> 1991).	33
Figura 4.9 - Microscopia eletrônica de transmissão do pentóxido de nióbio calcinado por 1h a 450 °C em função dos dias de incubação após tratamento térmico (a) 1 dia, (b) 4 dias e (c) 7 dias (adaptado YUVAKKUMAR R. <i>et al.</i> 2015).	34
Figura 5.1 - Fluxograma da metodologia aplicada no procedimento experimental.	39

Figura 5.2 - Equipamento microondas com sistema de digestão/extração utilizado para a síntese das amostra e copo de teflon com suporte (Fonte: manual do equipamento SINEO <i>SMART microwave</i>).....	41
Figura 6.1 - Curvas de perda de massa (ATG) do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) sintetizado a 150 e 200 °C.	47
Figura 6.2 - Espectros vibracional dos produtos de síntese a 150 °C: (a) sem tratamento térmico e tratamento a (b) 600 °C, (c) 800 °C e (d) 1000 °C.....	49
Figura 6.3 - Espectros vibracional dos produtos de síntese a 200 °C: (a) sem tratamento térmico e tratamento a (b) 600 °C, (c) 800 °C e (d) 1000 °C.....	50
Figura 6.4 - Espectros Raman dos produtos de síntese a 150 °C e (a) sem tratamento térmico e tratamento a (b) 600 °C, (c) 800 °C e (d) 1000 °C.	51
Figura 6.5 - Espectros Raman dos produtos de síntese a 200 °C e (a) sem tratamento térmico e tratamento a (b) 600 °C, (c) 800 °C e (d) 1000 °C.	52
Figura 6.6 - Difratoograma de amostras de pós de Nb_2O_5 sintetizado a 150 °C em função da temperatura de tratamento térmico (a) não calcinada, (b) 600 °C, (c) 800 °C e (d) 1000 °C.	53
Figura 6.7 - Difratoograma de amostras de pós de Nb_2O_5 sintetizado a 200 °C em função da temperatura de tratamento térmico (a) não calcinada, (b) 600 °C, (c) 800 °C e (d) 1000 °C.	54
Figura 6.8 Imagens por MEV dos produtos de síntese a 150 °C: (a) não tratado termicamente e as tratadas termicamente (b) 600 °C, (c) 800 °C e (d) 1000 °C, todas durante 1 hora (magnificação 10 kX).....	57
Figura 6.9 Imagens por MEV dos produtos de síntese a 200 °C: (a) não tratado termicamente e as tratadas termicamente (b) 600 °C, (c) 800 °C e (d) 1000 °C, todas durante 1 hora (magnetização 20 kX).....	58
Figura 6.10 Imagens por MEV e espectros de EDS dos produtos da síntese a 150 °C (a) não tratadas termicamente e as demais tratadas termicamente a (b) 600 °C, (c) 800 °C e (d) 1000 °C por 130 min. (magnetização 20 kX).	59
Figura 6.11 Imagens por MET dos produtos de síntese – Ts – Temperatura de Síntese, Tc – Temperatura de Tratamento Térmico. (a) Ts = 150 °C Tc = 600 °C, (b) Ts = 150 °C Tc = 800 °C, (c) Ts = 150 °C, Tc = 1000 °C, (d) Ts = 200 °C Tc = 600 °C, (e) Ts = 200 °C Tc = 800 °C, (f) Ts = 200 °C, Tc = 1000 °C.....	61

Figura 6.12 Espectro de refletância difusa das nanoestruturas de Nb ₂ O ₅ sintetizadas a 150 °C e sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 600, 800 e 1000 °C.	62
Figura 6.13 Espectro de refletância difusa das nanoestruturas de Nb ₂ O ₅ sintetizadas a 200 °C e sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 600, 800 e 1000 °C.	63
Figura 6.14 Comparação do <i>k/S</i> em função da energia de excitação do fóton emitido pelas nanoestruturas de Nb ₂ O ₅ sintetizadas a 150 °C e sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 600, 800 e 1000 °C.	64
Figura 6.15 Gráfico de <i>k/S</i> em função da energia de excitação do fóton emitidos com os respectivos <i>band gap</i> das nanoestruturas de Nb ₂ O ₅ sintetizadas a 150 °C e sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 600, 800 e 1000 °C.	65
Figura 6.16 Comparação do <i>k/S</i> em função da energia de excitação do fóton emitido pelas nanoestruturas de Nb ₂ O ₅ sintetizadas a 200 °C e sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 600, 800 e 1000 °C.	66
Figura 6.17 Gráfico de <i>k/S</i> em função da energia de excitação do fóton emitidos com os respectivos <i>band gap</i> das nanoestruturas de Nb ₂ O ₅ sintetizadas a 200 °C e sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 600, 800 e 1000 °C.	67

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Principais fases (polimorfos) do pentóxido de nióbio (adaptado HOLTBERG F. <i>et al.</i> 1957).	27
Tabela 4.2 - Fases do pentóxido de nióbio e suas respectivas estruturas e parâmetros de rede (adaptado NICO C. <i>et al.</i> 2011).	27
Tabela 4.3 - Principais fases e estruturas cristalinas formadas do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) após tratamento térmico para diferentes temperaturas (adaptado NOWAK I. <i>et al.</i> 1999).	29
Tabela 4.4 - Relação entre as estruturas dos óxidos de nióbio e as frequências de bandas de Raman (adaptado JEHNG J.M. <i>et al.</i> 1991).	32
Tabela 5.1 - Reagentes e insumos utilizados no procedimento experimental.	40
Tabela 5.2 - Parâmetros utilizados quanto à temperatura de síntese e ao tratamento térmico investigados.	42
Tabela 6.1 - Descrições das bandas de absorção dos compostos identificados por FTIR nos produtos de síntese (adaptado RISTIC M. <i>et al.</i> 2004, SILVERSTEIN R.M. <i>et al.</i> 2005).	51
Tabela 6.2 Tamanhos médios de cristalito do pentóxido de nióbio sintetizados e tratados termicamente a 600, 800 e 1000 °C.	55
Tabela 6.3 Valores do <i>band gap</i> das nanoestruturas de pentóxido de nióbio sintetizadas a 150 e 200 °C e tratados termicamente a 600, 800 e 1000 °C.	68

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a produção, por síntese hidrotermal assistida por microondas, nanoestruturas de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) a partir do precursor pentacloreto de nióbio (NbCl_5). A síntese foi realizada nas temperaturas de 150 e 200 °C durante 130 min, e o produto obtido foi tratado termicamente a temperaturas de 600, 800 e 1000 °C por 60 min com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os produtos obtidos foram caracterizados por análise termogravimétrica (ATG), para detectar a perda de massa com a temperatura; por difração de raios X (DRX), para análise da estrutura cristalina; por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e por espectroscopia Raman, para identificação das fases formadas; por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), para verificação da morfologia do material; e por espectroscopia de refletância difusa (ERD), para identificar as propriedades ópticas do material. Além dessas, foram realizados cálculos do tamanho do cristalito pela equação de Scherrer. Os resultados indicaram a formação de nanoestruturas com diversas fases cristalinas de nióbio (TT, T, B, M e H- Nb_2O_5). O tamanho do cristalito variou em função da temperatura de tratamento térmico praticado: entre 35,85 e 38,80 nm para as amostras sintetizadas a 150 °C; e entre 34,84 e 40,93 nm para as amostras sintetizadas a 200 °C. Com a análise por refletância difusa foram obtidos os valores de *band gaps* para as amostras sintetizadas, e os resultados identificaram material semicondutor com uma variação de 3,13 a 3,90 eV.

Palavras-chave: pentóxido de nióbio, síntese hidrotermal assistida por microondas, morfologia, cristalinidade e propriedades ópticas.

ABSTRACT

In this work was studied the production by hydrothermal synthesis assist for microwave, niobium pentoxide nanocrystals (Nb_2O_5) obtained from the precursor pentachloride niobium (NbCl_5). The synthesis was carried out at temperature of 150 and 200 °C for 130 min and the product obtained was calcined at temperatures 600, 800 and 1000 °C for 60 min and heating rate at 10 °C/min. The following characterizations were performed for analysis of the material, among them, thermal gravimetric analysis (ATG) for detecting the lost mass by temperature, X-ray diffraction (XRD) for analysis of the crystal structure, Fourier Transform Infrared spectroscopic (FTIR) and Raman spectroscopic was used for analyze the changes in superficial chemical connections, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electronic microscopic (TEM) for morphology of material and diffuse reflectance spectroscopy (DRS) for identification the material optical properties. Moreover, calculate were realized of crystallite size by Scherrer's equation. The results showed the formation of nanostructured with various phases (TT, T, B, M e H- Nb_2O_5). The crystallite size varied in function of thermal treatment temperature from 35,85 to 38,80 nm for synthesizes samples in 150 °C and 34,84 to 40,93 nm for synthesizes samples in 200 °C. With the analysis by diffuse reflectance were obtained the band gap values for the synthesized samples and the results identify a semiconductor material with a variation from 3,13 to 3,90 eV.

Keywords: Niobium pentoxide, microwave-assisted hydrothermal synthesis, morphology, crystallinity and optical properties.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

DRX – Difração de Raios X

EDS (do inglês, *Energy Dispersive x ray Spectroscopy*) – Espectroscopia por energia dispersiva de raios X usada no microscópio eletrônico

ERD – Espectroscopia por refletância difusa

FTIR (do inglês, *Fourier Transformer Infrared Spectroscopy*) – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

FWHM (do inglês, *Full Width at Half Maximum*) - Largura a meia altura

IUPAC – (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

JCPDS – (do inglês, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*)

MET – Microscopia Eletrônica por Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NC – Não-calcinada

ATG - Análise Termogravimétrica

TT – Classificação da estrutura cristalina de Nb₂O₅, *Tief-Tief* – Baixo Baixo

T - Classificação da estrutura cristalina de Nb₂O₅, *Tief* – Baixo

M - Classificação da estrutura cristalina de Nb₂O₅, *Medium* – Médio

H - Classificação da estrutura cristalina de Nb₂O₅, *Hoch* – Alto

B - Classificação da estrutura cristalina de Nb₂O₅, *Blätter* – Folhas/prato

N - Classificação da estrutura cristalina de Nb₂O₅, *Nadeln* – Agulhas

R - Classificação da estrutura cristalina de Nb₂O₅, *Prismen* – Prisma

D – Tamanho do cristalito

K – Fator devido à forma do material

λ – Comprimento de onda dos raios X

B - Largura a meia altura do pico de difração experimental

k – Coeficiente de absorvidade

S – Fator de espalhamento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	18
	2.1 Objetivos Específicos	18
3	LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	19
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
	4.1 Nanotecnologia e nanoestruturas	20
	4.2 Nanoestruturas de óxido de nióbio	22
	4.2.1 Pentóxido de nióbio	25
	4.3 Métodos de síntese das nanoestruturas de óxido de nióbio	34
	4.3.1 Síntese hidrotermal assistida por microondas	36
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
	5.1 Materiais	40
	5.2 Métodos	40
	5.2.1 Síntese do óxido de nióbio	40
	5.2.2 Tratamento térmico	41
	5.3 Caracterização do pentóxido de nióbio	42
	5.3.1 Análise Termogravimétrica (ATG)	42
	5.3.2 Difração de Raios X (DRX)	43
	5.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	44
	5.3.4 Espectroscopia Raman	44
	5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
	5.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS (MEV-EDS)	45
	5.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	45
	5.3.8 Espectroscopia de Refletância Difusa	45
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
	6.1 Análise térmica dos produtos sintetizados	47

6.2	Caracterização do pentóxido de nióbio	48
6.2.1	Presença de grupos funcionais no pentóxido de nióbio sintetizado	48
6.2.2	Espectroscopia Raman do pentóxido de nióbio	51
6.2.3	Fases e cristalinidade do óxido de nióbio.....	53
6.2.4	Tamanho de cristalito	55
6.2.5	Morfologia	56
6.2.6	Propriedades ópticas.....	62
7	CONCLUSÕES	69
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

1 INTRODUÇÃO

Os materiais nanoestruturados demonstram excelentes propriedades físicas, químicas e biológicas, que são intrínsecas ao seu tamanho. As preparações das nanoestruturas são de grande interesse devido às possíveis propriedades ópticas, magnéticas, elétricas e catalíticas entre outras. Muitas dessas propriedades e suas possíveis aplicações são fortemente influenciadas pela fase cristalina, pelo tamanho e pela morfologia controlada, já que são esses fatores que determinam a eficiência de um material para uma aplicação específica. Por esse motivo, nos últimos anos, tem-se desenvolvido distintas técnicas de preparação de nanoestruturas que tendem a controlar as características do produto obtido a partir de métodos físicos e químicos (RODRIGUEZ F. 2012).

A pesquisa que envolve o óxido de nióbio tem crescido a uma taxa praticamente exponencial, com progressivo interesse em aplicações tecnológicas (SILVA A. *et al.* 2012).

Vários estudos recentes versam sobre as propriedades físicas de óxidos de nióbio, mas há ainda muitas informações contraditórias, inconsistentes e insuficientes sobre estes óxidos, devido às variações do sistema de nióbio-oxigênio e às diferentes fases estequiométricas e não-estequiométricas, especificamente Nb, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅. As fases cristalinas e polimorfas destes materiais são muitas vezes identificadas de forma inconsistente em diferentes publicações; logo, um esclarecimento da nomenclatura dos vários óxidos de nióbio polimorfo e de sua estrutura cristalina também deve ser considerado (SREETHAWONG T. *et al.* 2012, CHEN Y. *et al.* 2013, ZHAO Y. *et al.* 2012).

O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) é a fase termodinamicamente mais estável do sistema de nióbio-oxigênio. Com um estado de carga de 5+ em Nb₂O₅, a estrutura eletrônica do átomo de Nb é [Kr] 4d⁴ 5s¹, o que significa que todos os elétrons 4d estão ligados à banda 2p, justificando assim o fato de que o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) tenha uma condutividade elétrica muito inferior aos demais óxidos de nióbio. O Nb₂O₅ pode ocorrer no estado amorfo ou em um dos muitos estados polimorfos cristalinos diferentes. Geralmente, todos os polimorfos do Nb₂O₅ têm uma cor branca (sob a forma de pó) ou transparente (não-cristais individuais). No

entanto, a maior parte das propriedades físicas de Nb_2O_5 vai depender de seu polimorfismo e dos parâmetros de síntese e técnicas utilizadas (KINSEL G.M.E. *et al.* 1999, BALVIN C.V. *et al.* 2014, LOPES O.F. *et al.* 2014, NICO C. *et al.* 2016).

Por outro lado, o pentóxido de nióbio tem mostrado grande potencialidade em muitas aplicações tecnológicas, tais como: capacitores sólidos eletrolíticos, óxidos condutores transparentes, dispositivos fotossensíveis, células solares sensibilizadas por corante e outros (SILVA A. *et al.* 2012, LOPES O.F. *et al.* 2014). Atualmente, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) vem sendo estudado devido às suas propriedades físicas, porque pode ser utilizado na obtenção de cerâmicas eletrônicas, lentes óticas, sensores de pH, filtros especiais para receptores de TV, capacitores sólidos eletrolíticos, catálise, dispositivos fotossensíveis dentre outras aplicações. Com a perspectiva de ser utilizado em filmes finos, o Nb_2O_5 tem sido produzido considerando a sua aplicação em materiais eletrocromáticos como janelas inteligentes e espelhos retrovisores (BALVIN C.V. *et al.* 2014, NICO C. *et al.* 2016). Por sua vez, o metal em pó (Nb) é utilizado na produção de capacitores para circuitos elétricos.

Dentre as técnicas existentes comumente utilizadas para síntese de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) pode-se destacar a de sol-gel, precursores poliméricos, coprecipitação, *eletrospinning* e hidrotermal (LOPES O.F. *et al.* 2014).

A síntese hidrotermal é um método de formação e crescimento de cristais por meio de reações químicas dentro de um reator fechado contendo uma solução normalmente aquosa (LOPES O.F. *et al.* 2014). O método a ser utilizado para obtenção de nanoestruturas de pentóxido de nióbio é através de síntese hidrotermal assistida por microondas.

A Figura 1.1 apresenta um levantamento do número de publicações nas últimas duas décadas, da síntese hidrotermal convencional e de síntese hidrotermal assistida por microondas; essa última objeto de um crescente interesse ao longo dos anos (SILVA A. *et al.* 2012, LOPES O.F. *et al.* 2014).

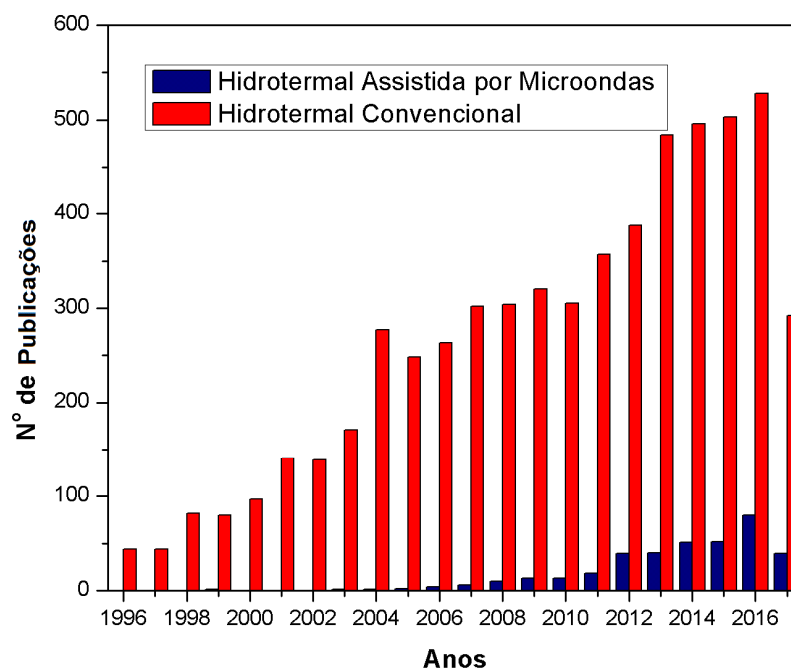


Figura 1.1 - Quantificação do interesse em síntese hidrotermal convencional e em síntese hidrotermal assistidas por microondas para pentóxido de nióbio: número aproximado de publicações ao longo dos últimos 20 anos de pesquisas realizadas. Fonte: site *Science Direct* acessado em 04/05/2017.

Na Figura 1.1, verifica-se o crescimento do número de trabalhos utilizando a síntese hidrotermal assistida por microondas nos últimos 10 anos, ainda que em menor quantidade em relação à síntese hidrotermal convencional que está mais difundida.

Entre as rotas químicas existentes para a síntese de Nb_2O_5 , o método hidrotermal assistido por microondas oferece importantes vantagens devido à drástica redução de tempo, melhor rendimento das reações, baixo custo, excelente controle da composição e baixa temperatura de cristalização (SILVA A. *et al.* 2012, LOPES O.F. *et al.* 2014). Portanto, conhecer a relação entre as características microestruturais do Nb_2O_5 obtido e os parâmetros de síntese é de suma importância para avaliar e desenvolver o potencial de aplicação tecnológica de nanoestruturas de Nb_2O_5 . É nesse contexto que se insere esta dissertação de mestrado.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste presente trabalho foi investigar a obtenção de nanoestruturas de óxido de nióbio por síntese hidrotermal assistida por microondas, a partir do precursor pentacloreto de nióbio, avaliando a influência de parâmetros do processo de síntese na morfologia, estrutura e propriedades ópticas resultante dos produtos.

2.1 Objetivos Específicos

Para o alcance do objetivo geral proposto, é necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- Obter as nanoestruturas de óxido de nióbio, mais especificamente o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), a partir da síntese hidrotermal assistida por microondas;

- Avaliar as condições de obtenção das nanoestruturas em função da temperatura de síntese e da temperatura de tratamento térmico;

- Caracterizar os produtos obtidos por diferentes técnicas: análise termogravimétrica (ATG), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica por transmissão (MET) e espectroscopia por refletância difusa (ERD).

3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

Na avaliação dos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa, devem-se considerar as seguintes limitações experimentais:

I) na síntese das nanoestruturas de óxido de nióbio por síntese hidrotermal assistida por microondas não foram consideradas variações no tempo de secagem, pois o mesmo não alterou o tamanho da partícula;

II) durante o processo de obtenção e caracterização das amostras, podem ter ocorrido alterações em consequência de fatores externos como temperatura, pressão e umidade atmosférica, as quais não foram consideradas no presente trabalho;

III) as temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos foram as registradas no sistema de medição do agitador magnético e do forno elétrico utilizado. Assim, a utilização de sistemas e tipos de equipamentos diferentes que não os utilizados neste trabalho podem ocasionar alterações nos produtos obtidos em relação ao deste trabalho;

IV) da mesma forma, os parâmetros do processo de síntese hidrotermal assistida por microondas para a obtenção do óxido de nióbio são particulares ao equipamento utilizado neste trabalho. Algumas variações relacionadas às características do controle da atmosfera, fluxo de gases e reagentes podem acarretar em resultados diferentes dos aqui obtidos;

V) a determinação do tamanho de cristalito, assim como a microdeformação de rede, são decorrentes da análise de alargamento dos picos obtidos pela técnica de difração de raios X. A metodologia utilizada é simples e indireta para a precisão desta grandeza física. A medida estimada pela técnica não pode ser considerada como valor absoluto em razão das simplificações relativas à metodologia aplicada.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Nanotecnologia e nanoestruturas

A nanotecnologia é o estudo da manipulação da matéria numa escala atômica e molecular. Um material nanoestruturado é o que apresenta uma microestrutura com um tamanho característico (no mínimo em uma direção) na ordem de poucos nanômetros, comumente de 1 a 100 nm. Conforme a maneira como são obtidas, as nanoestruturas apresentam diferentes morfologias, como: nanofios, nanotubos, *nanorods*, nanobastões ou nanofibras (XIA Y.N. *et al.* 2003).

Os nanomateriais podem ter nanoescalas em uma dimensão como filmes de superfícies, de duas dimensões como filamentos ou fibras ou, ainda, em três dimensões como partículas. Essas podem ter formatos simples, agregados ou aglomerados, com formas esféricas, tubulares e irregulares. Os tipos comuns de nanomateriais são nanotubos, dendrímeros, pontos quânticos e fulerenos. Os materiais nanoestruturados são classificados como nanoestruturas zero dimensional, unidimensional, bidimensional e tridimensional (ALAGARASI A. 2013), conforme mostra a Figura 4.1.

Atualmente os materiais nanoestruturados estão definidos como materiais policristalinos de fases simples ou multifásicos com tamanho de grão na ordem de nanômetros (10^{-9} m – 1 nm) constituídos de cristalitos (GLEITER H. 2000). Os materiais nanoestruturados são caracterizados estruturalmente por uma grande fração volumétrica de contornos de grão ou interfaces, podendo alterar algumas propriedades físicas e químicas em relação aos materiais cristalinos convencionais. Essas variações nas nanoestruturas resultam do tamanho reduzido, forma dos cristalitos, baixa densidade e/ou número de coordenação nas interfaces entre os elementos estruturais. Os materiais podem exibir aumento da resistência e/ou dureza, maior ductilidade e/ou tenacidade, módulo de elasticidade reduzido, melhor difusividade, maior calor específico e propriedades magnéticas superiores. No entanto, devido aos materiais nanoestruturados serem metaestáveis, as estruturas e propriedades dependem do modo de preparação e variação do tempo e temperatura (GLEITER H. 2000).

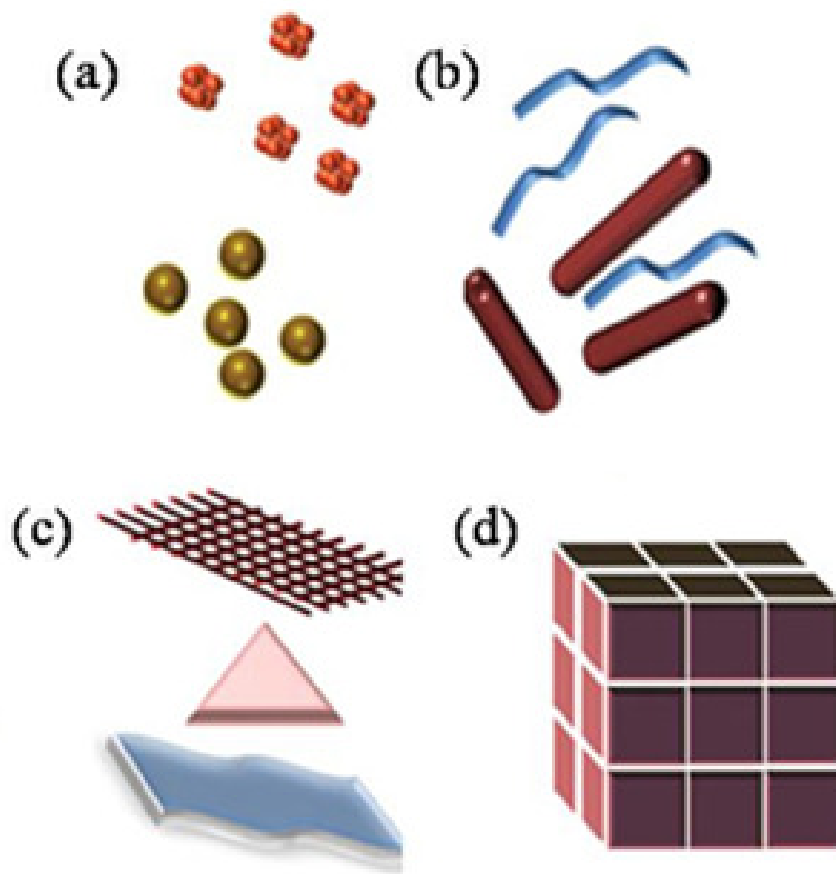


Figura 4.1 - Classificação dos nanomateriais (a) 0D esferas e aglomerados, (b) 1D nanofibras e fios, (c) 2D filmes, pratos e redes, (d) 3D nanomateriais (adaptado ALAGARASI A. 2013).

Os materiais nanoestruturados apresentam diferentes propriedades quando comparados aos materiais em macroescala. Por se encontrarem entre o estado molecular e o massivo, possuem propriedades físicas e químicas diferentes devido ao aumento substancial da área superficial e aos efeitos quânticos. A razão entre a área superficial e o volume é grande, e essa característica pode torná-los funcionais, pois alteram de forma significativa suas propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas, viabilizando aplicações para os materiais nanoestruturados (AGGARWAL G. *et al.* 2006, DE ÁVILA JÚNIOR J. 2010).

4.2 Nanoestruturas de óxido de nióbio

Os principais minerais de nióbio são a columbita e o pirocloro. O nióbio pode ser obtido através de dois processos distintos: a partir do processamento da columbita-tantalita, onde o nióbio é obtido como subproduto do tântalo; ou do processamento do pirocloro, sendo este o processo empregado atualmente pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) (2003). O Brasil detém as maiores reservas mundiais de nióbio, localizadas nos estados de Minas Gerais, Amazonas e Goiás, correspondendo a cerca de 98% das reservas mundiais, sendo responsável por mais de 90% da produção mundial (GRAHAM R.A. *et al.* 2001, GRILL R. *et al.* 2006, SILVA J.B 2010).

O nióbio tem a capacidade de reagir com O_2 , H_2 , CO , CO_2 , N_2 principalmente em temperaturas elevadas. O nióbio oxida ao ar a partir de $200\text{ }^\circ\text{C}$ e, quando processado, deve ser mantido em atmosfera inerte mesmo para temperaturas moderadas. O elemento nióbio encontra-se nos sistemas nióbio-oxigênio em quatro diferentes estados de carga: 0 , 2^+ , 4^+ e 5^+ . Comumente esses estão associados à fase metálica Nb e também aos óxidos de NbO, NbO₂ e Nb₂O₅, como vai mostrado na Figura 4.2. Nos estados de oxidação mais baixos, o nióbio forma um grande número de retículos com grupos de átomos metálicos ligados entre si (GRAHAM R.A. *et al.* 2001, SILVA J.B 2010, AYANDA O.S. *et al.* 2011).

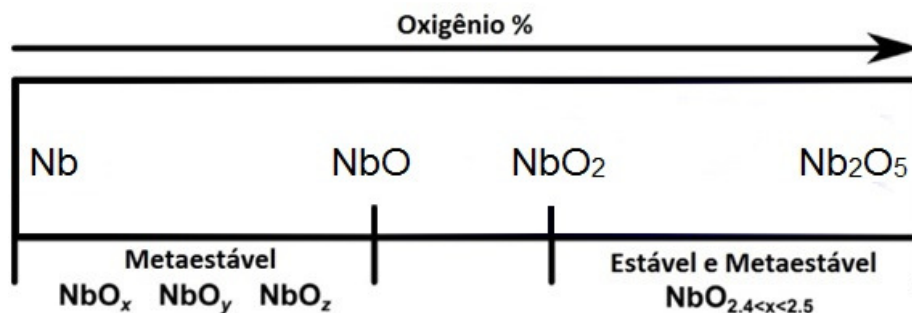


Figura 4.2 - Ilustração esquemática dos diferentes estados de oxidação do nióbio (adaptado NICO C. *et al.* 2016).

A complexidade do sistema de óxidos de nióbio está relacionada à existência de várias fases estequiométricas e não-estequiométricas, das quais

algumas apresentam polimorfismos, outras são metaestáveis, sendo, portanto, difícil sintetizá-las em uma fase única. As variações de estequiometria nos óxidos de nióbio às vezes tornam difícil o controle, a identificação e a determinação de pequenas variações, por possuírem estruturas das fases bastante similares e a quantificação do oxigênio é tecnicamente um grande desafio. Esse é provavelmente o maior inconveniente do sistema que pode apresentar uma ampla variedade de interessantes propriedades físicas, que são altamente dependentes nas fases, polimorfa e estequiométrica (NICO C. *et al.* 2016).

Os primeiros estudos com óxido de nióbio foram realizados por Brauer G. em 1940 e, após, por outros autores na década de 1960. Um dos primeiros trabalhos de óxido de nióbio, em 1960, mostra o diagrama de fase do sistema de nióbio e oxigênio, conforme Figura 4.3. Muitos estudos foram relatados sobre diagramas de fase. O de Massalski T. B. (1990) mostra a existência de 4 fases termodinamicamente estáveis do sistema nióbio e oxigênio (Nb, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅) com campos de fases estreitas e desvios de estequiometria exata (MASSALSKI T.B. *et al.* 1990, HERBST L. 2012).

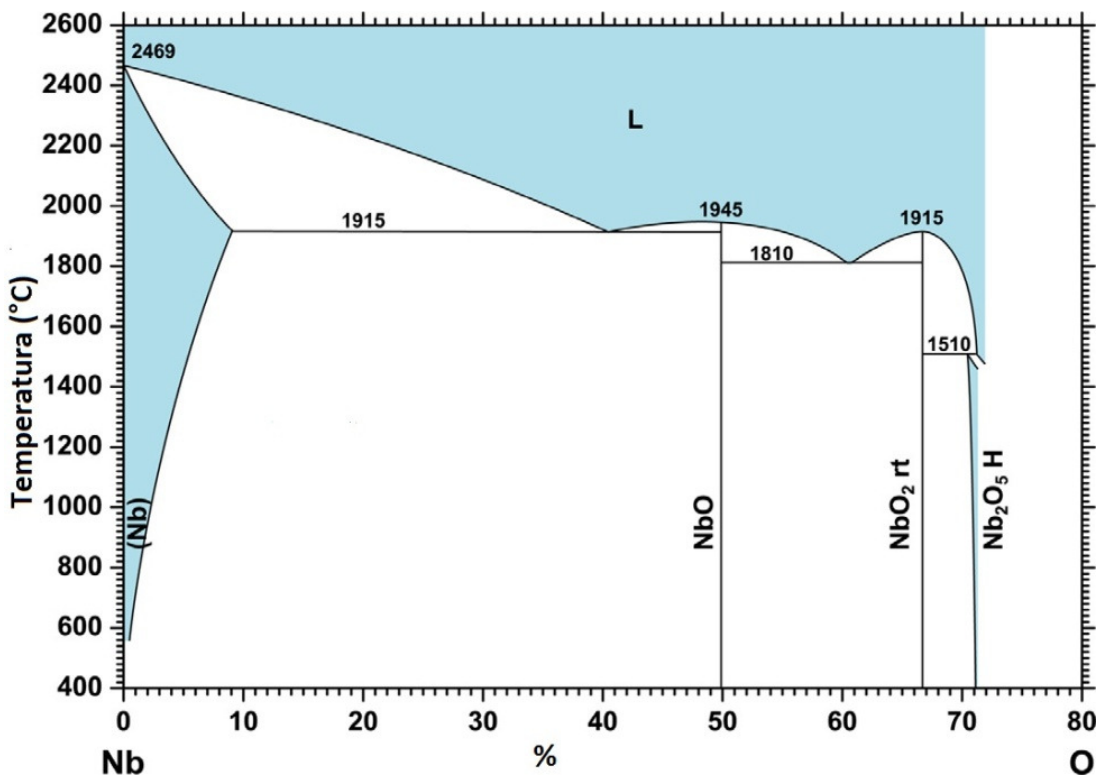


Figura 4.3 - Ilustração esquemática do diagrama de fase de Nióbio-Oxigênio (adaptado NICO C. *et al.* 2016).

As estruturas cristalinas dos polimorfos do sistema nióbio e oxigênio (Nb, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅) são descritas a seguir:

- O nióbio (Nb) é um metal que cristaliza numa estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) com uma densidade de 8,54 g/cm³. Esse é um metal refratário e um bom condutor térmico, com pontos de fusão e ebulição em 2477 °C e 4744 °C, respectivamente (LIDE D. R. 2004).
- O monóxido de nióbio (NbO) apresenta-se na forma sólida e cristaliza numa estrutura cúbica de face centrada (CFC). A densidade do NbO é de 7,3 g/cm³ e tem um ponto de fusão de $T_m = 1940$ °C (BACH D. 2009). O monóxido de nióbio apresenta um comportamento metálico, devido ao comportamento eletrônico de condutor e é largamente considerado como um metal diferente dos outros óxidos de nióbio, que são semicondutores (POLLARD E.R. 1968, LOPES O.S. *et al.* 2014).
- O dióxido de nióbio (NbO₂), à temperatura ambiente, cristaliza, podendo ser considerado como uma superestrutura tetragonal distorcida, com uma sub-rede rutila e monoclinica (NICO C. *et al.* 2016). Esse composto é insolúvel em água e é um forte agente redutor. Apresenta ponto de fusão de, aproximadamente, 1901 °C (LIDE D. R. 2004). O NbO₂ é geralmente caracterizado por uma cor azul escuro e pode ser obtido pelo controle de oxidação de Nb ou NbO, ou a redução de Nb₂O₅ (NICO C. *et al.* 2016).

A Figura 4.4 mostra a estrutura metálica cristalina do nióbio (Nb), do monóxido de nióbio (NbO) e do dióxido de nióbio (NbO₂).

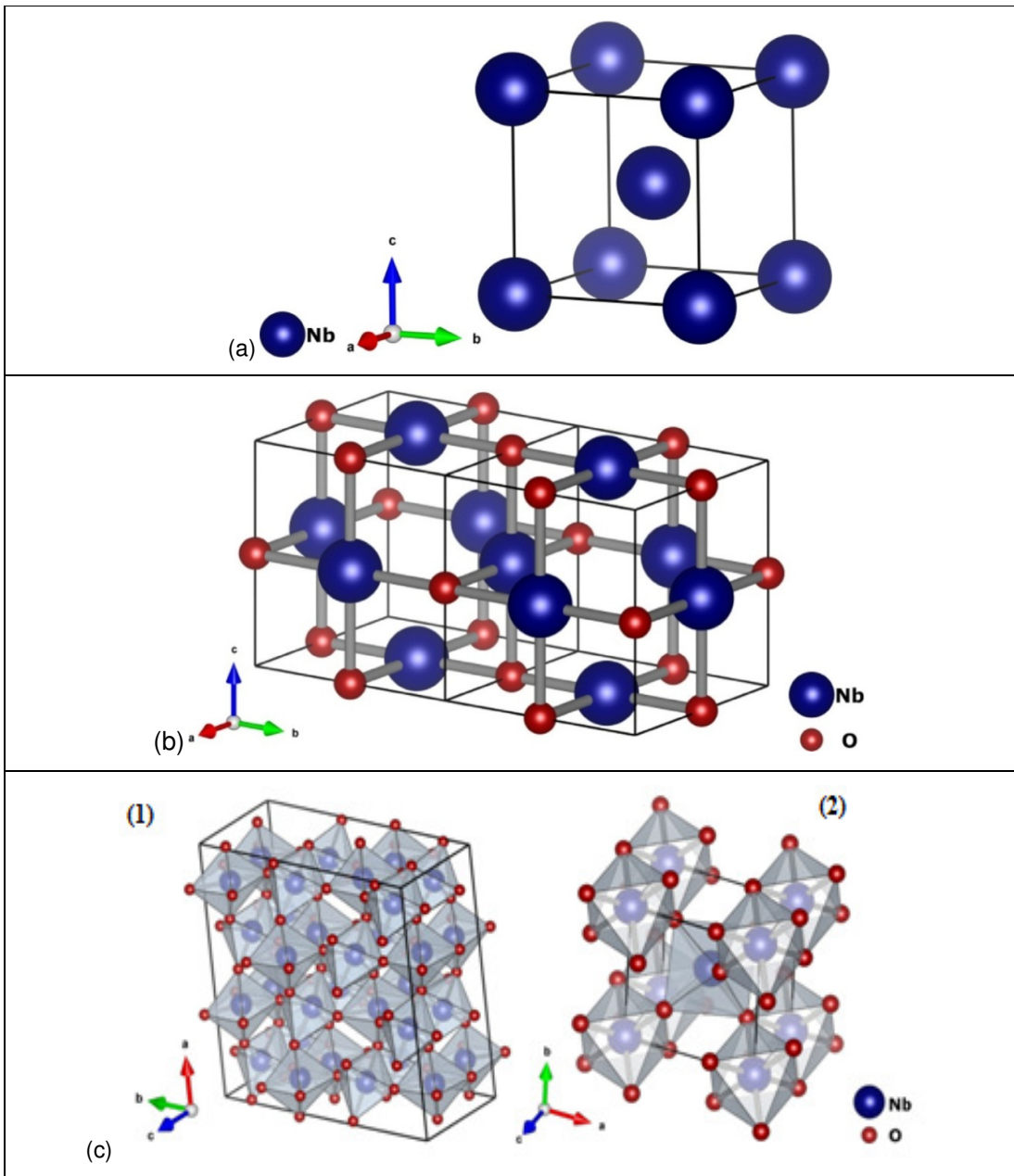


Figura 4.4 - (a) Estrutura Metálica Cristalina do Nb, (b) Estrutura metálica cristalina do NbO. (c) Estruturas de Nb₂O₅: (1) tetragonal e (2) rutilo (adaptado NICO C. *et al.*, 2016).

4.2.1 Pentóxido de nióbio

O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) apresenta as formas mais estáveis do sistema nióbio-oxigênio, do ponto de vista termodinâmico. O Nb₂O₅ pode ocorrer no estado amorfo ou em um dos muitos polimorfos cristalinos diferentes.

Geralmente, todos os polimorfos de Nb_2O_5 apresentam uma cor branca (na forma de pó) ou transparente (em cristal simples) estável ao ar e insolúvel em água (NICO C. *et al.* 2014). Entretanto, a maior parte das propriedades físicas do Nb_2O_5 apresenta uma alta complexidade estrutural devido ao seu polimorfismo característico, que depende dos parâmetros como tempo e temperatura dos métodos de síntese e das técnicas utilizadas (HERBST L. 2012, NICO C. *et al.* 2016).

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é considerado um semicondutor tipo "n" com os valores de *band gap* variando de 3,1 a 4 eV, sendo considerado mais estável à redução do que o óxido de vanádio, pertencente à família (5A) (NOWAK I. *et al.* 1999, GREENWOOD N.N. *et al.* 2003). Esse também apresenta sítios ácidos de Bronsted e Lewis, com alta acidez ($H_0 = -5,6$) e características anfotéricas, que tanto podem ser dissolvidos em ácidos fortes como em bases fortes. O Nb_2O_5 , de forma geral, apresenta, na sua estrutura cristalina, octaedros de NbO_6 e, em algumas fases, pode apresentar diferentes estruturas para os poliedros de coordenação, como a hepta-coordenada (NbO_7) e a octa-coordenada (NbO_8). Existem diversos estudos sobre as estruturas polimórficas do Nb_2O_5 que apresentaram diferentes resultados (WEISSMAN J.G. *et al.* 1990).

As estruturas cristalinas de Nb_2O_5 comumente utilizam a classificação baseada nos estudos realizados por Brauer G. (1941) e Schäfer H. *et al.* (1966) que consideraram a temperatura como fator determinante para classificação TT, T, M e H (do alemão *Tief-Tief*, *Tief*, *Medium* e *Hoch*, significando baixo-baixo, baixo, médio e alto) enquanto outros polimorfismos foram nomeados de acordo com a forma das partículas B, N e R (do alemão *Blätter*, *Nadeln* e *Prismen*, que significa folhas, agulhas e prismas) (BRAUER G. 1941). O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) pode apresentar estrutura amorfa ou cristalina sendo que, quando é cristalina, pode apresentar 11 possíveis fases, onde cada fase pode ser composta por mais de uma forma cristalina, dentre elas: α , β , γ , δ , δ (Y"), Y", α difusa, ε , I, II, III, β (α "), β ", η , ε , e I-high (HOLTBERG F. *et al.* 1957). Na Tabela 4.1 são dispostas as principais fases do pentóxido de nióbio.

Tabela 4.1 - Principais fases (polimorfos) do pentóxido de nióbio (adaptado HOLTBERG F. et al. 1957).

ESTRUTURA	CRISTALINA				AMORFA
FASES	TT	T	M	H	-
FORMAS CRISTALINAS	δ (Y")	γ	β (α'')	α	-
	δ	γ	β	α	-
	-	α	β	β	-
	α DIFUSA	α	β	β''	-
	-	III	II	I	-

A Tabela 4.2 apresenta as fases do nióbio e suas respectivas estruturas e parâmetros de rede. Na Figura 4.5, são apresentadas as principais estruturas cristalinas do pentóxido de nióbio.

Tabela 4.2 - Fases do pentóxido de nióbio e suas respectivas estruturas e parâmetros de rede (adaptado NICO C. et al. 2011).

COMPOSTO	ESTRUTURA	PARÂMETRO DE REDE
TT-NB ₂ O ₅	PSEUDOHEXAGONAL	A=3,607 Å, C=3,925 Å
T-NB ₂ O ₅	ORTORRÔMBICA	A=6,175 Å, B=29,175 Å, C=3,930 Å
B-NB ₂ O ₅	MONOCLÍNICA	A=12,73 Å, B=4,88 Å, C=5,56 Å
M-NB ₂ O ₅	TETRAGONAL	A=20,44 Å, C=3,822 Å
N-NB ₂ O ₅	MONOCLÍNICA	A=28,51 Å, B=3,830 Å, C=17,48 Å
H-NB ₂ O ₅	MONOCLÍNICA	A=21,153 Å, B=3,8233 Å, C=19,356 Å
P-NB ₂ O ₅	TETRAGONAL	A=3,876 Å, C=25,43 Å
R-NB ₂ O ₅	MONOCLÍNICA	A=12,79 Å, B=3,826 Å, C=3,983 Å

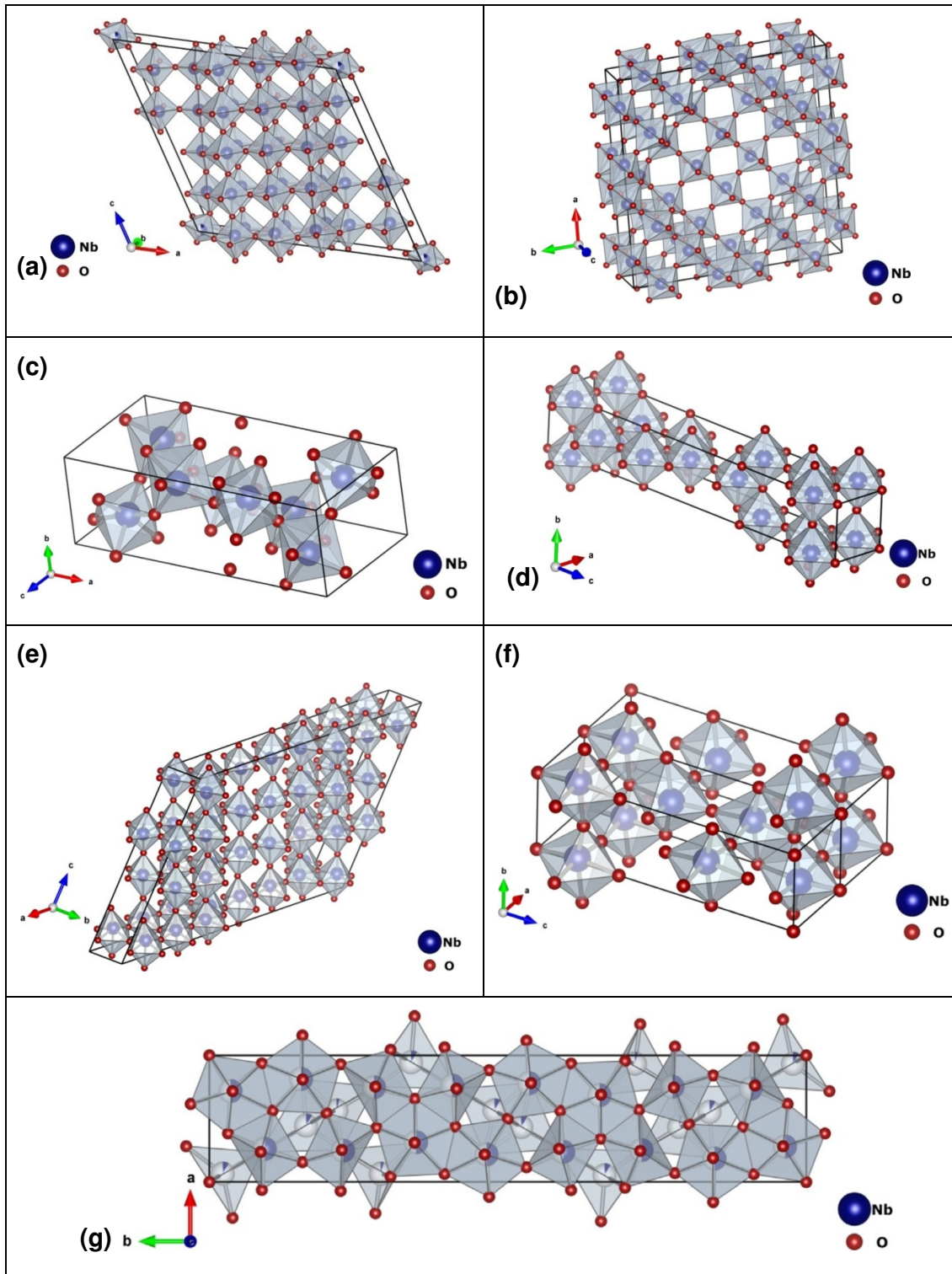


Figura 4.5 - (a) Estrutura monoclinica da fase $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, (b) Estrutura tetragonal da fase $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$. (c) Estrutura monoclinica de fase $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$, (d) Estrutura tetragonal da fase $\text{P-Nb}_2\text{O}_5$, (e) Estrutura monoclinica de fase $\text{N-Nb}_2\text{O}_5$, (f) Estrutura monoclinica da fase $\text{R-Nb}_2\text{O}_5$ e (g) Estrutura ortorrômbica de fase $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ (adaptado NICO C. *et al.* 2016).

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) no estado amorfo aumenta o grau de cristalinidade e forma fases mais estáveis entre 300 - 1000 °C com o aumento da temperatura.

A Figura 4.6 mostra um esquema em função da temperatura de cada uma das principais fases do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). Na Tabela 4.3, são apresentadas as principais fases e estrutura cristalinas do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), formadas quando amostras amorfas são submetidas a tratamento térmico.

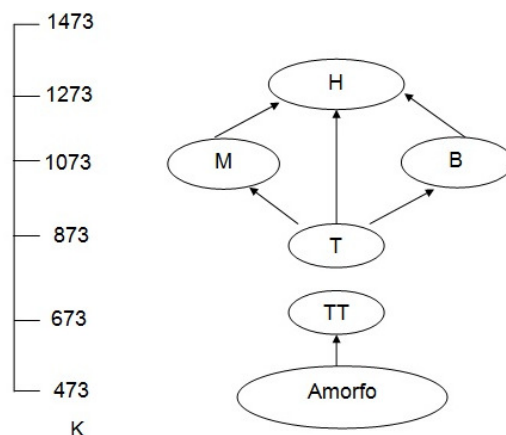


Figura 4.6 - Principais fases do Nb_2O_5 com suas respectivas temperaturas de formação (adaptado KO E.I. *et al.* 1990, NOWAK I. *et al.* 1999).

Tabela 4.3 - Principais fases e estruturas cristalinas formadas do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) após tratamento térmico para diferentes temperaturas (adaptado NOWAK I. *et al.* 1999).

TRATAMENTO TÉRMICO (°C)	FASE FORMADA DO COMPOSTO	ESTRUTURA
200	Amorfo - Nb_2O_5	AMORFO
500	TT - Nb_2O_5	HEXAGONAL
600	T- Nb_2O_5	ORTORRÔMBICA
800	M ou B - Nb_2O_5	MONOCLÍNICA
1000	H - Nb_2O_5	MONOCLÍNICA

O Nb_2O_5 apresenta uma alta complexidade estrutural devido ao seu polimorfismo, que depende do método e de variáveis de síntese, tempo e temperatura de processamento. Pelos estudos realizados por Brauer G. (1941) e Schäfer H. *et al.* (1966), pode-se exemplificar como variam os resultados. Por

exemplo, nos estudos de Brauer G. (1941), foram encontradas 3 fases cristalográficas que ocorrem em diferentes temperaturas: fase T (até 900 °C), fase M (900 a 1100 °C) e fase H (acima de 1100 °C). Nos estudos de Schäfer H. e colaboradores (1966), foram encontradas as 3 fases alotrópicas descritas por Brauer G. (1941), mas em temperaturas de transições diferentes (LOPES O.F. *et al.* 2014).

A fase TT refere-se à fase cristalina formada em temperatura muito baixa (300 a 500 °C) e apresenta estrutura pseudo-hexagonal. No entanto, alguns estudos apontam que essa forma seria simplesmente uma fase menos cristalina da fase T, estabilizada pelas impurezas. Geralmente, a fase T refere-se à fase cristalina formada quando o tratamento térmico é realizado a 600 °C, e a estrutura corresponde à ortorrômbica (NOWAK I. *et al.* 1999).

A fase M refere-se à fase cristalina numa temperatura média e apresenta estrutura monoclinica. Já a fase M é similar à fase H, mas com menor cristalinidade. As fases B e M apresentam estruturas semelhantes ao serem tratadas termicamente em aproximadamente 800 °C, no entanto, a fase B é estabilizada em menor temperatura que a fase M, a qual se constitui intermediária à fase H, que é formada em torno de 1000 °C. Acima de 1000 °C ocorre a fase H, que é a forma mais estável termodinamicamente, pois as transições polimórficas ocorrem lenta e irreversivelmente e em temperaturas ainda não definidas pela literatura (NOWAK I. *et al.* 1999).

Conforme relatado, as temperaturas de tratamento térmico posteriores ao processo em que se obtêm determinadas fases do pentóxido de nióbio variam com a literatura, mas podem ser agrupadas em baixas e altas temperaturas, porém o comportamento da cristalização vai depender do precursor, das impurezas que podem estar presentes, dos métodos de obtenção de fases, além da interação com outros componentes. As interações que podem ocorrer afetam as propriedades físicas e químicas do sistema que contém o óxido de nióbio. No trabalho de Vosoughifar M. (2016), que foi realizado por síntese de precipitação, ficam descritas resumidamente algumas diferenças por métodos de síntese diferentes (VOSOUGHIFAR M. 2016).

Em estudos de Braga V.S (2003), que preparou catalisadores de pentóxido de nióbio através do processo de síntese por grafitização, usando como precursores o diclorometano, solução alcoólica de ácido acético (0,5 mol/L) e o pentacloreto de nióbio. O produto resultante foi tratado a 100 °C/2h em estufa e calcinados a 300 °C/6h e 800 °C/3h em forno mufla. Nessas, as transições de fases foram investigadas por meio de difração de raios X (Figura 4.7) do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em diferentes temperaturas de tratamento térmico (450, 500, 600 e 800 °C), as quais confirmam o surgimento de novas bandas do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) com o aumento da temperatura de tratamento térmico (BRAGA V.S. 2003).

Conforme os difratogramas (Figura 4.7) verifica-se que as amostras calcinadas a 450 °C e 500 °C possuem bandas muito semelhantes, possivelmente devido à pequena variação de temperatura de tratamento térmico, vinculando essas estruturas à existência da fase TT- Nb_2O_5 . Para temperatura de tratamento térmico de 600 °C, percebe-se o surgimento de novos picos, além de um desdobramento entre 28,5° e 36,7°, propondo para essa amostra a existência da fase T- Nb_2O_5 . E na temperatura de 800 °C aparecem mais outros picos, dentre os quais alguns parecidos com os apresentados em diferentes fases do Nb_2O_5 , sendo atribuídos à coexistência das fases T- Nb_2O_5 , M- Nb_2O_5 e H- Nb_2O_5 (BRAGA V.S 2003, BRAGA V.S. *et al.* 2005).

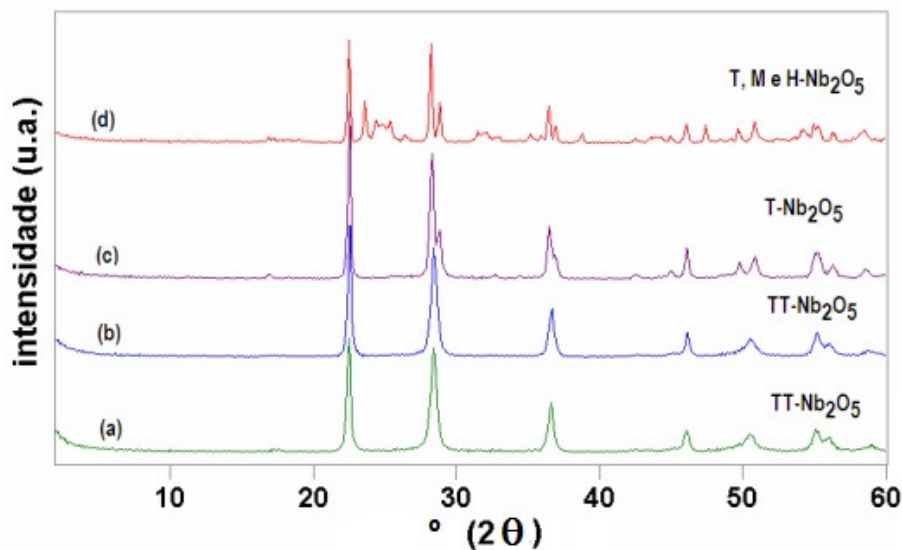
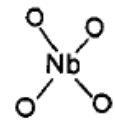

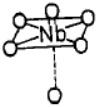


Figura 4.7 - Difratograma do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em diferentes temperaturas e tempo de tratamento térmico, (a) 450 °C/6h, (b) 500 °C/3h, (c) 600 °C/3h e (d) 800 °C/3h (adaptado BRAGA V.S. 2003, BRAGA V.S. *et al.* 2005).

Os óxidos de nióbio geralmente possuem uma estrutura octaédrica de coordenação NbO_6 , que é distorcida em diferentes extensões, dependendo se o poliedro possui deformação no vértice ou na aresta. A estrutura NbO_4 é bastante rara, e as estruturas NbO_7 e NbO_8 podem, eventualmente, também ser encontradas nas fases dos óxidos. Para o pentóxido de nióbio amorfo, as unidades estruturais distorcidas encontradas são o octaédrico NbO_6 e o tetraédrico NbO_4 , conforme a Tabela 4.4 (JEHNG J.M. *et al.* 1991).

Tabela 4.4 - Relação entre as estruturas dos óxidos de nióbio e as frequências de bandas de Raman (adaptado JEHNG J.M. *et al.* 1991).

Estrutura	Tipo	BANDAS NO RAMAN (cm^{-1})	Compostos
	NbO_4	790 – 830	$YNbO_4$, $YbNbO_4$
	NbO_7 NbO_8	500 – 700	Nb_2O_5 (amorfo, TT, T e H), $LiNbO_3$, $KNbO_3$,
	NbO_6	850 – 1000	$AlNbO_4$, $K_5Nb_6O_{19}$, $Nb(HC_2O_4)_5$

A Figura 4.8 apresenta os espectros Raman do óxido de nióbio *bulk* em função de diferentes temperaturas de tratamento térmico. O pentóxido de nióbio hidratado e o oxalato utilizados são da *Niobium Products Co.* (Pittsburgh, PA – Estados Unidos) (JEHNG J.M. *et al.* 1991).

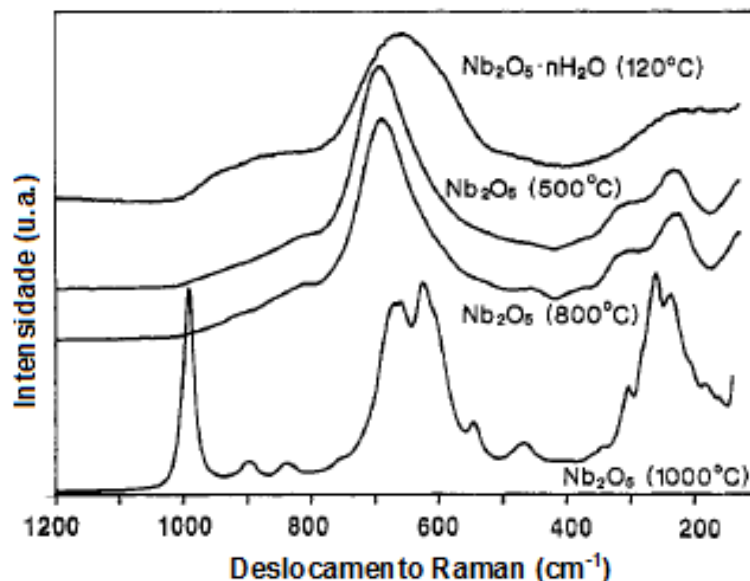


Figura 4.8 - Espectro Raman do óxido de nióbio *bulk* em função de diferentes temperaturas de tratamento térmico (adaptado JEHNG J.M. *et al.* 1991).

Para o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ seco a 120°C por 16 h, uma larga banda de Raman é observada em, aproximadamente, 650 cm^{-1} e outra em, aproximadamente, 900 cm^{-1} . Quando a amostra de óxido de nióbio é aquecida por 2 h a 500°C no ar, a banda de Raman a, aproximadamente, 900 cm^{-1} torna-se mais fraca, e a banda de Raman em, aproximadamente, 650 cm^{-1} desloca-se para aproximadamente 690 cm^{-1} . As bandas de Raman do Nb_2O_5 (500°C) na região de número de onda baixo ($200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$) tornam-se mais intensas e melhor desenvolvidas do que as de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (120°C) nessa região. As características de Raman da amostra de Nb_2O_5 tratada a 800°C durante 2 h são semelhantes à amostra Nb_2O_5 (500°C). As bandas de Raman na região de $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ são observadas na amostra de Nb_2O_5 (800°C). Para a amostra de Nb_2O_5 tratada a 1000°C durante 2 h, os resultados de Raman indicam que ocorreu uma transformação de fase na amostra de Nb_2O_5 , e observaram-se bandas de Raman adicionais no espectro (particularmente no número de ondas de região elevadas entre 900 e 1000 cm^{-1}) (JEHNG J.M. *et al.* 1991).

Yuvakkumar R. *et al.* (2015) estimaram por microscopia eletrônica de transmissão (MET) o tamanho de partícula no intervalo de $200\text{-}400\text{ nm}$. A formação de nanoestruturas de Nb_2O_5 foi preparada utilizando pentacloreto de

nióbio e extrato de casca de rambutan, usando a rotina de síntese verde sem surfactantes, e moldada por cura à temperatura ambiente. A cura é descrita como o tempo no qual o material não apresenta perda de massa (JIMÉNEZ L.B.V. 2014), e envelhecido ao longo de um período de 1, 4 e 7 dias. A formação de fase no produto Nb_2O_5 , durante um período de incubação, revelou claramente que é adequada a incubação e que o envelhecimento ou recozimento térmico, que é o aquecimento a temperatura baixa durante tempo determinado (COLPAERT H. 1959), também exclusivamente neste caso podem ser responsáveis pelas transições de fase do Nb_2O_5 (Figura 4.9). Ou seja, as mudanças de fases podem ocorrer não só por diferentes temperaturas de tratamento térmico, mas também pelo envelhecimento do pentóxido de nióbio. Na Figura 4.9, é possível verificar o aumento do diâmetro dos aglomerados esféricos, conforme o aumento de tempo de incubação.

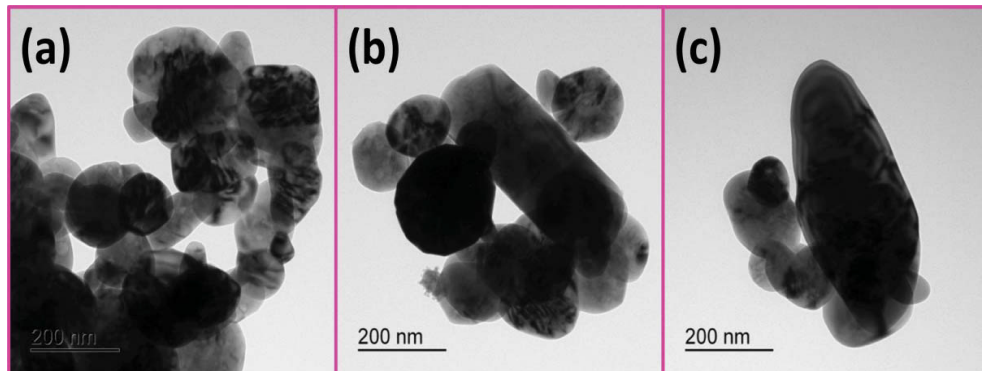


Figura 4.9 - Microscopia eletrônica de transmissão do pentóxido de nióbio calcinado por 1h a 450 °C em função dos dias de incubação após tratamento térmico (a) 1 dia, (b) 4 dias e (c) 7 dias (adaptado YUVAKKUMAR R. *et al.* 2015).

4.3 Métodos de síntese das nanoestruturas de óxido de nióbio

Os métodos de síntese de nanoestruturas de óxido de nióbio mais comuns são os seguintes:

- Método sol-gel
- Método dos precursores poliméricos
- Método de coprecipitação
- Método *electrospinning*

- Método hidrotermal

O método sol-gel é utilizado para descrever uma classe de processos de síntese de materiais. Nesse método, uma fase sólida (denominada gel) é formada por meio da gelificação de uma suspensão coloidal (denominada sol) (HIRATSUKA R. S. 1995, BENVENUTTI E. V. 1926), sendo necessário um tratamento térmico para remoção dos resíduos de síntese, estabilização do gel, densificação ou cristalização (LIVAGE J. 1988, HENCH L. L. 1990). Essa metodologia de síntese tem sido empregada na obtenção de diversos óxidos, dentre eles, o Nb_2O_5 .

O método dos precursores poliméricos mostra-se versátil para se obter óxidos nanométricos. Baseia-se na complexação que ocorre no momento em que sais e ácido cítrico são ministrados em solução aquosa. Logo, acrescenta-se etilenoglicol a essa solução, que é então aquecida entre 90 e 100 °C para eliminar a água e para ocorrer a formação da resina polimérica. Nesse processo acontece a polimerização, por intermédio de uma reação de esterificação entre o citrato do íon metálico e o etilenoglicol. O resultado é a obtenção de filmes finos com íons metálicos distribuídos homogeneamente (STROPPIA D. G. 2008). Para a eliminação da matéria orgânica e cristalização do material realizam-se tratamentos térmicos (MACIEL A. P. 2003).

O método de coprecipitação mais comum para obtenção de nanoestruturas é o de formação de produtos insolúveis por meio de reações químicas. As reações de precipitação para a síntese de óxidos inorgânicos são comumente divididas em duas categorias: a precipitação direta do ácido e a precipitação de precursor (geralmente o hidróxido de metal) que necessita de uma etapa posterior de tratamento térmico para cristalização. Para a obtenção de fases e morfologias controladas pelas características do sistema pode-se aplicar essa metodologia. Essa síntese pode promover a precipitação do material de interesse na presença de outro cátion, permitindo ser incorporado, na estrutura cristalina do óxido, num sistema de dopagem (LOPES O. *et al.* 2014, NICO C. *et al.* 2016).

O método do *electrospinning* é uma técnica de produção de fibras com diâmetros em escala nanométrica (nanofibras). Essa tecnologia é considerada uma poderosa ferramenta por ser um método simples, barato e versátil,

importante para a fabricação de produtos ou estruturas que dependem de área superficial elevada. Utiliza fontes de alta tensão e baixa corrente elétrica para produzir nanoestruturas (fibras) de diâmetro reduzido, um jato de um material fluido de solução polimérica é acelerado e estirado na presença de um campo elétrico externo (NICO C. *et al.* 2016, PILLAY V. *et al.* 2013).

O método hidrotermal caracteriza-se como um método de formação e crescimento de cristais através de reações químicas que são realizadas dentro de um reator fechado contendo uma solução aquosa que é aquecida acima da sua temperatura de ebulição, atingindo pressões superiores a 1 atm (SHI W. 2013). O método hidrotermal utiliza água a temperaturas elevadas; essa serve como meio para as transformações do material precursor, onde as propriedades como constante dielétrica, densidade e viscosidade são alteradas. A água auxilia na aceleração do processo cinético das reações de hidrólise. E com o aumento da temperatura, a solubilidade das espécies iônicas aumenta e, com a baixa viscosidade da água, passa a ter maior mobilidade, permitindo assim a rápida formação dos núcleos, com alta uniformidade (LOPES O. *et al.* 2014, NICO C. *et al.* 2016).

4.3.1 Síntese hidrotermal assistida por microondas

Nos últimos anos, foram desenvolvidos novos métodos de processamento de materiais que oferecem vantagens como, por exemplo, maior rapidez e menor custo em relação ao processo convencional atualmente utilizado, com a finalidade de melhorar as propriedades físicas e químicas dos materiais a serem aplicados em novas tecnologias (MARQUES V. S. *et al.* 2008).

A síntese hidrotermal assistida por microondas mostra-se um método eficiente para a produção de pós-cerâmicos, em especial pela sua rapidez e baixo consumo de energia (JÚNIOR L.F.D.L 2008).

O aquecimento com radiação microondas permite um aquecimento mais eficiente, já que esse é gerado internamente por absorção direta da radiação microondas por moléculas polares presentes na mistura reacional. O efeito térmico da radiação por microondas é explicado por dois mecanismos principais: polarização dipolar e condução iônica (SILVA A. 2012).

A síntese hidrotermal assistida por microondas apresenta muitas vantagens distintas em relação à síntese hidrotermal convencional. Dentre elas pode-se ressaltar a obtenção de temperaturas de reação elevadas por meio da combinação de radiação de microondas em sistemas fechados, com redução de tempos de reação, apresentando rendimentos elevados e reações que apresentam menos impurezas, essa que facilita os processos de purificação, possibilidade de utilizar solvente de baixo ponto de ebulição sob pressão e temperaturas elevadas (acima do ponto de ebulição do solvente) e, também, a combinação da radiação microondas com catalisadores que absorvem a radiação (SILVA A. 2012).

Alguns estudos mostram que a síntese hidrotermal do pentóxido de nióbio, assim como outros possíveis produtos, são obtidos com uma considerável diminuição do tempo de reação quando se comparam os métodos hidrotermal convencional com o método hidrotermal assistido por microondas. Com isso, pesquisadores (QIN B. *et al.* 2011) sintetizaram o niobato de potássio a partir da reação entre hidróxido de potássio (KOH) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), em um equipamento de microondas com 2,45 GHz e potência de saída de 700 W. Foi usada uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, até $200\text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de reação de 60 minutos. Para efeitos de comparação, os autores também sintetizaram o mesmo produto por meio do método hidrotermal convencional, usando as mesmas condições de aquecimento, mas com um tempo de reação de 24 horas obtendo resultados semelhantes, mas com tempo de síntese muito menor (WANDERLEY K. *et al.* 2011).

Nos estudos realizados por Falk G. S. (2017), as nanopartículas de pentóxido de nióbio foram sintetizadas a partir do método hidrotermal assistido por microondas. A síntese começou a partir de NbCl_5 em ácido acético glacial; posteriormente, a solução obtida foi hidrolisada numa mistura de água e ácido nítrico. Foi utilizado um sistema de microondas comercial de digestão com frequência de 2,45 GHz. A rampa de aquecimento foi de 10 min e o tempo de reação de 20 min a uma temperatura máxima de $180\text{ }^\circ\text{C}$. Os pós obtidos foram lavados três vezes com água deionizada e centrifugada a 2400 rpm. Para identificar as fases cristalinas foram realizadas as análises de DRX e Raman. E para a morfologia foram utilizadas as análises de MET (FALK G.S. *et al.* 2017).

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 5.1 descreve o procedimento experimental empregado para a síntese do pentóxido de nióbio, obtido por síntese hidrotermal assistida por microondas e sua caracterização física e morfológica.

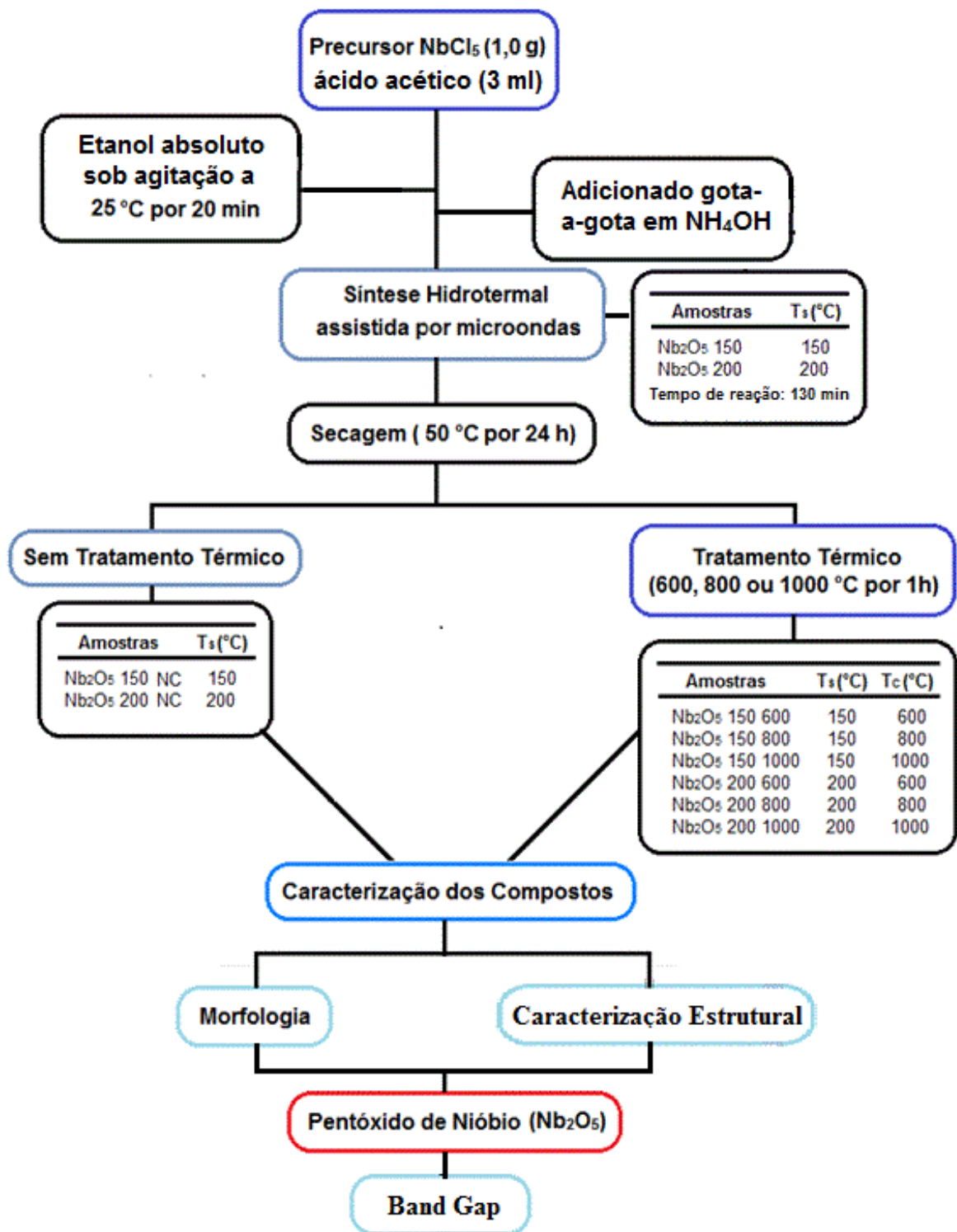


Figura 5.1 - Fluxograma da metodologia aplicada no procedimento experimental.

5.1 Materiais

A Tabela 5.1 apresenta os materiais empregados para o desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 5.1 - Reagentes e insumos utilizados no procedimento experimental.

MATERIAL	PUREZA	FABRICANTE	FUNÇÃO
PENTACLORETO DE NIÓBIO (NbCl ₅)	99%	SIGMA-ALDRICH	PRECURSOR
ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL (HAC)	99%	SIGMA-ALDRICH	PRECURSOR
HIDRÓXIDO DE AMÔNIO P.A.	27%	VETEC	AJUSTAR PH
ETANOL ABSOLUTO (ETOH)	99,5%	VETEC	AJUSTAR PH

5.2 Métodos

5.2.1 Síntese do pentóxido de nióbio

As nanoestruturas de pentóxido de nióbio foram sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por microondas, utilizando-se como precursor o pentacloreto de nióbio (NbCl₅, 99%, Sigma-Aldrich, Alemanha). A preparação inicia-se com a dissolução de 1,0 g de NbCl₅ em 3,3 mL de ácido acético (99%, Vetec, Brasil) (NICO C. *et al.* 2016, SREETHAWONG T. *et al.* 2012, BOUKRIBA M. *et al.* 2014). Após, foram adicionados 16 ml de etanol absoluto (EtOH, 99,5%, Vetec, Brasil), mantendo-se a solução sob agitação constante de 500 rpm durante 20 min, em temperatura ambiente. A solução precursora resultante foi adicionada gota a gota em uma solução de hidróxido de amônio (NH₄OH, Vetec, Brasil). A seguir, a amostra foi colocada em um reator hidrotermal assistido por microondas e testada em diferentes temperaturas (150 e 200 °C) com tempo de reação de 130 minutos. Em seguida, a solução amostra foi seca em uma estufa a temperatura de 50 °C, por 24 horas. O produto obtido e seco foi armazenado em um dessecador.

A Figura 5.2 apresenta imagens do aparelho experimental empregado para síntese das nanoestruturas de pentóxido de nióbio. O microondas é programado, e os dados de temperatura e pressão são obtidos a partir de um termopar interno e por uma sonda de pressão. Esse sistema permite que a temperatura se mantenha constante e com pressão de até 4 MPa.



Figura 5.2 - Equipamento microondas com sistema de digestão/extração utilizado para a síntese das amostra e copo de teflon com suporte (Fonte: manual do equipamento SINEO SMART microwave).

Na síntese hidrotermal assistida por microondas para nanomateriais, foi utilizado um equipamento de microondas com sistema de síntese digestão/extração da marca SINEO modelo MDS 6G, com frequência de 2450 MHz e potência de 1800 W. Inseriu-se a mistura em um copo de teflon com capacidade máxima de 40 mL e, então, configurou-se o microondas nas condições de 0,5 MPa por 130 min e taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

5.2.2 Tratamento térmico do pentóxido de nióbio

Os produtos obtidos na síntese foram tratados termicamente em um forno elétrico a 600, 800 e 1000 °C durante 1 hora e taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Essas condições de tratamento térmico foram definidas com base no trabalho de Nowak I. *et al.* (1999). A Tabela 5.2 apresenta as condições de síntese e de tratamento térmico realizadas neste trabalho.

Tabela 5.2 - Parâmetros utilizados quanto à temperatura de síntese e ao tratamento térmico investigados.

TEMPERATURA DE SÍNTESE (°C)	TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO (°C)
150	NÃO TRATADA TERMICAMENTE
150	600
150	800
150	1000
200	NÃO TRATADA TERMICAMENTE
200	600
200	800
200	1000

5.3 Caracterização do pentóxido de nióbio

O pentóxido de nióbio foi caracterizado quanto ao comportamento térmico, cristalinidade (fases e tamanho de cristalito), presença de grupos funcionais, comportamento morfológico e propriedades ópticas. Foram empregadas diferentes técnicas a seguir descritas.

5.3.1 Análise Termogravimétrica (ATG)

Para analisar as mudanças físicas e químicas que ocorrem durante o tratamento térmico das nanoestruturas, foi realizada a análise termogravimétrica (ATG) do pó sintetizado, servindo de base para a determinação da temperatura a ser utilizada no tratamento térmico dos pós obtidos. Para essa análise, foi utilizado o equipamento da *Shimadzu* modelo *TGA-50*, onde o pó foi aquecido na faixa de temperatura entre 0 e 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de nitrogênio com vazão de 40 mL/min.

5.3.2 Difração de Raios X (DRX)

A cristalinidade do pentóxido de nióbio obtida foi avaliada pela técnica de difração de raios X (DRX), cujos padrões foram registrados por um equipamento *Philips X`Pert MPD*, equipado com um monocromador de grafite e um ânodo rotativo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. O intervalo angular utilizado foi de 5 a 75° e com passo de 5° e tempo de contagem 3 segundos para cada passo, o qual utiliza um comprimento de onda da radiação ($\lambda=0,154056$ nm) de *Cu - K α* .

Os tamanhos dos cristalitos foram calculados a partir da curva de DRX tendo como base a largura a meia altura (FWHM) do pico de difração de maior intensidade do plano (001) do pentóxido de nióbio em, aproximadamente, 24° (BRAGA V.S. *et al.* 2005). A equação utiliza a largura do pico de referência a um ângulo de difração θ , onde λ é o comprimento de onda de raios X (1,5418 Å), b é a largura do pico a meia altura de um plano de reflexão selecionado de DRX e K é um fator devido à forma no material, de cerca de 0,89 (BRAGA V.S. *et al.* 2005). Assim, o tamanho médio dos cristalitos D foi obtido a partir da Equação 5.1 (Equação de Scherrer):

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (5.1)$$

Existe uma superposição de gaussianas no difratograma; então, a largura a meia altura do pico de difração experimental B , nesse caso, o alargamento instrumental b deve ser desconvoluído de β para evitar o erro instrumental. Para determinar o alargamento instrumental b , utiliza-se uma amostra padrão de silício, com orientação (100), segundo a Equação 5.2.

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (5.2)$$

Conforme descrito acima, foram estimados os tamanhos médios das partículas considerando apenas o pico de maior intensidade e mais bem definido

obtido pelos difratogramas que, nesse caso, é o pico de reflexão correspondente à família de planos (001) do pentóxido de nióbio.

5.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de caracterização da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para analisar as mudanças nas ligações químicas superficiais na região de frequência de 4000 a 500 cm^{-1} . Esse estudo foi realizado por um espectrômetro marca *Shimadzu IRAFFINITY 1* com resolução de 4 cm^{-1} realizando 16 varreduras, por amostra. As amostras foram analisadas na forma original do produto.

5.3.4 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman foram registrados à temperatura ambiente por um espectrômetro Raman da marca *Senterra – Bruker Optics*, com uma excitação linear do laser de 532 nm (He - Ne) no Laboratório de Materiais Dentários da Faculdade de Odontologia da UFRGS. Para cada amostra, exposta 10 s, foram medidos cinco pontos distintos, e o deslocamento ocorreu entre 0 e 1600 cm^{-1} .

A Espectroscopia Raman identifica os modos vibracionais de cada composto, utilizando como excitação *lasers* operando na região espectral do visível (514 nm). A espectroscopia Raman foi utilizada para investigar a cristalinidade, polimorfismo e transições de fase, permitindo detectar modificações na morfologia e na arquitetura da amostra, a partir das diferenças espectrais que podem apresentar com a mudança da energia de excitação (BRAYNER R. *et al.* 2003, LOPES O.F. *et al.* 2014).

5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas num microscópio *EVO MA10 – Carl Zeiss* com tensão máxima de operação de 30 kV e resolução nominal de 3 nm. A tensão utilizada foi de 20 kV. A preparação do produto obtido consistiu em depositá-lo num porta-amostra de alumínio utilizando

uma fita de carbono dupla face, sendo a seguir realizado um recobrimento com carbono e ouro.

5.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS (MEV-EDS)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas num microscópio *EVO 50 Carl Zeiss* de varredura convencional com filamento de tungstênio que opera em tensões de 0,2 kV até 30 kV do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. A resolução nominal é de 3 nm operando em 30 kV. O microscópio está equipado com detectores de elétrons secundários de câmara e detector de raios X característicos (EDS).

Esse microscópio foi utilizado devido à possibilidade de observações convencionais de imagem em elétrons secundários (SEI) e, principalmente, à microanálise química elementar (EDS).

5.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas num microscópio JEOL JEM-2010 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

Para realização das análises, as amostras foram preparadas da seguinte forma: as amostras foram postas sobre um filme de carbono em um *grid* de cobre e, posteriormente, foram secas em uma estufa a 50 °C durante 30 min. A próxima etapa foi eliminar o carbono a partir da suspensão do pó em acetona, onde é colocada uma gota sobre a parte de baixo do filme de carbono no *grid*.

5.3.8 Espectroscopia de Refletância Difusa

Os espectros de refletância difusa no UV-Vis foram registrados a partir do espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis-NIR, com esfera integradora modelo DRA-1800 do Laboratório Laser e Óptica do Instituto de Física da UFRGS. A espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis é utilizada para identificar os valores de *band gap* dos materiais sintetizados. Os valores de *band gap*

representam a diferença de energia entre duas bandas: uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC). O *band gap* determina a facilidade que uma corrente de elétrons passa através do material (CAO J. *et al.* 2012, VERMA A. *et al.* 2013).

Para o cálculo da energia de excitação, foi utilizado o modelo de Kubelka-Munk, o qual foi desenvolvido para transformar os dados de refletância difusa em absorbância. Esse modelo se baseia no pressuposto que a refletância difusa é originada da absorção e espalhamento da luz por uma superfície (BÜRGER T. 2011, LOPES O.R. 2014).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Análise térmica dos produtos sintetizados

O tratamento térmico nos produtos da síntese teve como objetivo eliminar os compostos orgânicos presentes e, também, a formação da fase desejada do pentóxido de nióbio. Para tanto, a análise térmica fornece informações fundamentais. A Figura 6.1 mostra a curva de análise termogravimétrica (ATG) dos pentóxidos de nióbio (Nb_2O_5) sintetizados a 150 e 200 °C.

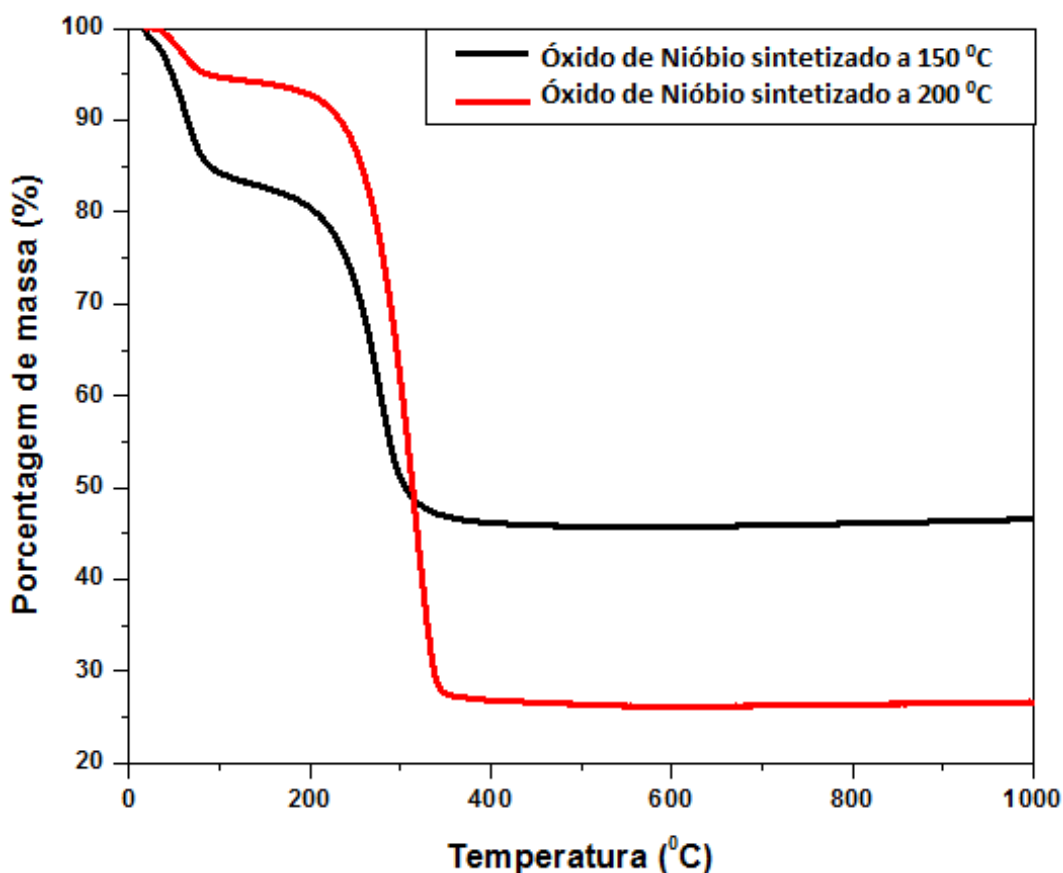


Figura 6.1 - Curvas de perda de massa (ATG) do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) sintetizado a 150 e 200 °C.

Pode-se observar, a partir da análise da Figura 6.1, que ocorre uma perda de massa do pentóxido de nióbio a partir da temperatura de 50 °C até 100 °C. Essas perdas estão possivelmente relacionadas à evaporação de moléculas de água remanescentes da síntese devido às condições do meio. A partir da

temperatura aproximada de 200 °C, acontece uma diminuição drástica com o aumento da temperatura. Essas perdas no material podem estar relacionadas à degradação de compostos orgânicos (ácido acético, álcool etílico ou outros compostos). (SREETHAWONG T. *et al.* 2012). Para as curvas, a perda de massa total é cerca de 55% para a amostra sintetizada a 150 °C e de 75%. Para a amostra sintetizada a 200 °C. Após, em aproximadamente 400 °C, pode-se considerar que não existem mais perdas de massa.

As temperaturas de tratamento térmico foram definidas em 600, 800 e 1000 °C. Nestas temperaturas é possível se obter a formação de diferentes fases cristalinas, segundo Nowak I. *et al.* (1999).

6.2 Caracterização do Pentóxido de Nióbio

6.2.1 Presença de grupos funcionais no pentóxido de nióbio sintetizado

A presença de grupos funcionais nos pós sintetizados antes e após tratamento térmico podem ser analisados pelos espectros de FTIR apresentados nas Figuras 6.2 e 6.3.

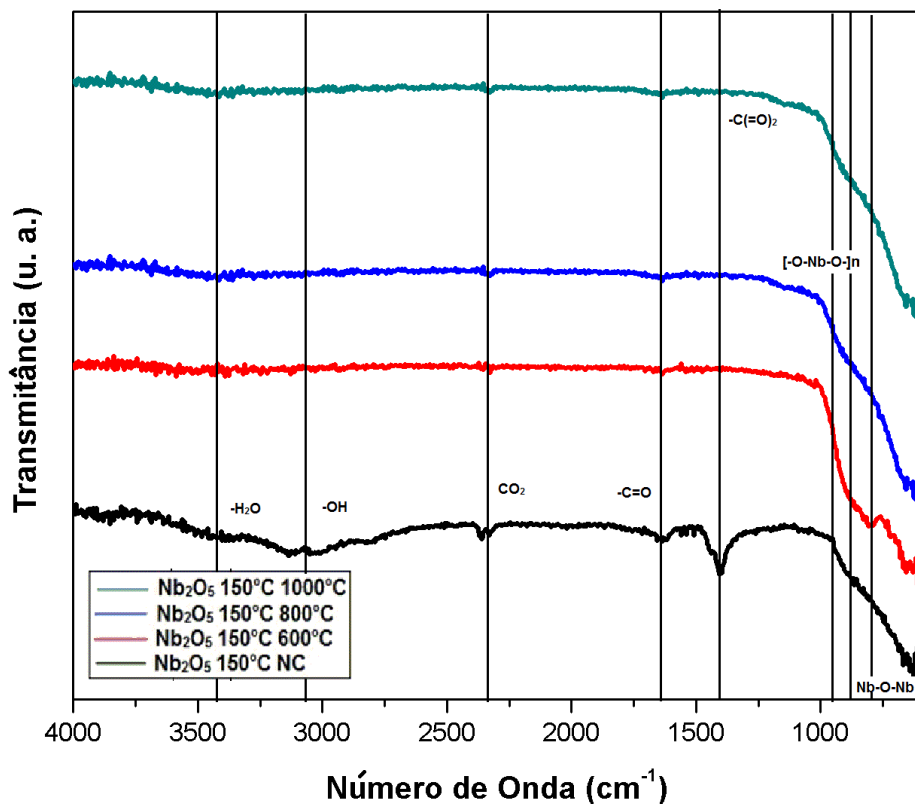


Figura 6.2 - Espectros vibracional dos produtos de síntese a 150 °C: (a) sem tratamento térmico e tratamento a (b) 600 °C, (c) 800 °C e (d) 1000 °C.

De acordo com o espectro vibracional no infravermelho (Figuras 6.2 e 6.3), pode-se verificar que há uma larga banda entre 2700-3250 cm^{-1} correspondente ao estiramento dos grupos -OH , mostrando a presença de água no material durante a síntese. Pode-se observar, também, que a região entre 1700-1550 cm^{-1} é representada pelas vibrações da deformação angular da ligação Nb-OH . Na região do pico aproximado em 2300 cm^{-1} , apresenta possível CO_2 e, no pico em 1410 cm^{-1} , existe a ligação -C(=O)_2 (SILVERSTEIN R.M. *et al.* 2005, LEITE R.C.C. *et al.* 2006, LOPES O.F. *et al.* 2014, DOUCLASSE *et al.* 2016).

As bandas que caracterizam as energias de ligação do Nb-O-Nb encontram-se na faixa de (500 - 1000 cm^{-1}), identificadas no espectro pelos picos em aproximadamente 620 cm^{-1} . E bandas ao redor de 810 e 867 cm^{-1} correspondendo para os estiramentos assimétricos $[-\text{O-Nb-O}]_n$ em 1000 $^{\circ}\text{C}$ de tratamento térmico, comprovando que houve a reação do nióbio com o oxigênio no interior do forno, formando, assim, o pentóxido de nióbio durante o tratamento térmico, tanto para os pós sintetizados a 150 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 6.2) quanto para os sintetizados a 200 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 6.3) (SILVERSTEIN R.M. *et al.* 2005, LEITE R.C.C., *et al.* 2006, LOPES O.F. *et al.* 2014, DOUCLASSE *et al.* 2016).

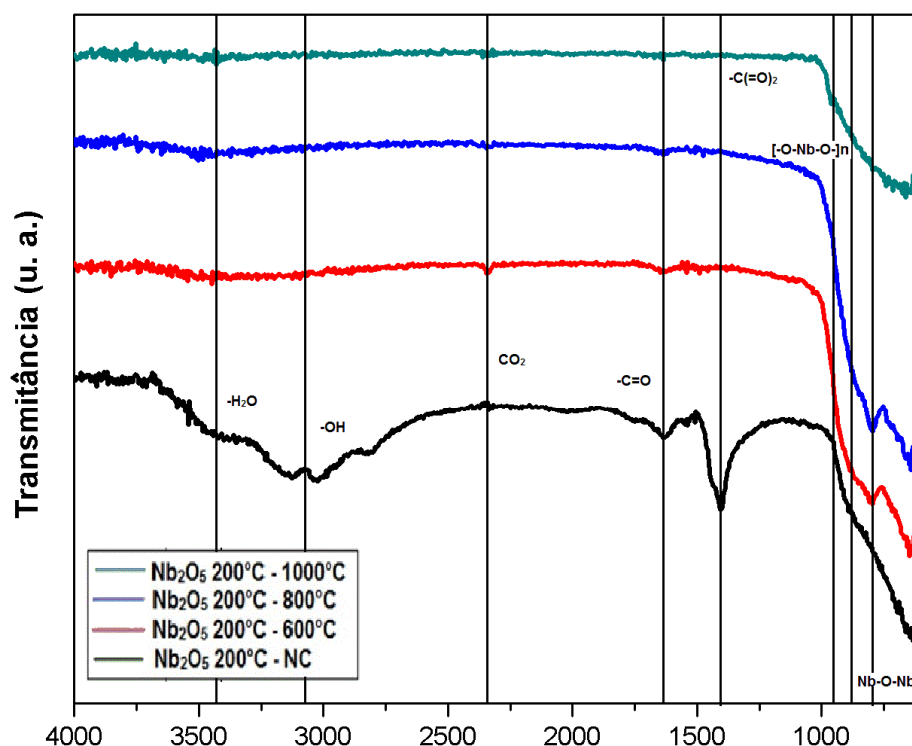


Figura 6.3 - Espectros vibracional dos produtos de síntese a 200 $^{\circ}\text{C}$: (a) sem tratamento térmico e tratamento a (b) 600 $^{\circ}\text{C}$, (c) 800 $^{\circ}\text{C}$ e (d) 1000 $^{\circ}\text{C}$.

A Tabela 6.1 apresenta os picos referentes aos modos vibracionais presentes nas amostras tratadas termicamente e nas não tratadas termicamente e identificadas pelos grupos funcionais.

Tabela 6.1 - Descrições das bandas de absorção dos compostos identificados por FTIR nos produtos de síntese (adaptado RISTIC M. *et al.* 2004, SILVERSTEIN R.M. *et al.* 2005).

GRUPOS FUNCIONAIS	NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)
-H ₂ O	3400
-OH	3130
-C=O	1720
-C(=O) ₂	1410
[-O-Nb-O-] _n	810 e 867
Nb-O-Nb	620

6.2.2 Espectroscopia Raman do pentóxido de nióbio

A frequência das bandas dos pós sintetizados antes e após tratamento térmico, pode ser analisada pelo espectro Raman apresentado nas Figuras 6.4 e 6.5.

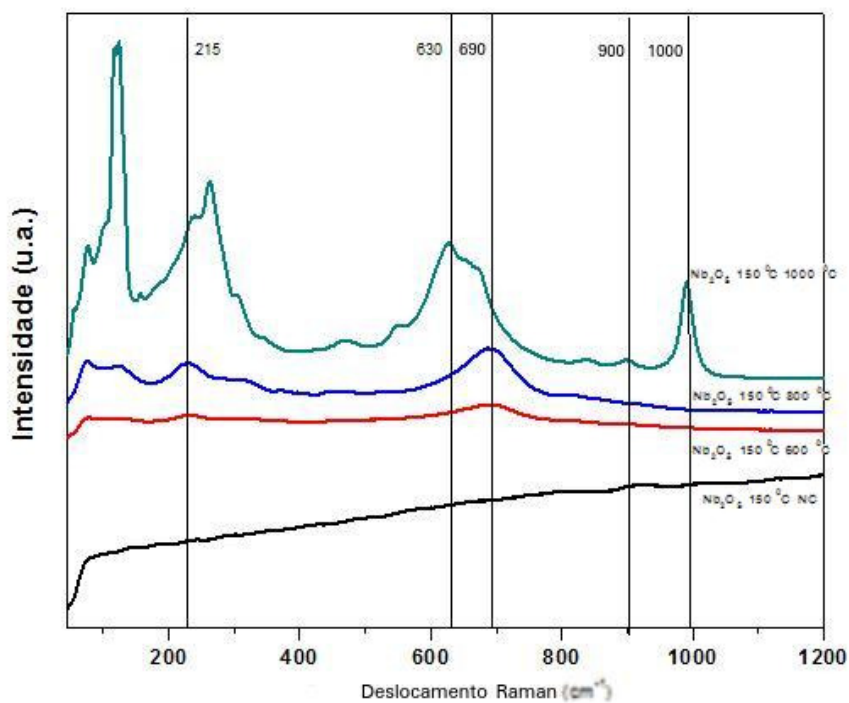


Figura 6.4 - Espectros Raman dos produtos de síntese a 150 °C e (a) sem tratamento térmico e tratamento a (b) 600 °C, (c) 800 °C e (d) 1000 °C.

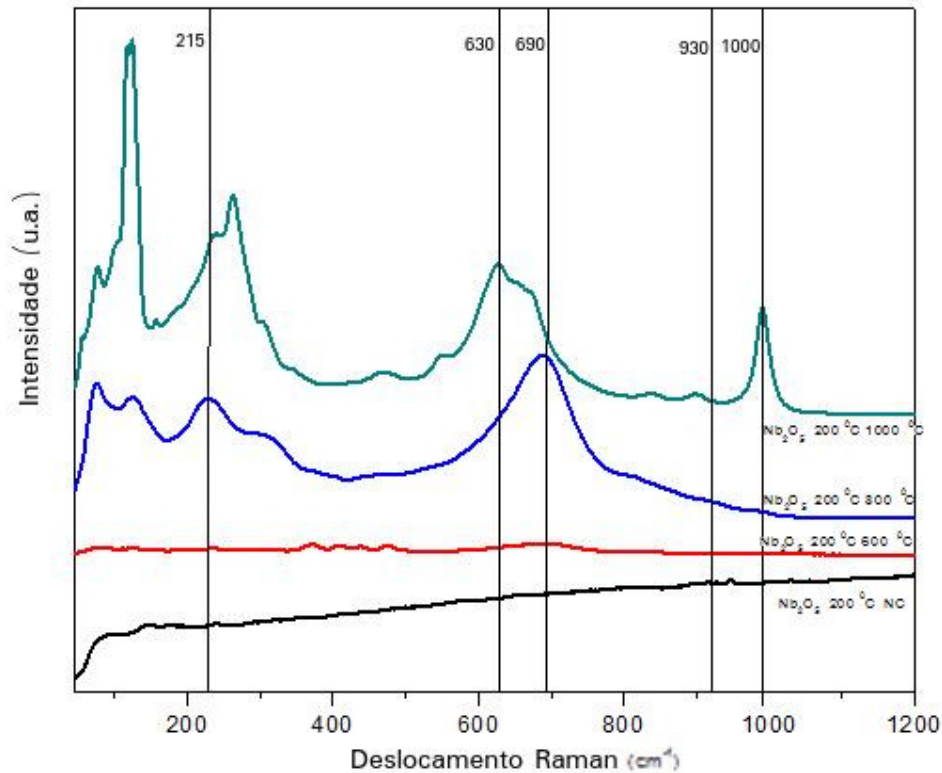


Figura 6.5 - Espectros Raman dos produtos de síntese a 200 °C e (a) sem tratamento térmico e tratamento a (b) 600 °C, (c) 800 °C e (d) 1000 °C.

As Figuras 6.4 e 6.5 apresentam os espectros Raman das amostras sintetizadas em função da temperatura de tratamento térmico. Nas amostras sintetizadas em 150 e 200 °C e tratadas termicamente a 600 e 800 °C, os picos entre 650 e 750 cm^{-1} são atribuídos aos estiramentos simétricos dos nióbios poliedros NbO_6 , sendo que o pico em 650 cm^{-1} é atribuído à fase Nb_2O_5 ortorrômbico, e o pico em 690 cm^{-1} é atribuído à fase Nb_2O_5 monoclinico. Bandas adicionais de Raman entre 200 e 300 cm^{-1} são presença de modos de ligações Nb-O-Nb (JEHNG J.M. *et al.* 1991, MAURER *et al.* 1991, BRAYNER R. *et al.* 2003, LEITE R.C.C. *et al.* 2006).

Verifica-se que nas amostras sintetizadas em 150 e 200 °C e tratadas termicamente a 1000 °C, em torno de 1000 cm^{-1} , ocorre um estiramento de grupos superficiais Nb=O. Também percebe-se a presença de ligações de Nb-O-Nb no pico de 840 cm^{-1} . Aproximadamente no pico de 630 cm^{-1} aparecem estruturas de

NbO_6 (JEHNG J.M. *et al.* 1991, MAURER *et al.* 1991, BRAYNER R. *et al.* 2003, LEITE R.C.C. *et al.* 2006).

Os dados apresentados nos espectros Raman mostrados na Figura 6.4 e 6.5 estão de acordo com os obtidos por Jehng J.M. *et al.* (1991), dispostos na Figura 4.8 que descreve os espectros vibracionais do óxido de nióbio (*bulk*). Tais resultados estão coerentes com os da Tabela 4.5, que apresenta as frequências de bandas de Raman das estruturas dos óxidos de nióbio.

6.2.3 Fases e cristalinidade do óxido de nióbio

A caracterização das fases cristalinas obtidas nas amostras de Nb_2O_5 foi realizada por DRX. A Figura 6.6 apresenta os resultados da análise de raio X do óxido de nióbio (Nb_2O_5) sintetizado a 150 °C em função do tratamento térmico 600, 800 e 1000 °C. E na Figura 6.7, são mostrados difratogramas da análise de raio X do óxido de nióbio (Nb_2O_5) sintetizado a 200 °C em função da temperatura de tratamento térmico (600, 800 e 1000 °C).

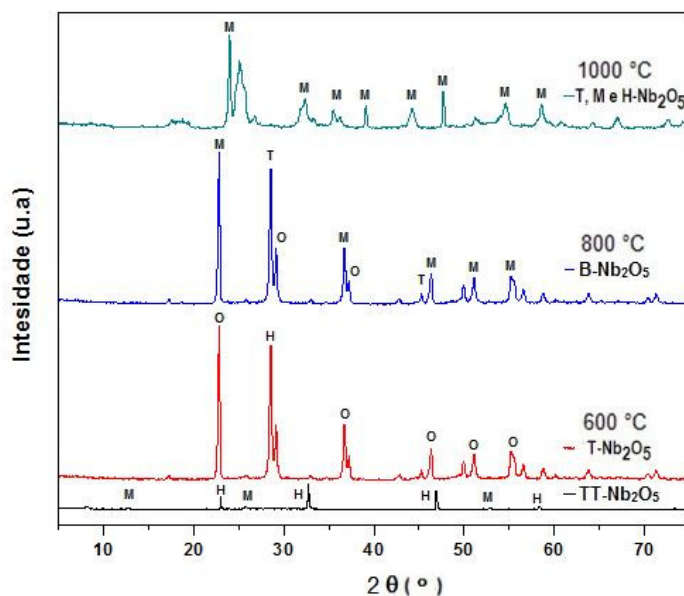


Figura 6.6 - Difratograma de amostras de pós de Nb_2O_5 sintetizado a 150 °C em função da temperatura de tratamento térmico (a) não calcinada, (b) 600 °C, (c) 800 °C e (d) 1000 °C.

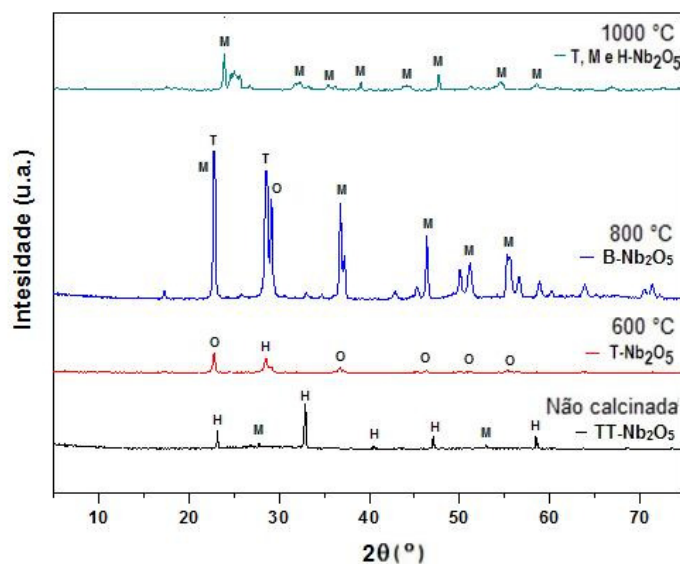


Figura 6.7 - Difratoograma de amostras de pós de Nb_2O_5 sintetizado a $200\text{ }^\circ\text{C}$ em função da temperatura de tratamento térmico (a) não calcinada, (b) $600\text{ }^\circ\text{C}$, (c) $800\text{ }^\circ\text{C}$ e (d) $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Nas Figuras 6.6 e 6.7, existe presença de picos que indicariam a presença da fase como TT. Dessa forma, pode-se afirmar que essas amostras sem tratamento térmico são pseudo-hexagonal (FALK G. *et al.* 2014). As amostras das Figuras 6.6 foram tratadas termicamente, respectivamente, a 600 , 800 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$, onde o Nb_2O_5 exibiu uma mistura das T, M e H.

Na Figura 6.6 e na Figura 6.7, verifica-se padrões de difração de raios X que indicam a presença de fase de Nb_2O_5 . Os principais picos foram atribuídos a (001), (100), (101), (002), (110) e (102) conforme os planos cristalográficos, que são os picos característicos do pentóxido de nióbio, segundo JCPDS nº 01-074-6000.

É possível verificar, a partir da observação das Figuras 6.6 e 6.7, que o pó sintetizado e tratado termicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ leva à formação de uma fase T, com estrutura ortorrômbica (JCPDS nº 00-027-1313).

Para as amostras tratadas termicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$, cujos difratogramas são mostrados na Figura 6.6 e na Figura 6.7, percebe-se uma estrutura cristalina que pode estar relacionada à fase B- Nb_2O_5 e que apresenta uma estrutura monoclinica (JCPDS nº 00-015-0166) com alguns traços de outras estruturas (ortorrômbica e tetragonal) tipicamente formadas a temperaturas mais elevadas.

Na Figura 6.6 e na Figura 6.7, tratadas termicamente a 1000 °C, a fase H do Nb₂O₅ com estrutura cristalina monoclinica (JCPDS nº 01-072-1121) é a fase termodinamicamente mais estável do Nb₂O₅, sendo tipicamente formada em amostras tratadas termicamente a 1000 °C. No entanto, essas amostras também apresentam as fases T e M.

Os dados apresentados pelo DRX estão de acordo com os obtidos por Braga V.S. (2003), Braga V.S. *et al.* (2005) e Falk G. *et al.* (2014), conforme mostrado na Figura 4.7. Confirma-se que foram formadas fases após os tratamentos térmicos e que a síntese hidrotermal assistida por microondas também foi eficaz formando a fase TT do pentóxido de nióbio.

6.2.4 Tamanho de cristalito

Pela análise dos difratogramas de raios X, pode ser observado um aumento na intensidade relativa dos picos (001) e (002) com relação aos outros picos, indicando que o aumento na temperatura de tratamento térmico conduziu a materiais mais cristalinos. Para que essa informação seja confirmada, foram realizados os cálculos de tamanho de cristalito aplicando a equação de Scherrer (5.1), aos dados de DRX. A Tabela 6.2 apresenta os tamanhos de cristalitos das amostras de pós de Nb₂O₅ sintetizados a 150 e 200 °C em função da temperatura de tratamento térmico a 600, 800 e 1000 °C.

Tabela 6.2 Tamanhos médios de cristalito do pentóxido de nióbio sintetizados e tratados termicamente a 600, 800 e 1000 °C.

AMOSTRA	TAMANHO DE CRISTALITO (nm)
Nb ₂ O ₅ 150 °C 600 °C	35,85
Nb ₂ O ₅ 150 °C 800 °C	37,79
Nb ₂ O ₅ 150 °C 1000 °C	38,80
Nb ₂ O ₅ 200 °C 600 °C	34,84
Nb ₂ O ₅ 200 °C 800 °C	35,08
Nb ₂ O ₅ 200 °C 1000 °C	40,93

Conforme apresentado na Tabela 6.2, os dados de tamanho de cristalito estão coerentes e confirmam que o aumento na temperatura de tratamento

térmico dos materiais causaram transformações de fases devido ao aumento da cristalinidade (RABA A. *et al.*, 2016). O tamanho médio de cristalito calculado foi de, aproximadamente, 37,21 nm. Os dados apresentados confirmam que o aumento da temperatura do tratamento térmico causa um aumento no tamanho médio do cristalito.

6.2.5 Morfologia

As fotomicrografias obtidas por MEV mostram a morfologia das partículas obtidas em 150 e 200 °C, onde as amostras sem tratamento térmico tendem a formar aglomerados esféricos, diminuindo assim a energia superficial conforme pode ser visto na Figura 6.8 (a) e na Figura 6.9 (a). A Figura 6.8 (a) sugere que o Nb₂O₅ não tratado termicamente se dispõe de maneira não uniforme e que suas partículas não apresentam tamanho único. No entanto, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, ocorre uma diminuição do tamanho e uniformização das partículas, devido à diminuição de material orgânico que envolve a partícula. Verifica-se que há a ocorrência de agregados polidispersos, de tamanhos irregulares desde 100 nm a maiores que 250 nm. As Figuras 6.8 (b), (c) e (d) ilustram as micrografias por MEV das amostras de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) sintetizadas a 150 °C por 130 min e tratadas termicamente a 600, 800 e 1000 °C por 1 hora.

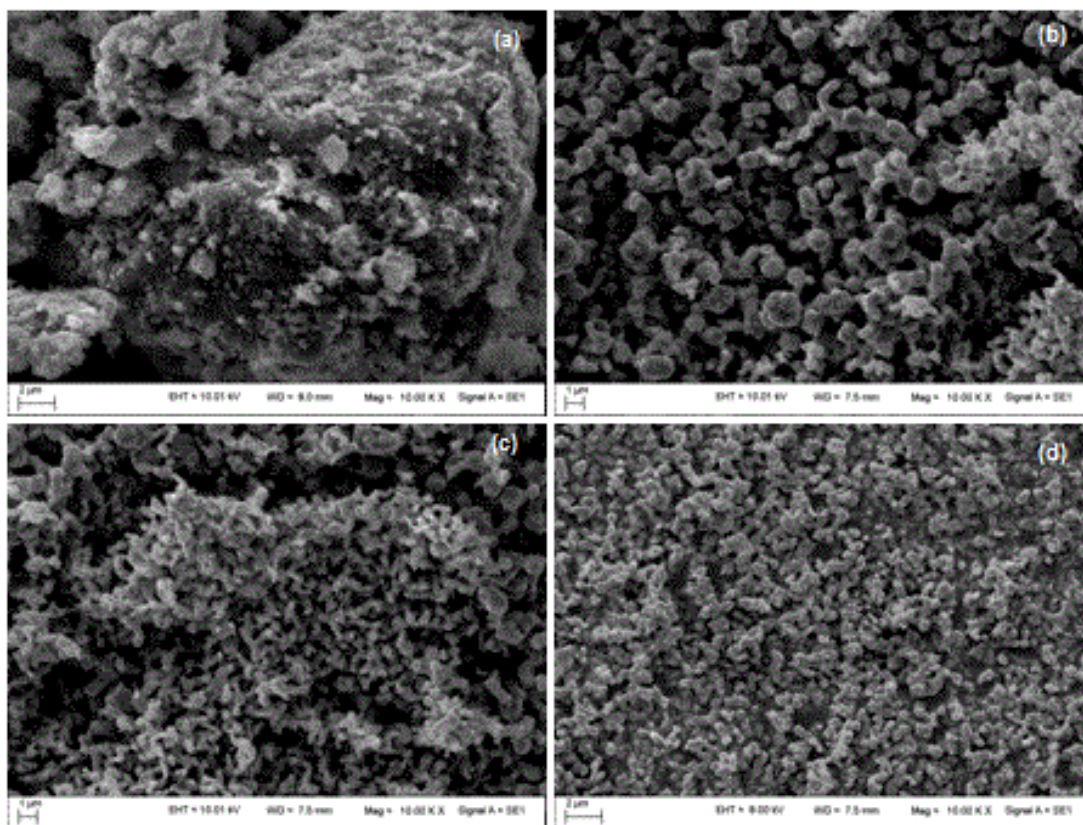


Figura 6.8 Imagens por MEV dos produtos de síntese a 150 °C: (a) não tratado termicamente e as tratadas termicamente (b) 600 °C, (c) 800 °C e (d) 1000 °C, todas durante 1 hora (magnificação 10 kX).

A partir da imagem por MEV observada na Figura 6.9 (a), constata-se que o produto da síntese tende a um alto grau de aglomeração, conforme se pode observar na amostra sintetizada a 200 °C e não tratada termicamente. As Figuras 6.9 (b), (c) e (d) apresentam imagens por MEV dos produtos a 200 °C por 130 min e tratados termicamente a 600, 800 e 1000 °C por 1 hora.

Os tratamentos térmicos às temperaturas de 600, 800 e 1000 °C permitiram observar o comportamento morfológico do óxido de nióbio produzido.

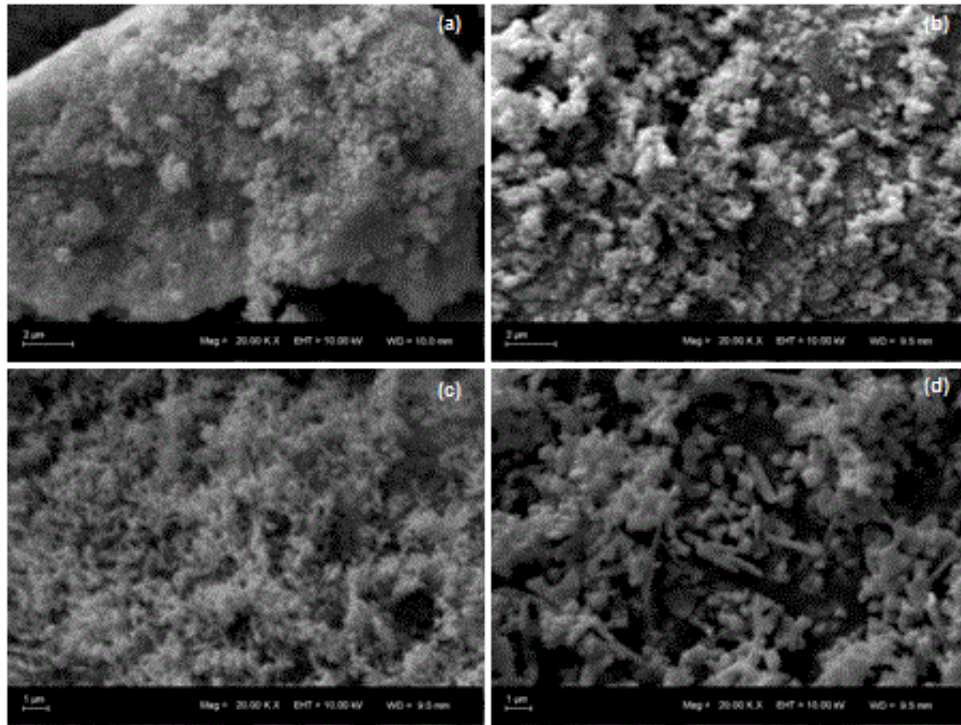


Figura 6.9 Imagens por MEV dos produtos de síntese a 200 °C: (a) não tratado termicamente e as tratadas termicamente (b) 600 °C, (c) 800 °C e (d) 1000 °C, todas durante 1 hora (magnetização 20 kX).

Observando a morfologia das amostras tratadas termicamente e apresentadas nas Figuras 6.8 (b), (c) e (d) e 6.9 (b), (c) e (d), percebe-se que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, ocorrem modificações morfológicas, o que pode ser observado nas amostras produzidas a 150 e 200 °C. É bastante perceptível, também, que, com a diminuição da aglomeração, ocorre um processo de homogeneização nas morfologias dos pós tratados termicamente. No entanto, com o aumento das temperaturas de tratamento térmico, pode-se observar, para as amostras sintetizadas a 150 °C, características morfológicas como nanoesferas e, para as sintetizadas a 200 °C, as nanoestruturas apresentam-se como nanoagulhas.

A Figura 6.10 apresenta imagens por MEV e EDS dos produtos de síntese a 150 °C por 130 min e tratadas termicamente a 600, 800 e 1000 °C por 1 hora. A Tabela 6.3 mostra a análise elementar por EDS de nióbio e oxigênio, bem como suas proporções nos pontos destacados em vermelho na Figura 6.10.

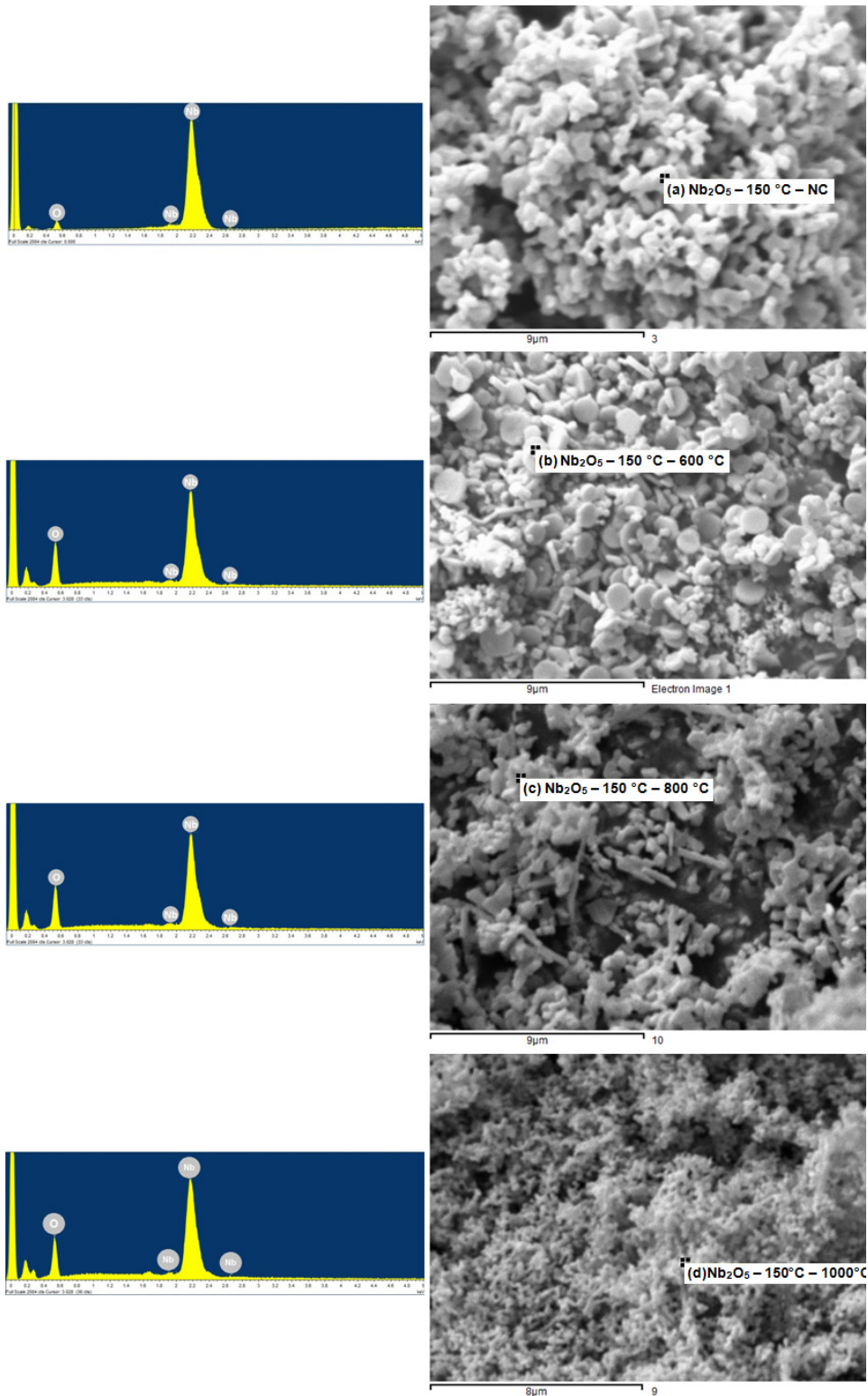


Figura 6.10 Imagens por MEV e espectros de EDS dos produtos da síntese a 150 °C (a) não tratadas termicamente e as demais tratadas termicamente a (b) 600 °C, (c) 800 °C e (d) 1000 °C por 130 min. (magnetização 20 kX).

A Figura 6.11 apresenta imagens por MET dos produtos de síntese a 150 e 200 °C e tratadas termicamente a 600, 800 e 1000 °C, especificadas da seguinte maneira: (a) $T_s = 150\text{ °C}$ $T_c = 600\text{ °C}$; (b) $T_s = 150\text{ °C}$ $T_c = 800\text{ °C}$; (c) $T_s = 150\text{ °C}$, $T_c = 1000\text{ °C}$; (d) $T_s = 200\text{ °C}$ $T_c = 600\text{ °C}$; (e) $T_s = 200\text{ °C}$ $T_c = 800\text{ °C}$; (f) $T_s = 200\text{ °C}$, $T_c = 1000\text{ °C}$.

Conforme pode ser observado na Figura 6.11 (a), a morfologia apresenta aglomerados com tamanho de cerca de 20 nm. A Figura 6.11 (b) consiste de partículas ou cristais interligados formando blocos com formatos retangulares. A Figura 6.11 (c) mostra partículas e blocos formados por aglomerados e com aumento quando comparado com as demais amostras, onde as regiões mais escuras observadas apresentam maior concentração de cristalitos. A amostra de Nb_2O_5 mostram partículas alongadas, variando em torno de 20 a 100 nm.

Pela Figura 6.11 (d), (e) e (f), verifica-se uma forma alongada de partícula com aumento de tamanho. Aparentemente, todas as amostras consistem de aglomerados compostos por nanocristalitos, mas com a morfologia bem diferenciada.

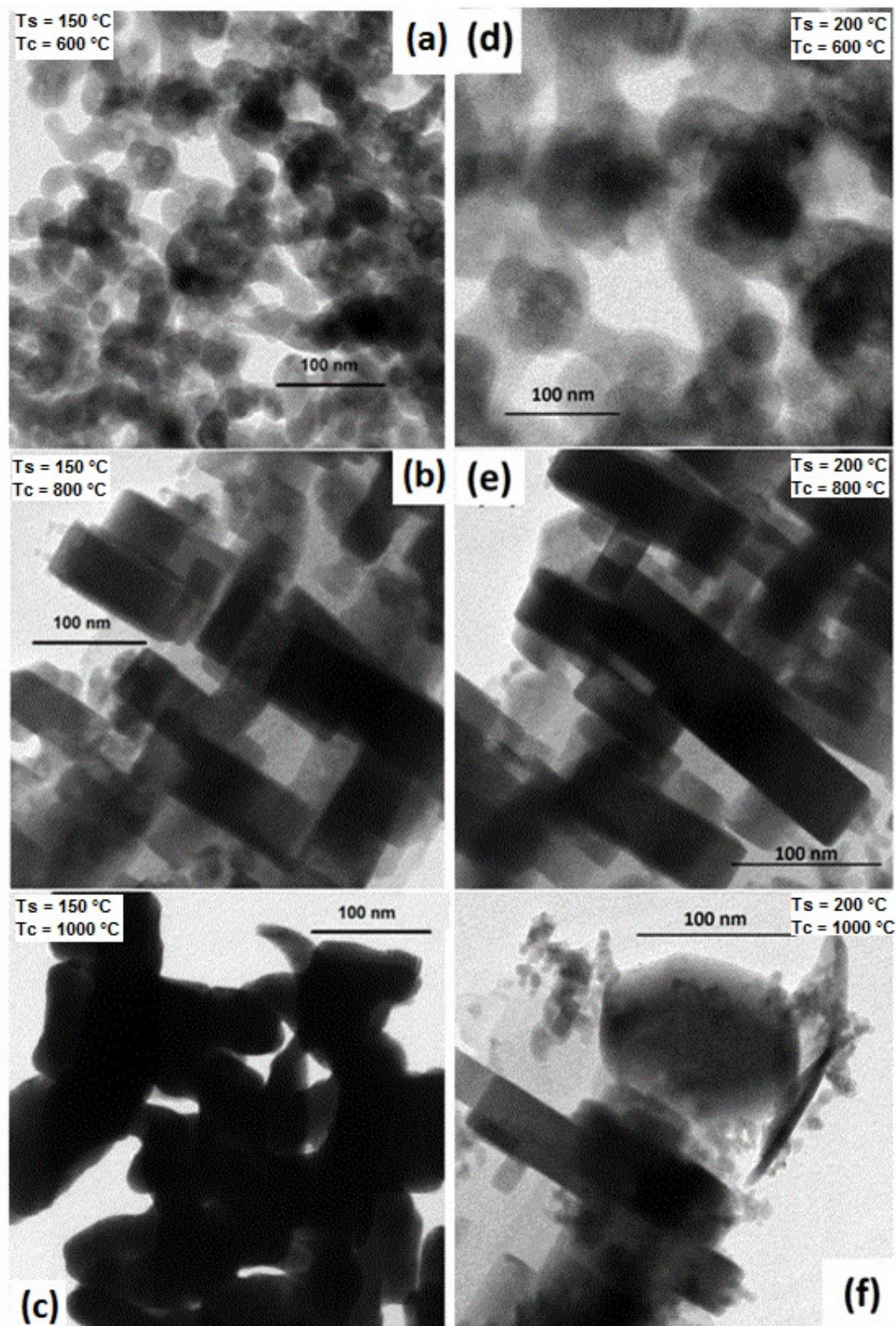


Figura 6.11 Imagens por MET dos produtos de síntese – T_s – Temperatura de Síntese, T_c – Temperatura de Tratamento Térmico. (a) $T_s = 150\text{ }^\circ\text{C}$ $T_c = 600\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $T_s = 150\text{ }^\circ\text{C}$ $T_c = 800\text{ }^\circ\text{C}$, (c) $T_s = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, (d) $T_s = 200\text{ }^\circ\text{C}$ $T_c = 600\text{ }^\circ\text{C}$, (e) $T_s = 200\text{ }^\circ\text{C}$ $T_c = 800\text{ }^\circ\text{C}$, (f) $T_s = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 1000\text{ }^\circ\text{C}$.

6.2.6 Propriedades ópticas

Nas Figuras 6.12 e 6.13, são apresentados os gráficos relativos à espectroscopia de refletância difusa (ERD). Através da obtenção de dados de refletância, é possível determinar o *gap* de energia das nanoestruturas de pentóxido de nióbio. Materiais com *gap* curto absorvem grande quantidade de fótons, enquanto materiais com *gap* largo refletem grande porcentagem dos fótons (JACOBS A. *et al.* 2005). Com isso, na análise por ERD, as nanoestruturas refletem energia em grande parte do espectro, desde a região UV, onde é praticamente zero, indicando que o *gap* deve estar em uma região de mais alta energia.

A Figura 6.12 apresenta o gráfico da espectroscopia de refletância difusa das nanoestruturas de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), sintetizadas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ e tratadas termicamente a 600 , 800 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

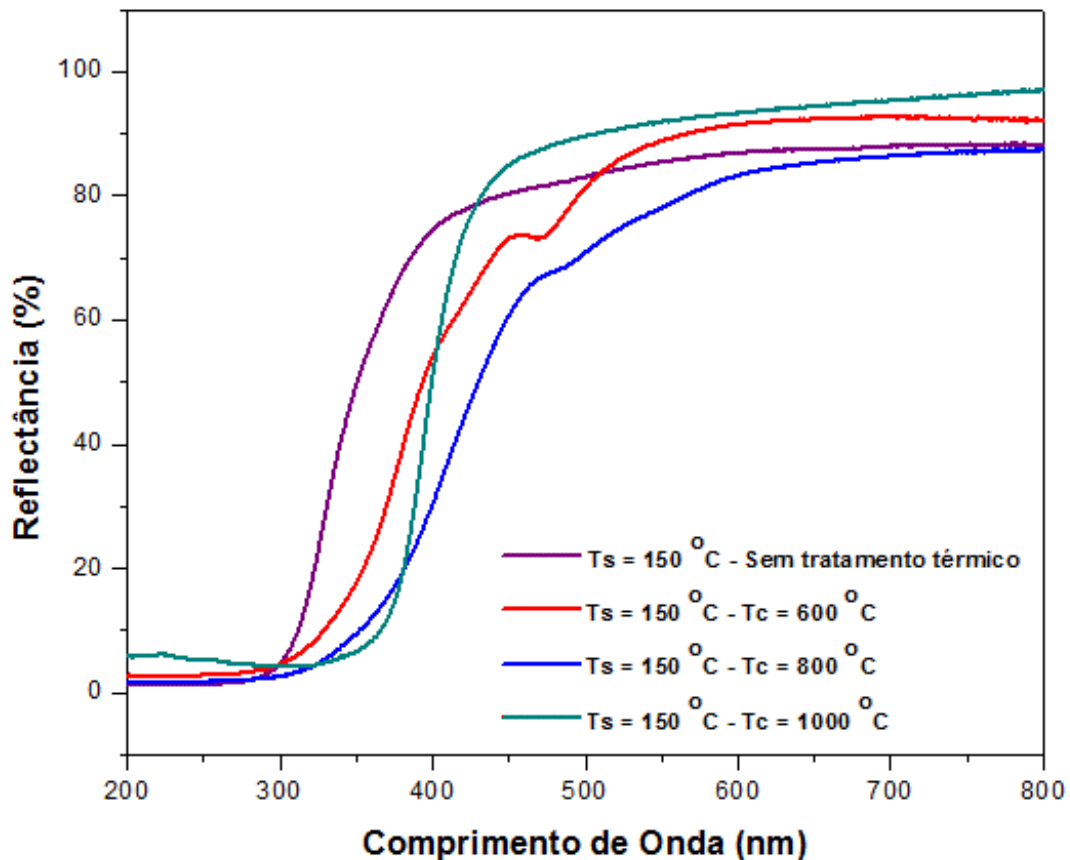


Figura 6.12 Espectro de refletância difusa das nanoestruturas de Nb_2O_5 sintetizadas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ e sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 600 , 800 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 6.13 apresenta o gráfico da espectroscopia de refletância difusa das nanoestruturas de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), sintetizadas a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e tratadas termicamente a 600 , 800 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

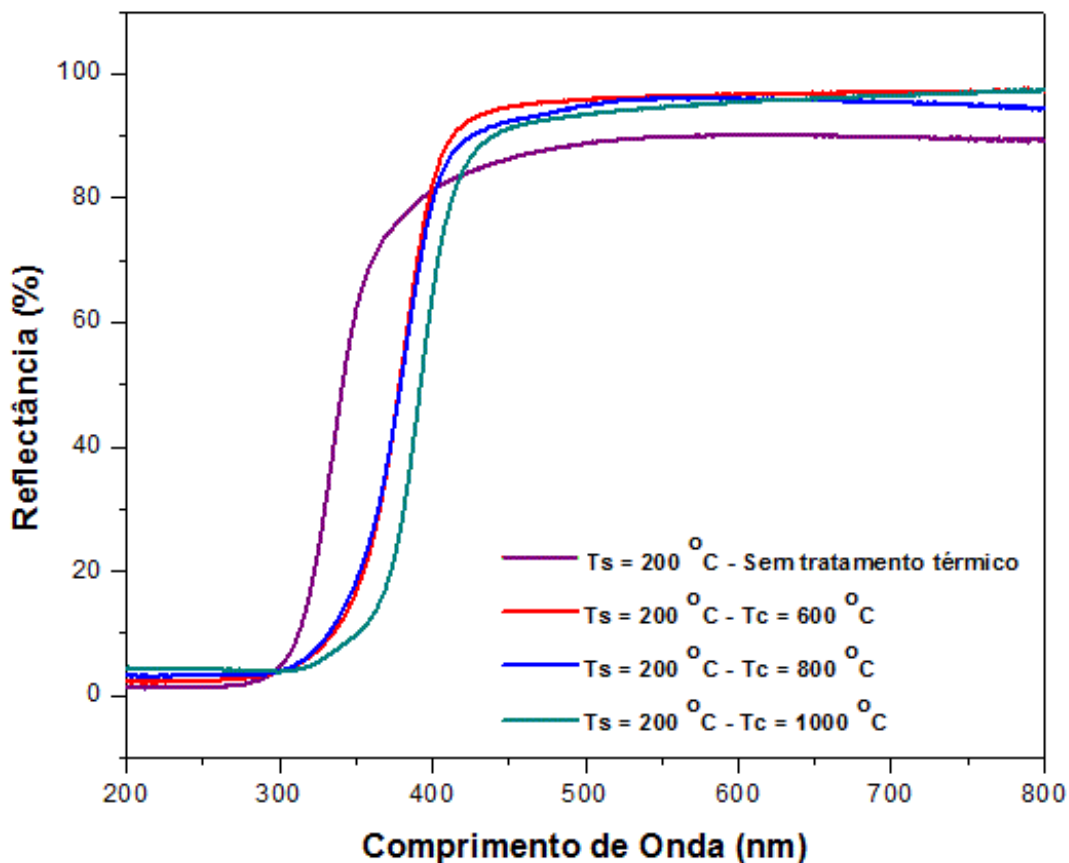


Figura 6.13 Espectro de refletância difusa das nanoestruturas de Nb_2O_5 sintetizadas a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 600 , 800 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Nas Figuras 6.12 e 6.13, pode-se identificar que os espectros possuem comportamento semelhante, apresentando uma região de absorção maior que 350 nm . Nesse gráfico, pode-se observar, também, a variação de absorbância com o aumento da temperatura de tratamento térmico das amostras.

A Figura 6.14 descreve uma comparação do comportamento da razão do coeficiente de absorbância e o coeficiente de espalhamento em função da energia de excitação das amostras sintetizadas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ e com tratamento térmico a 600 , 800 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

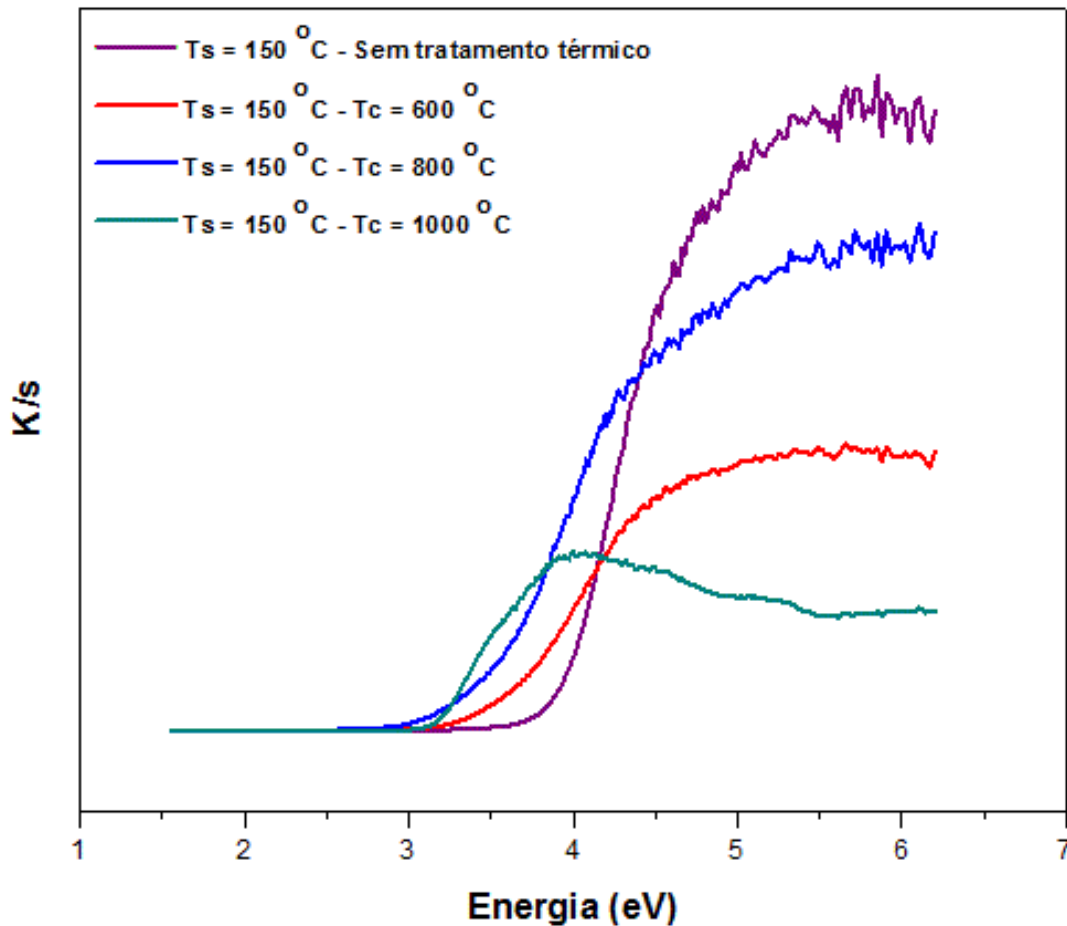


Figura 6.14 Comparação do k/S em função da energia de excitação do fóton emitido pelas nanoestruturas de Nb_2O_5 sintetizadas a 150 °C e sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 600, 800 e 1000 °C.

Na Figura 6.15 são mostrados os valores calculados de *band gap* que podem ser obtidos traçando uma tangente à reta horizontal obtida no gráfico. A intercepção dessa tangente com o eixo das abscissas representa o valor aproximado de *band gap* (CAO J. *et al.* 2012). A Figura 6.11 mostra a identificação do *band gap* para cada uma das amostras obtidas a 150 °C.

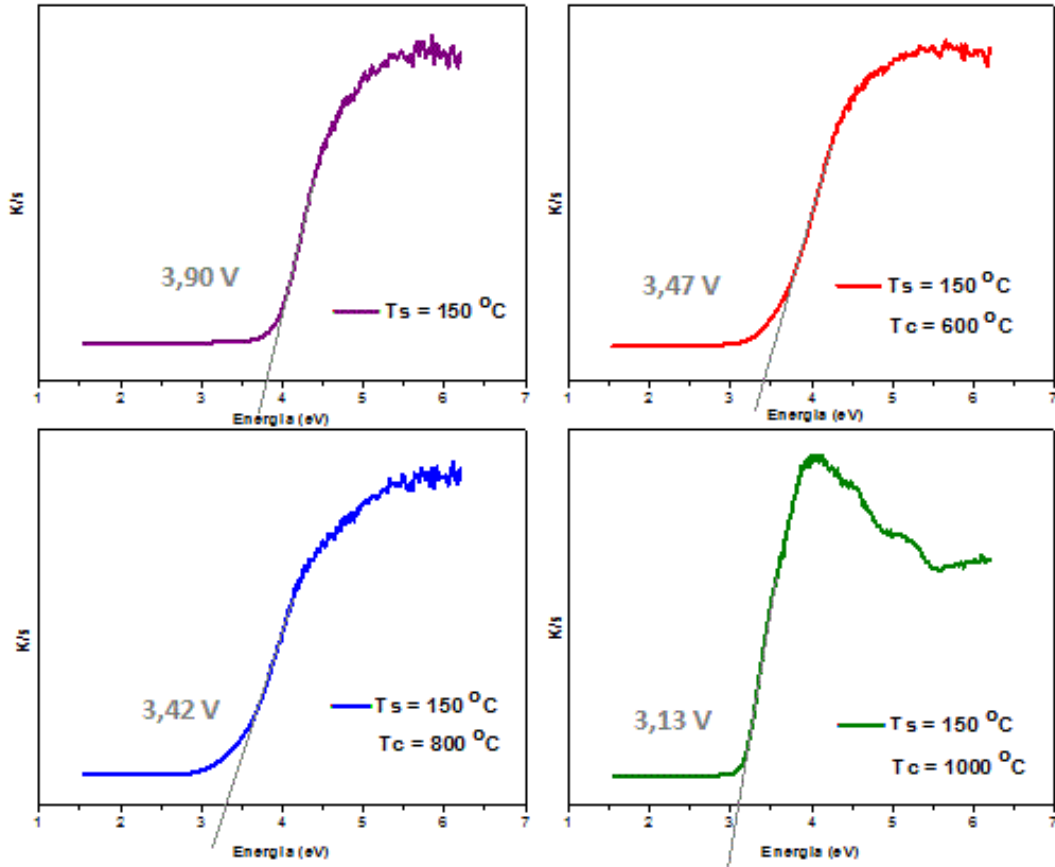


Figura 6.15 Gráfico de k/S em função da energia de excitação do fóton emitidos com os respectivos *band gap* das nanoestruturas de Nb_2O_5 sintetizadas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ e sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 600 , 800 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 6.16 descreve o comportamento da razão do coeficiente de absorvância e um coeficiente de espalhamento em função da energia de excitação dos produtos da síntese a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e dos tratados termicamente. Constata-se que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, a absorvância diminuiu.

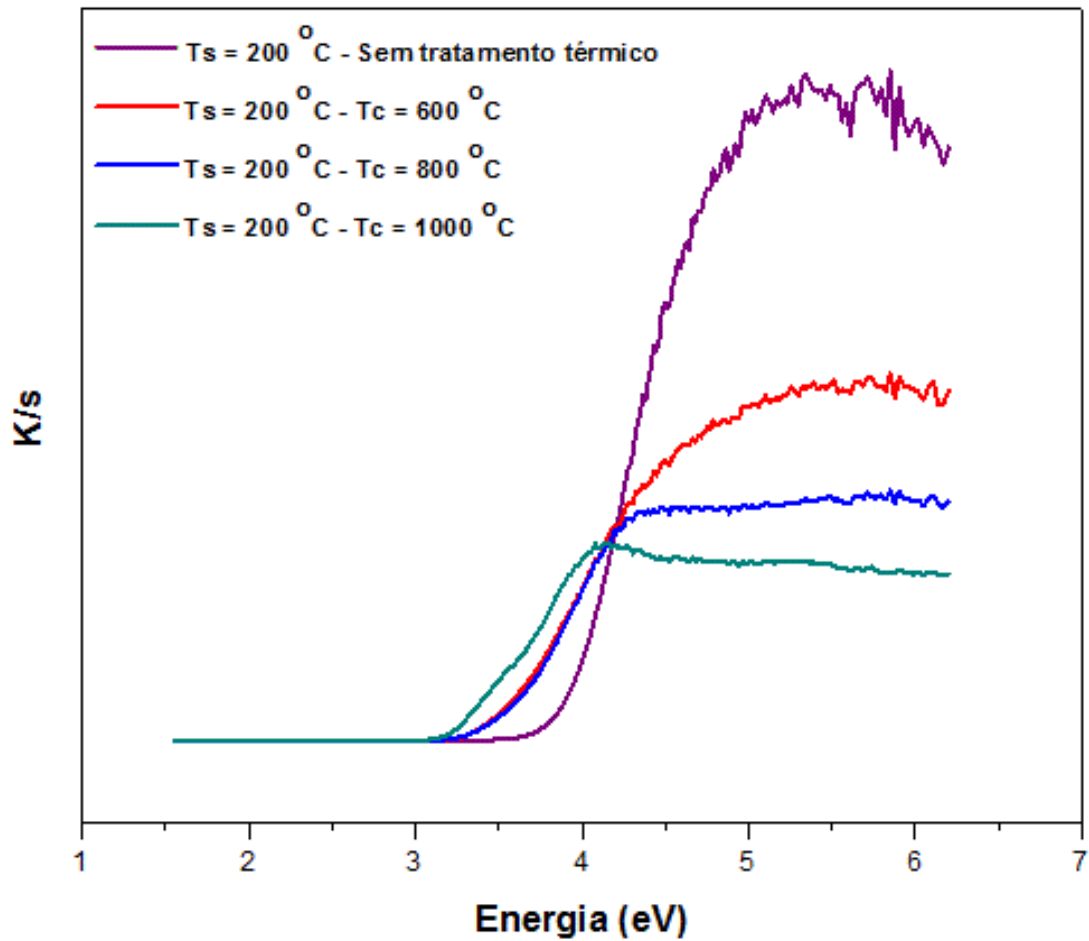


Figura 6.16 Comparação do k/S em função da energia de excitação do fóton emitido pelas nanoestruturas de Nb_2O_5 sintetizadas a 200 °C e sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 600, 800 e 1000 °C.

A Figura 6.17 mostra a identificação do *band gap* para cada uma das amostras sintetizadas a 200 °C.

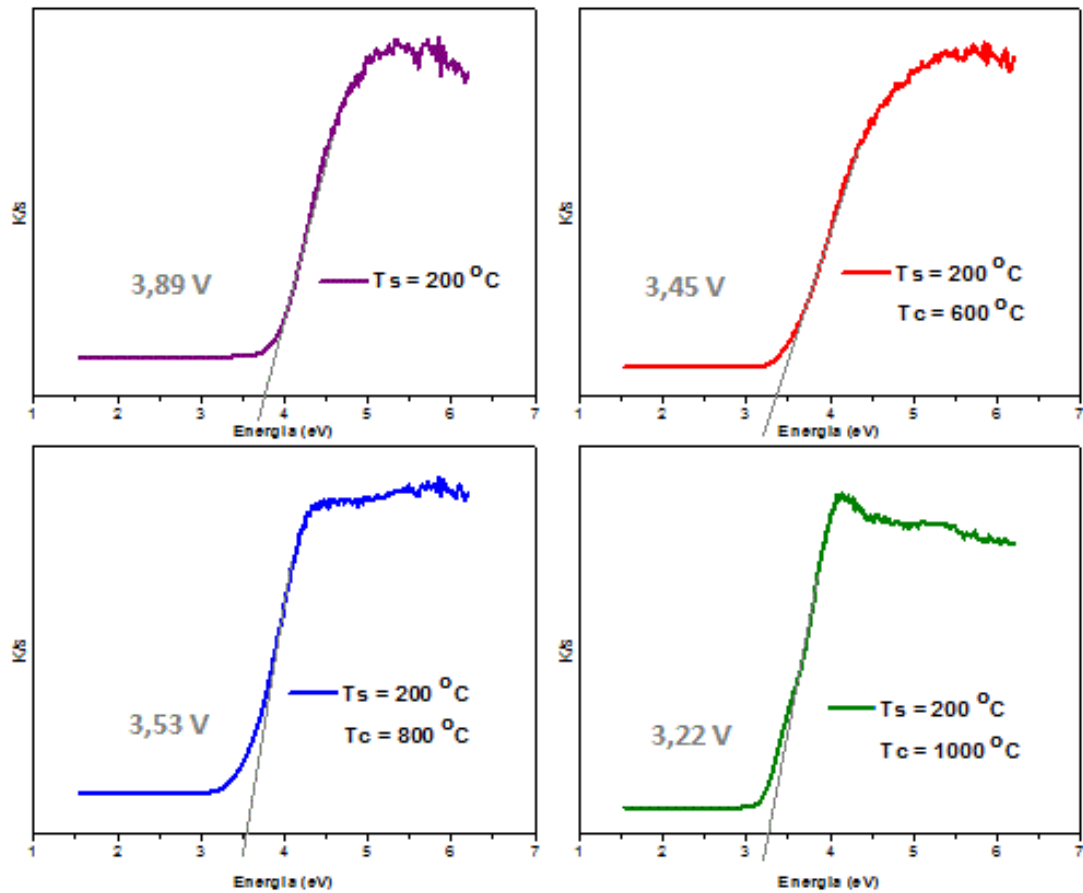


Figura 6.17 Gráfico de k/S em função da energia de excitação do fóton emitidos com os respectivos *band gap* das nanoestruturas de Nb_2O_5 sintetizadas a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 600 , 800 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Os resultados obtidos a partir das Figuras 6.16 e 6.17 foram dispostos na Tabela 6.4. Os resultados de *band gap* variam de $3,13$ a $3,47\text{ eV}$ dos produtos tratados termicamente, e de $3,89$ e $3,90\text{ eV}$ para os sem tratamento térmico. Os resultados encontrados são coerentes com a literatura que varia de $3,2$ a $3,9\text{ eV}$ (VERMA A. 2013). Esses valores indicam que o material é semicondutor, portanto, os elétrons que atravessam o *band gap* ou banda proibida são livres para se movimentarem pelo material.

Tabela 6.3 Valores do *band gap* das nanoestruturas de pentóxido de nióbio sintetizadas a 150 e 200 °C e tratados termicamente a 600, 800 e 1000 °C.

AMOSTRA	BAND GAP (eV)
Tratamento Térmico	Síntese 150 °C
Nb ₂ O ₅ NC	3,90
Nb ₂ O ₅ a 600 °C	3,47
Nb ₂ O ₅ a 800 °C	3,42
Nb ₂ O ₅ a 1000 °C	3,13

Vale ressaltar que os resultados encontrados são próximos aos valores de *band gap* do TiO₂, podendo ter um grande potencial para aplicações que envolvam catálise e fotocatálise (FALK G. *et al.* 2017).

Os valores de *band gap* encontrados estiveram próximos dos valores encontrados por Qi *et al.* entre 3,22 e 3,47 e nos trabalhos de Raba *et al.* entre 3,32 e 3,40 para os materiais tratados termicamente.

7 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem extrair o seguinte:

- foi possível obter nanoestruturas de pentóxido de nióbio a partir do pentacloreto de nióbio por síntese hidrotermal assistida por microondas;

- por meio de análise térmica, foi possível determinar as temperaturas para o tratamento térmico dos produtos da síntese;

- o pentóxido de nióbio foi identificado por difração de raio X, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e espectroscopia Raman;

- os materiais sintetizados apresentaram planos de difração (001) e (002), característicos da estrutura do pentóxido de nióbio conforme a literatura;

- foi possível obter produtos que, com maior temperatura de tratamento térmico, apresentaram-se menos aglomerados e ainda mais homogêneos. As partículas obtidas apresentaram em geral forma esférica alongada (em análise por MEV e MET);

- os resultados de *band gap* ocorreram entre 3,13 a 3,90 eV, conforme a literatura, mostrando que o material é um semicondutor.

- o tamanho de cristalito médio calculado pela equação de Scherrer foi de 37,21 nm; por microscopia eletrônica de transmissão, obteve-se tamanho de partícula primária entre 20 e 100 nm.

- O método de síntese hidrotermal assistido por microondas mostrou-se eficaz em relação a outros processos com vantagem significativa ao tempo de processo, se comparados os resultados obtidos com os relatados na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aggarwal G, Park S.J., Smid I. (2006) *Development of niobium powder injection molding. Part I: feedstock and injection molding. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 24(3):253-262, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2005.06.003

Alagarasi A. (2013) *Introduction to Nanomaterials. Research Gate*.

Ayanda O.S., Adekola F.A. (2011) *A review of niobium-tantalum separation in Hydrometallurgy. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 10(3):245-256, DOI: 10.4236/jmmce.2011.103016

Bach D. (2009) *EELS investigations of stoichiometric niobium oxides and niobium-based capacitors. Universität Karlsruhe, Fakultät für Physik*.

Bach D., Schneider R., Gerthsen D., Verbeeck J., Sigle W. (2009). *EELS of niobium and stoichiometric niobium-oxide phases-Part I: Plasmon and near-edges fine structure. Microscopy and Microanalysis*, 15(06):505-523.

Balvín C.V., Walton S.P., Dalpian G.M., Guillén J.M.O. (2014) *First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. Computational Materials Science*, (81):133–140, DOI: 10.1016/j.commatsci.2013.07.032

Benvenuti E.V., Moro C.C., Costa T.M.H., Gallas M.R. (2009) *Materiais Híbridos Base de Sílica obtidos pelo método Sol-Gel. Química Nova*, 32(7):1926-1933, DOI: 10.1590/S0100-40422009000700039

Boukriba M., Sediri F. (2014) *Hydrothermal synthesis and characterization of poly(paraphenylenediamine)/Nb₂O₅ core-shell composite. Ceramics International*, 40(6):8499-8505, DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.01.061

Braga V.S. (2003) *Preparação e caracterização de catalisadores de pentóxido de nióbio suportado em sílica-alumina, Dissertação de mestrado – Universidade de Brasília*.

Braga V.S., Dias J.A, Dias S.C.L., Macedo J.L (2005) *Catalyst Materials Based on Nb₂O₅ Supported on SiO₂-Al₂O₃: Preparation and Structural Characterization*, *Chemical Materials*, 17(3):690-695, DOI: 10.1021/cm048673u

Brauer G. (1941) *Die oxyde des noobs*. *ZAAC Journal of Inorganic and General Chemistry*, (248), DOI: 10.1002/zaac.19412480101

Brayner, R. & Bozon-Verduraz, F. (2003) *Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(7):1457, DOI: 10.1039/B210055J

Burcham L.J., Wachs I.E. (1999) *The origin of the support effect in supported metal oxide catalysts: in situ infrared and kinetic studies during methanol oxidation*, *Catalyst Today* 49, DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00442-8

Bürguer T. (2011), *Desenvolvimento de Filmes de ZnO para Aplicação em Fotocatálise*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Cao J., Luo B., Lin H., Xuo B., Chen S. (2012) *Thermodecomposition Synthesis of WO₃/H₂WO₄ heterostructures with enhanced visible light photocatalytic properties*, *Appl. Catal. B-Environ*, 111:288.

Chen Y., Zhang H., Zhang J., Ma J., Wang L., Ye H., Qian G., Ye Y. (2013) *Facile synthesis, characterization and photocatalytic activity of niobium carbide*. *Advanced Powder Technology*, (24):207-211, DOI: 10.1016/j.appt.2012.06.002

Clarke F.W. (1914) *Columbium versus niobium*. *Science*, (39), DOI: 10.1126/science.39.995.139

CMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (2003). *Nióbio de Araxá: Há 50 anos, identificado pela primeira vez/1953*. Araxá.

Colpaert, H. (1974). *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*, 357–360, 3ª edição. São Paulo, Edgard Blücher.

De Ávila Júnior J. (2010) Nanomembranas Interlaminares, Para Compósitos de alto desempenho. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

De Sousa R.M. Fernandes L.E., Guerra W. (2013) Nióbio. Química Nova na Escola 35(1):68-69.

Falk G., Borlaf M., López-Muñoz M., Fariñas J., Rodrigues Neto J., & Moreno R. (2017) *Microwave-assisted synthesis of Nb₂O₅ for photocatalytic application of nanopowders and thin films. Journal of Materials Research*, 1-8. DOI: 10.1557/jmr.2017.93

Gleiter H. (2000) *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. Acta Materialia*, 48(1), DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00285-2

Grabis J., Munter R., Blagoveshchenskiy Y., Gorkunov V., Yamshchikov L. (2012) *Plasmochemical Process for the Production of Niobium and Tantalum Nanopowders. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*. 61(2):137-145. DOI: 10.3176/proc.2012.2.06

Graham R.A., Sutherlin R.C., Chang W. (2001) *Niobium and Niobium Alloys in Corrosive Applications. Niobium Science and Technology-Florida*: TMS, 337-355.

Greenwood N.N. (2003) *Vanadium to dubnium: from confusion through clarity to complexity. Catalysis Today*, 78(1-4):5-11, DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00318-8

Griffith W.P., Morris P.J.T., (2003) Charles Hatchett FRS, *chemist and discoverer of niobium. Notes & Records of the Royal Society*, 57(3):299-316 DOI: 10.1098/rsnr.2003.0216

Grill R., Gnadenberger A. (2006) *Niobium as mint metal: production: properties: processing. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 24(4):275-282, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2005.10.008

Hench L.L., West J.K. (1990) *The Sol-Gel Process. Chemical Reviews* (90):33-72. DOI: 10.1021/cr00099a003

Herbst L. (2012) *A solution and solid state study of niobium complexes. Dissertation of Magister Scientiae, South Africa: Faculty of Natural and Agricultural Sciences, University of the Free State.*

Hiratsuka R.S., Santilli C.S., Pulcinelli S.H. (1995) O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. *Química Nova*, 18(2):171-180.

Holtberg F., Reisman A., Berry M., Berkenbit M., (1957) *Journal of the American Chemical Society*, (79): 2039.

Jacobs A., Lisensky G. from that of P.S. Hale, L.M. Maddox, J.G. Shapter, N.H. Voelcker, M. J. Ford, and E. R. Waclawik, (2005) *Growth Kinetics and Modeling of ZnO Nanoparticles*, *Journal Chemical Education*, (82):775-778.

Jehng J.M., Wachs I.E. (1991) *Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides*, *Chemical Material*, (3):100-107, DOI: 10.1021/cm00013a025

Jiménez, L.B.V. (2014). Estudo dos micromecanismos de dano por cavitação em aço inoxidável UNS S 31803 de alto teor de oxigênio com e sem encruamento. Dissertação de mestrado, escola politécnica da Universidade de São Paulo.

Júnior L.F.D.L. (2008) Síntese, Processamento em Hidrotermal Convencional/micro-ondas e Propriedades Fotoluminescentes de Pós de BaWO₄. Araraquara, Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.

Keyson D., Longo E., Vasconcelos J.S., Varela J.A., Éber S. & Dermaderosian A. (2006) Síntese e processamento de cerâmicas em forno de microondas doméstico. *Cerâmica*, 52:7.

Kinsel G.M.E., Balkus K.J. (1999) *Pulsed laser deposition of mesoporous niobium oxide thin films and application as chemical sensors. Microporous Mesoporous Mater*, (28):113-123, DOI: 10.1016/S1387-1811(98)00291-1

Ko E.I., Weissman J.G. (1990) *Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. Amsterdam*, (8):27-36, DOI:10.1016/0920-5861(90)87005-N

Leite R.C.C., Comin A., Machado Junior D.L., Pereira E.S., Mitlag H. e Queiroz S.R. (1988) Nióbio, uma conquista nacional. São Paulo: Editora Duas Cidades,

Lide DR. (2004) *CRC handbook of Chemistry and Physics*. 85th ed. CRC Press. ISBN: 9780849305979

Livage J., Henry M., Sanchez C. (1988) *Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides. Progress in Solid State Chemistry* (18):259-342. DOI: 10.1016/0079-6786(88)90005-2

Lopes O.F., Paris E.C., Ribeiro C. (2014) *Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. Applied Catalysis B: Environmental*, (144):800-808, DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.08.031

Lopes O. (2012) Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Nb₂O₅ e Estudo de suas Propriedades Fotocatalíticas. São Carlos, Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos.

Maciel A.P., Longo E., Leite E. R. (2003) Dióxido de Estanho Nanoestruturado: Síntese e Crescimento de Nanoestruturas e Nanofitas. *Química Nova*, (26):855-862, DOI: 10.1590/S0100-40422003000600014

Marques V.S., Cavalcante L.S., Sczancoski J.C., Volanti D.P., Espinosa J.W.M., Joya M.R., Santos M., Pizani P.S., Varela J.A. & Longo E. (2008) "Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO₃ powders". *Solid State Sciences*, 10:1056.

Massalski T.B. (1990) *Binary alloy phase diagrams*. 2nd ed. International ASM, DOI: 10.1002/adma.19910031215

Moss R.L., Tzimas E., Kara H., Willis P., Kooroshy J. (2013) *The potential risks from metals bottlenecks to the deployment of strategic energy technologies. Energy Policy*. 55:556-564, DOI: 10.1016/j.enpol.2012.12.053

- Mourão H.A.J.L., Mendonça V.R., Malagutti A.R., Ribeiro C. (2009) Nanoestruturas em Fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica, *Química Nova*, 32(8):2181-2190.
- Nico C., Monteiro T., Graça M.P.F. (2016) *Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. Progress in Materials Science*, (80):1-37, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2016.02.001
- Nico C., Soares M.R.N., Rodrigues J., Matos M., Monteiro R., Graca M.P.F., Valente M.A., Costa F.M., Monteiro T. (2011) *Sintered NbO powers for electronic device applications. The Journal of Physical Chemistry C*, 115(11):4879, DOI: 10.1021/jp110672u
- Nouailhat A. (2008) *An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology. ISTE and Wiley & Sons*, (2):41-61, ISBN: 978-1-84821-007-3
- Nowak I., Ziolk M. (1999) *Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. Chemical Reviews*, 99(12):3603-3624, DOI: 10.1021/cr9800208
- Pilarek B., Pelczarska A. J., Szczygiel I. (2016) *Characterization of niobium oxide received from different sources. J Therm Anal Calorim*, DOI: 10.1007/s10973-017-6300-x.
- Pillay V., Dott C., Choonara Y., Tyagi C., Tomar L., Kumar P., Toit L., Nedesendo M.K. (2013) *A Review of the Effect of Processing Variables on the Fabrication of Electrospun Nanofibers for Drug Delivery Applications. Journal of Nanomaterials*.
- Pollard Jr E.R. (1968) *Electronic properties of niobium monoxide. Massachusetts Institute of Technology, Department of Metallurgy and Materials Science. Thesis*, 28.
- Qi S., Zuo R., Liu Y., Wang Y. (2013) *Synthesis and photocatalytic activity of electrospun niobium oxide nanofibers. Materials Research Bulletin* (48):1213–1217.

Qin B., Tan G.Q. *et al.* (2011) *Study on Microwave-assisted Hydrothermal Synthesis and the Properties of KNbO₃ Powders*. *Journal of Inorganic Materials*, 26(8):892–896, DOI: 10.3724/SP.J.1077.2011.10925

Raba A., Baustista-Ruíz J., Joya M. (2016) *Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process*. *Materials Research*. 19(6): 1381-1387. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0733>

Ristic M., Popovic S., Music S. (2004) *Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders*. *Material Letters*, 58(21):2658. DOI: 10.1016/j.matlet.2004.03.041

Rodriguez F. (2012), *Introducción a los Nanomateriales*. UNAM.

Rowe C.E.D. (1999) *Tantalum and Niobium in chemical applications*. *Tantalum-Niobium International Study Center Bulletin*; 97:2-5.

Schäfer H., Gruehn R., Schulte F. (1966) *The modifications of niobium pentoxide*. *Angewandte Chemie International Edition in English*, (5):40-52, DOI: 10.1002/anie.196600401

Schulz K., Papp J. (2014) *Niobium and tantalum-Indispensable Twins, U.S. Geological Survey Fact Sheet (2):2014–3054*, DOI: 10.3133/fs20143054

Shi W., Song S., Zhang H. (2013) *Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures*. *Chemical Society Review*, (42):5714-5743. DOI: 10.1039/C3CS60012B

Shimizu H., Sato H., Nishimura S., Honda M., (2005) *Electrical Properties of Anodically Oxidized Nb₂O₅ and Si-Doped Nb₂O₅ Films*, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44:(9A): 6664 – 6666. DOI: 10.1143/JJAP.44.6664

Silva J.B. (2010) *Síntese, Caracterização e Avaliação de Compostos de nióbio como catalisador ácido em reação modelo*. Tese de Doutorado, Instituto Nacional de Pesquisas Especiais: São José dos Campos.

Silva P.P., Guerra W. (2010) *Platina*. *Química Nova na Escola*, (32):128-129.

Silva A., Silva V., Queirós C., Pinto J. (2012) *Avanços na Síntese Química: Síntese Assistida por Microondas*, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto.

Silverstein R.M., Webster F.X. & Kiemle D.J. (2005) *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 8ª edicao. New York, John Wiley & Sons Inc., cap.2, ISBN: 978-0-470-91401-4

Sreethawong T., Ngamsinlapasathian S., Yoshikawa S. (2012) *Crystalline mesoporous Nb₂O₅ nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol-gel process*. *Materials Letter*, (78):135-138, DOI: 10.1016/j.matlet.2012.03.045

Steed J. (2013) *Chemistry in its element: niobium*. London: Royal Society of Chemistry; Disponível em: www.rsc.org/chemistryworld/podcast/interactive_periodic_table_transcripts/niobium.asp, acessado em: 10 de Novembro de 2016.

Stroppa D.G., Giraldi T.R., Leite E.R., Varela J.V., Longo E. (2008) *Obtenção de Filmes Finos de TiO₂ Nanoestruturado pelo Método dos Precursores Poliméricos*. *Química Nova*, (31):1706-1709, DOI: 10.1590/S0100-40422008000700020

Thomaz D.T. (2012) *Processamento de Cerâmicas Tipo Al₂O₃-MgAl₂O₄ por Radiação de Microondas*. Florianópolis, Departamento de Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Santa Catarina.

Verma A., Singh P. K. (2013) *Sol-gel derived nanostructured niobium pentoxide thin films for electrochromic applications*. *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 52 A, pp 593 – 598.

Vosoughifar, M. (2017) *Preparation of nanocrystalline niobium pentoxide with different morphologies via a thermal decomposition route*. *J Mater Sci: Mater Electron* 28:532–536. DOI: 10.1007/s10854-016-5555-5

Wanderley K.A., Alves J., Severino e Paiva-Santos, C.O. (2011) *Síntese hidrotermal assistida por microondas como metodologia sintética eficiente para obtenção da rede metalorgânica [ZN(BDC)(H₂O)₂]_n*. *Química Nova*, 34(3):434-438. ISSN 0100-4042. DOI: 10.1590/S0100-40422011000300013.

Weissman J.G., Ko E.I. (1990) *Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. Catalysis Today*, 8(1):27-36, DOI: 10.1016/0920-5861(90)87005-N

Xia Y.N., Yang P.D., Sun Y. G., Wu Y.Y., Mayers B., Gates B., Yin Y.D., Kim F., Yan H.Q., (2003) *One-dimensional nanostructures: Synthesis, Characterization, and applications. Advanced Materials Research*. 15(5):353-389, DOI: 10.1002/adma.200390087

Yuvakkumar R., Hong S.I. (2015) *Structural phase transitions in niobium oxide nanocrystals, Phase Transitions*, 88(9):897-906, DOI: 10.1080/01411594.2015.1033420

Zhao Y., Zhou X., Ye L., Tsang S.C.E. (2012) *Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. Nano Reviews*, (3):1-11, DOI: 10.1002/chin.201249229.

Zurer P.S.C., Washington P.T. (2016) *Nióbium*. Disponível em <http://pubs.acs.org/cen/80th/niobium.html#top>. Acessado em: 16 de Outubro de 2016.