

Síntese e caracterização do óxido de nióbio hidratado com alta teor de Nb para aplicações avançadas

Luciana Cutrim Dias¹, Margaret Dawson², Mayara Coelho Sá³, Edson Tobias de Jesus⁴, Jeiza Freitas Pinheiro⁵, Matheus Filipe Leitão de Oliveira⁶, Thaynara Ramalho Santos⁷, Gilmar Silvério da Silva⁸.

1. - Programa de Pós Graduação em Química - PDQ, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), Sao Luis, MA, Brasil.

2. - Programa de Pós Graduação em Química - PDQ, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), Sao Luis, MA, Brasil.

3-Programa de Pós Graduação em Química - DAQ, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), Sao Luis, MA, Brasil

3. - Programa de Pós Graduação em Química - DAQ, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), Sao Luis, MA, Brasil.

4. - Programa de Pós Graduação em Química - PDQ, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), Sao Luis, MA, Brasil.

5 - Programa de Pós Graduação em Química - PDQ, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), Sao Luis, MA, Brasil.

6- Programa de Pós Graduação em Química - PDQ, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), Sao Luis, MA, Brasil.

7- Programa de Pós Graduação em Química - PPGQ, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), Sao Luis, MA, Brasil.

8- Programa de Pós Graduação em Química - DAQ, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), Sao Luis, MA, Brasil.

***Gilmar Silvério da Silva**

luciana.2014bioquimica@gmail.com

Resumo

O nióbio (Nb) é um metal de importância estratégica, utilizado em diversas indústrias devido às suas propriedades excepcionais, como alta resistência à corrosão e elevadas condutividades térmica e elétrica. Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar um precursor de nióbio de alta pureza a partir de resíduos industriais, visando superar as limitações dos precursores comerciais, como o oxalato amoniacal de nióbio (OAN), que possui baixo teor de Nb (23%). A metodologia envolveu a dissolução de 40 g de OAN, seguida pela precipitação de ácido niobídico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) via adição de NH_4OH . A caracterização do material foi realizada por análise termogravimétrica (TG/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X (DRX) e mapeamento por MEV-EDS, que confirmaram a formação de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 64,07% de Nb e ausência de impurezas. Os resultados mostram que o precursor obtido possui qualidade superior, adequando-se para aplicações tecnológicas que demandam alta pureza e concentração de nióbio. Essa transformação do resíduo OAN em $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ contribui para o avanço tecnológico, alinhando-se aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS).

Palavras-chave: Nióbio, Precursor, Síntese, Caracterização, Ácido niobídico.

Financiamento: CAPES

Introdução

O nióbio (Nb) é um metal de extrema importância estratégica, amplamente utilizado em várias indústrias devido às suas propriedades únicas, como elevada

resistência à corrosão, excelente condutividade térmica e elétrica, além de ser um dos metais mais refratários, com um ponto de fusão de aproximadamente 2.468°C . Essas características fazem do nióbio um componente essencial em ligas metálicas de alta performance, como as usadas na indústria aeroespacial, em turbinas de avião e motores de foguetes, onde a resistência a altas temperaturas é crucial. Além disso, o nióbio(ZHANG, Xikun et al., 2019) é vital para a produção de supercondutores, que são utilizados em equipamentos médicos, como ressonâncias magnéticas, e em pesquisas científicas avançadas, incluindo aceleradores de partículas (KANG, SHIMIN et al., 2021).

A relevância do nióbio no cenário tecnológico global é indiscutível, e o Brasil detém um papel central nesse contexto. Com mais de 90% das reservas mundiais conhecidas de nióbio, o Brasil é o maior produtor desse metal, sendo a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) a principal empresa responsável por sua extração e processamento (CBMM 2021). A vasta disponibilidade de nióbio no país confere ao Brasil uma posição privilegiada no mercado global, tornando o desenvolvimento de tecnologias baseadas nesse metal uma prioridade estratégica nacional (BRUZIQUESI, CARLOS GO et al., 2019). Apesar do vasto potencial do nióbio, um dos desafios enfrentados na sua aplicação é a qualidade dos precursores usados para fabricar produtos avançados (BRUZIQUESI, Carlos GO et al., 2019). Precursores de nióbio, como o oxalato amoniacal de nióbio (OAN), frequentemente derivados de resíduos industriais, têm sido amplamente utilizados devido à sua disponibilidade e baixo custo (DA CONCEIÇÃO, LEYVISON RAFAEL V. et al., 2016). No entanto, o teor de nióbio nesses compostos pode ser relativamente baixo, limitando sua eficácia em aplicações que exigem alta pureza e concentração do metal. O OAN, por exemplo, apresenta uma concentração de nióbio de aproximadamente 23%, o que pode não ser suficiente para certas aplicações tecnológicas que demandam materiais com propriedades superiores (NASCIMENTO et al., 2021; UCKER, 2022).

A literatura aponta que a pureza e a concentração de nióbio nos precursores são fatores cruciais para o desempenho final dos materiais produzidos (MITCHELL, ROGER H.; WAHL, RUDY; COHEN, ANTHONY, 2020). Estudos recentes indicam que precursores com maior teor de nióbio resultam em produtos com melhores propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, ampliando as possibilidades de uso do metal em setores de ponta (VELÁSQUEZ-RUIZ, FELIPE et al., 2024). Por exemplo, na fabricação de supercondutores, a pureza do nióbio é diretamente proporcional à eficiência e à

durabilidade do produto. Da mesma forma, em ligas metálicas, uma maior concentração de nióbio pode melhorar significativamente a resistência ao calor e à corrosão, aumentando a vida útil dos componentes fabricados. (VELÁSQUEZ-RUIZ, FELIPE et al., 2024).

Dado o papel central do Brasil na produção global de nióbio e a importância crescente deste metal em tecnologias avançadas, a necessidade de desenvolver precursores de nióbio de alta qualidade torna-se evidente (GEREL, OCHIR, 2021). A produção de precursores com maior teor de nióbio não só otimiza os processos industriais, como também amplia as possibilidades de aplicação do metal, consolidando a posição do Brasil como líder mundial na cadeia produtiva do nióbio (SILVA, CAMILO M., 2023).

O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar um novo precursor de nióbio, a partir de resíduos industriais fornecidos pela CBMM, com um teor significativamente maior de nióbio (SILVA, CAMILO M., 2023). Este estudo visa superar as limitações dos precursores comerciais existentes, como o OAN, oferecendo uma alternativa mais eficiente para a fabricação de materiais de alto desempenho, com foco em aplicações industriais e tecnológicas que demandam alta pureza e concentração de nióbio (GEREL, OCHIR, 2021). Ao atingir esse objetivo, espera-se contribuir para o avanço das tecnologias baseadas em nióbio e fortalecer ainda mais a posição estratégica do Brasil no mercado global desse metal.

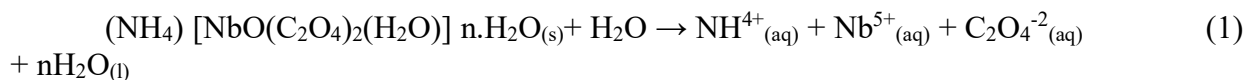
Metodologia

A metodologia adotada para a síntese do precursor de nióbio envolveu a utilização de 40 g de oxalato amoniacal de nióbio (OAN) como material de partida. O OAN foi primeiramente dissolvido em 250 mL de água ultrapura à temperatura ambiente, sob agitação constante, até a completa dissolução do sólido. Para promover a precipitação do nióbio, foram adicionados 30 mL de solução de NH_4OH (hidróxido de amônio) à mistura, ajustando o pH para aproximadamente 10.

Após a formação do precipitado, o mesmo foi submetido a um processo de lavagem com água ultrapura, seguido de centrifugação a 4.000 rpm por 20 minutos, visando a remoção de íons residuais e a neutralização do pH. O material resultante, que consistia principalmente de ácido niobídico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), foi então seco em estufa a 80°C por um período de 24 horas, como mostrado no esquema da Figura 1. Nesse processo, o precursor oxalato amoniacal de nióbio foi convertido em ácido niobídico

(Nb₂O₅ · nH₂O), pentóxido de nióbio hidratado (precipitado) e o sobrenadante, contendo H₂O(l), íons oxalato (C₂O₄²⁻) e amônio (NH₄⁺). Conforme as reações a seguir:

a) Solubilização de OAN



b) Reação de precipitação



a) Reação de formação de Nb₂O₅ · nH₂O

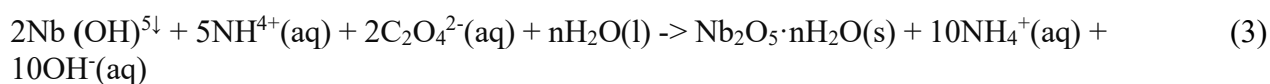
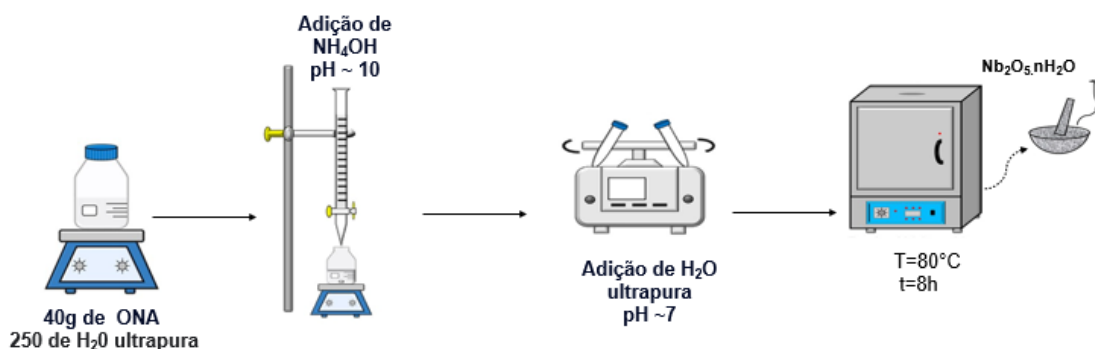


Figura 5 - Esquema do processo de Síntese de ácido niobídico



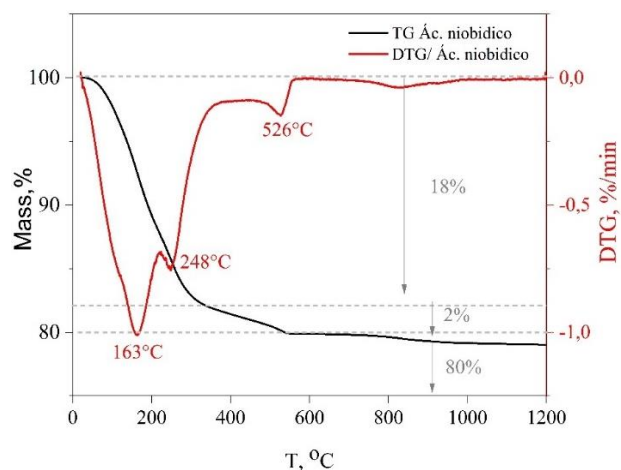
Fonte: próprio autor.

Resultados e Discussão

Na figura 2 temos a caracterização do ácido niobídico por análise termogravimétrica (TG/DTG) revelou um comportamento térmico em quatro etapas distintas. O primeiro evento de decomposição ocorreu a 163°C, relacionado à desidratação do ácido niobídico, resultando em uma perda de massa de 18%. O segundo evento, a 248°C, foi atribuído à decomposição de várias espécies, como NH₃ e C₂O₄²⁻, com uma perda adicional de 2% de massa. O terceiro evento, entre 248°C e 526°C, indicou a formação de estruturas cristalinas de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). Finalmente, a partir de 526°C até 1200°C, a massa se manteve estável, refletindo a completa estabilização das fases cristalinas de Nb₂O₅, resistentes a decomposições térmicas

adicionais (MORAWA EBLAGON, KATARZYNA et al, 2020; WEN, YUNZHOU et al. 2022, STUYCK, WOUTER et al, 2022).

Figura 2- Perfil de TG/DTG da amostra de ácido niobídico

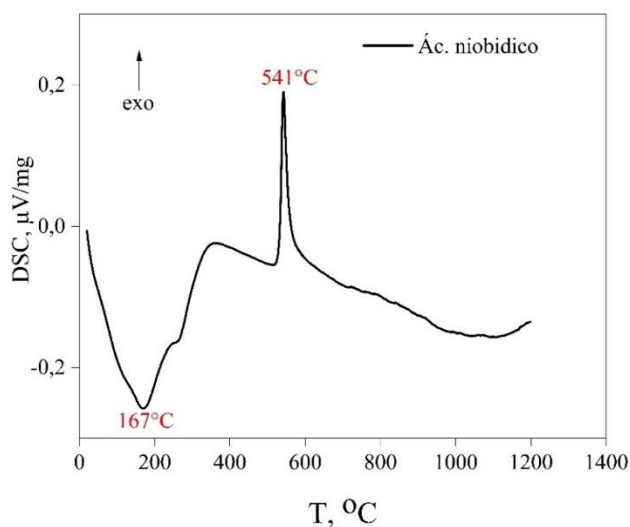


Fonte: próprio autor.

Análise calorimetria exploratória diferencial (DSC) de ácido niobídico

O trecho descreve a análise térmica do ácido niobídico, na figura 3 destacando os picos exotérmicos e endotérmicos observados a 167°C e 541°C, respectivamente. O pico endotérmico a 167°C está associado à desidratação do ácido niobídico, com a remoção de moléculas de água presentes nos espaços interlamelares e aquelas mais fortemente ligadas ao sólido, incluindo água integrada ao poliedro de coordenação dos átomos de nióbio. Já o pico exotérmico a 541°C corresponde à decomposição de resíduos de oxalato, resultando na formação da fase cristalina ortorrômbica do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) (MORAWA EBLAGON, KATARZYNA et al., 2020).. Essa transformação é confirmada pelos produtos de decomposição observados nas etapas I, II e III da análise TGA/DTG.

Figura 3- Curva de calorimetria exploratória diferencial do ácido niobídico



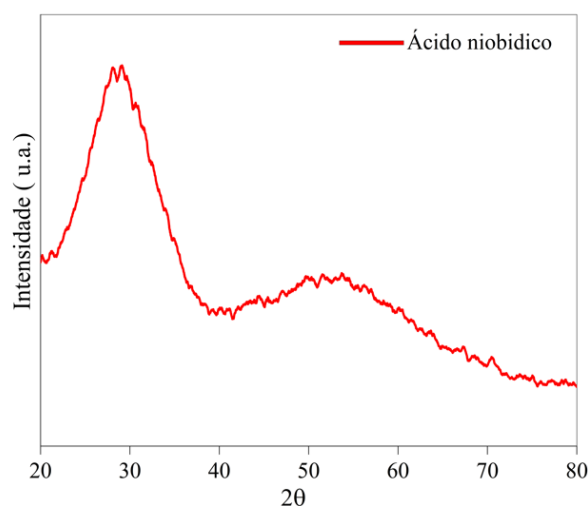
Fonte: próprio autor.

Para entender melhor as mudanças ocorridas, foi essencial relacionar os resultados obtidos pela calorimetria exploratória diferencial (DSC) com os da difração de raios X (DRX). Essa correlação ajudou a esclarecer as transformações na estrutura cristalina do Nb_2O_5 durante os processos térmicos observados, conforme detalhado na seção a seguir.

Difração de raios X da amostra de ácido niobídico

Na figura 4 O trecho descreve a análise térmica do ácido niobídico, destacando os picos exotérmicos e endotérmicos observados a 167°C e 541°C, respectivamente. O pico endotérmico a 167°C está associado à desidratação do ácido niobídico, com a remoção de moléculas de água presentes nos espaços interlamelares e aquelas mais fortemente ligadas ao sólido, incluindo água integrada ao poliedro de coordenação dos átomos de nióbio. Já o pico exotérmico a 541°C corresponde à decomposição de resíduos de oxalato, resultando na formação da fase cristalina ortorrômbica do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) (DE JESUS. et al. 2021). Essa transformação é confirmada pelos produtos de decomposição observados nas etapas I, II e III da análise TGA/DTG.

Figura 4- Difratoograma de raio X da amostra do ácido niobídico

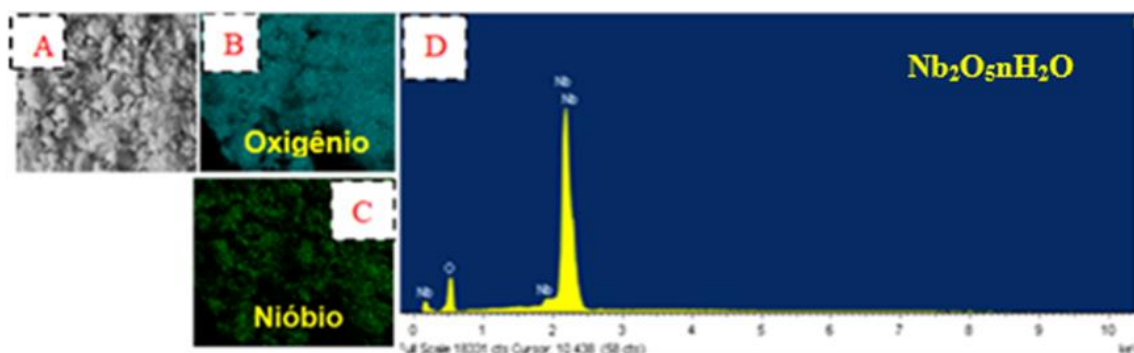


Fonte: próprio autor

Análise química de superfície do ácido niobídico

A Figura 5 ilustra o mapeamento elemental das espécies químicas na superfície do ácido niobídico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Na Figura 5(a), é apresentada uma visão geral da amostra, enquanto as Figuras 5(b) e 5(c) mostram os mapeamentos de nióbio (Nb) e oxigênio (O), respectivamente, confirmando a composição química de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ na superfície. A análise dos picos correspondentes a Nb e O na Figura 5(d) confirma a presença exclusiva desses elementos, indicando a ausência de impurezas e o sucesso na conversão do resíduo OAN, fornecido pela CBMM, em ácido niobídico, com remoção eficaz do $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. A presença de Nb e O é diretamente relacionada à formação de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A correlação entre os dados de MEV-EDS, TG/DTG e DRX fortalece a compreensão da composição e estabilidade térmica do ácido niobídico. Essa transformação do resíduo OAN em $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ alinha-se com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), como o ODS 6 (Água Limpa e Saneamento) e o ODS 14 (Vida na Água), ao reutilizar um resíduo industrial. O ácido niobídico produzido, com teor de Nb de 64,07%, foi utilizado como precursor para a síntese de niobato de prata, em comparação com o teor de 23% de Nb presente no OAN original (. (CAMPOS FRAGA, MARIANA MYRIAM et al, 2023)

Figura 5- Imagens de MEV-EDS da amostra do ácido niobídico



Fonte: próprio autor

Conclusão

A síntese do ácido niobídico a partir do oxalato amoniacal de nióbio (OAN) mostra ser eficaz para obter um precursor de nióbio com teor de 64,07%, significativamente maior que os 23% presentes no OAN original. As análises realizadas, como TG/DTG, DSC e DRX, confirmam a formação de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e a alta pureza do produto, sem impurezas relevantes. Esses resultados indicam que o novo precursor é adequado para aplicações industriais e tecnológicas de alta performance, fortalecendo a posição do Brasil como líder global na produção de materiais à base de nióbio.

Referências

BRUZIQUESI, Carlos GO et al. Niobium: a strategic chemical element for Brazil. **New chemistry**, v. 42, n. 10, p. 1184-1188, 2019. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170442>.

Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). (2021). Niobium: The Element for Advanced Applications. Available at: <https://www.cbmm.com.br/en/niobium-technology>.

CAMPOS FRAGA, MARIANA MYRIAM et al. Investigation of Nb_2O_5 and its polymorphs as catalyst scaffolds for pyrolysis oil upgrade by means of hydrodeoxygenation. **Energy & Fuels**, v. 37, n. 14, pág. 10474-10492, 2023. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.3c01152>.

DA CONCEIÇÃO, Leyvison Rafael V. et al. Solid acid as a catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaúba oil. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 416-424, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.044>.

DE JESUS, et al. *Potential of Nb₂O₅ nanofibers in photocatalytic degradation of organic pollutants*. Environmental Science and Pollution Research, v. 28, p. 69401-69415, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15435-8>.

MITCHELL, ROGER H.; WAHL, RUDY; COHEN, ANTHONY. *Mineralogy and genesis of pyrochlore apatite from The Good Hope Carbonatite, Ontario: A potential niobium deposit*. **Mineralogical Magazine**, v. 84, n. 1, p. 81-91, 2020. <https://doi.org/10.1180/mgm.2019.64>.

MORAWA EBLAGON, KATARZYNA et al. *Impact of heat treatment of Nb₂O₅ on its performance in the dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural in water*. **Nanomaterials**, v. 10, n. 9, pág. 1685, 2020. <https://doi.org/10.3390/nano10091685>.

NASCIMENTO, E. S. DO et al. *Efeito do processo de hidrogenação na redução do tamanho de partículas de nióbio utilizadas em capacitores eletrolíticos / Effect of the hydrogenation process on reducing the size of niobium particles used in electrolytic capacitors*. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 11, p. 109468–109476, 29 nov. 2021. DOI:10.34117/bjdv7n11-530

KANG, Shimin et al. *Sustainable production of fuels and chemicals from biomass on niobium-based catalysts: A review*. **Catalysis Today**, v. 374, p. 61-76, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.029>

ZHANG, Xikun et al. *Review on niobium-based chalcogenides for electrochemical energy storage devices: Application and progress*. **Nano Energy**, v. 65, p. 104049, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104049>.

STUYCK, WOUTER et al. *Sustainable formation of tricarballic acid from citric acid on highly stable Pd/Nb₂O₅-nH₂O catalysts*. **Journal of Catalysis**, v. 408, pág. 88-97, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.02.013>

VELÁSQUEZ-RUIZ, Felipe et al. *Origin of carbonatite-related niobium deposits: insights from pyrochlore geochemistry*. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 1-16, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.12.010>

WEN, YUNZHOU et al. *Introduction of acidic Brønsted sites to accelerate bridging oxygen-assisted deprotonation in acidic water oxidation*. **Nature Communications**, v. 1, pág. 4871, 2022. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-32581-w.pdf>

Agradecimentos

Agradecemos à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo fornecimento do oxalato amoniacal de nióbio (OAN), IFMA (CAMPUS MONTE CASTELO) e o LAPAA pelo suporte técnico.