SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFLUIDO DE ÓXIDO DE NIÓBIO

Nicolas Batistel Ribeiro[(1)] (nicolasbatistelribeiro@alunos.utfpr.edu.br), Allefe Jardel Chagas Vaz[(1)] (allefevaz@alunos.utfpr.edu.br), Daina Dayana Arenas Buelvas[(2)] (darenas@uel.br), Rozane de Fátima Turchiello Goméz[(1)] (turchiel@utfpr.edu.br), Thiago Antonini Alves[(1)] (antonini@utfpr.edu.br)

[(1)] Laboratório de Controle Térmico, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Ponta Grossa, PR, Brasil
[(2)] Laboratório de Nanotecnologia e Química Computacional, Universidade Estadual de Londrina (UEL), Londrina, PR, Brasil

RESUMO: *Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de nanofluido de óxido de nióbio utilizando a Metodologia Sol-Gel. Foram adotadas duas rotas de síntese distintas, denominadas Caso #1 e Caso #2, nas quais foram utilizados, respectivamente, água duplamente destilada e amônia, para obter resultados mais versáteis e permitir a comparação de parâmetros. Para a análise precisa das amostras, foram empregadas técnicas avançadas de microscopia, como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS), que permitiu a observação da superfície e o formato das partículas e ensaio de Difração de Raios-X (DRX). Através do MEV/EDS foi possível observar diferença de morfologia entre as amostras e elevada pureza, enquanto que no DRX foi notável a presença de estruturas ortorrômbicas (T-Nb_2O_5) nas partículas.*

PALAVRAS-CHAVE: *Síntese Sol-Gel, Nanopartículas, Óxido de Nióbio, MEV/EDS.*

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NIOBIUM OXIDE NANOFLUID FOR THERMOSYPHON APPLICATIONS

ABSTRACT: *This work aims to synthesize and characterize niobium nanofluid using the Sol-Gel Methodology. Two distinct synthesis routes were adopted, referred to as Case #1 and Case #2, in which double-distilled water and ammonia were used, respectively, to achieve more versatile results and allow for parameter comparison. For precise analysis of the samples, advanced microscopy techniques were employed, such as Scanning Electron Microscopy (SEM/EDS), which allowed for the observation of particle surface and shape, and X-Ray Diffraction (XRD) testing. SEM/EDS revealed differences in morphology between the samples and high purity, while XRD notably showed the presence of orthorhombic structures (T-Nb_2O_5) in the particles.*

KEYWORDS: *Sol-Gel Synthesis, Nanoparticles, Niobium Oxide, SEM/EDS.*

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por métodos de geração de energia mais sustentáveis e eficientes tem impulsionado a pesquisa na área de nanofluidos e nanopartículas, contexto no qual o nióbio está em constante ascensão. Devido à versatilidade de suas propriedades e características, o nióbio destaca-se por suas diversas aplicações nas áreas da ciência e engenharias.

De acordo com Lopes (2015), o pentóxido de nióbio é um semicondutor Tipo *N* que possui características físicas e químicas notáveis, o tornando um elemento importantíssimo do ponto de vista tecnológico e um material promissor para aplicações como sensor de gases, adsorvente, células solares, entre outros. Ele é definido como um sólido branco, estável ao ar e com *band gap* variando de 3,1eV a 4,0eV.

O Brasil surge nesse cenário como o maior detentor mundial das reservas do metal, cerca de 98% dos depósitos no mundo, somando-se no total 842,4 milhões de toneladas. Nesse contexto, a cidade de Araxá/MG surge como polo nacional da extração de nióbio, sendo responsável por aproximadamente 75% da produção brasileira (Vasconcelos, 2019).

1.1. Justificativas

As aplicações do nióbio estão presentes nos mais diversos setores do desenvolvimento socioeconômico mundial. Desde a construção de estruturas metálicas, chassis e habitáculos de veículos até o avanço na busca por fontes de energia mais sustentáveis, o nióbio promove cada vez mais inovação nos segmentos em que é utilizado.

1.2. Objetivos

O principal objetivo desse trabalho é a síntese e caracterização de nanofluido de óxido de nióbio. Para tal, foi utilizada como base a síntese descrita em Ristić *et al*. (2004), no qual foram exploradas duas rotas diferentes, tendo como agente precursor o etóxido de nióbio ($C_{10}H_{25}NbO_5$): a primeira, na qual adiciona-se etanol e uma pequena quantidade de água, e a segunda, na qual utiliza-se etanol e amônia na forma aquosa. Após esse processo as amostras passaram por um tratamento térmico, onde foram calcinadas com o auxílio de um forno. Visando a obtenção de resultados foram utilizadas técnicas de microscopia, incluindo MEV/EDS, devido à sua capacidade superior de definição e ampla profundidade de foco, que proporcionaram uma análise precisa da microestrutura da amostra e um mapeamento químico detalhado. Também foi realizado o ensaio de Difração de Raios-X (DRX) para identificar as fases presentes nas amostras.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Rotas da síntese sol-gel

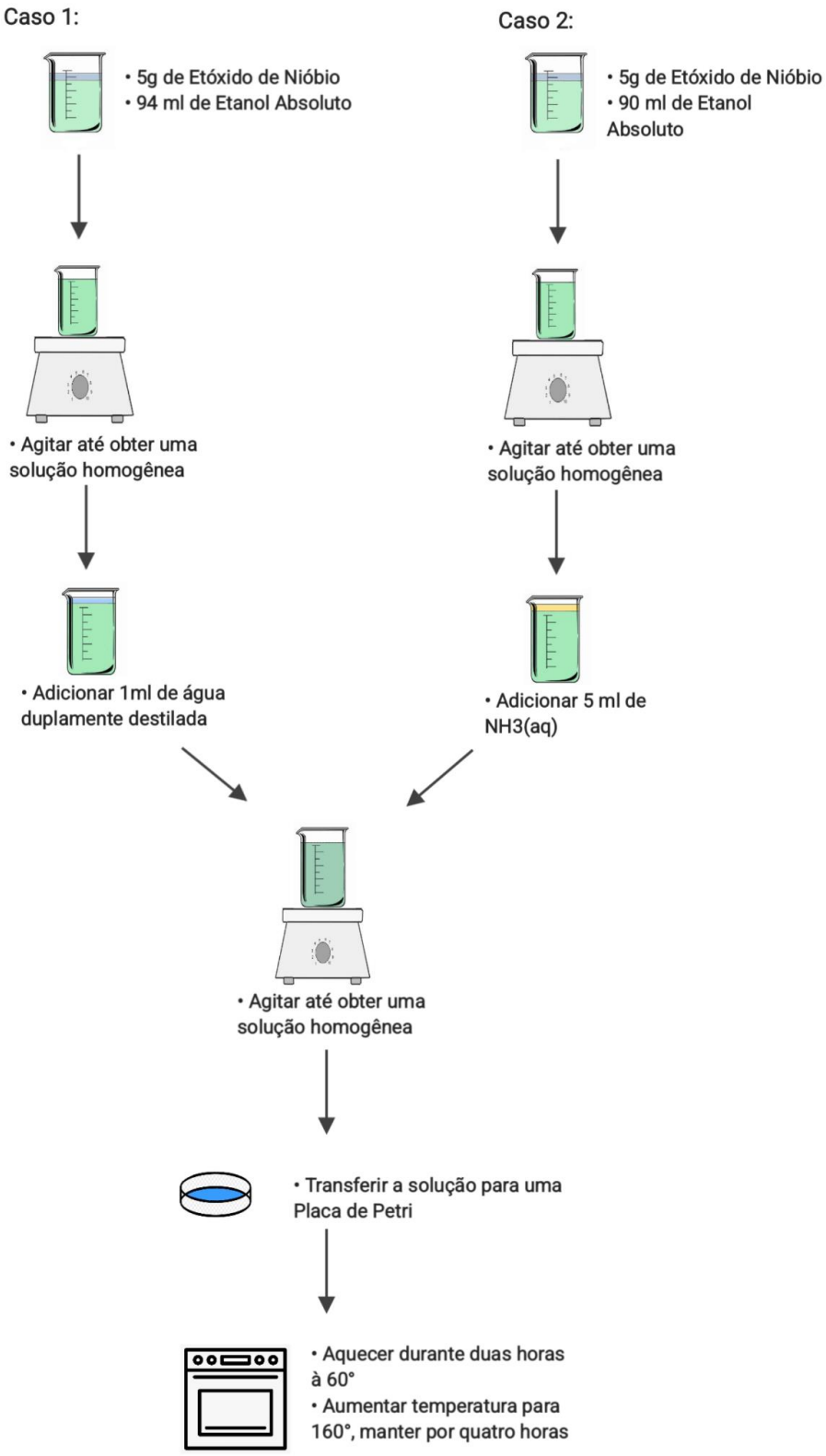
Após uma minuciosa revisão da literatura, a metodologia utilizada na síntese do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) foram as rotas apresentadas em Ristić *et al*. (2004), levando em consideração os equipamentos disponíveis e materiais a serem utilizados. O etóxido de nióbio, etanol e amônia foram adquiridos da Sigma-Aldrich® e a água duplamente destilada utilizada foi do Laboratório de Meios Porosos e Eficiência Energética (LabMPEE) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), *Campus* Ponta Grossa.

Os experimentos ilustrados nos Casos #1 e #2 da Figura 1, descrevem métodos distintos para a preparação das amostras de pentóxido de nióbio a partir do uso de etanol absoluto como solvente. No Caso #1, foram adicionados 5g de etóxido de nióbio ($C_{10}H_{25}NbO_5$) a 94mL de etanol absoluto, seguido pela adição de 1mL de água duplamente destilada e intensa agitação. Após esse processo, a solução foi transferida para uma Placa de Petri e evaporada a 60°C por 2 horas. O resíduo sólido formado foi posteriormente seco a 160°C por 4 horas e deixado resfriar até atingir a temperatura ambiente.

No Caso #2, foram adicionados inicialmente 5g de etóxido de nióbio ($C_{10}H_{25}NbO_5$) a 90mL de etanol absoluto, seguida pela adição de 5mL de solução aquosa de amônia (NH_3). Após agitação vigorosa, a solução foi transferida para uma Placa de Petri e o processo utilizado para o Caso #1 foi repetido.

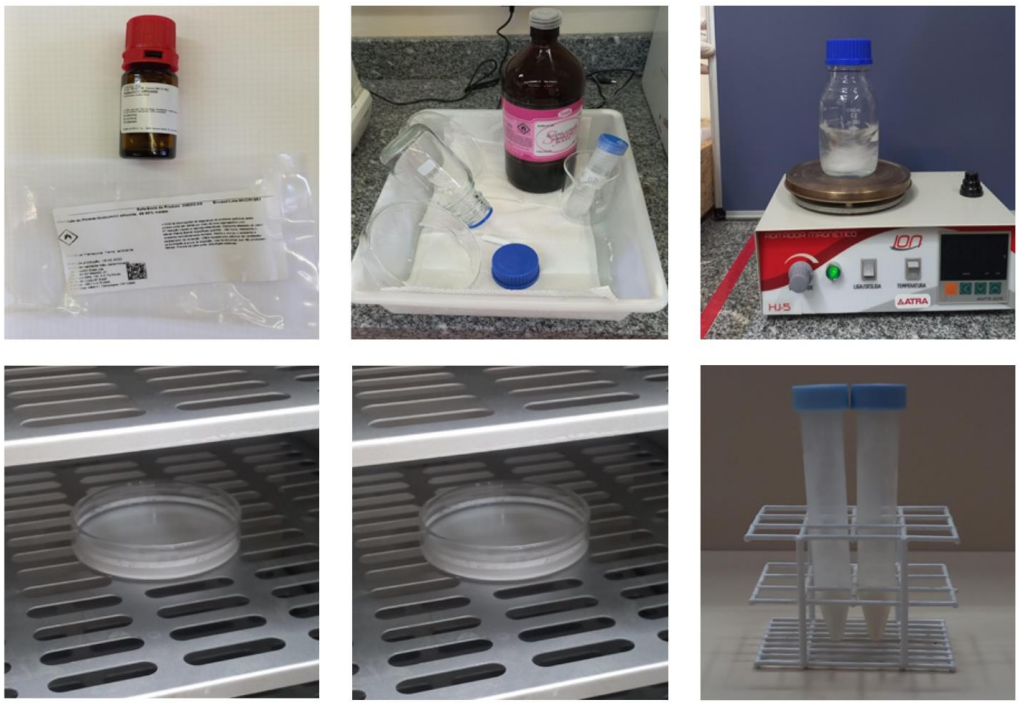
Após atingirem a temperatura ambiente, ambas as amostras passaram pelo processo de calcinação realizado com um forno da marca Jung® pertencente ao Laboratório de Controle Térmico (LabCT) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), *Campus* Ponta Grossa. Nesse processo foi mantida uma taxa de aquecimento de 50°C/min e 10 minutos de estabilização até que fosse atingido 650°C. Na Figura 2 são mostradas algumas fotografias dos materiais utilizados no processo de síntese de pentóxido de nióbio.

FIGURA 1 - Esquema das rotas de síntese utilizadas.



Fonte: Autoria Própria.

FIGURA 2 - Materiais utilizados para a síntese do óxido de nióbio.



Fonte: Autoria Própria.

2.2 MEV/EDS e DRX

Um dos métodos de caracterização utilizados nessa pesquisa foi a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS), escolhido pela sua capacidade de ampliação e alta resolução. Seu princípio de funcionamento consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar, mediante a aplicação de diferença de potencial, que pode variar de 0,5kV a 30kV. Em conjunto, Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X é um acessório muito importante para a análise dos materiais, permitindo o mapeamento da distribuição de elementos químicos e a identificação mineral. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura Tescan® Vega 3 pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da UTFPR/Ponta Grossa.

Para as medidas de Difração de Raios-X (DRX) foi utilizado um Difratômetro de Raios-X Shimadzu ® XRD–6100, com ânodo de cobre, faixa de varredura (2 teta) de 10 a 80 graus e passo de 2graus/min disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais da UTFPR/Ponta Grossa.

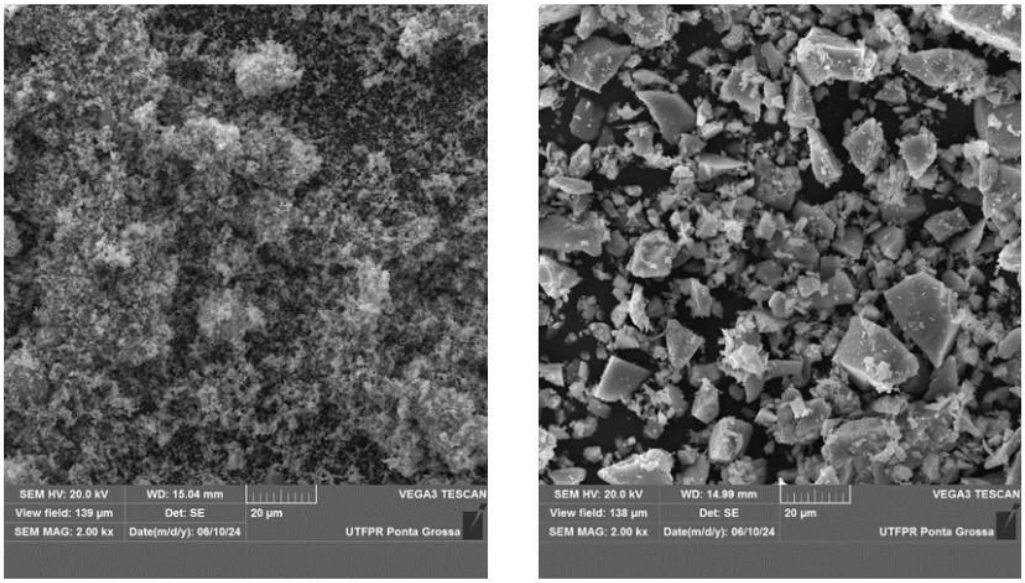
3. RESULTADOS

3.1 MEV/EDS

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) possibilitam a obtenção de imagens relacionadas à morfologia das amostras e à composição química dos elementos presentes nas mesmas, respectivamente.

Comparando as micrografias da Figura 3 para as duas amostras calcinadas a 650°C foi possível observar as diferenças morfológicas que cada rota sintética proporciona pela Metodologia Sol-Gel. Para a rota de síntese utilizando água duplamente destilada, Caso #1, pode ser observada a formação de aglomerados esféricos de diferentes tamanhos (entre 0,39µm a 0,46 µm) - Figura 3(a). Enquanto que para a amostra sintetizada com amônia, Caso #2, a morfologia se destacou pela aparência fragmentada de suas partículas - Figura 3(b). As causas esperadas para as diferenças morfológicas visualizadas nas micrografias das amostras sintetizadas podem ser devidas a inúmeros fatores como, por exemplo, a temperatura de calcinação e a metodologia de síntese.

FIGURA 3 - Partículas de nióbio sintetizadas com água e amônia respectivamente.

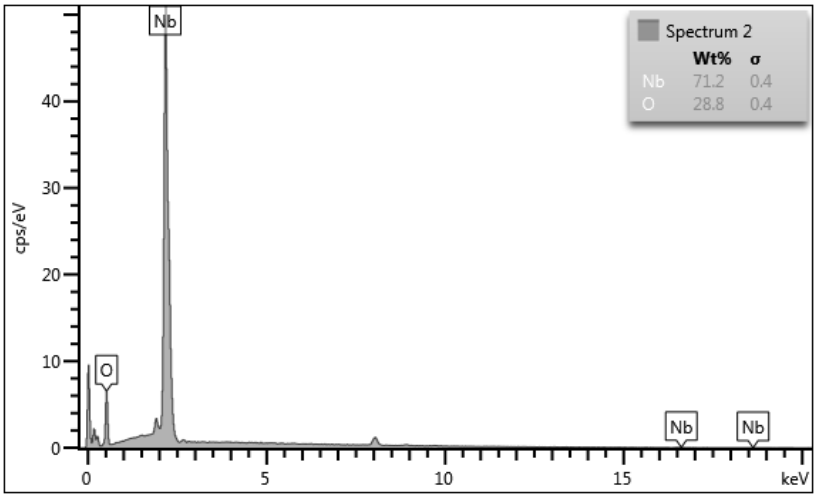


a) Caso #1 b) Caso #2

Fonte: Autoria Própria.

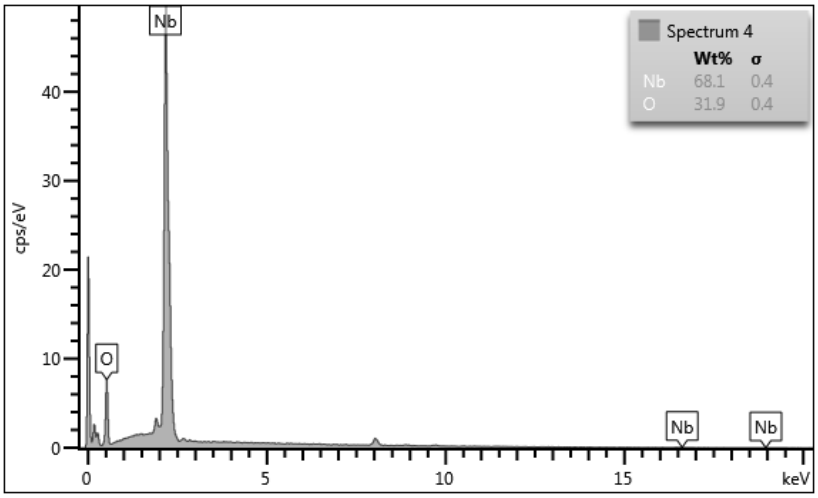
O principal objetivo das medidas de EDS foi analisar a composição química em determinados pontos da amostra. Em ambos os casos, Caso #1 na Figura 4 e Caso #2 na Figura 5, amostras sintetizadas com água duplamente destilada e amônia, respectivamente, foi observada a presença majoritária do elemento nióbio e oxigênio em ambas as amostras sintetizadas pelas diferentes rotas. Portanto, a análise EDS sugere que os diferentes Métodos da Síntese Sol-Gel empregada no presente trabalho produziu amostras com pureza considerada elevada, pois não foram gerados picos de energia de outros elementos químicos correspondentes às superfícies das partículas dos respectivos materiais analisados além dos esperados, nióbio e oxigênio.

FIGURA 4 - EDS para o Caso #1.



Fonte: Autoria Própria.

FIGURA 5 - EDS para o Caso #2.

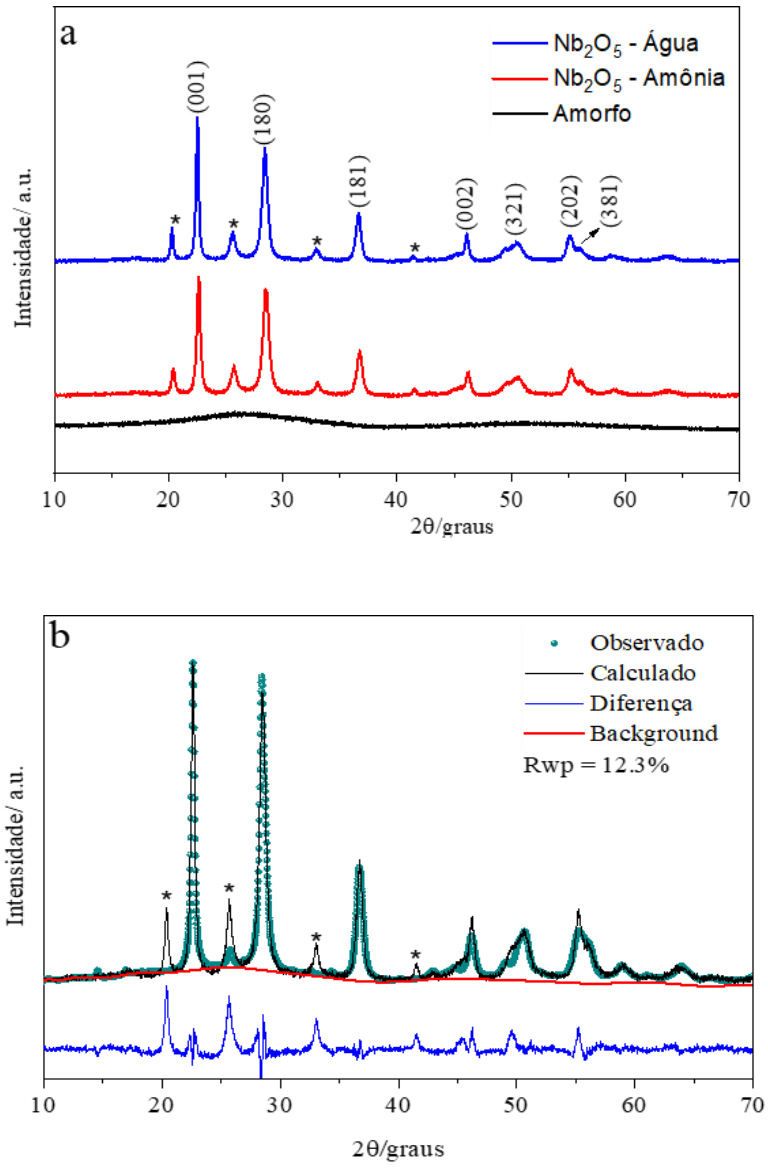


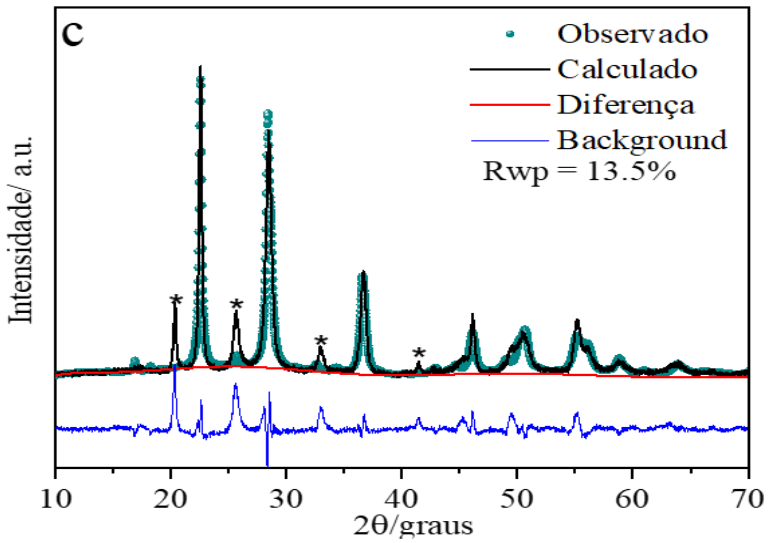
Fonte: Autoria Própria.

3.2 DRX

A análise de Difração de Raios-X (DRX) foi empregada para investigar a estrutura cristalina e estimar o tamanho dos cristalitos das amostras. A Figura 6 exibe os padrões de Difração de Raios-X das amostras.

FIGURA 6. EDS das amostras.





Fonte: Autoria Própria.

Para a amostra sem calcinar foi obtida uma estrutura amorfa (Figura 6a – Linha preta). Pode ser observado dois halos amorfos entre os ângulos 2θ: 22° – 31° e 46° – 56°. As posições dos picos (2θ) e a largura total à meia altura (FWHM) dos espectros de DRX foram usadas para caracterizar a microestrutura das amostras. Isso inclui calcular o tamanho médio dos cristalitos (D) usando a Fórmula de *Debye-Scherrer* e determinar o percentual do índice de cristalinidade (%IC), conforme mostrado nas Eqs. (1) e (2), respectivamente.

$$D = k\lambda/\beta \cos\theta \quad (1)$$

sendo que, D é o tamanho médio do cristalito (nm), k (0,89) é a constante de Scherrer, λ é o comprimento de onda dos Raios-X (0,15406 nm), β é a largura a meia altura do pico de difração (FWHM, radianos) e ϑ é o ângulo de difração de *Bragg* (graus).

$$\%IC = 100 \times (A_c/A_T) \quad (2)$$

sendo que, A_c é a área sob os picos cristalinos e A_T é a área total (área dos picos cristalinos e amorfos).

A partir do Método de Refinamento de *Rietveld*, o padrão estrutural das amostras Nb_2O_5 com amônia (Figura 6(a) – Linha vermelha) e Figura 6(b) e com a água (Figura 6(a) – Linha azul), e Figura 6(c) é determinado a partir dos picos de difração nos valores de 2θ de 22,5° (001), 28,5° (180), 36,6° (181), 46,1° (002), 50,1° (321), 55,1° (202) e 56,0° (381) correspondendo à estrutura ortorrômbica (pertencente ao grupo espacial Pbam (55)), com uma dimensão de célula *a* = 6,217, *b* = 29,116, *c* = 3,933Å para a amostra Nb_2O_5 – amônia e para a amostra de Nb_2O_5 – água foi calculado *a* = 6,210, *b* = 29,065, *c* = 3,929Å, de acordo com o cartão do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) nº 1840. O tamanho médio dos cristalitos para as amostras foram 12,6nm para Nb_2O_5 – amônia e de 13,8nm. As amostras Nb_2O_5 – amônia e Nb_2O_5 – água apresentaram um IC de 56,3% e 57,1%, respectivamente, calculado a partir da Eq. (2).

Para ambas as amostras foi encontrada uma fase não identificada com picos em 20,3°; 25,7°; 33,1°; 41,4°.

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho a Metodologia Sol-Gel se mostrou efetiva para a síntese do pentóxido de nióbio através das duas rotas de síntese, utilizando água duplamente destilada e amônia. Utilizando as Técnicas de MEV/EDS foi observado a diferença de morfologia entre as amostras sintetizadas pelas diferentes rotas bem como a pureza elevada, contendo apenas os elementos nióbio e oxigênio. Através das Análises de DRX foi possível determinar a fase cristalográfica das amostras calcinadas a 650°C, sendo que ambas apresentaram estruturas ortorrômbicas (T-Nb_2O_5). Os resultados da síntese do pentóxido de nióbio através da Metodologia Sol-Gel permite a utilização do pentóxido de nióbio para a produção dos nanofluidos.

DECLARAÇÃO DE RESPONSABILIDADE

Os autores são os únicos responsáveis por este trabalho.

REFERÊNCIAS

D.D.A. BUELVAS, B.L.S. VICENTIN, A. URBANO, J.F. BESEGATO, M.G. HOEPPNER, T.D. GALVÃO, P.S. PARREIRA, E. DI MAURO, Crystalline properties and morphology of bulk-fill dental resin composites as function of light-cure protocol and composition, Polym. Bull. 80 (2023) 2349–2366. https://doi.org/10.1007/S00289-022-04163-9/TABLES/7.

G. A., X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, Amorph. Bodies. Dorer (1963). https://cir.nii.ac.jp/crid/1571135649249351936 (accessed June 26, 2024).

LOPES, O. F.; et al. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb2O5 e sua aplicação em fotocatálise heterogênea. Química Nova, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.

P. STERN, E.S.- POLYMER, undefined 1968, On the structure of polypropylene fibres, Elsevier (n.d.). https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386168900578 (accessed September 24, 2020).

RABA, Angela; RUÍZ, Jorge; JOYA, Miryam. Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process. Departamento de Física, Universidade Francisco de Paula, Cucuta, Colômbia. 2016. Disponível em: https://www.scielo.br/j/mr/a/n4bgPM5KYHVtGrKp3CktDdF/?lang=en#.

RISTIĆ, Mira; POPOVIC, Stanko; MUSIĆ, Svetozar. Sol-gel synthesis and characterization of NB2O5 powders. Division of Materials Chemistry: Ruder Boskovic Institute. 2004. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X04002472.

VASCONCELOS, Yuri. O Polêmico Nióbio. Revista Pesquisa — FAPESP. Ed. 277. 2019. Disponível em: https://revistapesquisa.fapesp.br/o-polemico-niobio/. Acessado em: DATA