



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Estudo da síntese e caracterização do niobato de cobre via método sol-gel a partir da preparação do precursor de nióbio.

VITOR MANOEL SILVA FERNANDES DE SOUZA

FEVEREIRO/2025

Natal - RN

VITOR MANOEL SILVA FERNANDES DE SOUZA

**ESTUDO DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO NIOBATO DE COBRE VIA
MÉTODO SOL-GEL A PARTIR DA PREPARAÇÃO DO PRECURSOR DE NIÓBIO.**

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Uilame Umbelino Gomes.

Coorientadora: Profa. Dra. Sibele Berenice Castella Pergher.

NATAL/RN
FEVEREIRO/2025

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Souza, Vitor Manoel Silva Fernandes de.

Estudo da síntese e caracterização do niobato de cobre via método sol-gel a partir da preparação do precursor de nióbio / Vitor Manoel Silva Fernandes de Souza. - 2025.
88 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Natal, RN, 2025.

Orientação: Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes.

Coorientação: Profa. Dra. Sibebe Berenice Castella Pergher.

1. Oxalato Amoniacal de Nióbio - Dissertação. 2. Niobato de Cobre - Dissertação. 3. Sol-Gel - Dissertação. 4. Síntese - Dissertação. I. Gomes, Uílame Umbelino. II. Pergher, Sibebe Berenice Castella. III. Título.

RN/UF/BCZM
620.1(043.3)

CDU

VITOR MANOEL SILVA FERNANDES DE SOUZA

ESTUDO DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO NIOBATO DE COBRE VIA
MÉTODO SOL-GEL A PARTIR DA PREPARAÇÃO DO PRECURSOR DE NIÓBIO.

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Uilame Umbelino Gomes
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Prof^a. Dra. Sibebe Berenice Castella Pergher
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Dr. Cleber da Silva Lourenço
EXTERNO

Maria Veronilda Macedo Souto
EXTERNO

Dedico esta dissertação à minha família, a Sophia e Luzia, por apoiarem minha jornada mesmo quando a distância se fez presente. E com carinho, à memória do meu avô Manoel Nazareno da Silva.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus e Nossa Senhora Aparecida por me guiarem até aqui;

Aos meus pais, Manuel e Cristina e a minha irmã, Vitória por todo apoio, amor e carinho que sempre esteve presente em nossa família;

As minhas princesas, minhas filhas, Sophia Manuela e Luzia Manuela, por serem a principal razão da minha felicidade e da minha força de vontade;

Ao meu avô, Nazareno, que em vida sempre acreditou em mim e me incentivou a qualquer custo;

Ao Professor Dr. Uilame Umbelino Gomes e a Professora Dra. Sibebe Berenice Castella Pergher, pela confiança, a oportunidade dada, a orientação e incentivo para com este trabalho;

A Me. Kívia Fabiana Galvão de Araújo, pela amizade e por todo o apoio, paciência, orientação e a dedicação dada a este trabalho;

Aos Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais (LMCME) e ao Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) pelo suporte técnico, análises e caracterizações.

Aos professores Drs. Maria José e Cleber Lourenço por toda ajuda e ensinamentos;

Aos colegas de laboratório pelos momentos de descontração, risadas e boas lembranças.

A Universidade Federal do Rio Grande do Norte e aos Professores;

Ao Departamento de Materiais - DEMAT - pela colaboração com as análises.

Aos meus amigos que me apoiaram e incentivaram durante minha vida acadêmica.

A química é a arte de transformar matéria e descobrir os segredos do universo.

Marie Curie

RESUMO

O niobato de cobre (CuNb_2O_6) tem despertado crescente interesse científico devido às suas propriedades e aplicações tecnológicas, abrangendo desde células solares até dispositivos de micro-ondas e lasers infravermelhos. Considerando a necessidade de desenvolver metodologias mais simples e economicamente viáveis para sua produção, este estudo investigou a síntese do CuNb_2O_6 por meio do método sol-gel protéico, uma rota química úmida ainda pouco explorada para a formulação desse material, a obtenção do precursor de nióbio constitui o foco central deste estudo, sendo um passo fundamental para a síntese eficiente do niobato de cobre. Essa abordagem destaca-se como uma alternativa sustentável, partindo da preparação do precursor oxalato amoniacal de nióbio, obtido por processos de fusão e complexação, além do uso de nitrato de cobre comercial. Ambos os precursores apresentam elevada solubilidade em água, e a gelatina foi empregada como agente quelante e polimerizante, conferindo maior controle sobre a formação do material. Os géis resultantes foram submetidos a tratamentos térmicos controlados, sendo calcinados em mufla a temperaturas de 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C por um período de três horas, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. A caracterização das amostras foi realizada por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise Química por Dispersão de Energia (EDS), além da Análise Termogravimétrica (TG) para avaliação do oxalato de nióbio. Os resultados revelaram que, a 600 °C, o CuNb_2O_6 foi completamente formado na fase monoclinica, enquanto a elevação da temperatura para 1000 °C favoreceu a cristalização predominante da fase ortorrômbica, evidenciando a transição estrutural do material. Além da eficácia na obtenção do niobato de cobre, a metodologia adotada demonstrou sua eficiência ao reduzir significativamente a temperatura e o tempo de síntese em ambas as estruturas cristalinas. As amostras produzidas apresentaram elevada pureza, ausência de contaminações e morfologias características compatíveis com os dados reportados na literatura, reforçando o potencial desse método como uma alternativa promissora para a síntese do CuNb_2O_6 .

Palavras-chave: *Oxalato Amoniacal de Nióbio; Niobato de Cobre; Sol-Gel; Síntese.*

ABSTRACT

Copper niobate (CuNb_2O_6) has garnered increasing scientific interest due to its properties and technological applications, ranging from solar cells to microwave devices and infrared lasers. Considering the need to develop simpler and more cost-effective methodologies for its production, this study investigated the synthesis of CuNb_2O_6 using the protein-based sol-gel method, a wet chemical route that remains relatively unexplored for the formulation of this material. The production of the niobium precursor constitutes the central focus of this study, as it represents a fundamental step toward the efficient synthesis of copper niobate. This approach stands out as a sustainable alternative, starting with the preparation of the ammonium oxalate niobium precursor, obtained through fusion and complexation processes, along with the use of commercial copper nitrate. Both precursors exhibit high solubility in water, and gelatin was employed as a chelating and polymerizing agent, providing greater control over material formation. The resulting gels underwent controlled thermal treatments, being calcined in a muffle furnace at temperatures of 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, and 1000 °C for three hours, with a heating rate of 5 °C/min. The samples were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), in addition to Thermogravimetric Analysis (TGA) for assessing the niobium oxalate. The results revealed that at 600 °C, CuNb_2O_6 was fully formed in the monoclinic phase, whereas increasing the temperature to 1000 °C favored predominant crystallization in the orthorhombic phase, highlighting the structural transition of the material. In addition to the effectiveness in producing copper niobate, the adopted methodology proved to be efficient in significantly reducing both the temperature and synthesis time for both crystalline structures. The obtained samples exhibited high purity, absence of contamination, and characteristic morphologies consistent with data reported in the literature, reinforcing the potential of this method as a promising alternative for CuNb_2O_6 synthesis.

Keywords: *Ammonium niobium oxalate; Copper Niobate; Sol-Gel; Synthesis.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) do Nb metálico.....	20
Figura 2: Representação da estrutura cristalina do Nb ₂ O ₅ monoclínica.....	21
Figura 3: Estrutura do oxalato amoniacal de nióbio.....	24
Figura 4: Distribuição dos átomos na estrutura monoclínica do Oxalato de Nióbio...24	
Figura 5: Representação das estruturas dos complexos de Cu (I) e Cu (II).....	27
Figura 6: Representação dos Niobatos de fórmula ANb ₂ O ₆	29
Figura 7: Coloração do Niobato de Cobre calcinado a (A)700°C, (B)800°C e (C)900°C.....	31
Figura 8: Estruturas cristalinas do Niobato de Cobre (a)monoclínica, (b)ortorrômbica.....	31
Figura 9: Estruturas cristalinas do Niobato de Cobre.....	32
Figura 10: Micrografia do Niobato de Cobre em diferentes temperaturas de calcinação. (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C e (d) 900 °C.....	33
Figura 11: Difratoograma do Pentóxido de Nióbio utilizado para o experimento.....	47
Figura 12: Difratoograma do Nitrato de Cobre.....	48
Figura 13: Microscopia do Pentóxido de Nióbio utilizado para o experimento, ampliado em 2000x (a) e 4000x (b).....	49
Figura 14: Difratoograma do Oxalato Amoniacal de Nióbio sintetizado.....	50
Figura 15: Oxalato de Nióbio ampliado em A) 500x, B) 2000x e C) 6000x.....	52
Figura 16: Oxalato de Nióbio ampliado em 10000x.....	53

Figura 17: Microanálise química do Oxalato de Nióbio.....	54
Figura 18: Gráfico da TG para o Oxalato de Nióbio.....	56
Figura 19: Difratoograma do Niobato de Cobre.....	59
Figura 20: Difratoograma ampliado do Niobato de Cobre.....	59
Figura 21: Micrografia ampliada em 2000x do Niobato de cobre calcinado em a) 600 °C, b) 700°C, c) 800°C, d) 900°C e e) 1000°C.....	61
Figura 22: Micrografia do Niobato de cobre calcinado em 600°C ampliada em a) 5000x, b)10000x e c) 15000x.....	63
Figura 23: Micrografia do Niobato de cobre calcinado em 700°C ampliada em a) 5000x, b)10000x e c) 15000x.....	65
Figura 24: Micrografia do Niobato de cobre calcinado em 800°C ampliada em a) 5000x, b)10000x e c) 15000x.....	66
Figura 25: Micrografia do Niobato de cobre calcinado em 900°C ampliada em a) 5000x, b)10000x e c) 15000x.....	68
Figura 26: Micrografia do Niobato de cobre calcinado em 1000°C ampliada em a) 5000x, b)10000x e c) 15000x.....	70
Figura 27: Niobato (600 °C) - micrografia da região da análise pontual e gráfico das porcentagens atômicas da composição química.....	72
Figura 28: Niobato (700 °C) - micrografia da região da análise pontual e gráfico das porcentagens atômicas da composição química.....	73
Figura 29: Niobato (800 °C) - micrografia da região da análise pontual e gráfico das porcentagens atômicas da composição química.....	74

Figura 30: Niobato (900 °C) - micrografia da região da análise pontual e gráfico das porcentagens atômicas da composição química.....75

Figura 31: Niobato (1000 °C) - micrografia da região da análise pontual e gráfico das porcentagens atômicas da composição química.....76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Porcentagem atômica do Oxalato de Nióbio.....	54
Tabela 2: Resultado da TG para o Oxalato Amoniacal de Nióbio.....	57
Tabela 3: Porcentagem dos elementos na amostra de Niobato de Cobre - 600 °C...72	
Tabela 4: Porcentagem dos elementos na amostra de Niobato de Cobre - 700 °C...73	
Tabela 5: Porcentagem dos elementos na amostra de Niobato de Cobre - 800 °C...74	
Tabela 6: Porcentagem dos elementos na amostra de Niobato de Cobre - 900 °C...75	
Tabela 7: Porcentagem dos elementos na amostra de Niobato de Cobre - 1000°....76	

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

% – percentagem

θ – ângulo de Bragg

°C – graus Celsius

K – Kelvin

μm – micrômetro (unidade de comprimento)

nm – nanômetro (unidade de comprimento)

mg – miligrama (unidade de massa)

min – minuto (unidade de tempo)

mL – mililitro (unidade volumétrica)

g/cm^3 – gramas por centímetros cúbicos

kJ mol^{-1} – (unidade de energia por quantidade de matéria)

DRX – Difração de Raios-X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS - Microanálise Química por Energia Dispersiva

TG - Análise Termogravimétrica

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

O – Oxigênio

Cu – Cobre

Nb – Nióbio

Nb_2O_5 – Pentóxido de nióbio

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – Nitrato de cobre

CuNb_2O_6 – Niobato de cobre

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1	Nióbio.....	19
2.2	Oxalato Amoniacal de Nióbio.....	22
2.3	Cobre.....	25
2.4	Niobatos.....	28
2.5	Niobato de Cobre.....	29
2.6	Aplicações.....	34
2.7	Sol-Gel.....	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1	Síntese do Oxalato Amoniacal de Nióbio.....	39
3.1.1	Fusão.....	40
3.1.2	Decantação.....	41
3.1.3	Lavagem.....	41
3.1.4	Complexação.....	42
3.2	Síntese do Niobato de Cobre.....	42
3.2.1	Estequiometria.....	42
3.2.2	Metodologia para a Síntese Sol-Gel.....	43
3.2.3	Tratamento térmico.....	44
3.3	Caracterizações.....	44
3.3.1	Difração de Raios-X (DRX).....	44
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
3.3.3	Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....	45
3.3.4	Análise Termogravimétrica.....	46
3.3.5	Caracterizações dos pós de partida.....	46
3.3.5.1	Difratograma de Raios X do Pentóxido de Nióbio.....	46
3.3.5.2	Difratograma de Raios X do Nitrato de Cobre.....	47
3.3.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura do Pentóxido de Nióbio.....	48
4	RESULTADOS.....	50
4.1	Caracterização do Oxalato Amoniacal de Nióbio.....	50
4.1.1	Estrutura Cristalina do Oxalato Amoniacal de Nióbio.....	50

4.1.2	Morfologia do Oxalato Amoniacal de Nióbio.....	51
4.1.3	Análise Elementar do Oxalato Amoniacal de Nióbio.....	53
4.1.4	Decomposição Térmica do Oxalato Amoniacal de Nióbio.....	54
4.2	Caracterização do Niobato de Cobre.....	57
4.2.1	Estrutura Cristalina do Niobato de Cobre.....	58
4.2.2	Morfologia do Niobato de Cobre.....	60
4.2.3	Análise Elementar do Niobato de Cobre.....	71
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	78
	REFERÊNCIAS.....	79

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, a ciência vem buscando a formação de substâncias inovadoras e multifuncionais para serem utilizadas no ramo industrial, com isso, novos materiais de diferentes composições estão sendo desenvolvidos através das alterações dos parâmetros na etapa de síntese (SOUTO, 2013).

Os compostos formados por cobre e nióbio estão ganhando destaque nesses projetos. No caso do cobre, suas excelentes propriedades físicas e químicas, como alta condutividade elétrica, e seu aumento de atividade catalítica em processos de oxidação o tornam especialmente interessante. Já o nióbio, um metal abundante no planeta, com mais de 98% de suas reservas localizadas no Brasil, possui propriedades notáveis e é de fácil obtenção, sendo amplamente utilizado na fabricação de capacitores. (SOUTO, 2013; NASCIMENTO, 2021).

Os sistemas compostos por nióbio e oxigênio são chamados de niobatos. A classificação do Niobato se dá a partir do elemento que está a ele ligado, por exemplo, quando esse sistema se liga a um metal alcalino, obtêm-se os niobatos alcalinos; já ao se combinar com um metal de transição, são formados os niobatos do tipo columbita. Neste estudo, o metal escolhido para compor o sistema foi o cobre, resultando no niobato de cobre, que é classificado como um niobato de columbita (PRIYADARSHANI et al, 2017).

Para a realização da síntese do niobato de cobre, ao variar os parâmetros utilizados, como reagentes, temperatura e tempo, varia-se as possibilidades de composições e fases distintas que podem ser obtidas, ou seja, compostos com diferentes atributos (PRIYADARSHANI et al, 2017).

Esse composto possui excelentes propriedades, destacando-se suas características ópticas, elétricas, químicas e fotocatalíticas. Além disso, ele apresenta alta resistência à corrosão e à oxidação, pontos de fusão e ebulição elevados, e boas condutividades térmica e elétrica. Essas propriedades tornam o material adequado para aplicações em ambientes extremos e em dispositivos avançados, onde estabilidade e durabilidade são essenciais. A combinação de resistência química e eficiência de condução também o torna um candidato promissor para uso em catalisadores e componentes eletrônicos de alta performance. (PRIYADARSHANI et al, 2017; PRIYADARSHANI et al, 2016).

Por esses fatores, o niobato de cobre vem entrando em evidência na ciência, e conseqüentemente, gerando uma grande busca na aplicabilidade para este composto, como em equipamentos de células solares, de micro-ondas, fotocátodos, sensores de lasers de infravermelho com pulsos ultracurtos, entre outros (PRIYADARSHANI et al, 2017; ZHANG et al, 2009; LI et al, 2021; PRIYADARSHANI et al, 2018; PRIYADARSHANI et al, 2016).

A forma mais comum para a síntese do niobato de cobre é através do método de reação em estado sólido, utilizando como precursores o óxido de cobre e nióbio metálico ou o pentóxido de nióbio (PRIYADARSHANI et al, 2017; LI et al, 2021; PRIYADARSHANI et al, 2018). Entretanto, há uma procura pela otimização das rotas de obtenção deste composto, com o objetivo de obter pós cada vez mais finos e conseqüentemente com melhores propriedades, com isso, a técnica de obtenção via método sol-gel é uma alternativa para a síntese de pós nanoestruturados, visto que esta técnica dispõe de uma alta pureza, por ser um processo mais homogêneo, além da obtenção de pós ultrafinos, assim, temos as características principais para a utilização deste método (metodologia simples e baixo custo) (ZHANG et al, 2009).

Considerando a evolução acerca de novos dispositivos de células solares, microondas e lasers infravermelhos, e as diversas propriedades e aplicações tecnológicas ao qual o niobato tem se destacado, o material agrega de forma eficaz no processo de produção de nanomateriais mais simples e de baixo custo, mas com alta performance. Assim, a motivação central desta pesquisa é sintetizar o precursor do Nb (Oxalato Amoniacal de Nióbio) para investigar sua eficácia na síntese do Niobato de Cobre (CuNb_2O_6) monoclinico pelo método proteico sol-gel, e estudar sua influência nos parâmetros de calcinação, buscando a otimização da síntese do CuNb_2O_6 nanoestruturado, uma vez que os precursores - Oxalato de Nióbio e o Nitrato de Cobre $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ - apresentam alta solubilidade em água.

Em resumo, neste trabalho, objetivou-se a síntese do Oxalato Amoniacal de Nióbio para a utilização em reações químicas, além da síntese do Niobato de Cobre via método sol-gel protéico, com ênfase na influência das condições de calcinação utilizando um precursor de nióbio apropriado para a metodologia de síntese em questão e tem como principal enredo a contribuição para avanços significativos na área de Ciência e Engenharia de Materiais ao que diz respeito no desenvolvimento de tecnologias avançadas.

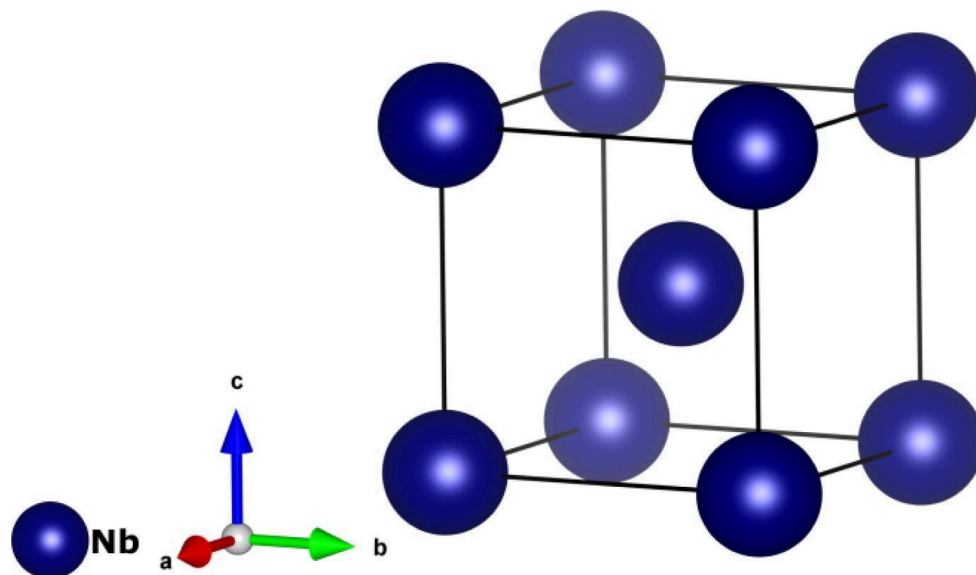
2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Nióbio

O nióbio (Nb) é um metal de transição pertencente ao grupo 5B da Tabela Periódica, com número atômico 41 e massa atômica de 92,9064 u, segundo União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), sua configuração eletrônica é $[\text{Kr}]4d^45s^1$. Sua densidade é de $8,57 \text{ g/cm}^3$, e é considerado um metal refratário, ou seja, possui pontos de fusão e ebulição extremamente altos, $2477 \text{ }^\circ\text{C}$ e $4744 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, por isso se torna resistente a altas temperaturas (NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, 2016; ASHCROFT, N. W., & MERMIN, N. D., 1976; D.R. LIDE., 2004).

O nióbio, em seu estado puro, possui uma aparência prateada e brilhante, sendo caracterizado por sua maciez e elevada ductilidade. Sua estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado (CCC), conforme ilustrado na figura 1. Dentre suas propriedades notáveis, destaca-se a supercondutividade, manifestada quando resfriado abaixo de sua temperatura crítica ($T_c = 9,3 \text{ K}$, ou $-263,8 \text{ }^\circ\text{C}$), momento em que sua resistência elétrica se torna praticamente nula, conferindo-lhe excelente capacidade de condução térmica. Em condições normais de temperatura e pressão (CNTP), sua resistividade elétrica é de $15,2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Além disso, o nióbio pode apresentar diversos estados de oxidação, sendo o +5 o mais estável e comum, o que lhe confere uma ampla variedade de propriedades e amplia suas aplicações tecnológicas (LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R. DE; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C., 2015; ASHCROFT, N. W., & MERMIN, 1976; NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, 2016.; D.R. LIDE., 2004; J. HALBRITTER., 1987).

Figura 1: Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) do Nb metálico.



Fonte: (LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R. de; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, 2015.)

Além das propriedades já ditas, o Nióbio apresenta alta resistência térmica e a corrosão, estando presente no seu estado bruto, em forma de minério na Columbita-Tantalita e no Pirocloro, no qual há mais de 95% no Brasil, o país que possui a maior reserva de Nióbio do mundo, dentre o seu percentual de 20 ppm em escala mundial (LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R. de; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C., 2015).

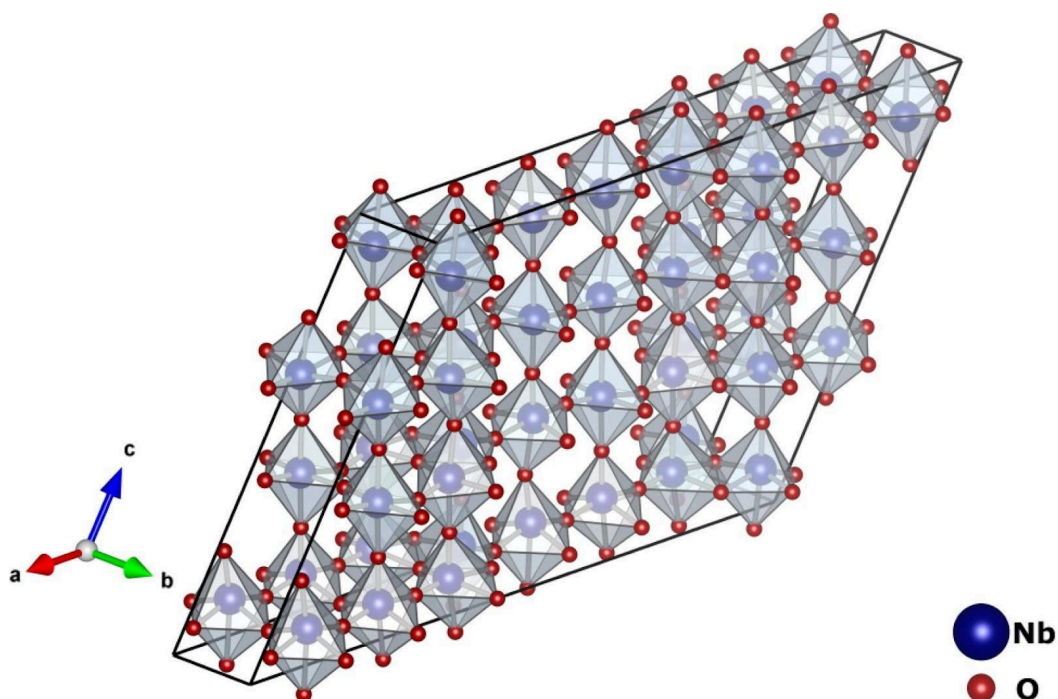
Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME, 2023), a maior produtora de Nióbio se localiza em Minas Gerais, na cidade de Araxá, que há mais de 50 anos domina a produção global do metal. Diretamente, o Brasil acaba sendo o maior exportador, tendo os Estados Unidos, China e Japão como os principais compradores para a utilização na construção civil e elétrica, tendo grande aplicabilidade, na China por exemplo, apresenta uma larga produção de capacitores a base de nióbio (RAKOWSKI, S., 1996).

O nióbio, como já mencionado, é um metal amplamente encontrado na crosta terrestre, principalmente no Brasil, e em diferentes estados de oxidação. Entre eles estão: 0, correspondente ao nióbio metálico (Nb); +2, encontrado no monóxido de nióbio (NbO); +4, presente no dióxido de nióbio (NbO₂); e o mais comum, +5, no pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), que é amplamente utilizado como

precursor em diversas aplicações, incluindo este estudo (GRAÇA, M. P. F. et al., 2015); GRAÇA, M. P. F. et al., 2013).

Entre os estados de oxidação do nióbio, o +5 é o mais estável, encontrado predominantemente no pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). Esse composto apresenta diferentes estruturas cristalinas, sendo as mais comuns: pseudo-hexagonal, ortorrômbica, tetragonal e monoclinica. Entre essas, a fase monoclinica é a mais estável, o que a torna relevante para aplicações tecnológicas, como na produção de catalisadores, materiais fotocromáticos e dispositivos eletrônicos. Na figura 2 é mostrada a estrutura monoclinica do pentóxido de nióbio (AEGERTER, M. A., 2001; AEGERTER, M. A.; SCHMITT, M.; GUO, Y., 2002; LE VIET, A. et al., 2010).

Figura 2: Representação da estrutura cristalina do Nb_2O_5 monoclinica.



Fonte: (NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. 2016.)

Essa diversidade de estados de oxidação resulta em óxidos com características e propriedades únicas, o que amplia as possibilidades de aplicação do nióbio em vários campos. Destacam-se, entre suas aplicações, a fabricação de capacitores eletrolíticos sólidos, circuitos supercondutores, dispositivos fotocromáticos

e células solares sensibilizadas por corantes, por motivo da suas propriedades variadas, como alta permissividade dielétrica, estabilidade térmica, boa resistência à corrosão, alto índice de refração, baixa absorção e alta transparência no UV-Vis. Essas propriedades tornam o nióbio essencial para o desenvolvimento de tecnologias avançadas e sustentáveis (NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. 2016; GRAÇA, M. P. F. et al., 2015).

Independente da fase cristalina em que se encontra o pentóxido de nióbio, o material destaca-se por suas partículas de formatos variados, como esférico irregular e plaquetas. Essas formas influenciam diretamente as propriedades do material. Entre essas propriedades, destaca-se o fato de o Nb_2O_5 ser um semicondutor tipo n, com banda de gap variando entre 3,1 e 4,0 eV, além de apresentar alta estabilidade química e densidade de $4,36 \text{ g/cm}^3$ (SOUTO, M. V. M. et al., 2016; SU, K. et al., 2021; TAQUES TRACTZ, G. et al., 2021).

A ampla aplicabilidade do Nb_2O_5 inclui o uso como fotocatalisador, devido à sua banda de gap e à grande área superficial específica, que favorecem alta absorção de luz na região do espectro visível. Adicionalmente, o pentóxido de nióbio também é amplamente utilizado em catálise heterogênea, destacando-se pela excelente atividade e seletividade em reações químicas, como hidratação, desidratação e oxidação. Essas propriedades tornam o material altamente versátil para aplicações tecnológicas e industriais (LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, 2014; SUDRAJAT, H. et al., 2019).

2.2 Oxalato Amoniacal de Nióbio (OAN)

Além das aplicações já citadas, o pentóxido de nióbio através de processos físico-químicos, pode ser utilizado como substância base para o preparo de demais compostos precursores de nióbio, como o Oxalato Amoniacal de Nióbio (OAN). Pesquisas têm explorado a síntese de precursores de nióbio com o objetivo de aprimorar suas propriedades físico-químicas, ampliando, assim, suas possíveis aplicações.

Os precursores pretendidos variam de acordo com o produto final obtido e ao método de síntese em que se deseja aplicar. Para o OAN, por se tratar de um complexo de alta solubilidade e baixa toxicidade é tratado como um precursor ideal

para sínteses em meios aquosos (SOUTO ET AL., 2018; BAYOT ET AL. 2003; DAPPER ET AL., 2024; DEBLONDE ET AL., 2019).

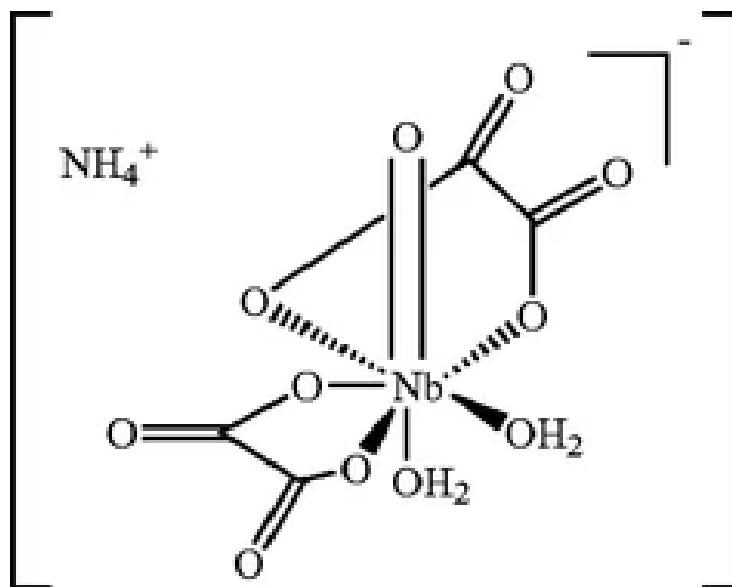
O oxalato é sintetizado pela reação do pentóxido de nióbio hidratado com íons oxálicos. O ácido oxálico e o oxalato de amônio funcionam como um agente quelante, com íons oxalato atuando como ligantes bidentados, capazes de formar complexos estáveis com o nióbio (KHRISHNAMURTY E HARRIS, 1961).

A nomenclatura dos complexos de nióbio é definida com base na quantidade de grupos oxalato coordenados ao íon metálico. Esses complexos são tradicionalmente classificados como mono, bis ou tris (oxalato), conforme a quantidade de ligantes oxalato presentes na estrutura química. Tal distinção reflete diretamente a estequiometria do composto, influenciando suas propriedades físico-químicas e reatividade. Os primeiros exemplos dessa classificação foram amplamente descritos na literatura científica, estabelecendo uma base para a compreensão dos comportamentos estruturais e eletrônicos desses complexos (COTTON, F. A., WILKINSON, G., MURILLO, C. A., & BOCHMANN, M., 1999).

Em 1969, Mathern et al. descreveram a estrutura do tris(oxalato)oxiniobato de amônio monohidratado, representado por $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. A análise estrutural revelou que o composto possui uma geometria de bipirâmide pentagonal, resultante da coordenação de três grupos oxalato ao núcleo niobato ($\text{Nb}=\text{O}$). Essa configuração cria um complexo de coordenação caracterizado por cinco ligações em torno do íon metálico, organizadas em uma estrutura poliédrica. A determinação desta estrutura foi fundamental para compreender as interações químicas e propriedades geométricas dos complexos oxalatos de nióbio (MATHERN, G.; WEISS, R.; ROHMER, R., 1969).

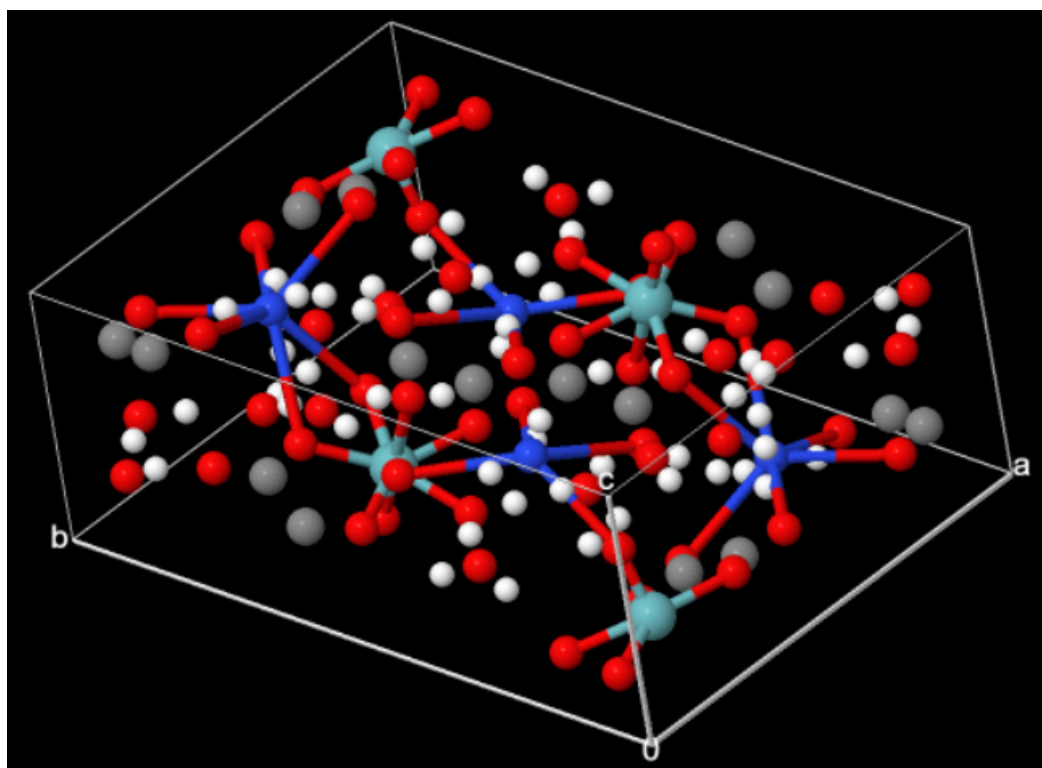
Nas figuras 3 e 4, pode-se visualizar a estrutura e a distribuição dos átomos do Oxalato Amoniacal de Nióbio, sendo possível a análise dos grupos oxalato e a ligação $\text{Nb} = \text{O}$, demonstrando a geometria do complexo, além da forma que os átomos estão dispostos na estrutura cristalina monoclinica.

Figura 3: Estrutura do oxalato amoniacal de níbio.



Fonte: (SU, T. et al., 2009)

Figura 4: Distribuição dos átomos na estrutura monoclinica do Oxalato de Níbio.



Fonte: ICSD.

2.3 Cobre

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), o cobre pertence ao grupo 11 da tabela periódica e é classificado como um metal de transição, assim como o nióbio. Esse elemento possui número atômico 29, configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ e massa atômica de 63,546 u (GREENWOOD, N. N., & EARNSHAW, A., 1997).

O cobre apresenta dois estados de valência mais comuns: +1 e +2, sendo que o estado +2 é o mais frequente em reações químicas. Em sua forma pura, o cobre tem uma coloração laranja-avermelhada e estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Sua densidade é de 8,92 g/cm³, e ele possui altos pontos de fusão e ebulição, de 1083 °C e 2567 °C, respectivamente (PATNAIK, P., 2002; CALLISTER, W., 2015; GREENWOOD, N. N., & EARNSHAW, A., 1997).

Devido à sua estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), o cobre apresenta alta maleabilidade e ductilidade. Isso ocorre porque os átomos estão organizados em planos cristalinos empilhados em camadas, o que facilita o deslizamento de uma camada sobre a outra quando submetido a forças externas. Esse arranjo permite ao material deformar-se sem quebrar, contribuindo para suas propriedades mecânicas excepcionais (SILVA, L. A. et al., 2019; CALLISTER, W., 2015).

Estudos indicam que o Cobre começou a ser utilizado há cerca de 10.000 a.C, no Oriente Médio, sendo encontrado alguns objetos já produzidos com o metal. Por conta das suas características, o Cobre possui facilidade em ser moldado, um dos motivos para ter sido escolhido naquela época, visto que possuía pouca tecnologia (CRADDOCK, P. T., 1995).

A partir da Idade do Cobre, 5.000 a.C, o Cobre foi extremamente utilizado, principalmente para a produção das mais diversas ferramentas, ornamentos e também de armas, além da fabricação do Bronze, confeccionado pela fusão do Cobre com o Estanho. Sendo usado futuramente pelos Egípcios para práticas médicas (CRADDOCK, P. T., 1995; MOOREY, P. R. S., 1999).

Atualmente, o Cobre é extremamente útil nas mais diversas áreas, de acordo com a VALE S.A (2022), o Cobre é o terceiro metal mais utilizado no mundo, atrás do ferro e do alumínio, mas que está acontecendo uma crescente em relação a sua demanda, visto que, mais de 60% do metal é utilizado na aplicação elétrica, e com

as energias renováveis em alta, está ocorrendo uma elevada procura pelo material (RAMOS, S. V., 2014; SILVA, L. A. et al., 2019).

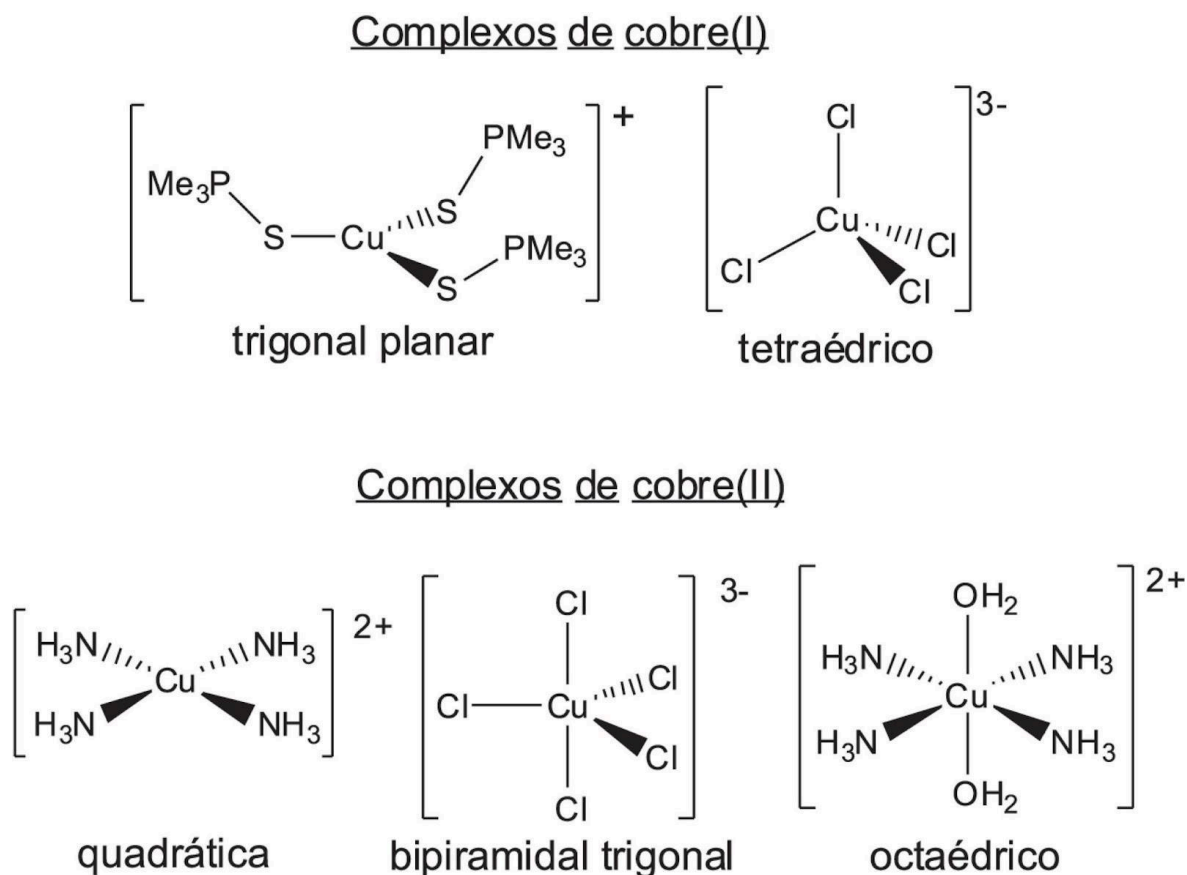
Devido às suas propriedades, o cobre é amplamente utilizado na indústria, sendo empregado em diversos materiais e setores. Ele é maleável, reciclável, tem boa resistência à corrosão ($E^{\circ} = +0,34 \text{ V}$) e a altas temperaturas. Além disso, destaca-se pela sua excelente condutividade elétrica ($61,7 \text{ S}\cdot\text{m}\cdot\text{mm}^{-2-1}$) e térmica (RAMOS, S. V., 2014; SILVA, L. A. et al., 2019).

Exemplos incluem a fabricação de vergalhões, barramentos, cabos condutores, e sua aplicação na indústria automobilística, de telefonia e em equipamentos eletrônicos. O cobre também é usado na produção de destiladores para alambiques na fabricação de cachaça, abrangendo áreas como a construção civil e a saúde. Na área da saúde, o cobre é utilizado, por exemplo, na produção em pequena escala de dispositivos intrauterinos (DIUs), além de ser aproveitado em ambientes hospitalares para impedir a proliferação de microrganismos, por possuir capacidade antimicrobiana (SILVA, L. A. ET AL., 2019; DAVIS, J. R., 2001).

O cobre é um metal que apresenta uma abundância considerável, no Brasil, segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM, 2023), são produzidas mais de 300 mil toneladas do metal anualmente, entretanto, esse percentual equivale a menos de 2% da produção mundial. As maiores minas produtoras de cobre no Brasil são encontradas no Pará e em Goiás, conforme o Serviço Geológico do Brasil (CPRM, 2021).

Os complexos de cobre apresentam diferentes estados de oxidação, implicando diretamente nas possíveis geometrias para os complexos. O cobre em seu estado de oxidação +1 é capaz de prever duas geometrias, sendo elas trigonal planar e tetraédrica, pois apresenta números de coordenação 3 e 4. Para o cobre +2, contendo os números de coordenação 4, 5 e 6, as geometrias possíveis são quadrado planar, bipirâmide trigonal (BPT) e octaédrica. A figura 5 representa o cobre nas suas diversas geometrias (PATNAIK, P., 2002; SILVA, L. A. et al., 2019).

Figura 5: Representação das estruturas dos complexos de Cu (I) e Cu (II).



Fonte: (SILVA, L. A. et al., 2019)

Os compostos de coordenação são formados por ligações covalentes coordenadas, envolvendo um átomo metálico ou íon central e um ou mais ligantes. Nesse tipo de interação, o metal atua comoceptor de elétrons, enquanto os ligantes funcionam como doadores de elétrons. Entre esses compostos, temos os sais de cobre, como o Nitrato de Cobre (II) $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$. Quando dissolvido em água, o íon cobre (II) forma complexos de maneira imediata com moléculas de água. No caso do Nitrato de Cobre, o composto em solução aquosa se apresenta como um aquocomplexo, é um sal inorgânico, de coloração azulada e higroscópico, logo, apresenta alta solubilidade em água (MIESSLER, G. L.; FISHER, P. J.; TARR, D. A., 2014; SKOOG, D.A. et al., 2014.).

Para o Nitrato de cobre, a cor azul, característica dos compostos de cobre (II), resulta da absorção de luz na faixa de 600 a 1000 nm, que corresponde às regiões

do visível (na faixa do amarelo) e infravermelho. Essa absorção faz com que a luz complementar, predominantemente azul, seja refletida e percebida visualmente (MIESSLER, G. L.; FISHER, P. J.; TARR, D. A., 2014; SKOOG, D.A. et al.,2014).

2.4 Niobatos

Os niobatos são formados a partir de sistemas que incluem o nióbio e o oxigênio em conjunto a um cátion metálico ou não-metálico, logo, os niobatos pertencem a classe dos óxidos, sendo considerado uma cerâmica avançada (PRIYADARSHANI, N.; GIRISUN, T.C. SABARI; RAO, S. VENUGOPAL., 2017).

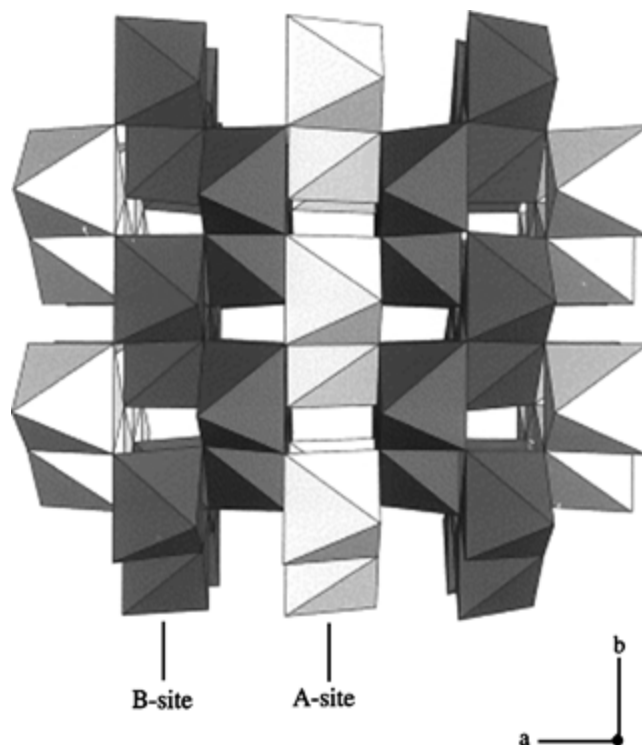
Os niobatos são classificados de acordo com o metal que está combinado ao sistema Nióbio-Oxigênio. Para aqueles que estão ligados a um metal alcalino ou alcalino-terroso, localizados na primeira e segunda família da tabela periódica, respectivamente, são denominados os Niobatos Alcalinos e Niobatos Alcalino-terrosos, temos como exemplos o Niobato de Lítio (LiNbO_3), de Sódio (NaNbO_3), de Potássio (KNbO_3) e Niobato de Bário (BaNb_2O_6). Para aqueles sistemas que estão ligados a um metal de transição, são conhecidos por Niobatos de Columbita, como exemplos temos o próprio Niobato de Cobre (CuNb_2O_6), que será desenvolvido neste projeto, o Niobato de Níquel, de Manganês, de Cobalto, de Ferro, entre outros (PRIYADARSHANI, N.; GIRISUN, T.C. SABARI; RAO, S. VENUGOPAL., 2017).

Por motivos da sua grande gama de possibilidades que podem ser formadas de Niobatos, esses compostos apresentam grande variabilidade em sua estrutura cristalina, garantindo uma ampla aplicabilidade, com propriedades diversas, como elevada estabilidade térmica, boas características dielétricas e fotocatalíticas, além das propriedades ópticas (NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F., 2016).

Os niobatos de columbita, através do método de síntese padrão, por reação do estado sólido ou moagem de alta energia, são desenvolvidos a temperaturas entre 1100 °C e 1200 °C, apresentando a estrutura cristalina ortorrômbica como a mais comum, tendo grande semelhança com as perovskitas, na quais apresentam uma temperatura de síntese superior ao dos niobatos (PULLAR, ROBERT C.,2009).

Na figura 6, é apresentada a estrutura dos Niobatos que apresentam geometria octaédrica e fórmula ANb_2O_6 , em que A representa um cátion de carga +2.

Figura 6: Representação dos Niobatos de fórmula ANb_2O_6 .



Fonte: (PULLAR, Robert C., 2009)

2.5 Niobato de Cobre

O niobato de cobre ($CuNb_2O_6$), pertencente à classe dos niobatos de columbita, pode ser sintetizado sob diferentes condições e composições, resultando em duas fases cristalinas distintas. Quando a síntese é realizada e o tratamento térmico acontece entre 700 e 900 °C, forma-se a fase monoclinica, enquanto temperaturas acima de 900 °C favorecem a formação da fase ortorrômbica (PRIYADARSHANI, N.; GIRISUN, T.C. SABARI; RAO, S. VENUGOPAL., 2017; PRIYADARSHANI, N.; SABARI GIRISUN, T. C.; RAVIDHAS, C., 2016; NUNES, B. N. ET AL., 2020; PULLAR, ROBERT C., 2009.).

Ambas as fases compartilham estruturas baseadas em octaedros geometricamente empacotados, com os octaedros de CuO_6 desempenhando um papel fundamental na distinção das formas cristalinas. Na fase monoclinica, os octaedros apresentam uma simetria distorcida, enquanto na ortorrômbica exibe uma simetria mais regular. Essas variações estruturais influenciam diretamente as

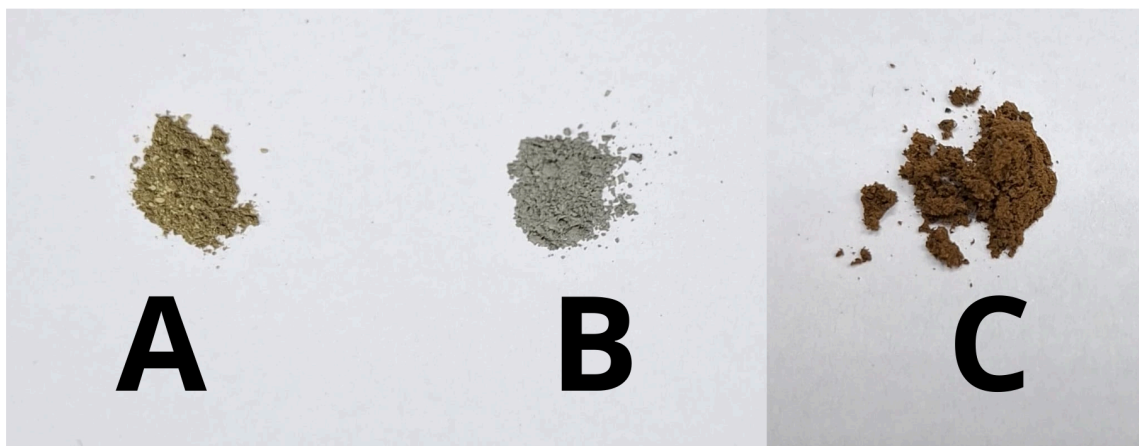
propriedades físico-químicas do material (SABARI GIRISUN, T. C. ET AL., 2021; PRIYADARSHANI, N.; VINITHA, G.; GIRISUN, T.C. SABARI., 2018).

Essas características são formadas a partir de um conjunto das propriedades do cobre e do nióbio, entre elas estão principalmente as elétricas, fazendo com que o Niobato de Cobre seja tratado como um supercondutor, podendo ser empregado em áreas como a fotocatalise, como armazenador de energia e em dispositivos eletrônicos (ZHANG, X., & YU, J. 2011).

O CuNb_2O_6 pode ser obtido em duas fases cristalinas distintas: monoclinica, e ortorrômbica, formada a temperaturas superiores . A fase monoclinica foi identificada pela primeira vez em 1977, por Wahlström e Marinder, durante o estudo de um sistema ternário envolvendo cobre, nióbio e oxigênio. Embora seja possível sintetizar cada fase isoladamente, variações nos parâmetros de síntese podem levar à formação simultânea das duas fases, causando alterações que são vistas a olho nú, como na coloração do pó obtido após o tratamento térmico. Existe uma faixa de temperatura em que é possível encontrar as duas estruturas cristalinas em coexistência, utilizando o método de síntese padrão, por reação do estado sólido, essa faixa está entre 900 °C e 1000 °C (KRATZHELLER, B.; GRUEHN, R., 1992; WAHLSTRÖM, EBBA; MARINDER, BENGT-OLOV.,1977; GOMES, GUILHERME AUGUSTO BARROS., 2022; ARAÚJO, KÍVIA FABIANA GALVÃO DE., 2023).

Segundo Husson e Felten, ocorrerão transformações visuais em relação ao Niobato de Cobre a depender da metodologia de síntese, temperatura de calcinação e conseqüentemente, estrutura cristalina. Quando o políformo se encontra em fase monoclinica, apresenta uma coloração entre o verde e o amarelo. Para a fase ortorrômbica, o material tende a adquirir uma coloração mais escura, com tons mais fortes, como cinza e preto. Essas diferenças podem ser visualizadas na figura 7 (HUSSON et al., 1977a, 1977b, 1977c; FELTEN, E. J.,1967).

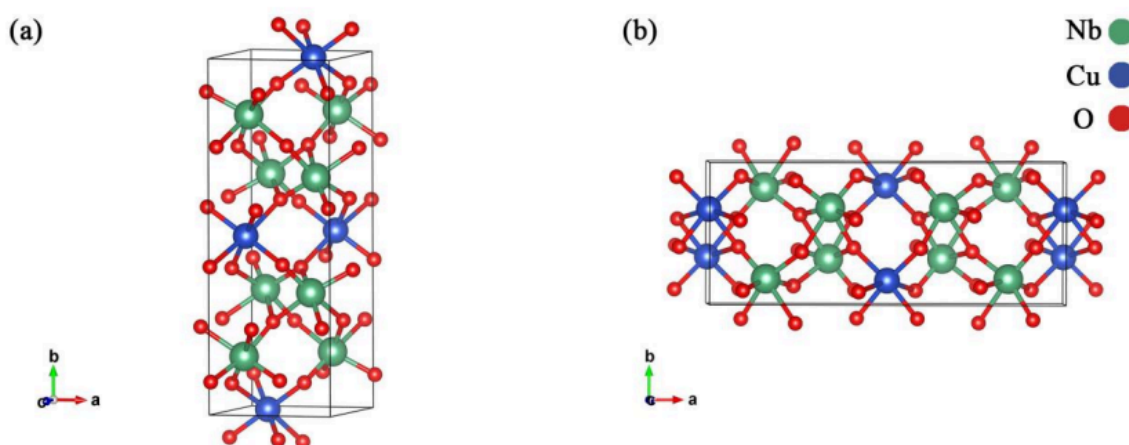
Figura 7: Coloração do Niobato de Cobre calcinado a (A)700°C, (B)800°C e (C)900°C.



Fonte: Autor, 2024.

No CuNb_2O_6 , as ligações nos polimorfos são organizadas em uma estrutura octaédrica. Entretanto, a diferenciação entre as fases cristalinas ocorre devido às variações nas simetrias dos octaedros de CuO_6 : em uma fase, os octaedros apresentam simetria regular, enquanto na outra exibem uma configuração distorcida, como mostrado na figura 8 (PRIYADARSHANI, N.; VINITHA, G.; GIRISUN, T.C. SABARI., 2018; SABARI GIRISUN, T. C. et al., 2021).

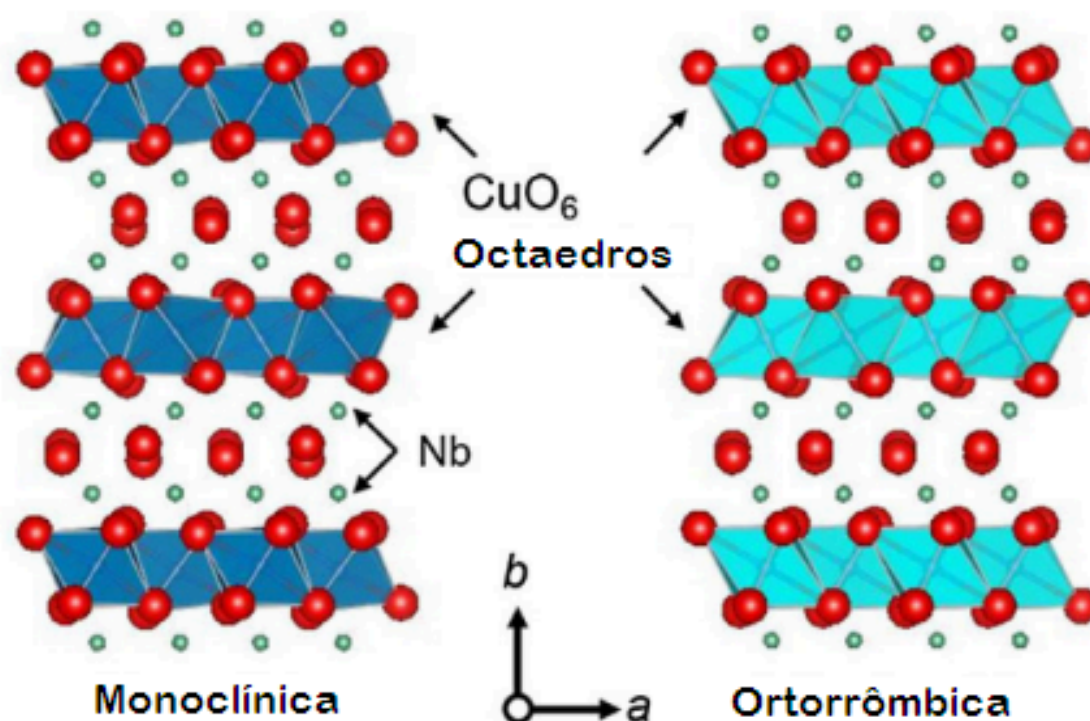
Figura 8: Estruturas cristalinas do Niobato de Cobre (a)monoclínica, (b)ortorrômica.



Fonte: Gomes, 2022.

Os átomos de Cobre dispostos na estrutura irão fazer com que ocorra o efeito Jahn-Teller, no caso, se trata de um fenômeno que ocorre em compostos coordenados, comumente de geometria octaédrica. Para o Niobato de Cobre, esse efeito só acontece com a estrutura ortorrômbica, o que causa a distorção em sua configuração, a figura 9 demonstra esse efeito visualmente (COTTON, F. A., WILKINSON, G., MURILLO, C. A., & BOCHMANN, M., 1999; MIESSLER, G. L.; FISHER, P. J.; TARR, D. A., 2014; GOMES, GUILHERME AUGUSTO BARROS., 2022).

Figura 9: Estruturas cristalinas do Niobato de Cobre.

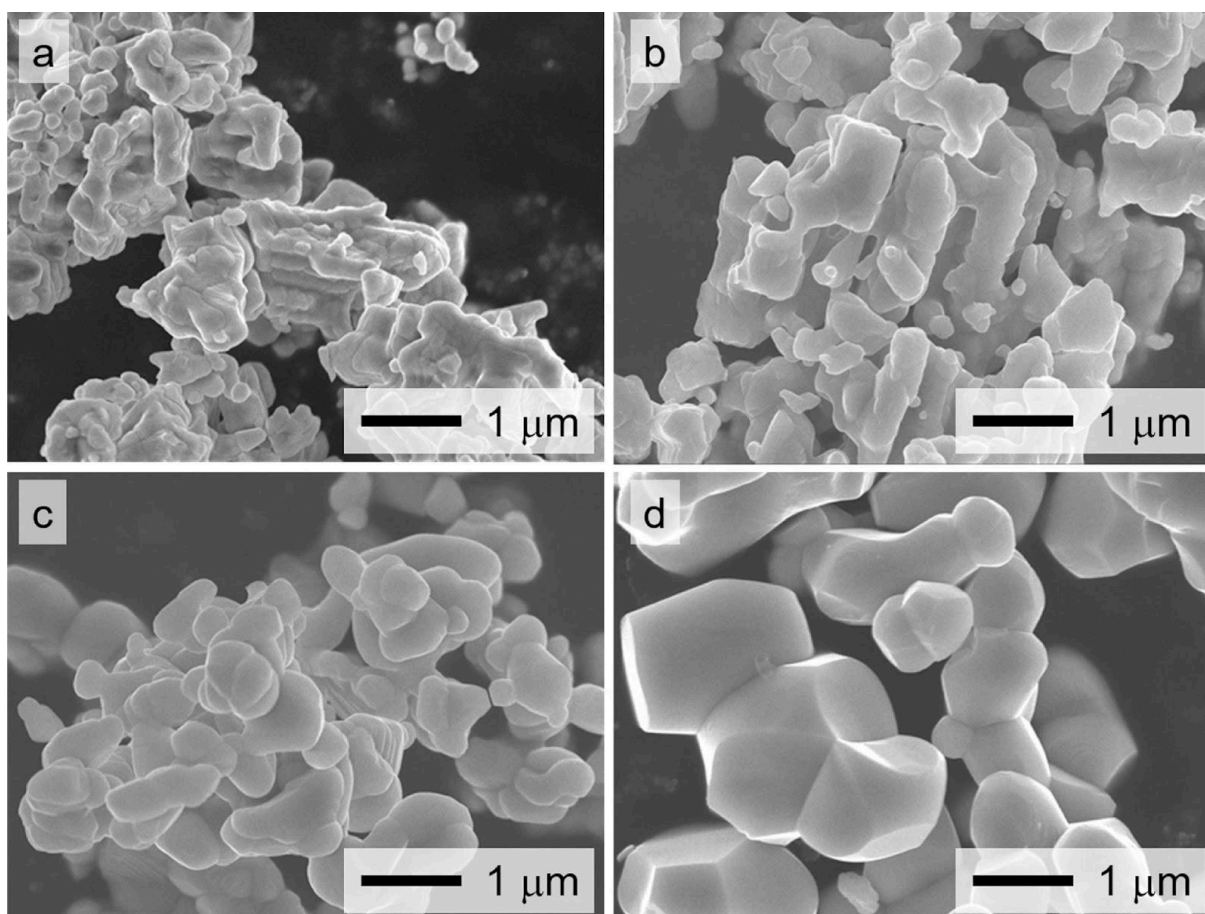


Fonte: Adaptada de (KAMIMURA et al, 2018).

Além das estruturas cristalinas, com o aumento da temperatura de calcinação, a morfologia do Niobato de Cobre também se modifica. De acordo com a figura 10, na fase monoclinica (a-c), o aumento na temperatura de calcinação promove o aglomerado progressivo de nanopartículas. Por outro lado, na fase ortorrômbica (d), as partículas exibem uma morfologia que combina o formato de

plaquetas com uma aparência esférica irregular (PRIYADARSHANI, N.; VINITHA, G.; GIRISUN, T.C. SABARI., 2018; KAMIMURA, S. et al., 2018).

Figura 10: Micrografia do Niobato de Cobre em diferentes temperaturas de calcinação. (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C e (d) 900 °C.



Fonte: (KAMIMURA et al, 2018).

Os niobatos de columbita são geralmente sintetizados em temperaturas elevadas, superiores a 1100 °C. Contudo, a introdução do cobre no processo confere um grau distinto de ordenação superficial, permitindo que a síntese seja realizada de maneira mais simplificada. Essa modificação atua como um redutor, diminuindo significativamente a temperatura necessária para a sua formação (PULLAR, ROBERT C., 2009).

Ademais, outras modificações podem implicar na temperatura de calcinação e obtenção do composto, por exemplo o método de síntese. O Niobato de Cobre pode ser sintetizado a partir de três métodos distintos, o mais comum é por reação

do estado sólido, mas também é possível por metodologias úmidas, como Sol-Gel e Hidrotermal (LIANG, W., ET AL., 2020; ZHANG, X., & YU, J. 2011).

2.6 Aplicações

O estudo do CuNb_2O_6 tem atraído atenção devido à sua ampla aplicabilidade no campo ambiental e suas notáveis propriedades físico-químicas. Este material semicondutor destaca-se por ser de baixo custo, seguro para o meio ambiente e por apresentar alta resistência à corrosão, além de estabilidade química e térmica. Sua natureza antifotocorrosiva, combinada com excelentes propriedades ópticas e elétricas, como alta transparência na região do visível e desempenho fotovoltaico superior, o tornam promissor para a fabricação de dispositivos como células solares e células fotoeletroquímicas. No entanto, existem algumas limitações como a recombinação de cargas e a atividade fotocatalítica são desafios a serem superados para otimizar seu potencial (PRIYADARSHANI, N.; VINITHA, G.; GIRISUN, T.C. Sabari., 2018; PRIYADARSHANI, N.; SABARI GIRISUN, T. C.; RAVIDHAS, C. 2016; NUNES, B. N. et al., 2020; SABARI GIRISUN, T. C. et al., 2021; KAMIMURA, S. et al., 2018; TANG, Y. et al., 2019).

Principalmente pelas suas propriedades elétricas, suas aplicações surgem nesse nicho, sendo possível a utilização em equipamentos de armazenamento de energia, fotocatalise, no setor ambiental e como catalisadores heterogêneos.

O Niobato de Cobre em baterias de íons de Lítio foi utilizado como ânodo, logo, ele é o polo negativo da bateria, agindo como agente oxidante, sofrendo redução ao perder elétrons. O material se torna favorável para essa aplicação devido sua alta capacidade reversível, com boa retenção de capacidade e ótimo coeficiente de difusão (LEE, SUNG-YUN ET AL., 2020).

Com a aplicação na fotocatalise, o Niobato pode ser utilizado para tratamento de efluentes que apresentam corantes orgânicos na sua composição, essa característica é dada utilizando a radiação ultravioleta e visível. O CuNb_2O_6 possui estrutura e propriedades que irão fazer com que ocorram reações de oxirredução que serão responsáveis por promover a grande eficiência na remediação ambiental (ZAREI-CHALESHTORI, MARYAM ET AL., 2014).

Devido a alta estabilidade térmica, resistência à corrosão e suas propriedades ópticas e elétricas, o Niobato de Cobre é promissor para o uso em

catálise heterogênea, principalmente em condições extremas. Além da sua aplicação em sensores fotoeletroquímicos, de gases e de compostos orgânicos voláteis (VOC), muito utilizados para a preservação do meio ambiente e detecção de poluentes. Suas propriedades semicondutoras, favorecem seu uso em sensores, pois permite uma maior precisão nas medidas em que ocorrem variações elétricas. Sua compatibilidade com os processos fotocatalíticos, agregado as propriedades citadas, faz com que ocorra um enriquecimento na seletividade e sensibilidade dos sensores (LEE, SUNG-YUN ET AL., 2020; TIAN, YE ET AL., 2022).

2.7 Sol-Gel

A síntese refere-se aos métodos empregados na preparação de compostos químicos, os quais podem variar de acordo com a natureza da substância a ser obtida e o estado físico dos reagentes envolvidos. Esses métodos são geralmente classificados em três categorias principais: reações em fase sólida, líquida e gasosa. A escolha do método e dos parâmetros adequados desempenha um papel crucial, pois afeta diretamente as propriedades finais dos materiais produzidos, incluindo suas características físico-químicas, microestrutural e nível de cristalinidade (HERNANDEZ, R. et al., 2012).

A síntese de materiais é um processo que exige muita técnica e cuidado, para que seja desenvolvido um produto que atenda as propriedades exigidas para tal aplicação, das mais diversas áreas. O método de síntese empregado pode definir as características e propriedades dos materiais, e também o quão favoráveis elas serão (HAHN, SOOKAP., 1994).

Para o Niobato de Cobre, como já dito anteriormente, existem três métodos de síntese possíveis, diferentes metodologias que apresentam características específicas, influenciando diretamente nas propriedades do material produzido (LIANG, W., ET AL. 2020; ZHANG, X., & YU, J., 2011).

O método mais comum para a síntese do Niobato de Cobre é por moagem de alta energia, envolvendo os óxidos de cobre e nióbio como precursores, e realizando o tratamento térmico em seguida. Entretanto, esse processo apresenta alguns pontos indesejados, como um custo energético elevado, visto que comumente a moagem ocorre por cerca de 10 horas ou mais, além do tempo utilizado para a calcinação do material, a possibilidade de formação de fases secundárias, a baixa

homogeneidade e maior risco de contaminação derivada da mistura mecânica via moagem (LIANG, W., ET AL., 2020; ZHANG, X., & YU, J., 2011; ARAÚJO, KÍVIA FABIANA GALVÃO DE., 2023).

Ao trabalhar com nanomateriais, é crucial considerar sua alta sensibilidade, já que suas propriedades podem ser facilmente modificadas pelo método de síntese e pelos parâmetros empregados, levando a alterações no tamanho e na morfologia das partículas. Por isso, para produzir um material, é essencial adotar o método mais eficiente e otimizado, garantindo um processo mais rápido, econômico e com alta produtividade e qualidade (LIMA, M. J. S. et al., 2021; LOPES, O. F. et al., 2015.).

Devido ao crescente interesse na aplicação do niobato em diversas áreas tecnológicas, a síntese também se torna crucial para atender à demanda crescente por nanomateriais de alta qualidade, com propriedades bem definidas e livres de contaminação. Junto a isso o método sol-gel é particularmente relevante, uma vez que é uma rota química úmida pouco explorada para a síntese desse material, fazendo com que a pesquisa preencha essa lacuna de conhecimento, aproveitando a síntese verde e os materiais de alta solubilidade em água para criar um processo mais simples e acessível, ademais, a partir desse método podemos ter um maior controle estequiométrico e cinético da reação (AIROLDI, CLAUDIO; FARIAS, ROBSON FERNANDES DE., 2004; LAZAROVA, K. ET AL., 2014; ZHANG, YING CHUN; FU, BAOJIAN; LIU, QIANG., 2009; MEDEIROS, ANGELA MARIA DE LEMOS., 2007).

A síntese por sol-gel é empregada desde meados do século XIX, inicialmente utilizando géis de sílica. Com o passar dos anos a técnica foi sendo melhor desenvolvida para a síntese de materiais cerâmicos que apresentavam óxidos em sua composição. A partir de 1950, a técnica apresentou grande empregabilidade nos trabalhos científicos, visto que com o método era possível desenvolver pós com características mais eficazes (BRAGA, A. N. S. ET AL., 2014; ROY, D. M., ROY, R., 1954; MCCARTHY, G. J., ROY, R., MCKAY, J. M., 1971; HIRATSUKA, R. S., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H., 1995).

A técnica é derivada do método Pechini, que trata a obtenção de compostos através de redes poliméricas para a formação de substâncias organo-metálicas, polimerizando as propriedades individuais dos metais utilizados a partir de meios aquosos e de baixa energia. Sua aplicação na síntese de óxidos mais complexos

tem sido bastante empregado, principalmente para a obtenção de filmes finos (MEDEIROS, ANGELA MARIA DE LEMOS., 2007; PECHINI, M.P., 1967).

O método Sol-Gel, uma técnica de síntese baseada em rota úmida, é amplamente utilizado devido à sua simplicidade e eficiência. Ele permite a produção de substâncias nanocristalinas de alta pureza com controle de tamanho e homogeneidade das partículas, utilizando temperaturas relativamente baixas e com baixo custo operacional. De início, o método objetiva-se a preparação de uma solução homogênea em gel, composta pelos pós precursores, para que em seguida seja efetuado o tratamento térmico, após esse processo obtém-se o pó desejado com as propriedades estimadas (ZHANG, YING CHUN; FU, BAOJIAN; LIU, QIANG. , 2009; LAZAROVA, K. ET AL., 2014; BRAGA, A. N. S. ET AL., 2014; KAKIHANA, M., 1996).

Uma variação desse método é o Sol-Gel protéico modificado com gelatina, que se deriva do processo tradicional. Nesta abordagem, a gelatina comercial insípida é empregada como agente quelante e polimerizante, direcionando a reação de forma simultânea. Essa modificação otimiza o processo, reduzindo tanto o tempo de síntese quanto os custos, mantendo as vantagens de controle e qualidade do método original (FERREIRA LIMA GARCIA, M. DE.; ALBUQUERQUE, A. K. C. DE., 2018; MEDEIROS, ANGELA MARIA DE LEMOS.,2007).

A gelatina, um biopolímero derivado do colágeno, destaca-se como um excelente agente quelante e polimerizante, devido à sua alta concentração de proteínas, entre 84% e 91%, e sais minerais. Sua capacidade de formar ligações complexas por meio do efeito quelante permite que ela interaja com íons metálicos presentes em solução, auxiliando na síntese de materiais. Durante esse processo, a gelatina sofre hidrólise, ocasionando a quebra de ligações peptídicas na presença de água. Além disso, outros agentes quelantes, como a água de coco, casca de macaxeira, e outras substâncias que apresentem um grau considerável de carboidratos (Amido) e proteínas, também podem ser utilizados devido às suas propriedades proteicas (FERREIRA LIMA GARCIA, M. DE.; MACÊDO, M. A.; SASAKI, J. M., 2002; SILVA, R. M. et al., 2018.).

Ao se dissolver na água, a gelatina passa pelo rompimento de ligações de hidrogênio nos grupos amina (NH_2) e carboxila (COOH) dos aminoácidos, resultando no desnovelamento da cadeia proteica. Essa conformação exposta facilita sua interação com os íons metálicos em solução, formando um gel que posteriormente é

submetido à calcinação para a obtenção do material final (ALBUQUERQUE, A. K., 2018).

O método Sol-Gel é uma técnica de síntese desenvolvida utilizando a água como um solvente para garantir a homogeneidade da solução.

Através do balanceamento efetuado da reação global podemos calcular as quantidades de cada reagente que deve ser utilizada para a síntese.

A proporção estequiométrica vista entre os reagentes de Nióbio e de Cobre para o Niobato de de Cobre é de 1:1:1.

Os reagentes utilizados e medidos com precisão são dissolvidos no solvente, sendo uma etapa fundamental para garantir a homogeneidade da solução. Logo após, agentes quelantes e polimerizantes são adicionados para estabilizar a solução e promover a formação do gel. Assim, a solução é cuidadosamente agitada para assegurar a distribuição uniforme dos componentes e promover a homogeneização e, depois, evaporar o solvente de forma controlada.

Por fim, o gel é mantido em condições de temperatura controlada, permitindo que a água evapore gradualmente, envelhecendo em temperaturas específicas para melhorar a cristalinidade e a estrutura do material. Tal processo de envelhecimento também pode ocorrer durante a secagem do gel e, como resultado final do processo Sol-Gel, tem-se a obtenção do material desejado em uma forma sólida.

A síntese do Niobato de Cobre por meio da reação do estado sólido é considerada um processo dispendioso e demorado, principalmente devido às etapas envolvidas. Além do tempo de moagem, que pode atingir aproximadamente 10 horas, soma-se o período necessário para o tratamento térmico, com a calcinação do material demandando em torno de 6 horas ou mais. Em contraste, a síntese do mesmo material via método sol-gel apresenta uma redução significativa no tempo total do processo. Tanto o preparo da amostra quanto a etapa de calcinação são otimizados, sendo que, para esta última, mantendo os mesmos parâmetros de temperatura, o tempo é reduzido para apenas 3 horas. Essa eficiência torna o método sol-gel uma alternativa mais viável, tanto em termos de tempo quanto de custos, sem comprometer a qualidade do material obtido.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Síntese do Oxalato Amoniacal de Nióbio

Inicialmente para este trabalho foi realizado a obtenção do precursor de Nióbio, denominado como Oxalato Amoniacal de Nióbio $((\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]n\text{H}_2\text{O})$ para em seguida ser realizada a síntese do Niobato de Cobre via método Sol-Gel a partir do precursor produzido.

As etapas dos processos para a obtenção do precursor de Nióbio $((\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]n\text{H}_2\text{O})$ são as seguintes:

- Fusão;
- Decantação;
- Lavagem;
- Complexação.

Para as etapas citadas acima, foram utilizados os seguintes materiais:

- Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5);
- Bissulfato de Potássio (KHSO_4);
- Ácido Acético Glacial (CH_3COOH);
- Ácido Oxálico Cristalizado $((\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$;
- Oxalato de Amônio Monohidratado $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$;
- Água Destilada;
- Água Deionizada;
- Agitador Magnético com Aquecimento;
- Capela;
- Vidrarias;
- Termômetro;
- Almofariz de Ágata;
- Bico de Bunsen;
- Cadinho de Platina;
- Papel de filtro;
- Espátulas.

O oxalato de nióbio foi produzido a partir de processos físico-químicos, partindo do pentóxido de nióbio, inicialmente sendo efetuada uma fusão, seguido de decantação, lavagem e complexação.

A seguir, estão descritos os processos de obtenção do precursor de Nióbio.

3.1.1 Fusão

O precursor de Nióbio é sintetizado a partir do Pentóxido de Nióbio, no qual é submetido a diversos processos físicos e químicos para a obtenção do Oxalato Amoniacal de Nióbio.

Devido a elevada temperatura de fusão do pentóxido de nióbio, para viabilizar e otimizar o processamento, adiciona-se um agente fundente, possibilitando a diminuição dessa temperatura de fusão. O agente fundente utilizado foi o Bissulfato de Potássio. A mistura da solução sólida ocorre de maneira gradativa e controlada, seguida por aquecimento em capela com o auxílio de um bico do tipo Bunsen, até a fusão total do material.

Com o material em estado líquido, esse é submetido a um pistilo até sua temperatura diminuir e o material retornar ao estado sólido para sofrer trituração até apresentar-se em estado de pó.

Esta etapa é responsável por diminuir o tamanho de grão do pentóxido de nióbio.

Para isso, é utilizado uma proporção de 1:7 entre o Pentóxido de Nióbio e o Bissulfato de Potássio, sendo a massa inicial utilizada de Nb_2O_5 igual a 5,0 g.

Após a pesagem dos materiais, efetuar uma mistura mecânica entre as substâncias e macerar utilizando o almofariz de ágata para homogeneizar a mistura, a seguir, a solução sólida é submetida ao aquecimento em um cadinho de platina.

Adicionar aos poucos a mistura a um cadinho e levar para a chama, utilizando o Bico de Bunsen para efetuar o aquecimento até a fusão total.

O material fundido é despejado novamente no almofariz de ágata para que sofra resfriamento, e quando estiver novamente no estado sólido macerar o composto fundido obtido para diminuição do tamanho do grão.

3.1.2 Decantação

O pó obtido após a fusão é submetido à uma etapa de agitação e aquecimento em meio aquoso com o intuito de separar fases ou componentes com diferentes densidades. Nesse processo, o material fundido e agitado pode conter uma mistura de compostos, impurezas ou fases sólidas suspensas em um líquido.

Inicialmente, aquecer em um agitador magnético 100 mL de água deionizada a 80 °C em um béquer, após a temperatura permanecer constante, adicionar o pó fundido obtido na etapa anterior e manter sob agitação e temperatura constantes por 40 minutos;

Posterior a esse período deve-se retirar o béquer da agitação e do aquecimento e deixar o composto decantar por 24 horas.

3.1.3 Lavagem

Após os processos de fusão e decantação, o produto obtido é submetido a uma lavagem a fim de eliminar possíveis impurezas e íons. Essa lavagem é efetuada a partir de uma solução ácida de ácido acético 1% e água deionizada, ambas a uma temperatura de aproximadamente 65°C.

Essa etapa do processo deve ser realizada em uma capela com exaustor ligado e utilizando também uma bomba a vácuo para que o processo seja otimizado.

A princípio, para esta etapa deve-se preparar 1 L de solução de ácido acético glacial 1%, para a preparação da solução ácida utiliza-se 10 ml de ácido acético para 990 ml de água destilada.

Deve-se acoplar o funil com um papel de filtro ao kitasato, adicionar o pó obtido ao filtro e em seguida aquecer a solução ácida preparada a 65 °C e iniciar a lavagem.

Após a lavagem com o ácido acético, aquecer aos poucos 5 L de água deionizada a mesma temperatura de 65 °C e continuar o processo de lavagem;

Por fim, posteriormente a lavagem com a solução ácida e a água deionizada retirar o papel de filtro e reservar o produto lavado em um recipiente fechado.

3.1.4 Complexação

Para esta etapa, também será necessária a capela com exaustor.

Utilizando os agente complexantes, uma mistura será feita nas devidas proporções estequiométricas, com os materiais e água e assim, obter o pó precursor de nióbio.

Inicialmente, prepara-se uma solução equimolar a 65 °C de ácido oxálico e oxalato de amônio;

A proporção utilizada é de 1:3 de Nb_2O_5 para os íons oxálicos.

Após a pesagem dos complexantes, eles são adicionados a água destilada em um béquer com temperatura e agitação constantes, em torno de 65°C, em seguida, o pó obtido a partir dos processos deve ser despejado no béquer até que ocorra a cristalização do produto, a transformação para o estado sólido.

O sólido deve ser retirado do béquer e macerado em um almofariz, pesado e armazenado em um recipiente fechado.

Destarte, todos os processos utilizados culminaram na obtenção do precursor de Nióbio.

3.2 Síntese do Niobato de Cobre

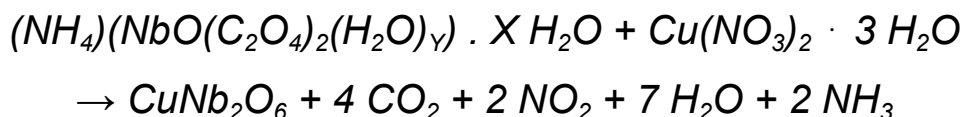
Pelo método Sol-Gel, é um processo químico úmido que envolve a preparação de materiais inorgânicos, como óxidos, vidros e cerâmicas, de maneira controlada. Neste caso, o enfoque é a síntese do Niobato de Cobre ($CuNb_2O_6$) a partir dos precursores de Nióbio e Cobre.

Na síntese pelo método Sol-Gel, temos um procedimento mais homogêneo, mais efetivo, com alto grau de pureza, além de possuir um baixo custo e uma metodologia simples.

3.2.1 Estequiometria

Para que as reações ocorram de maneira eficiente e tenhamos uma maior eficácia, devemos realizar o balanceamento estequiométrico, assim, utilizando as proporções adequadas para a síntese.

A seguir, vemos a reação global balanceada para obtenção do Niobato de Cobre.



No processo de obtenção do Niobato de Cobre, os precursores de Nióbio e Cobre reagem entre si para dar origem ao produto final, sendo o Oxalato Amoniacal de Nióbio e o Nitrato de Cobre os reagentes e tendo o Niobato de Cobre e outras substâncias secundárias como produtos.

As quantidades exatas dos precursores são calculadas a partir do balanceamento da reação química envolvida.

A partir da reação química balanceada, conclui-se que as proporções entre os reagentes Oxalato de Nióbio e Nitrato de Cobre e o produto Niobato de Cobre é 1:1:1.

3.2.2 Metodologia para a Síntese Sol-Gel

O processo se dá primeiramente, usando uma chapa aquecedora com termostato e agitador magnético, aquece-se cerca de 100 mL de água destilada a 70 °C por 20 minutos. Em seguida, adiciona-se a quantidade necessária de gelatina insípida para que a quantidade final desejada seja alcançada. Após essa adição, a mistura é mantida em agitação a 70 °C por mais 20 minutos.

Após esse tempo, adiciona-se o pó precursor de Nióbio e deixa-se a mistura por mais 20 minutos sob as mesmas condições. Acrescenta-se o pó precursor $Cu(NO_3)_2$, mantendo a agitação e a temperatura constantes. Após essa última adição, a mistura é mantida entre 70 °C e 90 °C com agitação por 1 hora ou até a evaporação total da água para a formação do gel.

3.2.3 Tratamento térmico

O tratamento térmico será o último processo para a obtenção do Niobato de Cobre.

O processo de calcinação ocorre em um forno mufla, sob atmosfera de oxigênio, no qual as calcinações serão processadas em diferentes temperaturas a fim de estudar a influência da temperatura de calcinação sob as amostras.

Para este caso, o material foi submetido à calcinação em um forno mufla QUIMIS® Q318M nas temperaturas de 600 °C, 700°C, 800°C, 900° C e 1000°C, por um período de 3 horas e a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min e atmosfera de oxigênio.

3.3 Caracterizações

Após a conclusão do processo de síntese, os pós de Niobato de Cobre foram caracterizados por meio de Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise Química por Energia Dispersiva (EDS), esta última acoplada ao MEV.

Essas técnicas permitem investigar a evolução das fases formadas e transformadas em diferentes temperaturas de calcinação, além de possibilitar a análise microestrutural e a determinação da composição das amostras.

Ademais, o precursor obtido também foi submetido a análise, além dos acima citados, houve a Análise Termogravimétrica (TG), que permite estudar a estabilidade térmicas do material e sua respectiva decomposição.

3.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

O pó precursor sintetizado, Oxalato Amoniacal de Nióbio e os pós obtidos de Niobato de Cobre a partir da síntese via método Sol-Gel foram submetidos a caracterização por Difração de Raios-X, com o intuito de identificar as fases obtidas e confirmar a formação do composto.

Os pós de partida, o pentóxido de nióbio e o nitrato de cobre, foram caracterizados nos seguintes parâmetros: passo de 0,02, com velocidade de 3 °/min, em uma faixa de 10 a 80 para o pentóxido de nióbio e uma faixa de 30 a 90 para o

nitrato de cobre, em um equipamento Rigaku miniflex 2, e seus gráficos obtidos utilizando os softwares X-Pert HighScore Plus e OriginPro 8.6

Enquanto que, para a caracterização por difração de raios-x para o Oxalato Amoniacal de Nióbio e o Niobato de Cobre, foi utilizado um instrumento Bruker D2 Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=1,54\text{\AA}$) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV, utilizando um detector Lynxeye.

E os seguintes parâmetros foram empregados para as análises:

- Fenda divergente: 0,1 mm
- Fenda central: 1 mm
- Passo: 0,02°
- Tempo de aquisição: 0,1 s
- Velocidade: 3,0°/min
- Faixa para o OAN : 10 a 60
- Faixa para o Niobato de Cobre: 10 a 70

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste trabalho, o pó precursor de Nióbio e os pós sintetizados de Niobato de Cobre em diferentes temperaturas foram analisados por esta técnica analítica através do equipamento MEV-FEG da marca ZEISS e modelo Auriga 40, assistido por um detector Bruker E-Flash, nas ampliações 2000x, 5000x, 10000x e 15000x.

3.3.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Sendo assim, as amostras de Oxalato de Nióbio e as de Niobato de Cobre foram submetidas à Microanálise Química por Energia Dispersiva, acoplada ao microscópio, com o objetivo de verificar sua pureza, identificando os elementos presentes em sua composição e avaliando a ocorrência de possíveis contaminações.

3.3.4 Análise Termogravimétrica (TG)

Para este trabalho, apenas a amostra de Oxalato de Nióbio foi submetida a esta análise, visando detectar as substâncias e os grupos funcionais que são decompostos à medida que ocorre um aumento de temperatura. A análise foi realizada em um equipamento TG 209 F3 Tarsus - NETZSCH, com vazão (Padrão do Equipamento): 20 mL/min em atmosfera de gás Nitrogênio em um cadinho de platina, com uma razão de temperatura de 10°C/min, até 800°C.

3.3.5 Caracterizações dos pós de partida

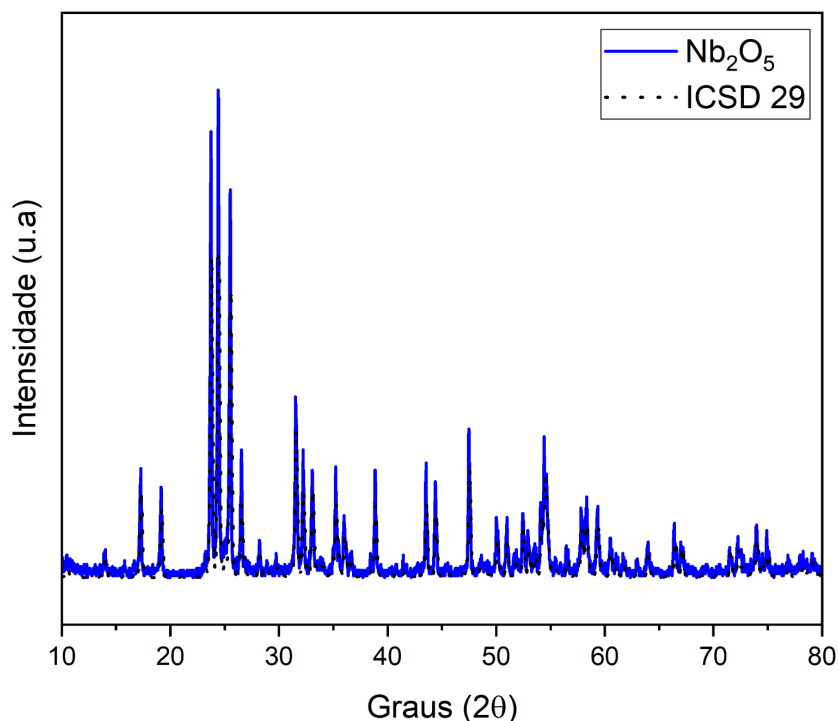
O precursor de Nióbio foi preparado a partir do pentóxido de nióbio envolvido em transformações físico-químicas. Primeiramente, foi efetuado a caracterização do Nb_2O_5 . Como a síntese sol-gel utiliza o oxalato de nióbio e o nitrato de cobre como materiais precursores, logo, também é de extrema importância garantir a pureza e afirmação dos reagentes adotados. Portanto, o Nitrato de Cobre também passou pelo processo de caracterização.

3.3.5.1 Difratograma de Raios X do Pentóxido de Nióbio

Esse procedimento permitiu identificar os picos correspondentes à fase monoclinica do Pentóxido de Nióbio, com base na carta de referência de código ICSD 29, conforme ilustrado na Figura 11.

O difratograma experimental do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) apresentou excelente concordância com o padrão da base de dados do ICSD, confirmando a fase cristalina esperada. A sobreposição dos picos e a similaridade nas intensidades validam a eficácia do método de síntese e a pureza do material, assegurando suas propriedades para as aplicações estudadas.

Figura 11: Difratograma do Pentóxido de Nióbio utilizado para o experimento.



Fonte: Autor, 2024.

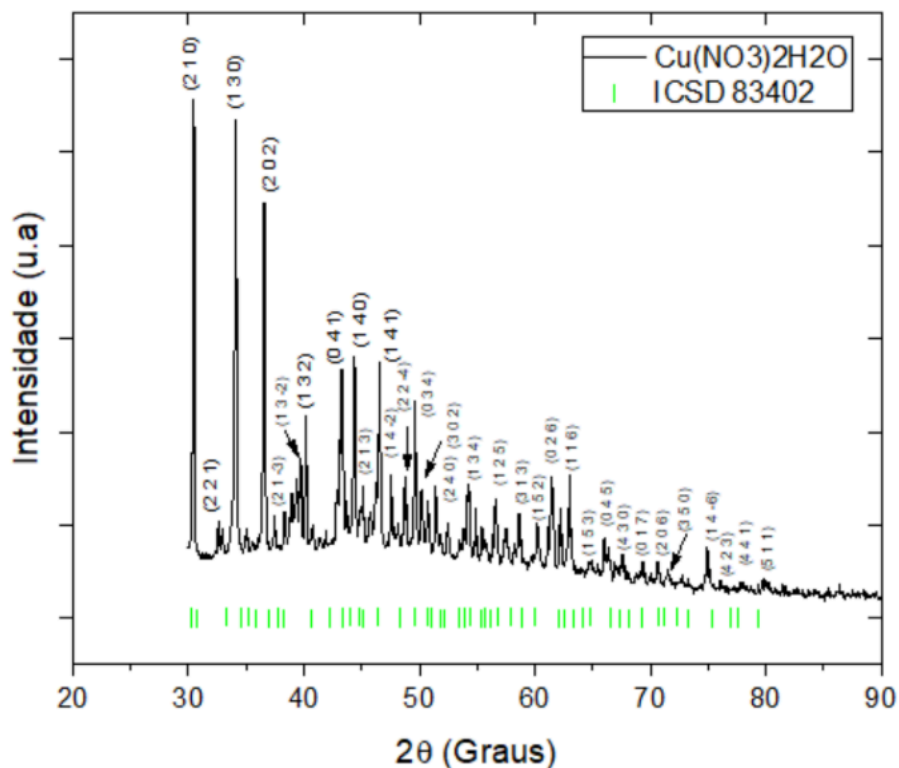
A carta de referência foi obtida do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), é correspondente ao pentóxido de nióbio e está representada pelas linhas tracejadas em preto. A comparação entre os espectros de DRX mostrou que se trata do mesmo composto, uma vez que há uma sobreposição entre os difratogramas, ambos apresentam picos característicos idênticos em seus difratogramas, os principais se dão em torno de 25 graus, são três picos próximos e que caracterizam o material como o pentóxido de nióbio.

3.3.5.2 Difratograma de Raios X do Nitrato de Cobre

Na figura 12, é apresentado o espectro obtido por meio do método de caracterização aplicado a este sal de cobre, permitindo sua comparação com os picos correspondentes da carta padrão do nitrato de cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, com código ICSD 83402. Para esse composto, a utilização desse método analítico torna-se desafiadora devido à alta higroscopicidade do nitrato de cobre, que tem a capacidade de absorver a umidade do ar, prejudicando a precisão da técnica de difração. Contudo, a carta padrão do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi crucial, pois possibilitou a

identificação dos picos característicos, confirmando que se tratava do nitrato de cobre como precursor.

Figura 12: Difratoograma do Nitrato de Cobre.

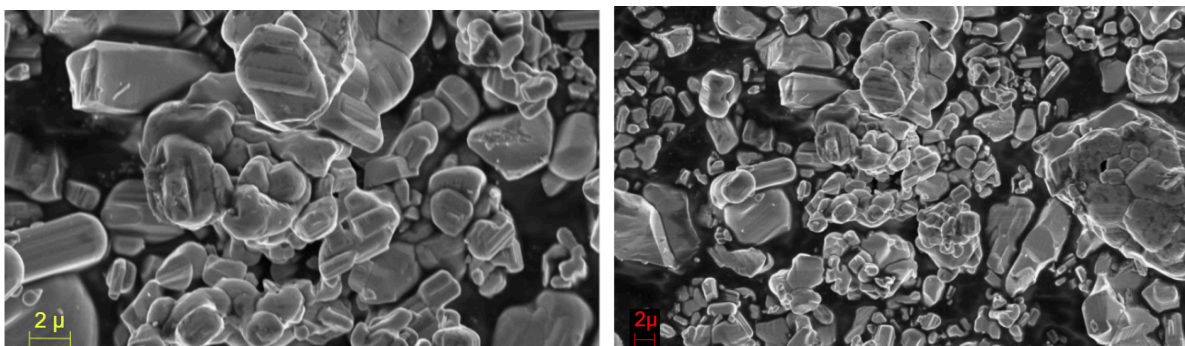


Fonte: Autor, 2024.

3.3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura do Pentóxido de Nióbio

Ademais, o óxido de nióbio, substância utilizada na síntese do precursor de nióbio, foi caracterizado via microscopia eletrônica de varredura (MEV), e foi constatado que as partículas exibem tamanhos diversos, morfologia irregular e superfície lisa, compatível com as partículas de Nb_2O_5 . Além disso, é possível observar que algumas partículas se aglomeram, formando grânulos de maior dimensão, como pode ser identificado na figura 13 (LOPES, O. F. et al., 2015).

Figura 13: Microscopia do Pentóxido de Níobio utilizado para o experimento, ampliado em 2000x (a) e 4000x (b).



Fonte: Autor, 2024.

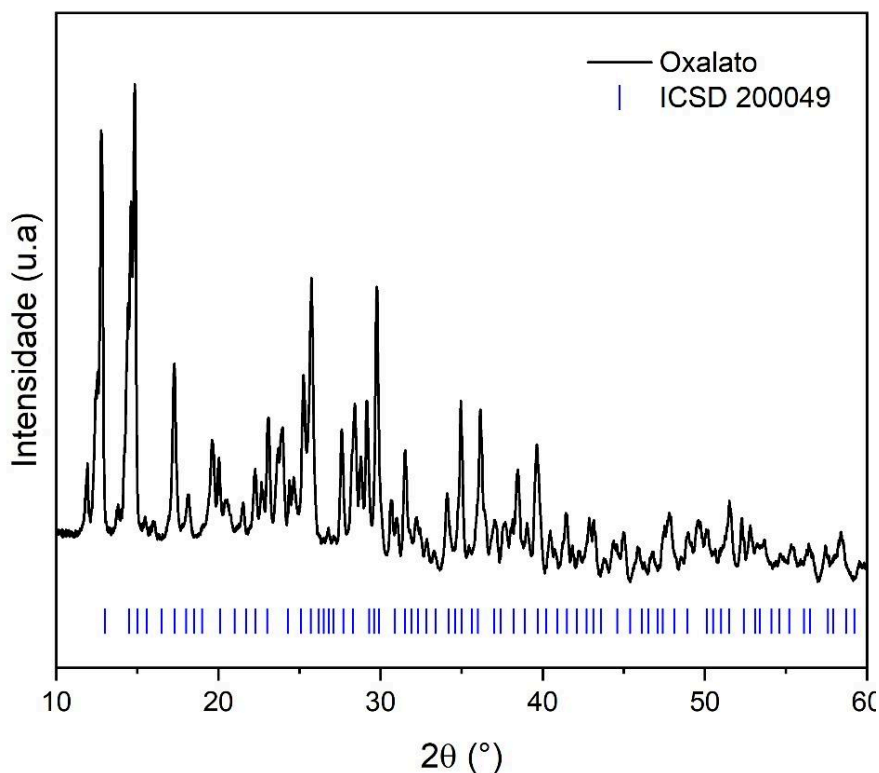
4 RESULTADOS

4.1 Caracterização do Oxalato Amoniacal de Nióbio

4.1.1 Estrutura Cristalina do Oxalato Amoniacal de Nióbio

Utilizando as referências dadas pelo ICSD, carta número 200049, para o oxalato amoniacal de nióbio, percebe-se que os picos característicos do oxalato amoniacal de nióbio se encontram em 13° , 15° , 17° , 27° , 29° e 30° , condizente com os difratogramas encontrados na base de dados. Na figura 14 é possível visualizar o resultado.

Figura 14: Difratograma do Oxalato Amoniacal de Nióbio sintetizado.



Fonte: Autor, 2024.

Ainda, o difratograma nos indica uma porcentagem amorfa no complexo, esta parte que condiz com a estrutura orgânica (C_2O_4) encontrada na estrutura do complexo (SU, T. et al., 2009).

No difratograma de raios X do oxalato amoniacal de nióbio, a fase amorfa é identificada por um halo difuso na região entre 20° e 40° (2θ), característico da falta

de ordem cristalina. Essa desordem está associada à organização molecular do íon oxalato (C_2O_4)²⁻, que não forma uma estrutura cristalina definida, contrastando com os picos estreitos de fases cristalinas (CULLITY, B. et al., 1957; SU, T. et al., 2009).

Ao comparar a carta com o difratograma construído, os picos característicos se sobressaem, confirmando a formação do complexo de nióbio. Além do DRX, outras técnicas foram utilizadas para maior validação.

4.1.2 Morfologia do Oxalato Amoniacal de Nióbio

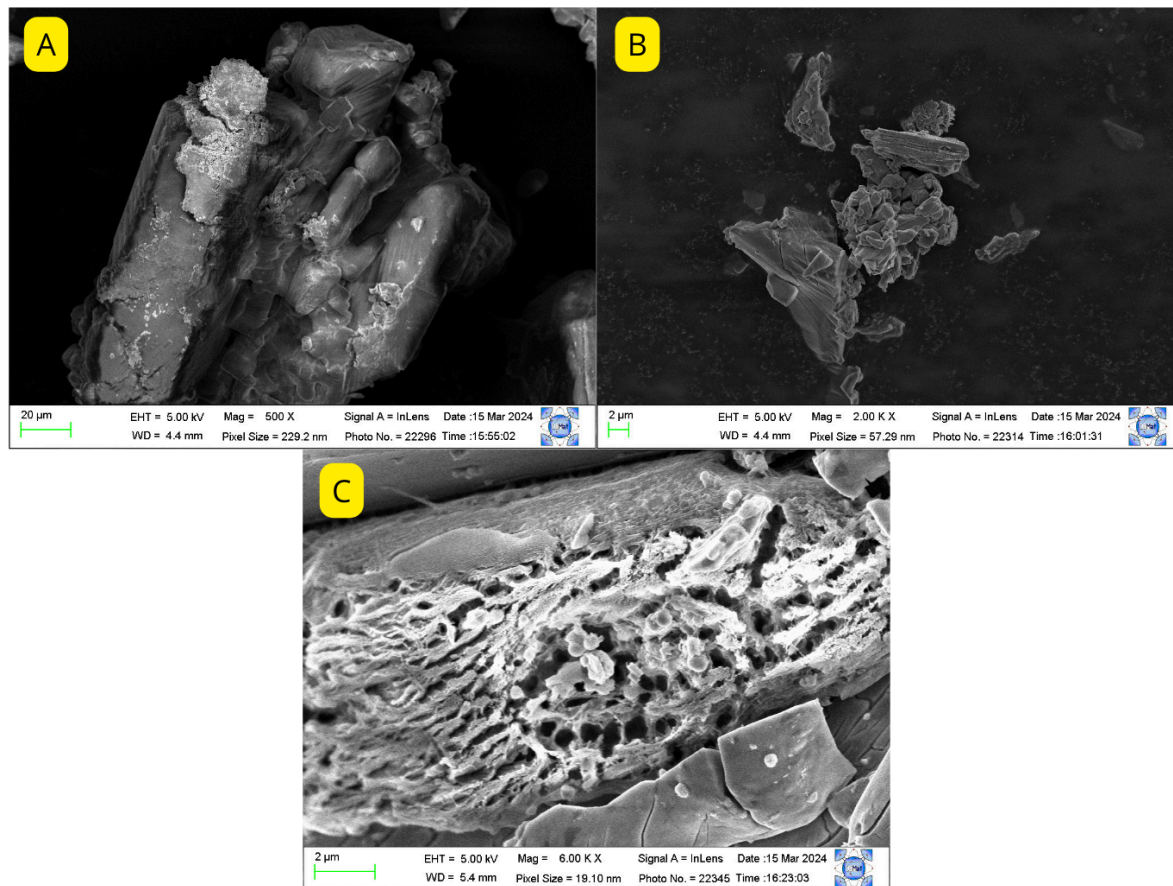
Segundo Medeiros (2002), as características do Oxalato de Nióbio é imutável, independente da maneira em que foi sintetizado, ou seja, o método de síntese pode ser alterado, entretanto, suas propriedades permanecem as mesmas. E Souto (2013), descreve a micrografia do precursor de nióbio como partículas aglomeradas de tamanhos e formas distintas, com algumas regiões apresentando porosidade, essa característica é dada pelas diferentes formas possíveis metodológicas.

Nas figuras 15 (a-c) e 16 (a,b) são apresentadas as morfologias visualizadas a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura.

A partir das figuras 15 e 16 podemos perceber o quão desregulares são suas partículas, apresentadas em tamanhos diversos e formas irregulares. Ao aumentar a ampliação essa diferença torna-se mais perceptível. Para além da micrografia obtida, o microscópio nos fornece dados quanto ao tamanho de partícula produzida, neste caso, as partículas do oxalato amoniacal de nióbio estão da ordem dos micrômetros (10^{-6} m).

Na Figura 15 (c), é possível detectar outra característica morfológica do precursor de nióbio, a porosidade, dados esses que confirmam a formação do complexo.

Figura 15: Oxalato de Nióbio ampliado em A) 500x, B) 2000x e C) 6000x.

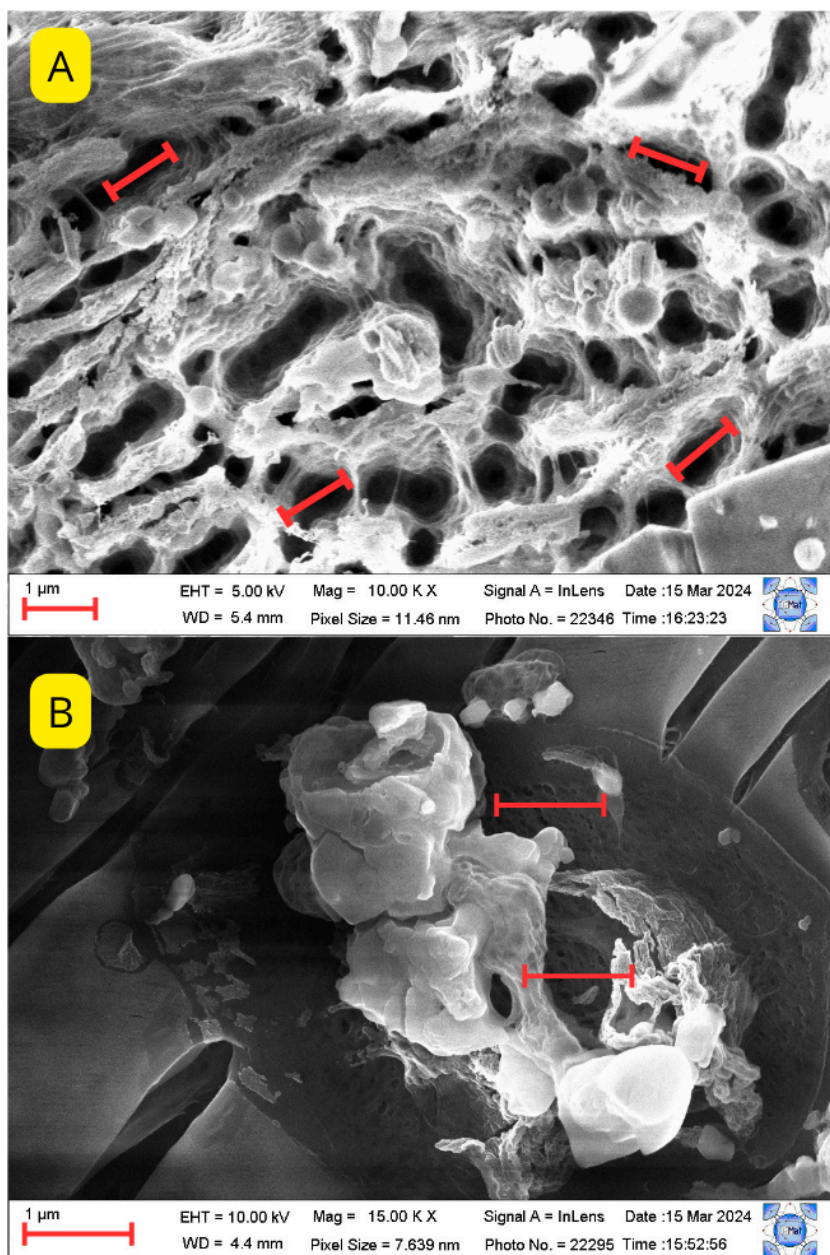


Fonte: Autor, 2024.

Na ampliação de 10000x (Figura 16-a), os poros estão mais nítidos, e melhor apresentados, essa porosidade é vista de maneira regular nas regiões em que elas estão localizadas, existindo de maneira uniforme e com um valor de diâmetro na faixa dos micrômetros.

Os poros estão presentes em regiões específicas e com dimensões variadas, nas partículas que apresentam um tamanho elevado, os poros existem com diâmetro correspondente a 1 µm. Enquanto nas partículas menores, esse diâmetro pode ser menor que 0,5 µm, nesses casos, a visualização só pode ser efetuada em ampliações significativas, em torno de 15000x (Figura 16-b). Esta ampliação em 15000x foi extremamente importante para capturar as duas morfologias possíveis para o complexo. Podemos perceber partículas de tamanhos variados e com formas irregulares, e ao fundo pequenos poros foram formados com dimensões menores que 1 µm.

Figura 16: Oxalato de Nióbio ampliado em 10000x.

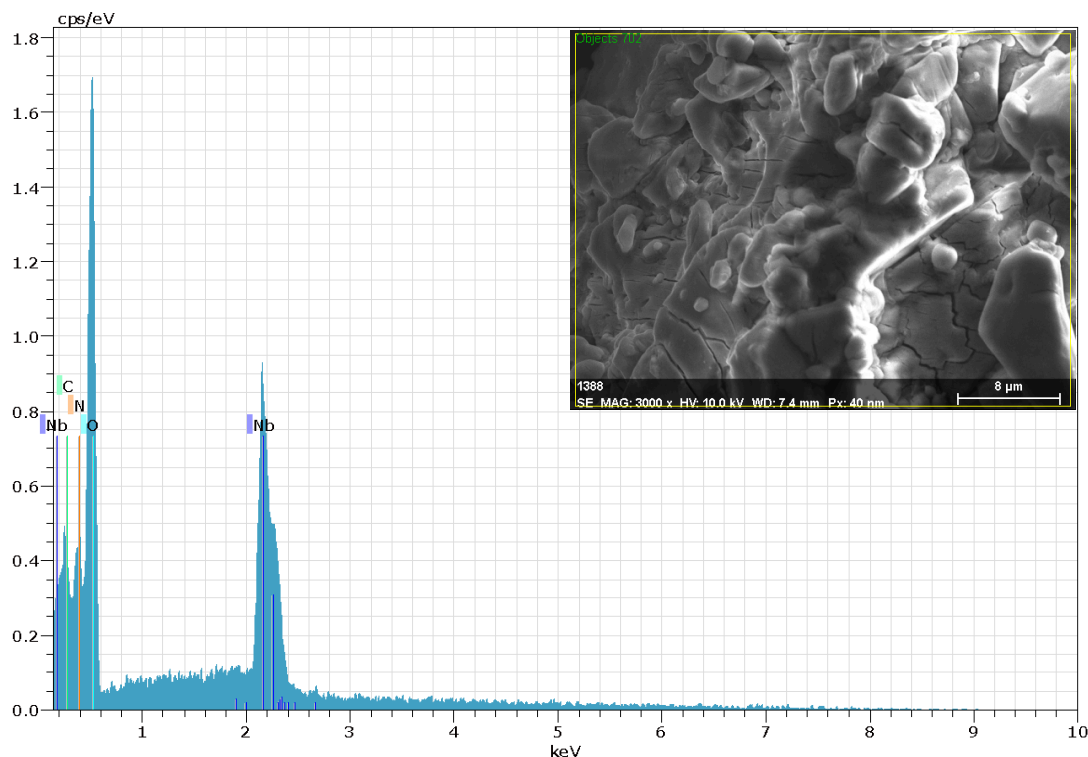


Fonte: Autor, 2024.

4.1.3 Análise Elementar do Oxalato Amoniacal de Nióbio

Na Figura 17 e Tabela 1 estão indicados os resultados obtidos via EDS das porcentagens quantitativas dos elementos presentes na região analisada do oxalato de nióbio. Esses resultados confirmam a pureza das amostras, uma vez que não foi identificado nenhum elemento distinto aos esperados - Nb, O, N e C.

Figura 17: Microanálise química do Oxalato de Nióbio.



Fonte: Autor, 2024

Tabela 1: Porcentagem atômica do Oxalato de Nióbio.

Oxalato Amoniacal de Nióbio - $(NH_4)(NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_\gamma) \cdot X H_2O$			
at.% O	at.% Nb	at.% N	at.% C
45,84	11,82	23,86	18,48

Fonte: Autor, 2024.

4.1.4 Decomposição Térmica do Oxalato Amoniacal de Nióbio

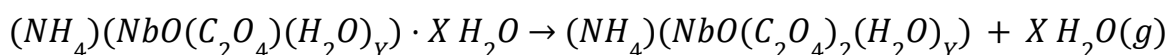
Por tratar de um complexo produzido a partir de um óxido inorgânico, e apresentar um percentual orgânico em sua composição, foi dado como necessário uma análise térmica para estudar a degradação do material. Para isso foi efetuada uma análise termogravimétrica com o intuito de investigar a perda de massa da amostra em relação ao aumento de temperatura.

Na figura 18 pode-se observar o resultado da análise realizada. O processo completo ocorreu em cinco etapas, no qual a decomposição do material se iniciou

em 72 °C e foi finalizado aos 318 °C, consistindo em uma perda de 69% de matéria. A massa inicial utilizada para a análise foi equivalente a 10,3 mg ou 0,103 g e ao final do processo constatou uma massa correspondente a 3,19 mg.

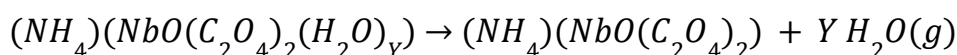
Para a etapa I (72 °C - 138 °C), ocorreu uma perda de 4,4 % de massa (0,453 mg), essa subtração deve-se a desidratação do complexo, perdendo água de hidratação, conforme a reação 1:

Reação 1



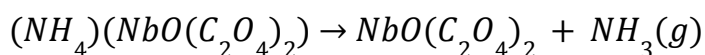
A etapa 2, se inicia em 138 °C e finaliza em 188 °C, ocorre uma perda de 10,4%, correspondente a 1,07 mg, nessa faixa há a decomposição das águas de coordenação, essas moléculas apresentam ligações mais fortes ligadas ao complexo, logo, necessitam de mais energia para que ocorra sua liberação. A reação 2 indica essa decomposição.

Reação 2



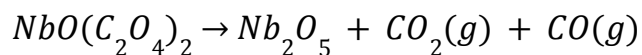
Durante a etapa 3, ocorrendo entre 188 °C e 207°C, existe uma perda equivalente a 8,2% ou 0,846 mg. Aqui é verificado a decomposição do amônio $(NH_4)^+$, liberando amônia (NH_3) . Nesta temperatura é típica para a desprotonação do cátion amônio. A reação 3 indica esse fenômeno.

Reação 3



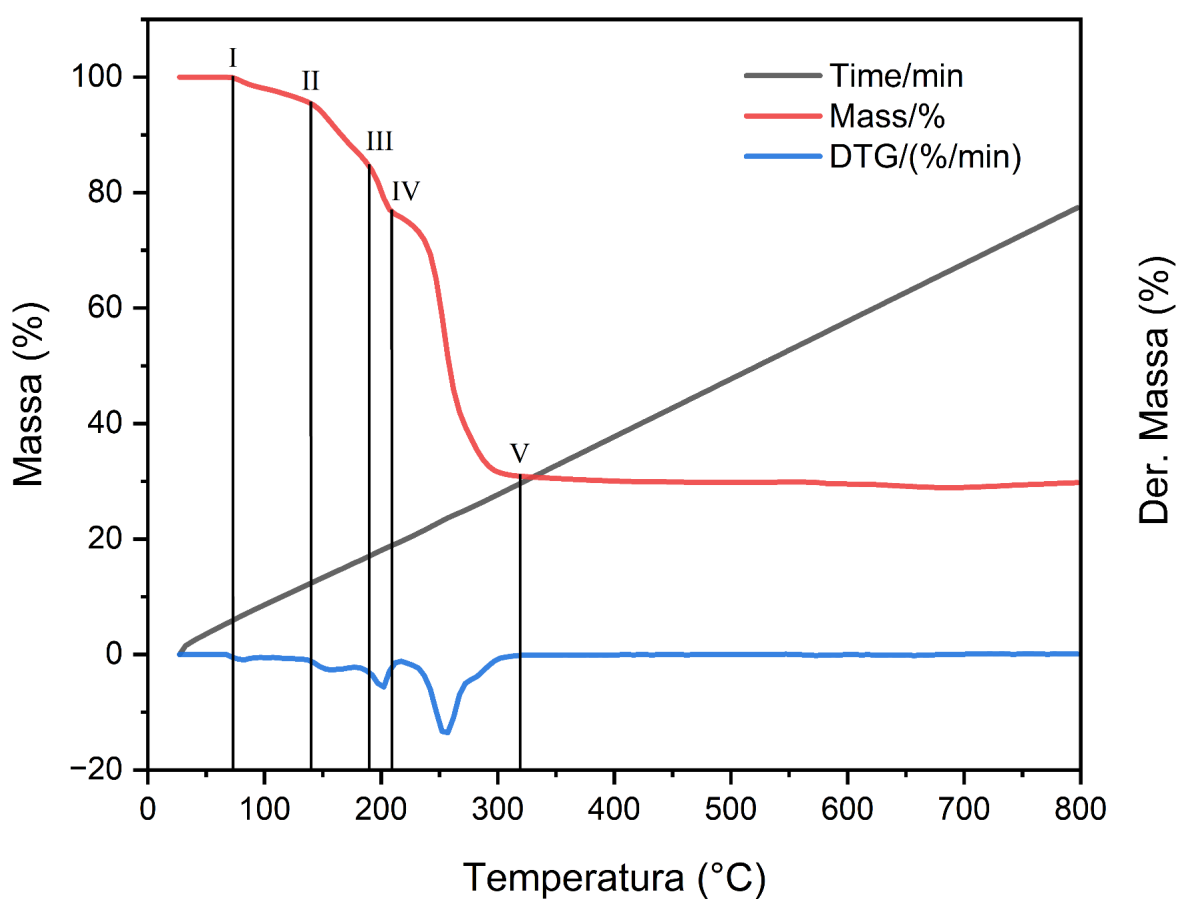
A etapa 4, é a que acontece a maior decomposição do material, equivalente 46% do complexo, ou 4,738 mg. Essa subtração ocorre devido a decomposição térmica dos ligantes oxalato, que se decompõe em dióxido de carbono (CO_2) e monóxido de carbono (CO), conforme a próxima reação.

Reação 4



Por fim, a etapa 5, iniciada em 318 °C, não ocorre decomposições, mantendo o valor de massa constante. Após a eliminação das moléculas de água, amônia e oxalato, temos o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) como produto remanescente, este, que foi utilizado como reagente principal para a preparação do precursor oxálico.

Figura 18: Gráfico da TG para o Oxalato de Nióbio.



Fonte: Autor, 2024.

A tabela 2, resume a decomposição ocorrida durante a análise termogravimétrica (TG).

Tabela 2: Resultado da TG para o Oxalato Amoniacal de Nióbio.

ETAPA	T ₀ (°C)	T _f (°C)	% Massa	Molécula correspondente
I	72	138	-4,40	X . H ₂ O (Hidratação)
II	138	188	-10,4	Y . H ₂ O (Coordenação)
III	188	207	-8,20	NH ₃
IV	207	318	-46,0	C ₂ O ₄ → (CO ₂ e CO)
V	318	-	= 31	Nb ₂ O ₅

Fonte: Autor, 2024.

Os eventos térmicos ocorridos durante a análise podem ser confirmados a partir da curva DTG. Essa curva trata-se da derivada da perda de massa, sendo possível obter uma curva na qual indica a taxa de variação da massa do analito durante a mudança de temperatura. A DTG permite confirmar as perdas de massa durante o processo, pois a cada decomposição é factível observar uma alteração em sua curva, comprovando que está ocorrendo alguma mudança. Como o pico apresentado na curva DTG é negativa, ou seja, para baixo, significa que está ocorrendo uma perda de massa (GOLD BOOK, 1997).

4.2 Caracterização do Niobato de Cobre

4.2.1 Estrutura Cristalina do Niobato de Cobre

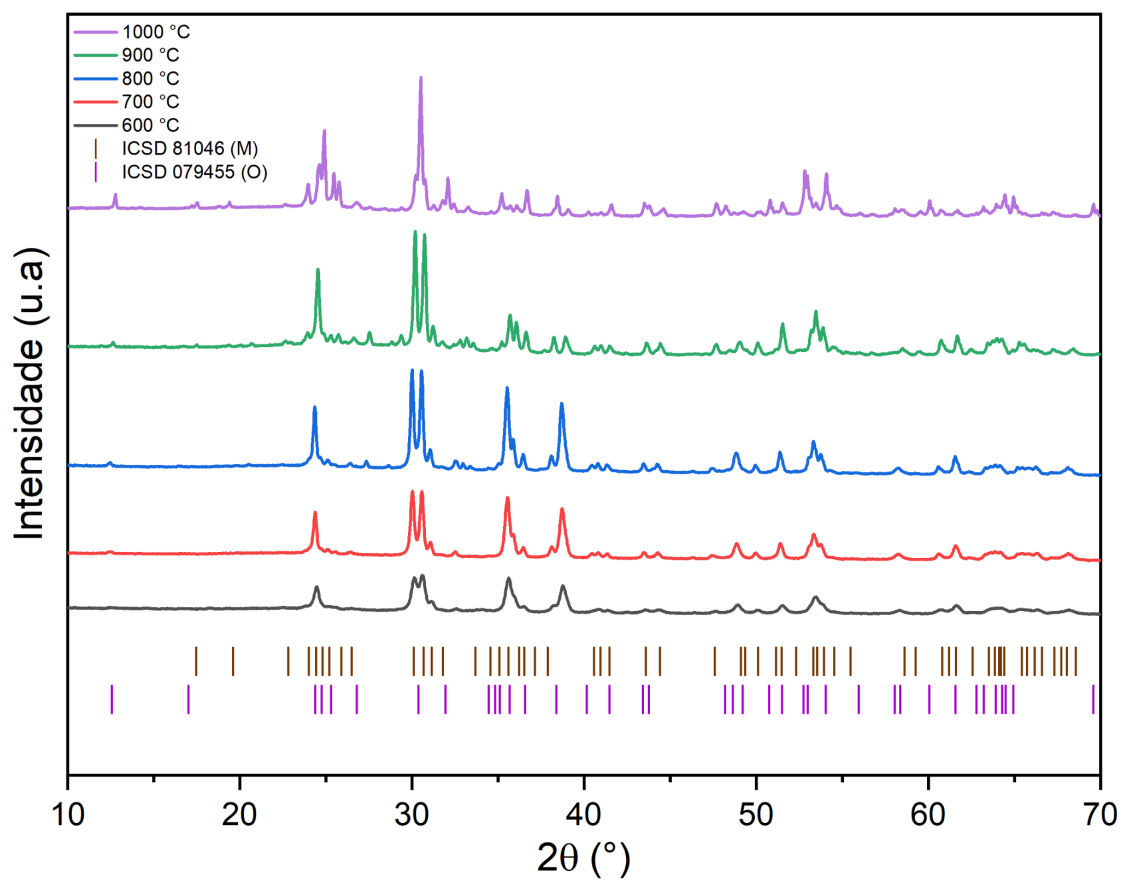
Na análise por Difração de Raios X (DRX), foram observados os picos característicos das diferentes fases do niobato de cobre, confirmando a formação do composto desejado. Conforme relatado na literatura, por Araújo (2023), a temperatura de calcinação teve impacto direto nas fases formadas.

No caso da fase monoclinica, é possível identificar dois picos característicos, ambos localizados próximos a 30° e 30,5°, o que constitui um aspecto fundamental para a diferenciação das fases. Em contraste, para a fase ortorrômbica, na mesma faixa de ângulo, é detectado apenas um pico característico. Esse comportamento específico dos picos permite uma distinção clara entre as duas fases, baseando-se nas características exclusivas de cada uma no DRX.

O difratograma apresentado na Figura 19 possibilita constatar que o Niobato de Cobre (CuNb_2O_6) na fase monoclínica foi formado a partir de $600\text{ }^\circ\text{C}$, sendo que em temperaturas mais elevadas ocorre a intensificação dos seus picos, comprovando a formação completa do material até $900\text{ }^\circ\text{C}$ na fase monoclínica, a partir da comparação dos dados experimentais com os da carta padrão ICSD 81046. O aumento significativo na intensidade dos picos característicos dessa fase cristalina com a elevação da temperatura, evidencia não apenas a formação efetiva do niobato de cobre pela metodologia empregada, mas também a influência direta da temperatura na maior cristalização e na proporção do composto formado (GOMES, 2022; ARAÚJO, 2023).

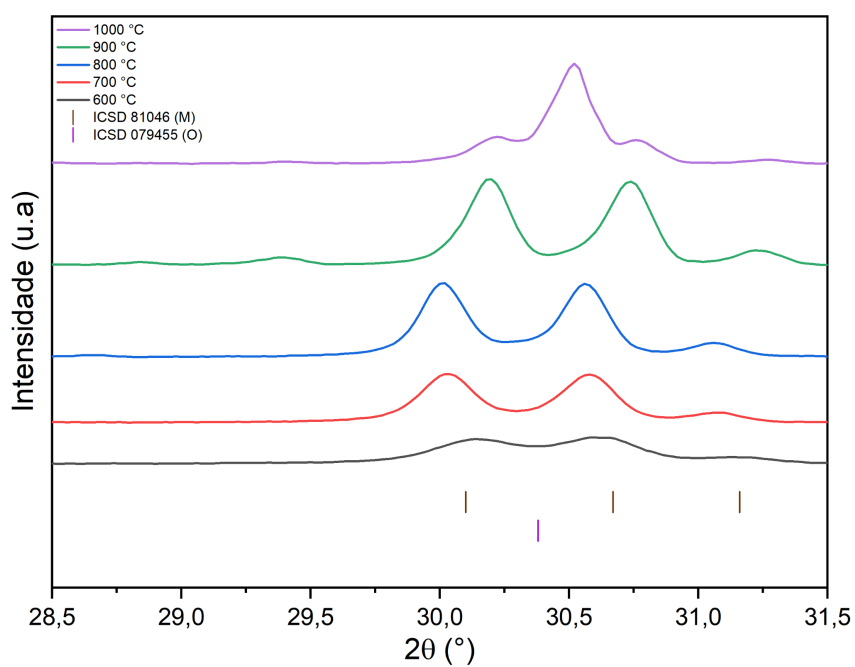
Ainda na Figura 19, é possível observar que para a amostra calcinada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ apresenta uma mudança significativa no padrão dos difratogramas obtidos, com destaque para um pico de maior intensidade localizado próximo a 30° , que é característico da fase ortorrômbica do CuNb_2O_6 (ICSD 079455). Entretanto, ao analisar esta faixa de forma isolada, como apresentado na Figura 20, percebe-se que a amostra calcinada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, apresenta ainda os picos característicos da fase monoclínica, porém em baixa intensidade. Essa observação sugere que esta representa uma temperatura de transição entre essas estruturas, indicando um processo de reorganização estrutural do material, evidenciando a influência da temperatura na evolução e estabilidade das fases cristalinas no pó calcinado.

Figura 19: Difratograma do Niobato de Cobre.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 20: Difratograma ampliado do Niobato de Cobre.



Fonte: Autor, 2024.

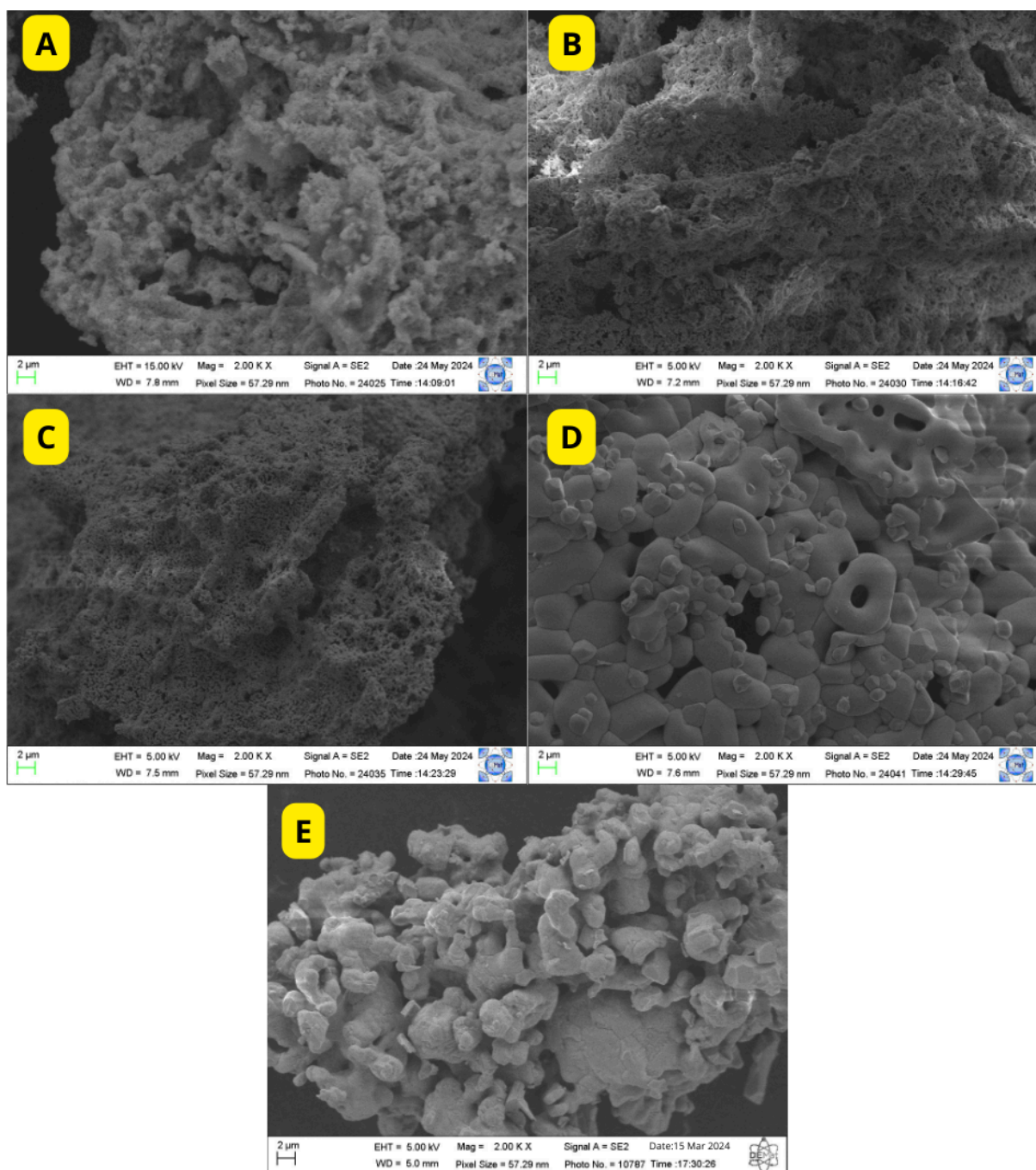
4.2.2 Micrografia do Niobato de Cobre

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada com o objetivo de realizar uma análise detalhada da microestrutura do material, permitindo avaliar o tamanho, a morfologia e a dispersão das partículas presentes. As micrografias obtidas para o CuNb_2O_6 , abrangendo as diferentes temperaturas de calcinação: 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C. Essa abordagem possibilitou a observação das mudanças microestruturais em função da temperatura, fornecendo informações relevantes sobre o desenvolvimento e a evolução das partículas ao longo do processo térmico.

Na figura 21, temos o niobato de cobre calcinado em diferentes temperaturas, a) 600°C, b) 700°C, c) 800°C, d) 900°C e e) 1000°C, todas ampliadas em 2000x, na qual podemos identificar que o material calcinado em temperaturas mais elevadas, que apresentam parcialmente ou completamente a estrutura ortorrômbica, possuem partículas com um tamanho consideravelmente maior.

No caso, é perceptível a diferença entre as fases cristalinas a partir das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que podem ser correlacionadas aos padrões de difração de raios X (DRX) dos niobatos. A 600 °C, inicia-se a formação da fase monoclínica, e, em temperaturas mais elevadas, observa-se um aumento significativo na cristalinidade do material. Esse fato é confirmado por ambas as técnicas de caracterização: no DRX, pela intensificação e estreitamento dos picos de difração, e no MEV, pela maior nitidez das imagens, que refletem uma organização estrutural mais definida. Para os niobatos calcinados a 800, 900 e 1000 °C, a micrografia apresenta contornos mais claros e detalhados, indicando que a fase cristalina está mais desenvolvida e ordenada. Essa relação entre a nitidez das imagens de MEV e o aumento da cristalinidade é consistente com estudos que demonstram que materiais com maior grau de cristalinidade tendem a exibir morfologias mais definidas e superfícies mais regulares (CULLITY, 1957).

Figura 21: Micrografia ampliada em 2000x do Niobato de cobre calcinado em a) 600°C, b) 700°C, c) 800°C, d) 900°C e e) 1000°C



Fonte: Autor, 2024

A morfologia do niobato de cobre na fase monoclinica geralmente apresenta partículas com formas irregulares e alongadas, resultando em aglomerados caracterizados por uma superfície rugosa e uma estrutura menos densa. O tamanho

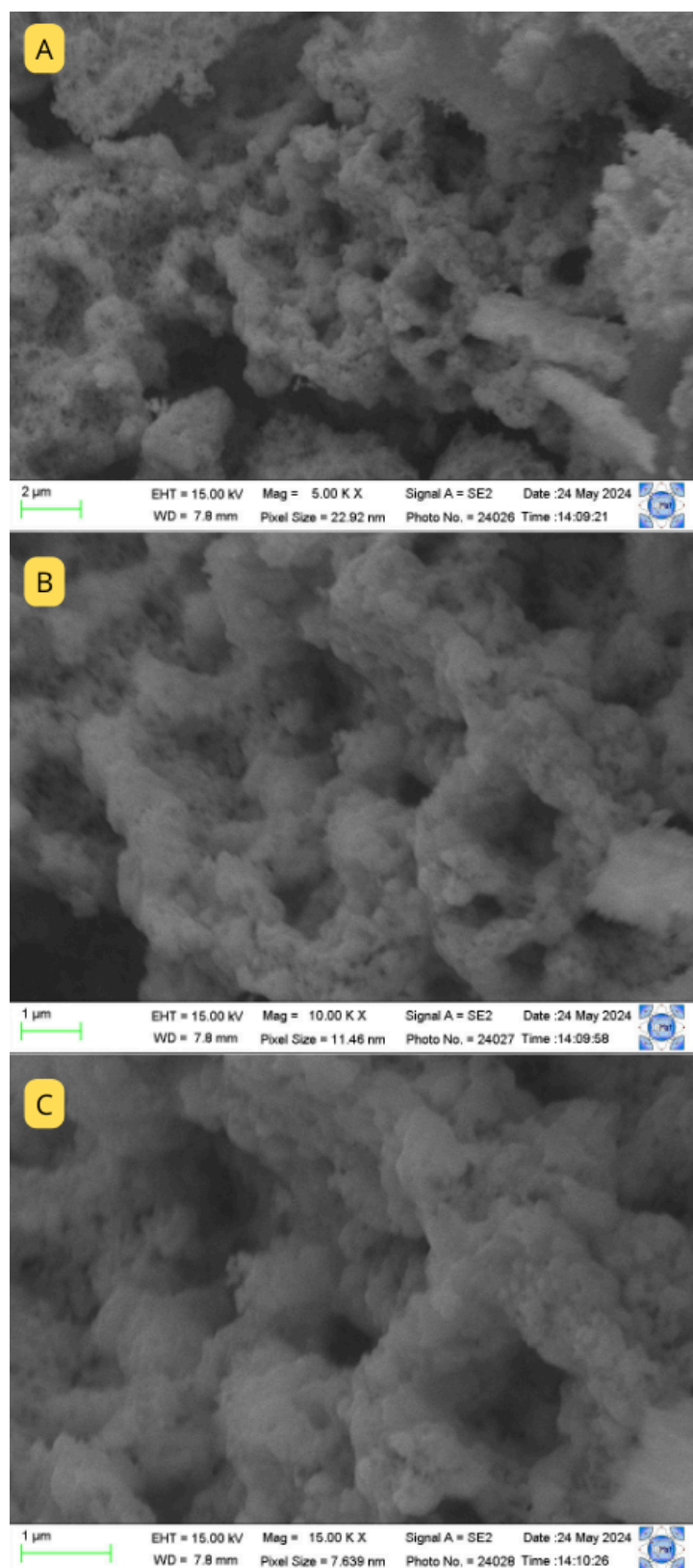
dessas partículas pode se estender até a faixa dos micrômetros, evidenciando uma distribuição menos homogênea e uma textura porosa (PRIYADARSHANI, N.; SABARI GIRISUN, T. C., 2017).

Essas características morfológicas são fortemente influenciadas pelos precursores utilizados no processo de síntese, os quais desempenham um papel crucial na formação e evolução das partículas durante as etapas de calcinação. A interação entre os precursores e as condições térmicas, como a taxa de aquecimento e a duração do tratamento, favorece a formação de partículas alongadas com menor grau de cristalinidade e maior heterogeneidade (PRIYADARSHANI, N.; SABARI GIRISUN, T. C., 2017).

Além disso, a distorção estrutural presente na fase monoclinica, resultante do arranjo assimétrico dos octaedros NbO_6 , contribui para essa morfologia menos ordenada e menos compacta, característica de materiais poliformos em transição estrutural.

Na figura 22 pode-se observar as características morfológicas mencionadas, primeiramente para o niobato calcinado a 600 °C, na qual apresenta morfologia rugosa e partículas irregulares.

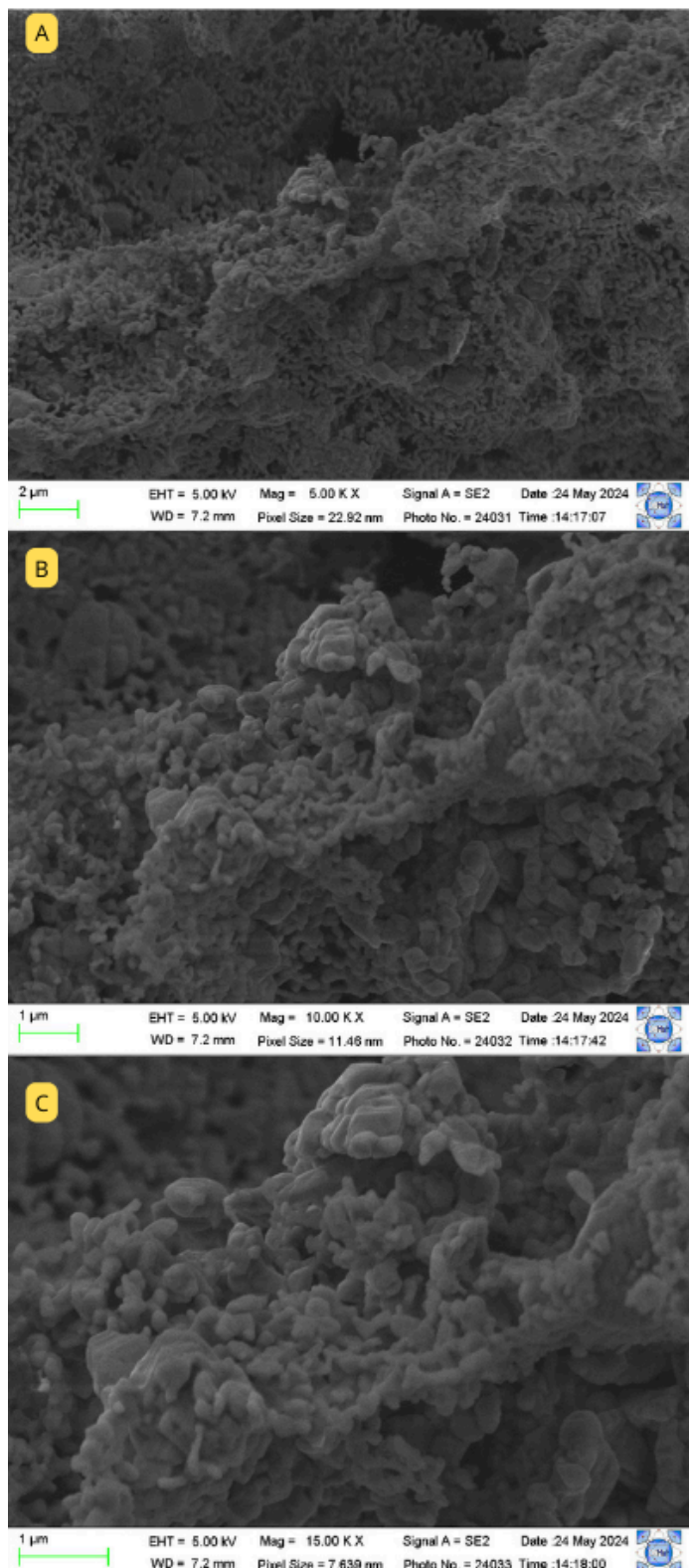
Figura 22: Micrografia do Niobato de cobre calcinado em 600°C ampliada em a) 5000x, b)10000x e c) 15000x.



Fonte: Autor, 2024.

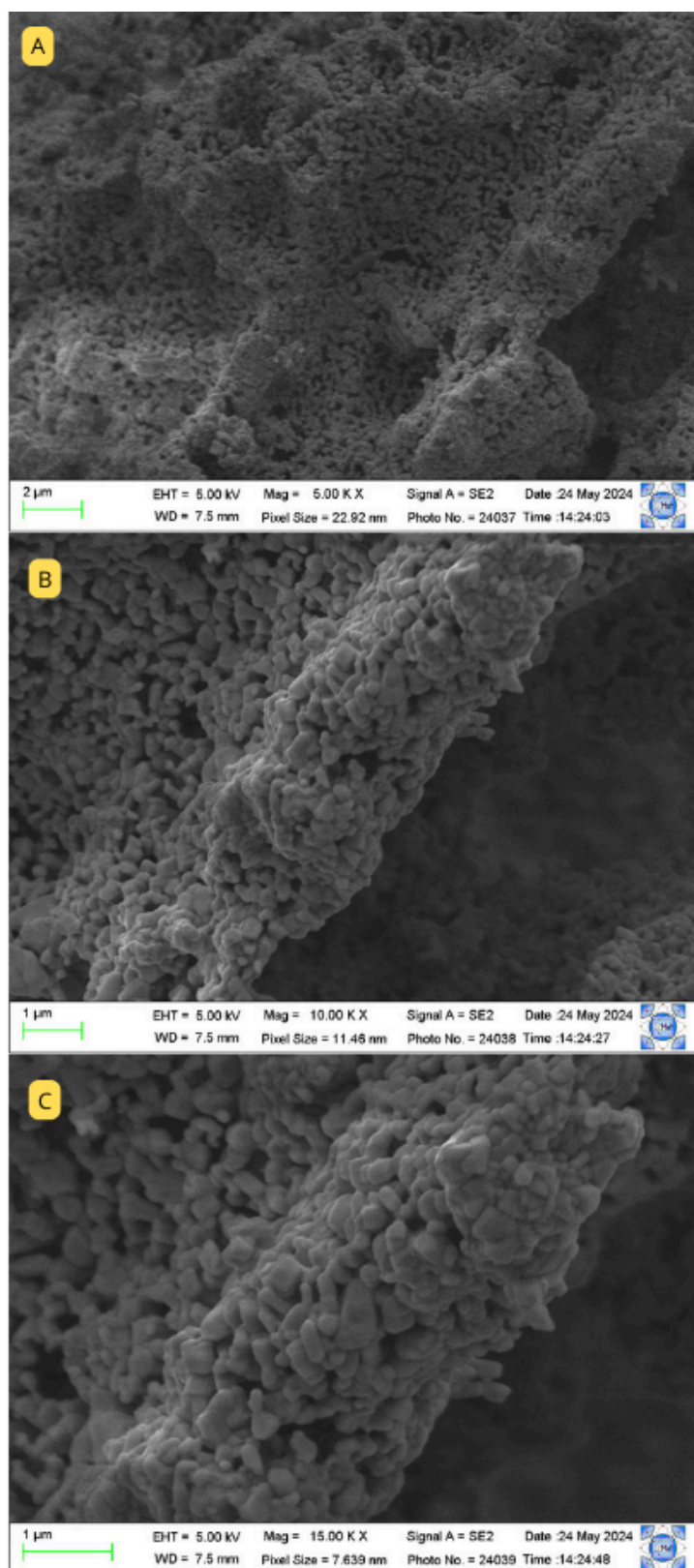
Para o niobato de cobre calcinado a 700°C e 800°C, observa-se a predominância da fase cristalina monoclínica, uma vez que a energia térmica fornecida nessas temperaturas ainda é insuficiente para induzir a transformação estrutural para a fase ortorrômbica. Como resultado, as partículas formadas mantêm características morfológicas semelhantes, apresentando uma forma alongada e irregular, tipicamente associada à fase monoclínica, como mostra as figuras 23 e 24.

Figura 23: Micrografia do Niobato de cobre calcinado em 700°C ampliada em a) 5000x, b)10000x e c) 15000x.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 24: Micrografia do Niobato de cobre calcinado em 800°C ampliada em a) 5000x, b)10000x e c) 15000x.

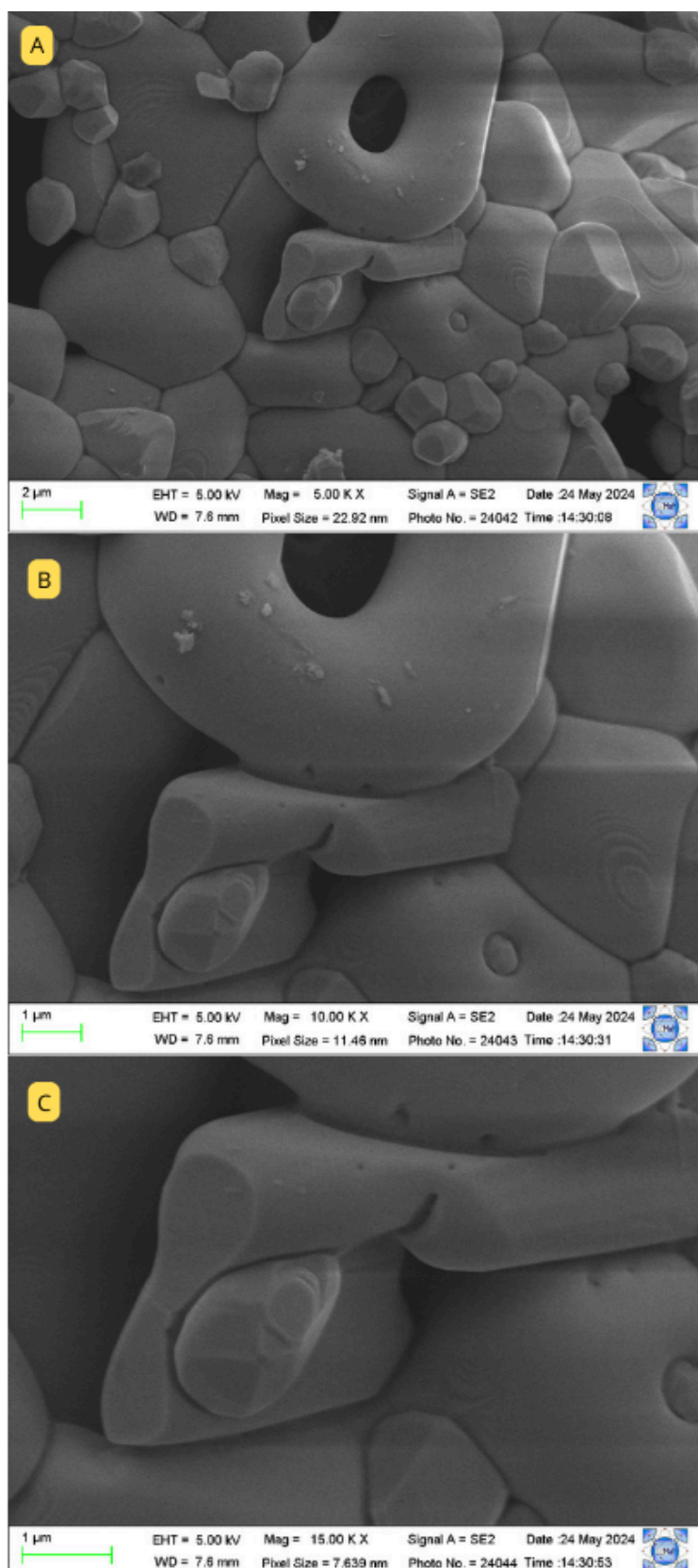


Fonte: Autor, 2024.

Para a amostra calcinada a 900 °C, figura 25, observa-se um aumento significativo no tamanho das partículas, bem como o início da mudança na morfologia do niobato de cobre (CuNb_2O_6), que ainda apresenta o formato irregular, contudo começa a perder o aspecto arredondado. As micrografias obtidas por MEV, sob ampliações maiores (Figura 25 b-c), revelam partículas com morfologia irregular e aglomeradas aleatoriamente, características típicas da fase monoclinica descritas na literatura, entretanto, há também a alteração morfológica característica para a fase ortorrômbica, comportamento comum, visto que essa temperatura se encontra na faixa de transição estrutural do polimorfo.

O Niobato de Cobre calcinado a 900 °C apresenta uma estrutura bifásica, composta pelas fases cristalinas monoclinica e ortorrômbica, conforme evidenciado pelas análises de difração de raios X (DRX). Essa dualidade de fases é claramente observada nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde as características morfológicas de cada fase se distinguem: a fase monoclinica é representada por partículas de formato mais alongado, enquanto a fase ortorrômbica se manifesta na forma de partículas mais esféricas. Essa diferença morfológica reflete a distinção estrutural entre as duas fases, sendo a fase monoclinica associada a um arranjo atômico que favorece o crescimento alongado, e a fase ortorrômbica, a uma organização que resulta em formas mais compactas e arredondadas. A coexistência dessas morfologias na micrografia confirma a presença das duas fases cristalinas e destaca a influência da temperatura de calcinação na formação e estabilização das estruturas.

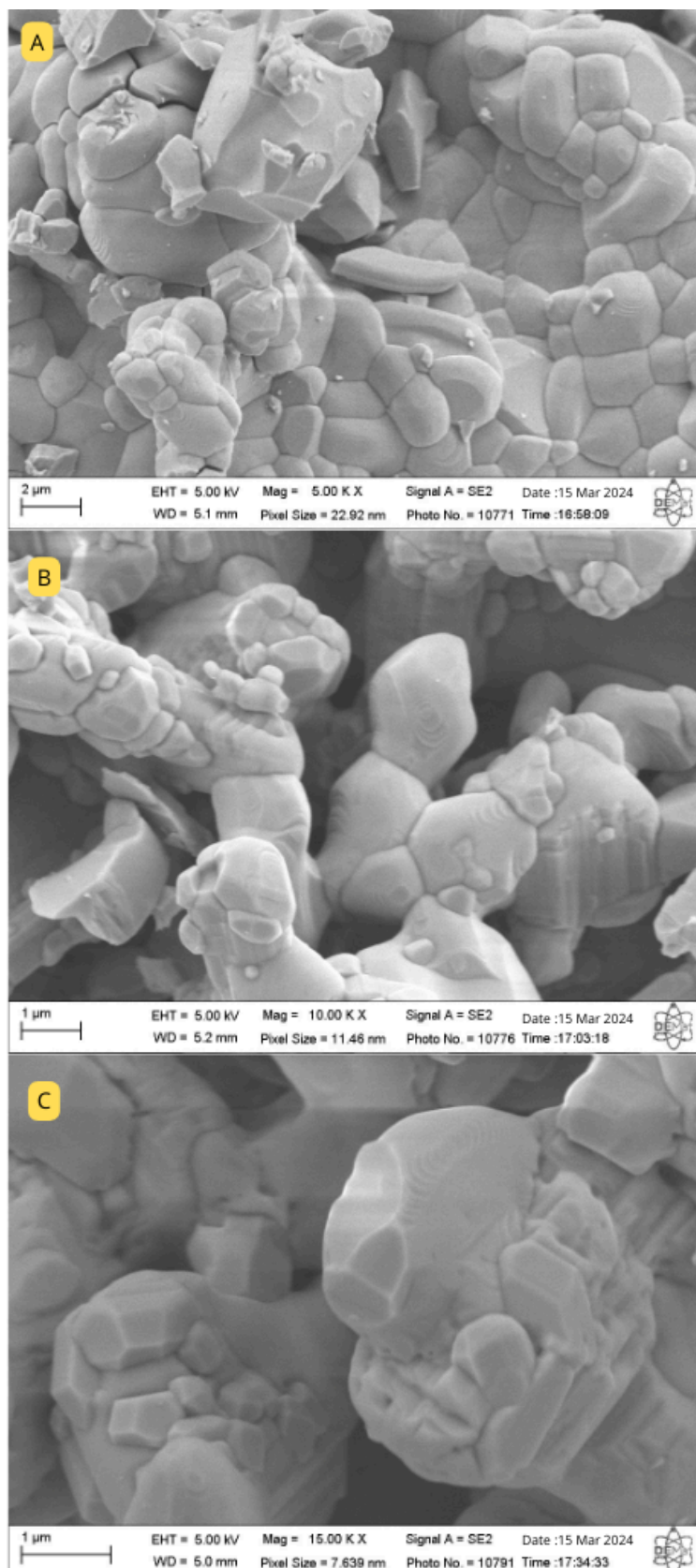
Figura 25: Micrografia do Niobato de cobre calcinado em 900°C ampliada em a) 5000x, b)10000x e c) 15000x.



Fonte: Autor, 2024.

As amostras calcinadas a 1000 °C (Figura 26), exibem partículas com morfologias mais esféricas e compactas, muitas vezes apresentando formas semelhantes a plaquetas. Essa alteração na morfologia é coerente com a literatura, que associa tais características à fase ortorrômbica do CuNb_2O_6 , favorecida por maiores temperaturas de calcinação (LEE, SUNG-YUN ET AL., 2020).

Figura 26: Micrografia do Niobato de cobre calcinado em 1000°C ampliada em a) 5000x, b)10000x e c) 15000x.



Fonte: Autor, 2024.

O comportamento observado mostra que a temperatura influencia tanto a estrutura das fases cristalinas quanto o crescimento das partículas. A fase ortorrômbica, obtida em temperaturas mais altas, apresenta maior organização e densidade, enquanto a fase monoclinica, que se forma em temperaturas mais baixas, tem uma estrutura menos ordenada (LEE, SUNG-YUN ET AL., 2020).

4.3.3 Análise Elementar do Niobato de Cobre

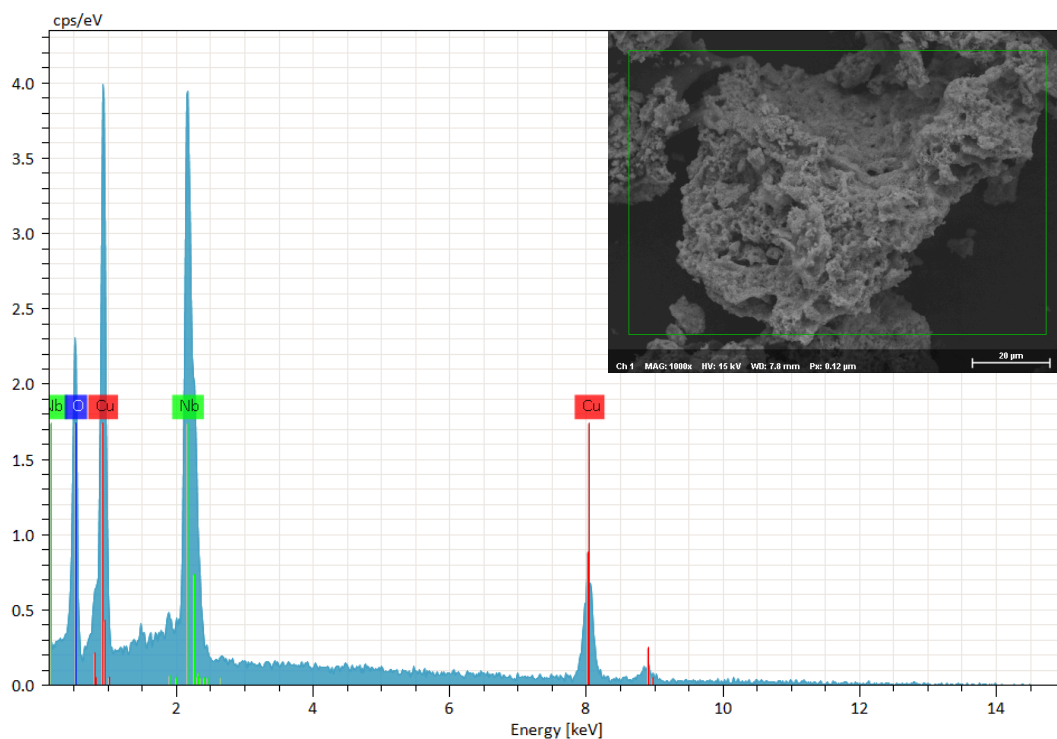
Por meio do mapeamento quantitativo por EDS (Espectroscopia de Dispersão de Energia), foi possível atestar a pureza do material analisado em todas as amostras. Os resultados não revelaram a presença de impurezas além dos constituintes principais, sendo identificados apenas nióbio (Nb), cobre (Cu) e oxigênio (O) em todas as análises realizadas.

As micrografias obtidas, acompanhadas das tabelas correspondentes, apresentam a distribuição espacial e as respectivas porcentagens dos elementos detectados em cada amostra. Esses dados reforçam a eficiência do método de síntese empregado, garantindo a composição química esperada para o niobato de cobre, sem contaminações detectadas ou interferências de impurezas.

Para todos os niobatos de cobre sintetizados, foi realizada uma análise pontual e o mapeamento para descobrir a homogeneidade na distribuição de partículas na amostra e o grau de pureza.

Como é possível identificar a partir do gráfico da Figura 27 que indica os elementos presentes na amostra, para o niobato de cobre calcinado a 600 °C, encontra-se apenas os elementos de Cobre, Nióbio e Oxigênio. Esses elementos estão quantificados na tabela 3 a respeito das porcentagens para cada elemento.

Figura 27: Niobato (600 °C) - micrografia da região da análise pontual e gráfico das porcentagens atômicas da composição química.



Fonte: Autor, 2024.

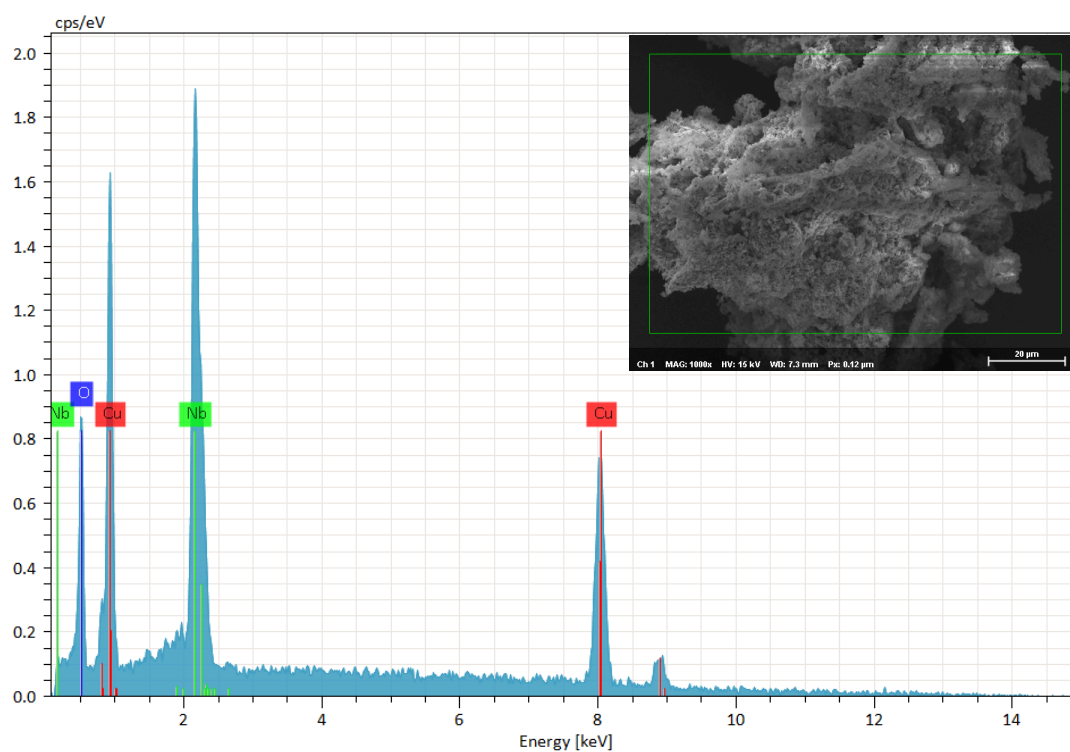
Tabela 3: Porcentagem dos elementos na amostra de Niobato de Cobre - 600 °C.

Niobato de Cobre - 600 °C		
at.% Cu	at.% Nb	at.% O
24,73	15,82	59,45

Fonte: Autor, 2024.

O mesmo foi feito para as amostras calcinadas a 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C, Figuras 28 a 31 e Tabelas 4 a 7, respectivamente. E os resultados são semelhantes para todas as amostras.

Figura 28: Niobato (700 °C) - micrografia da região da análise pontual e gráfico das porcentagens atômicas da composição química.



Fonte: Autor, 2024.

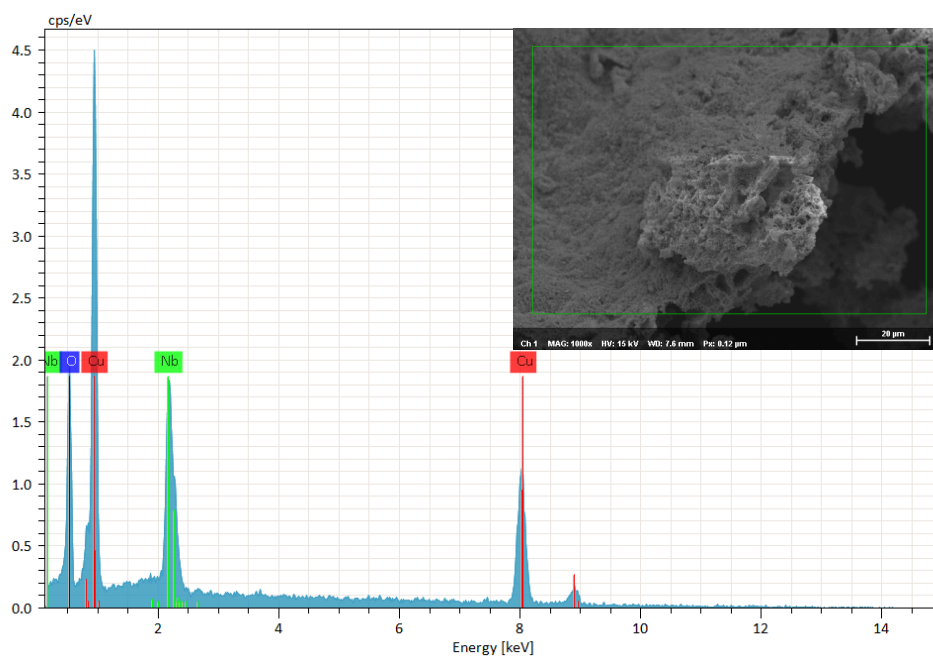
A tabela 4 mostra os valores obtidos pela análise das porcentagens atômicas dos elementos presentes, os dados demonstram a pureza do material e a inexistência de possíveis impurezas.

Tabela 4: Porcentagem dos elementos na amostra de Niobato de Cobre - 700 °C.

Niobato de Cobre - 700 °C		
at.% Cu	at.% Nb	at.% O
47,26	15,16	37,58

Fonte: Autor, 2024.

Figura 29: Niobato (800 °C) - micrografia da região da análise pontual e gráfico das porcentagens atômicas da composição química.



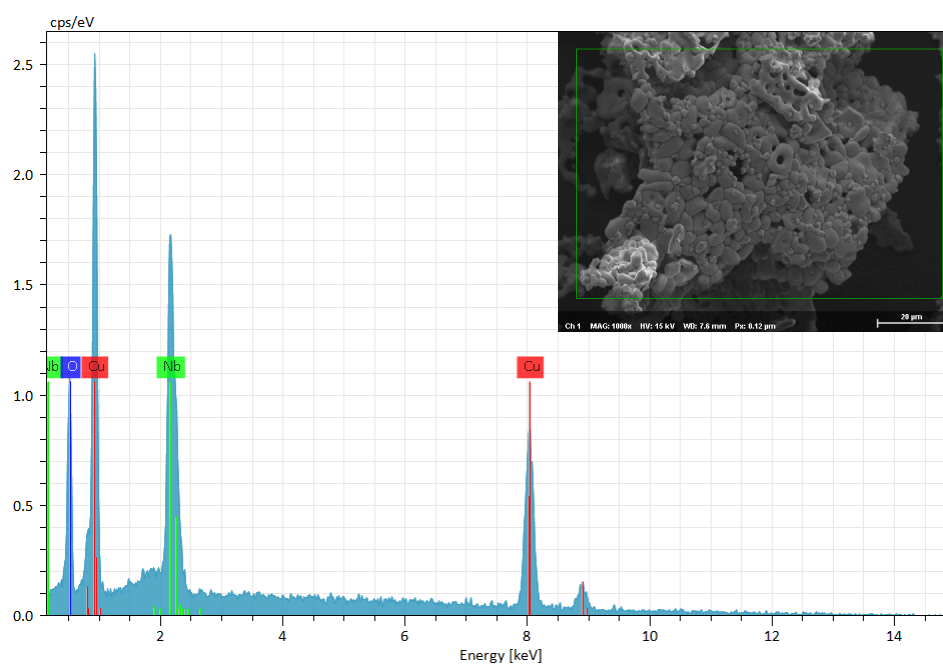
Fonte: Autor, 2024.

Tabela 5: Porcentagem dos elementos na amostra de Niobato de Cobre - 800 °C.

Niobato de Cobre - 800 °C		
at.% Cu	at.% Nb	at.% O
44,25	9,58	46,17

Fonte: Autor, 2024.

Figura 30: Niobato (900 °C) - micrografia da região da análise pontual e gráfico das porcentagens atômicas da composição química.



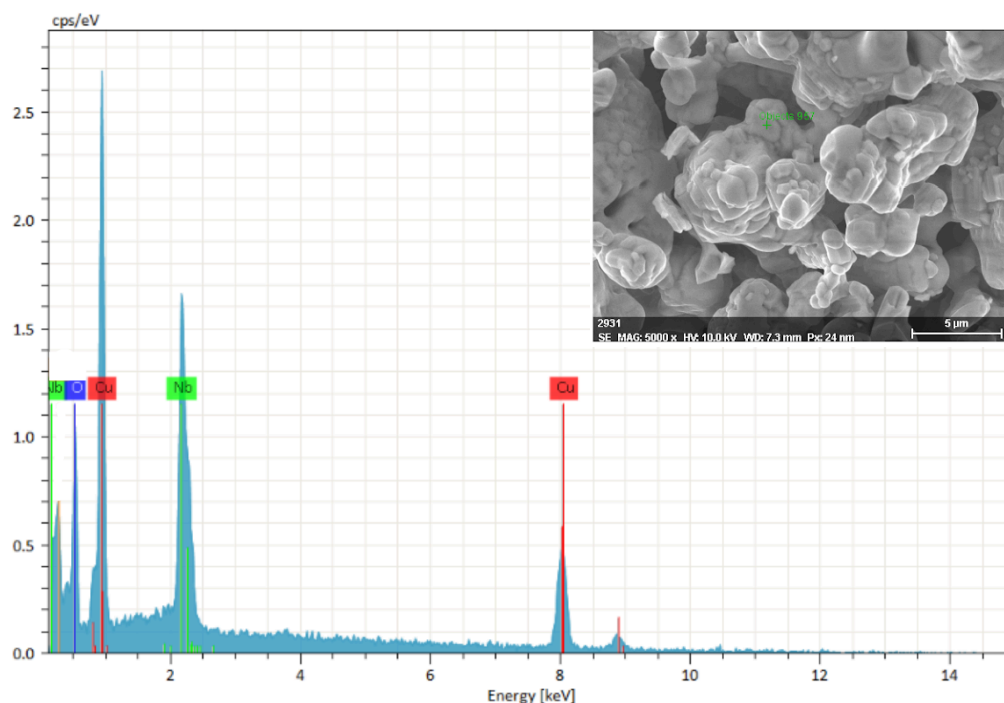
Fonte: Autor, 2024.

Tabela 6: Porcentagem dos elementos na amostra de Niobato de Cobre - 900 °C.

Niobato de Cobre - 900 °C		
at.% Cu	at.% Nb	at.% O
48,01	12,63	39,36

Fonte: Autor, 2024.

Figura 31: Niobato (1000 °C) - micrografia da região da análise pontual e gráfico das porcentagens atômicas da composição química.



Fonte: Autor, 2024.

Tabela 7: Porcentagem dos elementos na amostra de Niobato de Cobre - 1000 °C.

Niobato de Cobre - 1000 °C		
at.% Cu	at.% Nb	at.% O
31,63	19,73	48,64

Fonte: Autor, 2024.

Portanto, pode-se concluir que a síntese do niobato de cobre (CuNb_2O_6) foi conduzida de forma eficiente, utilizando o precursor de nióbio desenvolvido neste trabalho, que se mostrou ideal para a preparação do composto pelo método sol-gel proteico. Os resultados obtidos demonstram que a adequação da técnica empregada, aliada à escolha apropriada dos materiais precursores, não apenas viabilizou a síntese, como também permitiu a redução da temperatura e tempo de calcinação necessária para a formação do material comparada a técnica padrão de

síntese do Niobato de Cobre, por moagem de alta energia ou reação do estado sólido.

Verificou-se que, a partir de 600 °C, já ocorre a formação do CuNb_2O_6 na fase monoclínica, enquanto em temperaturas mais elevadas, acima de 900 °C, foi observada a presença da fase ortorrômbica. Ou seja, o material foi sintetizado com sucesso por meio do método sol-gel protéico, que se mostrou altamente eficiente ao possibilitar a obtenção do niobato a uma temperatura de calcinação 100 °C inferior às comumente, além da diminuição no tempo de calcinação de 6 para 3 horas, como são reportadas na literatura para métodos convencionais. Essa redução significativa na temperatura e no tempo de síntese destaca a vantagem do método sol-gel protéico, que não apenas simplifica o processo, mas também pode contribuir para a economia de energia e a redução de custos, mantendo a qualidade e as propriedades desejadas do material.

Tais resultados evidenciam a eficácia da metodologia adotada e a importância dos parâmetros controlados na obtenção do material desejado, resultando em ganhos tanto em eficiência energética quanto na qualidade da estrutura cristalina formada. Essa eficiência reforça o potencial do método como uma alternativa viável e sustentável para a síntese de niobatos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Destarte, com base nos resultados obtidos neste estudo, foi possível a síntese do precursor de nióbio, destinado à aplicação em reações químicas, demonstrando sua eficácia na preparação do niobato de cobre. Os resultados experimentais mostraram-se satisfatórios, evidenciando que o material pode ser sintetizado com sucesso por meio do método sol-gel protéico, o qual se revelou eficiente ao permitir a obtenção do niobato a 100 °C abaixo das temperaturas de calcinação habitualmente relatadas na literatura, quando comparado aos métodos convencionais.

O precursor de nióbio, submetido a reações químicas e físicas específicas, foi obtido por meio de uma metodologia inovadora, sendo o ponto central deste estudo, com sua formação confirmada por uma série de técnicas de caracterização. Além das análises de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), o material foi também submetido a uma análise térmica, cujos resultados corroboraram dados da literatura, reforçando a confiabilidade e a eficácia do método de síntese empregado.

A utilização do precursor sintetizado por essa metodologia possibilitou a obtenção completa do niobato de cobre na fase monoclínica a uma temperatura de 600 °C, estrutura que foi mantida até 900 °C. A amostra calcinada a 1000 °C, por sua vez, apresentou predominantemente a fase ortorrômbica, evidenciando a transformação estrutural com o aumento da temperatura. Esses resultados confirmam a eficácia tanto do precursor quanto do método de síntese proposto, uma vez que permitiram também a redução do tempo de calcinação de 6 para 3 horas.

As propriedades e características do material foram rigorosamente verificadas por meio de caracterizações específicas. A Difração de Raios X (DRX) demonstrou a mudança cristalográfica e a formação dos produtos desejados, evidenciando as fases presentes nas amostras. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) confirmou os resultados obtidos pelo DRX, apresentando as morfologias típicas das partículas sintetizadas. Por fim, a Microanálise Química por Energia Dispersiva (EDS) desempenhou papel fundamental na análise quantitativa das amostras, na homogeneidade química e no grau de pureza das mesmas, confirmando a eficiência da metodologia adotada na síntese.

REFERÊNCIAS

AEGERTER, M. A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 68, p. 401-422, 2001.

AEGERTER, M. A.; SCHMITT, M.; GUO, Y. Sol-gel niobium pentoxide coatings: Applications to photovoltaic energy conversion and electrochromism. *International Journal Of Photoenergy*, v. 4, p. 1-11, 2002.

AIROLDI, Claudio; FARIAS, Robson Fernandes de. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. *Química Nova*, v. 27, p. 84-88, 2004.

ALBUQUERQUE, A. K. C. de. Síntese de Nanoestruturas de ZnO e TiO₂ Via Método Sol-Gel Protéico e Reação de Combustão para Aplicação em Fotoproteção. 2018. 53f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

ARAÚJO, Kívia Fabiana Galvão de. Obtenção e caracterização de pós nanoestruturados de CuNb₂O₆ sintetizados via reação em estado sólido e sol-gel protéico. 2023. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

ASHCROFT, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston.)

BAYOT, D.; TINANT, B.; DEVILLERS, M. Water-soluble niobium peroxo complexes as precursors for the preparation of Nb-based oxide catalysts. *Catalysis today*, v. 78, n. 1-4, p. 439-447, 2003. ISSN 0920-5861.

BRAGA, A. N. S. et al. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 2, 2014.

BRAGA, A. N. S. et al. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 2, 2014.)

CALLISTER, W. *Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução*. 8aed. Grupo Gen - LCT., 2015.)

CULLITY, Bernard Dennis; SMOLUCHOWSKI, R. J. P. T. *Elements of X-ray Diffraction*. **Physics Today**, v. 10, n. 3, 1957.

COTTON, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., & Bochmann, M. (1999). *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley-Interscience.

COTTON, F.A. and Wilkinson, G., *Química Inorgânica*, LTC, São Paulo, p.118 (1982).

CRADDOCK, P. T. (1995). *Early Metal Mining and Production*. Smithsonian Institution Press.

D.R. LIDE. *CRC handbook of chemistry and physics (85th ed.)*, CRC Press (2004).

DAPPER, L. H. et al. Ammonium niobium oxalate (ANO) as an efficient catalyst in the PaalFçôKnorr synthesis of N-substituted pyrroles. *RSC Sustainability*, 2024.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras*. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

Davis, J. R. (2001). *Copper and Copper Alloys*. ASM International.

DEBLONDE, G. J.-P. et al. Niobium and tantalum processing in oxalic-nitric media: Nb₂O₅ nH₂O and Ta₂O₅ nH₂O precipitation with oxalates and nitrates recycling. *Separation and Purification Technology*, v. 226, p. 209-217, 2019. ISSN 1383-5866.

FELTEN, E. J. The preparation of CuNb_2O_6 and CuTa_2O_6 . *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, [S. l.], v. 29, n. 4, p. 1168–1171, 1967. DOI: 10.1016/0022-1902(67)80105-2. Di

GARCIA, M. F. L. Efeito do método de síntese na microestrutura e propriedades elétricas de céria-cálcia. 2019. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.

GOMES, Guilherme Augusto Barros. Síntese e caracterização do niobato de cobre via reação em estado-sólido: investigando suas propriedades foto (eletro) catalítica. 2022.

GRAÇA, M. P. F. et al. Electrical analysis of niobium oxide thin films. *Thin Solid Films*. v. 585, p. 95-99, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.02.047>

GRAÇA, M. P. F. et al. Nb_2O_5 NANOSIZE POWDERS PREPARED BY SOL-GEL – STRUCTURE, MORPHOLOGY AND DIELECTRIC PROPERTIES. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 553, p. 177 – 182, 2013

GREENWOOD, N. N., & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd Ed.). Pergamon Press.

HAHN, Sookap. Os papéis da ciência dos materiais e da engenharia para uma sociedade sustentável. *Estudos Avançados*, v. 8, p. 36-42, 1994.

HERNANDEZ, R. et al. Síntese e Caracterização de Pós $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ Através do Método de Coprecipitação Via Oxalato. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, CENTRO DE TECNOLOGIA, DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA, PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA. [s.l.: s.n.], 2012.

HIRATSUKA, R. S., Santilli, C. V., Pulcinelli, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova*, 18, 171-180, 1995.

HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. Princípios de Análise Instrumental. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HUSSON, E.; REPELIN, Y.; DAO, Nguyen Quy; BRUSSET, H. Etude par spectrophotométries d'absorption infrarouge et de diffusion Raman des niobates de structure columbite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, [S. l.], v. 33, n. 11, p. 995–1001, 1977. b. DOI: 10.1016/0584-8539(77)80101-3.

HUSSON, E.; REPELIN, Y.; DAO, Nguyen Quy; BRUSSET, H. Normal coordinate analysis of the $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ series of columbite structure ($M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$). *The Journal of Chemical Physics*, [S. l.], v. 67, n. 3, p. 1157, 1977. a. DOI: 10.1063/1.434968. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/67/3/10.1063/1.434968>.

HUSSON, Elisabeth; REPELIN, Yvonne; NGUYEN QUY DAO; BRUSSET, Henry. Characterization of different bondings in some divalent metal niobates of columbite structure. *Materials Research Bulletin*, [S. l.], v. 12, n. 12, p. 1199–1206, 1977. c. DOI: 10.1016/0025-5408(77)90174-X.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). *Compendium of Chemical Terminology – Gold Book*. 2nd ed. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. Disponível em: <https://goldbook.iupac.org>.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. Brasília: IBRAM, 2023. - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL.. Rio de Janeiro: CPRM, 2021.

HALBRITTER, J. On the oxidation and on the superconductivity of niobium. *Applied Physics A*, v. 43, p. 1-28, 1987. [Doi: 10.1007/BF00615201].

KAKIHANA, M. Invited Review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of sol-gel science and technology*, 6, 7-55, 1996.

KAMIMURA, S. et al. Solar-driven H₂ evolution over CuNb₂O₆: Effect of two polymorphs (monoclinic and orthorhombic) on optical property and photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 356, p. 263–271, 1 abr. 2018.

KHRISHNAMURTY, K. V.; HARRIS, G. M. The Chemistry of Metal Oxalates Complexes. *Chem. Rev.*, v. 61, n. 3, p. 213-246, 1961.

KRATZHELLER, B.; GRUEHN, R. Beiträge zum thermischen Verhalten von Übergangsmetallniobaten III. Darstellung und Struktur von orthorhombischem CuNb₂O₆. *Journal of Alloys and Compounds*, [S. l.], v. 183, n. C, p. 75–84, 1992. DOI: 10.1016/0925-8388(92)90732-O. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0925838892907320>.

LAZAROVA, K. et al. Optical characterization of sol-gel derived Nb₂O₅ thin films. *Optics and Laser Technology*, v. 58, p. 114–118, jun. 2014.

LEE, Sung-Yun et al. Copper, zinc, and manganese niobates (CuNb₂O₆, ZnNb₂O₆, and MnNb₂O₆): structural characteristics, Li⁺ storage properties, and working mechanisms. *Inorganic Chemistry Frontiers*, v. 7, n. 17, p. 3176-3183, 2020.

LE VIET, A. et al. Nb₂O₅ photoelectrodes for dye-sensitized solar cells: Choice of the polymorph. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 49, p. 21795–21800, 16 dez. 2010.

LI, Meiqing; SU, Anbang; QIN, Qianwan; QIN, Yuan; DOU, Aichun; ZHOU, Yu; SU, Mingru; LIU, Yunjian. High-rate capability of columbite CuNb₂O₆ anode materials for lithium-ion batteries. *Materials Letters*, [S.L.], v. 284, p. 128915, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128915>.

LIANG, W., et al. (2020). Magnetic and electronic properties of CuNb₂O₆: Insights from experimental and theoretical studies. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 144, 109482

LIMA, M. J. S. et al. Effect of synthesis parameters on the crystallite size of WC-Ni composite powders obtained by gas-solid reaction. *Ceramics International*, v. 47, n. 16, p. 23480–23487, 15 ago. 2021.

LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Química Nova: Sociedade Brasileira de Química*, 1 jan. 2015.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R. de; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de Nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, v. 38(1), p. 1-22, 2015. [Doi: 10.5935/0100-4042.20140280].

LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: mechanistic study. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, p. 800–808, jan. 2014.

MACÊDO, M. A.; SASAKI, J. M. "Processo de fabricação de pós nanoparticulados." Patente: Privilégio de Inovação n. PI. 0203876-5, 2002.

MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise. Departamento de Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Santa Catarina.

MATHERN, G.; WEISS, R.; ROHMER, R. The crystal structures of ammonium oxotrioxalatonibate monohydrate and ammonium diperoxodioxalatonibate monohydrate. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, n. 2, p. 70-71, 1969.

MCCARTHY, G. J., Roy, R., McKay, J. M. Preliminary study of low-temperature "glass" fabrication from noncrystalline silicas. *Journal of the American Ceramic Society*, 54, 637-638, 1971.

MEDEIROS, Angela Maria de Lemos. Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr₂O₃ através do Método Sol-gel Proteico. 2007.

MESSLER, G. L.; FISHER, P. J.; TARR, D. A. Química Inorgânica. São Paulo: Pearson Education, ed. 5, 2014.

MOOREY, P. R. S. (1999). Ancient Mesopotamian Materials and Industries: The Archaeological Evidence. Clarendon Press.

NASCIMENTO, E. S. et al. Efeito do processo de hidrogenação na redução do tamanho de partículas de nióbio utilizadas em capacitores eletrolíticos. Brazilian Journal of Development, v.7, p. 109468-109476, 2021. [Doi: 10.34117/bjdv7n11-530].

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. Progress in Materials Science, v. 80, p 1-37, 2016. [Doi:10.1016/j.pmatsci.2016.02.001]

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. Progress in Materials Science, v. 80, p. 1-37, 2016. [Doi:10.1016/j.pmatsci.2016.02.001]

NUNES, B. N. et al. Recent advances in niobium-based materials for photocatalytic solar fuel production. CatalystsMDPI, , 1 jan. 2020.

PATNAIK, P. Handbook of Inorganic Chemicals. New York: McGraw-Hill, 2002. 253-278p.)

PECHINI, M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. United States Patent Office -3,330,697. July 11, 1967

PRIYADARSHANI, N.; GIRISUN, T.C. Sabari; RAO, S. Venugopal. Influence of sintering time on switching of the femtosecond nonlinear optical properties of CuNb₂O₆. Optical Materials, [S.L.], v. 66, p. 534-541, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2017.02.060>.

PRIYADARSHANI, N.; SABARI GIRISUN, T. C.; RAVIDHAS, C. Enhanced electrical behaviour of monoclinic p-CuNb₂O₆. *Materials Research Bulletin*, v. 84, p. 39–45, 1 dez. 2016.

PRIYADARSHANI, N.; VINITHA, G.; GIRISUN, T.C. Sabari. Third order nonlinear optical properties of monoclinic and orthorhombic CuNb₂O₆ under CW laser illumination. *Optics & Laser Technology*, [S.L.], v. 108, p. 287-294, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.06.040>.)

PULLAR, Robert C. The synthesis, properties, and applications of columbite niobates (M²⁺ Nb₂O₆): a critical review. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 92, n. 3, p. 563-577, 2009.

RAKOWSKI, S. (1996). "Niobium-Based Alloys for Aerospace Applications." *Journal of Materials Science*.

RAMOS, S. V. Redução De Óxido De Cobre Por Plasma De Hidrogênio. 2014. 113f. Dissertação (Mestrado) - Programa De Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica E De Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.

ROY, D. M., Roy, R. An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals. *American Mineral*. 39, 957-975, 1954.

SABARI GIRISUN, T. C. et al. Pulsed laser deposited CuNb₂O₆ polymorph photocathode-An alternate to NiO p-DSSCs. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 121, 1 jan. 2021.

SILVA, L. A. et al. COBRE: PRODUÇÃO INDUSTRIAL E APLICAÇÕES. *Química Nova*, v. 42 (10), p. 1154-1161, 2019. [Doi: 10.21577/0100-4042.20170439].)

SILVA, R. M. et al. Proteic sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of Ni/NiO core-shell powders. *Ceramics International*, v. 44, n. 6, p. 6152–6156, 15 abr. 2018.

SKOOG, D.A. et al. Fundamentos de Química Analítica. São Paulo: Cengage Learning, ed. 9, 2014.

SOUTO, Maria Veronilda Macedo. Síntese E Caracterização De CuNb_2O_6 E CuNbC Através De Reação Sólido- Sólido E Gás- Sólido A Baixa Temperatura. 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

SOUTO, Maria Veronilda Macedo et al. Synthesis and characterization of niobium carbide with copper addition obtained via gas solid reaction. *Materials Research*, v. 21, p. e20161108, 2018.

SOUTO, Maria Veronilda Macedo et al. Synthesis and characterization of CuNb_2O_6 from an oxalic precursor via solid state reaction. *Materials Research*, v. 19, n. 4, p. 865-869, 2016.

SU, Kaiyi et al. Nb_2O_5 -based photocatalysts. *Advanced Science*, v. 8, n. 8, p. 2003156, 2021.

SU, T. et al. Studies on the thermal decomposition kinetics and mechanism of ammonium niobium oxalate. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v. 98, n. 2, p. 449-455, 2009.

SUDRAJAT, H. et al. Local structure of iron oxide sensitizing Nb_2O_5 photocatalysts. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 806, p. 543–552, 25 out. 2019.)

TANG, Y. et al. Fabrication of magnetically recoverable $\text{Ag}/\text{CuNb}_2\text{O}_6/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ternary heterojunction composite for highly efficient photocatalytic degradation of pollutants. *Separation and Purification Technology*, v. 220, p. 78–88, 1 ago. 2019.

TAQUES TRACTZ, G. et al. Nb_2O_5 synthesis and characterization by Pechini method to the application as electron transport material in a solar device. *Solar Energy*, v. 216, p. 1–6, 1 mar. 2021.

TIAN, Ye et al. Silver niobate perovskites: structure, properties and multifunctional applications. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 10, n. 28, p. 14747-14787, 2022.

WAHLSTRÖM, Ebba; MARINDER, Bengt-Olov. Phase analysis studies in the copperniobium-oxygen system. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, [S. l.], v. 13, n. 11, p. 559–564, 1977. DOI: 10.1016/0020-1650(77)80120-7. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0020165077801207>.

ZAREI-CHALESHTORI, Maryam et al. Synthesis and evaluation of porous semiconductor hexaniobate nanotubes for photolysis of organic dyes in wastewater. *Catalysts*, v. 4, n. 4, p. 346-355, 2014.

ZHANG, X., & Yu, J. (2011). Synthesis and photocatalytic performance of CuNb_2O_6 nanomaterials. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102(3), 430-436.

ZHANG, Ying Chun; FU, Baojian; LIU, Qiang. Preparation of CuNb_2O_6 nanocrystalline powders by sol-gel method. *Journal Of Alloys And Compounds*, [S.L.], v. 477, n. 1-2, p. 716-719, maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.108>.