



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Uma Nova Rota para Síntese de Niobatos de Sódio Nanoestruturados e Intermediários Tipo Peneiras Moleculares

Marina Lôbo Leal

Orientador: Dr. José Alves Dias

Brasília-DF
Outubro de 2023



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**Uma Nova Rota para Síntese de Niobatos de Sódio Nanoestruturados e
Intermediários Tipo Peneiras Moleculares**

Marina Lôbo Leal

Dissertação de Mestrado apresentada à banca examinadora em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração “Química Inorgânica” pelo programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília – UnB.

Orientada por: Prof. Dr. José Alves Dias

Brasília-DF
Outubro de 2023

Marina Lôbo Leal

Uma Nova Rota para Síntese de Niobatos de Sódio Nanoestruturados e Intermediários Tipo Peneiras Moleculares/ Marina Lôbo Leal. – Brasil, 2023- 64p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Professor Dr. José Alves Dias

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Brasília

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação, 2023.

1. *Sandia Octahedron Molecular Sieves (SOMS)*. 2. Perovskita. 3. Niobato de sódio (NaNbO_3). 4. Síntese hidrotérmica. 5. Nanoestrutura. I. José Alves Dias. II. Universidade de Brasília. III. Instituto de Química. IV. Mestre

MARINA LÔBO LEAL

Uma Nova Rota para Síntese de Niobatos de Sódio Nanoestruturados e Intermediários Tipo Peneiras Moleculares

Dissertação de Mestrado apresentada à banca examinadora em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração “Química Inorgânica” pelo programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília – UnB.

Trabalho Aprovado. Brasília, 11 de Outubro de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Professor Dr. José Alves Dias
Orientador

Professora Dra. Anne Gabriella Dias Santos
Membro Externo ao Programa

Professor Dr. Marcelo Moreira Santos
Membro Interno ao Programa

Brasília-DF

Outubro de 2023

Agradecimentos

Aos meus pais, Franz Eduardo Castelo Branco Leal e Patrícia Marques Lôbo, por todo o suporte e incentivo durante minha jornada. Aos meus irmãos Guilherme e Vitória, por acreditarem em mim sem restrições. Ao meu noivo Sérgio, por me apoiar sempre.

Ao meu orientador, José Alves Dias e à professora Silvia Cláudia Loureiro Dias, pela confiança, disponibilidade, conselhos e ensinamentos: na química, profissionais e na vida.

Ao meu colega doutorando Pablo Teles Aragão Campos, por me apresentar o tema deste trabalho e por todas as orientações que acompanharam meu mestrado.

À Universidade de Brasília, ao Instituto de Química e a todo o seu corpo docente, por me proporcionarem uma formação acadêmica rica, diversa e desafiadora, promovendo meu desenvolvimento e me incentivando a superar meus limites.

*“Conheça todas as teorias, domine todas as técnicas, mas, ao tocar uma alma humana,
seja apenas outra alma humana. ”*

- Carl Jung

Resumo

Há, atualmente, grande demanda pelo desenvolvimento de novos materiais, capazes de viabilizar o uso de energia renovável, e de se estabelecer os parâmetros para regulação e produção eficiente de tais materiais. Os niobatos de sódio do tipo perovskita e do tipo Sandia Octahedron Molecular Sieves (SOMS) se destacam por suas características físicas, químicas e eletrônicas diferenciadas e possuem grande potencial em áreas como tratamento de resíduos via catálise, e desenvolvimento de baterias elétricas mais eficientes, de menor custo e impacto ambiental. Porém, o processo de produção dos niobatos é complexo, ainda não possui parâmetros claros e é de custo elevado. Assim, este trabalho objetivou estudar uma nova rota sintética hidrotérmica simplificada para a produção de niobato de sódio (NaNbO_3) e seus intermediários de síntese do tipo peneira ($\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$), visando obter características aprimoradas que permitam alcançar a melhor performance em cada aplicação. Além disso, buscou-se o entendimento do mecanismo e das condições reacionais que direcionam características obtidas específicas por meio desta nova rota. A síntese envolveu o oxalato amoniacal de nióbio(V) hidratado em meio altamente alcalino com NaOH (10 mol/L) em temperatura de 150 °C (autoclave). O acompanhamento da evolução dos materiais formados variou com o tempo de 0,5 a 24 horas de reação. Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX, Raman, FT-IR, UV-Vis (DRS), MEV e TEM. O acompanhamento por DRX mostrou claramente a transformação temporal da forma de SOMS ($\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$) com até 8 horas de reação, para a forma de niobato (NaNbO_3) do tipo perovskita, a partir de 10 horas. Isso é relevante pois mostra que com esse tratamento hidrotérmico é possível obter dois materiais bem definidos sem a necessidade de calcinação posterior. Esses dados também foram corroborados pelos estudos de Raman e FT-IR. Por DRX, calculou-se o tamanho médio de cristalito, o qual apresentou um aumento (máximo de 11,1 nm) até 8 horas de reação e depois um decréscimo a partir de 10 horas (média de 5,1 nm). Os resultados de MEV e TEM mostram claramente a transformação do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ (nanofios) para perovskita do tipo NaNbO_3 (nanocubos), entre 10 e 24 horas, sendo que as nanoestruturas se tornam mais nítidas com o tempo. O cálculo de *band gap* por UV-Vis (DRS) indicou um valor médio de 3,1 eV, o qual é compatível com outros reportados na literatura (3,0 a 3,5 eV).

Palavras-chave: *Sandia Octahedron Molecular Sieves* (SOMS). Perovskita. Niobato de sódio (NaNbO_3). Síntese hidrotérmica. Nanoestrutura.

Abstract

There is currently a high demand for the development of new materials capable of enabling the use of renewable energy and establishing parameters for the regulation and efficient production of such materials. Sodium niobates of the perovskite and Sandia Octahedron Molecular Sieves (SOMS) types stand out for their distinct physical, chemical, and electronic characteristics and have great potential in areas such as waste treatment through catalysis and the development of more efficient, cost-effective, and environmentally friendly electric batteries. However, the production process of niobates is complex, lacks clear parameters, and is costly. Thus, this work aimed to study a new simplified hydrothermal synthetic route for the production of sodium niobate (NaNbO_3) and its sieve-type synthesis intermediates ($\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$), aiming to obtain improved characteristics that allow achieving the best performance in each application. Furthermore, we sought to understand the mechanism and reaction conditions that direct specific characteristics obtained through this new route. The synthesis involved niobium(V) ammonium oxalate hydrated in a highly alkaline medium with NaOH (10 mol/L) at a temperature of 150 °C (autoclave). Monitoring the evolution of the materials formed varied with the reaction time from 0.5 to 24 hours. The materials obtained were characterized by XRD, Raman, FT-IR, UV-Vis DRS, SEM and TEM. Monitoring by XRD clearly showed the temporal transformation of the SOMS form ($\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$) after up to 8 hours of reaction, to the perovskite-type niobate form (NaNbO_3), after 10 hours. This is relevant because it shows that with this hydrothermal treatment it is possible to obtain two well-defined materials without the need for subsequent calcination. These data were also corroborated by Raman and FT-IR studies. Using XRD, the average crystallite size was calculated, which showed an increase (maximum of 11.1 nm) up to 8 hours of reaction and then a decrease after 10 hours (average of 5.1 nm). The SEM and TEM results clearly show the transformation of $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ (nanowires) to NaNbO_3 -type perovskite (nanocubes), between 10 and 24 hours, with the nanostructures becoming clearer over time. The UV-Vis DRS band gap calculation indicated an average value of 3.1 eV, which is compatible with others reported in the literature (3.0 to 3.5 eV).

Keywords: Sandia Octahedron Molecular Sieves (SOMS). Perovskite. Sodium niobate (NaNbO_3). Hydrothermal synthesis. Nanostructure.

Lista de Abreviaturas e Siglas

DIF	<i>Diffuse Interface Theory</i>
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EMLD-DNT	<i>Extended Modified Liquid Drop with Dynamic Nucleation Theory</i>
FT-IR	Infravermelho com Transformada de Fourier
HNa ₇ Nb ₆ O ₁₉	polioxoniobato de sódio
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
J	Taxa de Nucleação
JMA	Johnson–Mehl–Avrami
Na ₂ Nb ₂ O ₆	niobato de sódio tipo SOMS
NaNbO ₃	niobato de sódio
Nb ₂ O ₅	pentóxido de nióbio
NNP	Nonclassical Nucleation Pathways Theory
SOMS	Sandia Octahedron Molecular Sieves
TG	Termogravimetria
TiO ₂	Dióxido de Titânio
ΔG	Variação de Energia Livre de Gibbs
ΔG^*	Variação de Energia Livre de Gibbs crítica

Lista de Figuras

- Figura 1 - Diagrama de Energia Livre explicando a existência de um núcleo crítico. 24
- Figura 2 - Elementos envolvidos na estrutura de óxidos tipo perovskita que podem participar na formação do cristal. 29
- Figura 3 - Faceta estável na célula unitária cúbica do óxido de perovskita ideal. 30
- Figura 4 - Estrutura cristalina e imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de média e alta resolução de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a–c) e NaNbO_3 (d–f). Padrões de Transformada Rápida de Fourier (FFT) para $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ao longo do eixo da zona [110] (inserção em c) e para NaNbO_3 ao longo do eixo da zona [120] (inserção em f). Em (a) e (d), estão indicados os átomos de Na, Nb, O e O_w como esferas verdes, roxas, azuis-claras e laranjas, respectivamente. O_w denota os átomos de oxigênio nas moléculas de H_2O . 31
- Figura 5 - À esquerda: Gráfico de difração de raios X associado a transformação do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ para NaNbO_3 . À direita relação entre o Tempo e a Transformação de fase. 33
- Figura 6 - Proposta de evolução estrutural durante a síntese hidrotérmica de NaNbO_3 . Nióbio em verde, oxigênio em vermelho, sódio em amarelo e hidrogênio em branco. 34
- Figura 7 - Estrutura cristalina de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ projetada ao longo do eixo [010]. Octaedros pretos representam unidades $[\text{NbO}_6]$, octaedros cinzas representam octaedros $[\text{NaO}_6]$, e esferas representam íons de sódio. Linhas sólidas delimitam a célula unitária. 36
- Figura 8 - (a) Resultados de termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com o aumento da temperatura. (b) Espectro de absorção de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ (linha preta), $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ (linha verde) e NaNbO_3 (linha roxa). 37
- Figura 9 - Gráfico de Tauc para a determinação do *band gap* para o g-C3N4 (a) e g-C3N4/CuWO4 (b). 42
- Figura 10 - Padrão de Difração de Raios X dos materiais. A) a) NaNbB ; b) $\text{NaNb}_{0,5}$; c) NaNb_1 ; d) $\text{NaNb}_{2,5}$; e) NaNb_4 ; f) NaNb_6 ; e g) NaNb_8 . B) a) NaNb_{10} ; b) NaNb_{15} ; e c) NaNb_{24} . 44
- Figura 11 - Deconvolução dos picos de difração. A) Deconvolução dos picos entre $32,3^\circ$ - $32,5^\circ$ e B) $46,5^\circ$ - $46,9^\circ$. 45

Figura 12 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. a) NaNb _{0,5} ; b) NaNb ₁ ; c) NaNb _{2,5} ; d) NaNb ₄ ; e) NaNb ₆ e f) NaNb ₈ .	48
Figura 13 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. a) NaNb ₁₀ ; b) NaNb ₁₅ ; e c) NaNb ₂₄ .	49
Figura 14 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão. a) NaNb _{0,5} ; b) NaNb ₁ ; c) NaNb _{2,5} ; d) NaNb ₄ ; e) NaNb ₆ e f) NaNb ₈ . Fonte: Produzido pela autora.	50
Figura 15 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão. a) NaNb ₁₀ ; b) NaNb ₁₅ ; e c) NaNb ₂₄ . Fonte: Produzido pela autora.	51
Figura 16 - A) Imagens de Espectroscopia Raman dos Materiais. a) Oxalato de nióbio; b) NaNbB; c) NaNb _{0,5} ; d) NaNb ₁ ; e) NaNb _{2,5} ; f) NaNb ₄ ; g) NaNb ₆ ; e h) NaNb ₈ . B) Esquema de Reação. C) avaliação do sinal referente à estrutura Nb ₆ O ₁₉ ⁸⁻ e D) Espectros Raman das amostras i) NaNb ₁₀ ; j) NaNb ₁₅ ; e k) NaNb ₂₄ .	52
Figura 17 - Espectros de FT-IR: A) dos materiais com tempo de síntese igual ou inferior a 8 h; B) dos materiais com tempos de síntese igual ou superior a 10 h.	54
Figura 18 - Espectros de FT-IR dos materiais com piridina adsorvida	55
Figura 19 - Espectros de Absorção no UV-vis (DRS) e gráficos de Tauc para NaNbO ₃ .	57

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Tamanho médio de Cristálito dos Materiais em nanometro.

Tabela 2 – Valores de *band gap* para NaNbO_3 .

Lista de Símbolos

- Γ Letra grega Gama
- Λ Letra grega Lambda
- ζ Letra grega minúscula Zeta
- ∈ Pertence

Sumário

Agradecimentos.....	9
Resumo.....	11
Abstract.....	12
Lista de Abreviaturas e Siglas	13
Lista de Figuras.....	14
Lista de Tabelas	16
Lista de Símbolos	17
1. Introdução	20
2. Objetivos.....	22
<u>2.1. Objetivo Geral.....</u>	22
<u>2.2. Objetivos Específicos</u>	22
3. Revisão da Literatura.....	23
<u>3.1. Síntese de Materiais: Nucleação e Crescimento de Partículas</u>	23
<u>3.2. Perovskitas e Materiais de Niobato de Sódio</u>	28
4. Metodologia Experimental	39
<u>4.1. Síntese dos Materiais</u>	39
<u>4.2. Caracterização Estrutural</u>	39
<u>4.2.1. Difração de Raios X.....</u>	39
<u>4.2.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.....</u>	40
<u>4.2.3. Espectroscopia Raman.....</u>	40
<u>4.2.4. Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-vis (DRS)</u>	41
<u>4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura.....</u>	42
<u>4.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão</u>	42
<u>4.2.7. Caracterização de Sítios Ácidos por Adsorção de Piridina Associada à Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier</u>	43

5. Resultados e Discussão	44
 <u>5.1. Análise Estrutural e Morfológica</u>	44
6. Conclusões e Perspectivas	58
Referências	61

1. Introdução

A humanidade tem evoluído sua capacidade de produção industrial em um ritmo cada vez mais acelerado, gerando gastos energéticos crescentes e volumes alarmantes de resíduos, o que demanda soluções tecnológicas assertivas e eficientes. Por isso, diversos esforços têm sido feitos com foco no desenvolvimento de novos materiais com aplicações potenciais na solução de problemas ambientais e de eficiência, bem como na investigação de suas rotas sintéticas.

Os materiais com estrutura do tipo perovskita têm sido utilizados em catálise heterogênea por várias décadas devido às suas propriedades físico-químicas. Já foi reportado que esses materiais apresentam aplicações em oxidação catalítica do CO, CH₄ de fuligem, em reforma a vapor de metano, bem como aplicação em fotocatalise.¹ Assim, a síntese desses materiais vem ganhando relevância, de modo que a modulação das propriedades físico-químicas voltada para a promoção da atividade catalítica atrai notável atenção.

Os materiais do tipo niobato de sódio representam um desafio para os químicos sintéticos devido ao grande número de intermediários que podem ser formados; em particular, os polioxoniobatos e niobatos de sódio com estrutura do tipo *Sandia Octahedron Molecular Sieves* (SOMS); além das diferentes fases e nanoestruturas possíveis tanto dos intermediários quanto do material final.² Assim, o controle cinético e termodinâmico é essencial para a produção do material desejado estável. Recentemente, Susanne Linn Skjaervø e seus colaboradores apresentaram o esquema completo da reação e o mecanismo de formação do NaNbO₃ com estrutura típica da perovskita, usando técnicas *in situ*.² Dessa forma que foi possível identificar os intermediários, incluindo o Na₂Nb₂O₆. O material do tipo perovskita (NaNbO₃) foi obtido por eles a partir do intermediário característico de SOMS. Outros trabalhos também investigaram a desidratação de Na₂Nb₂O₆ e demonstraram que o produto final é o NaNbO₃ com estrutura de perovskita.³ Até agora o aquecimento a altas temperaturas é o procedimento dominante da síntese de nanoestruturas de NaNbO₃.⁴ No entanto, este método não possibilita modular os possíveis sítios catalíticos nem outras propriedades físico-químicas interessantes do ponto de vista catalítico, como tamanho de partícula, área superficial, volume de poro e morfologia. Isso porque há menos parâmetros de síntese disponíveis para alteração quando comparado aos disponíveis no método hidrotérmico. Os materiais do tipo NaNbO₃ possuem diversas aplicações, como fotocatalise, célula a combustível,

entre outras.^{5,6} Por outro lado, o material do tipo $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$, até o momento, tem poucas aplicações conhecidas, sendo usado em sua totalidade como uma peneira para a remoção de materiais radioativos, em particular, cátions radioativos divalentes de soluções contaminadas.⁷

A síntese das perovskitas de niobato de sódio pode ser realizada por meio do aquecimento do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$, bem como utilizando a metodologia hidrotérmica. Junshu Wu e Dongfeng Xue usaram o método hidrotérmico por 44 h a 180 °C e a nanoestrutura de NaNbO_3 foi formada.⁸ Nesta síntese, os autores sintetizaram inicialmente nanopartículas de niobato de potássio para posterior transformação em nanocubo de NaNbO_3 .⁸ Além disso, a presença de etileno glicol, etilenodiamina ou poliacrilamida (PA) foi crucial para a transformação em nanocubos e nanooctaedros. Nota-se, ainda, que a formação de nanoestruturas de perovskita é de fundamental interesse devido às propriedades aprimoradas que apresentam, como redução do *band gap*, de forma que, pela modelagem do formato da nanopartículas e do tamanho do domínio cristalino é possível construir o valor da transição eletrônica para que se atenda cada aplicação.

Uma nova rota de síntese focada na obtenção dos materiais com características aprimoradas e morfologia definida dessas perovskitas pode melhorar as propriedades físico-químicas, e ainda, pode fornecer novas aplicações tecnológicas em catálise, óptica e eletrônica. Assim, neste trabalho, apresenta-se um conceito de síntese racional para obtenção de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ com características aprimoradas a partir de um procedimento hidrotérmico simples. O objetivo fundamental é modular aspectos estruturais importantes, em particular tamanho de partícula, nanoestrutura e sítios ácidos (Brønsted e Lewis).

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Estudar a síntese de nanomateriais de niobato de sódio por via hidrotérmica a partir de precursores ainda não explorados na literatura e avaliar potenciais aplicações dos materiais obtidos.

2.2. Objetivos Específicos

- Realizar revisão da literatura a fim de estabelecer o estado da arte da síntese de materiais a base de nióbio;
- Propor uma rota sintética alternativa e sintetizar niobato de sódio nanoestruturado a partir dela;
- Caracterizar os materiais sintetizados;
- Avaliar a aplicabilidade dos materiais obtidos pela comparação das propriedades morfológicas, eletrônicas e estruturais com niobatos de sódio cujas aplicações já tenham sido exploradas na literatura.

3. Revisão da Literatura

3.1. Síntese de Materiais: Nucleação e Crescimento de Partículas

O processo da cristalização pode ser dividido de forma simplificada nos seguintes mecanismos: nucleação, crescimento do cristal e aglomeração. Dentre eles, o mecanismo de nucleação se destaca, uma vez que é o responsável pelo início do processo, por sua participação determinante na orientação do processo de cristalização. A nucleação é um mecanismo de mudança de fase e pode ser tratado de forma similar a outros dessa classe, tal qual fusão, ebulição, condensação e outros.⁹

A nucleação é o início do processo de formação de sólidos estáveis que posteriormente irão crescer ou se dissolver, a depender das condições do sistema, em especial do atingimento do raio crítico. Isso se dá porque a formação do núcleo possui duas principais forças motrizes: uma energia de volume, decorrente do aumento da organização das moléculas e da diminuição do volume, proveniente da transformação de fase líquido-sólido; e uma energia relacionada à superfície, que funciona como barreira energética à nucleação, pois o surgimento de interface líquido-sólido é instável e não há ainda, nesse momento estabilização considerável oferecida pela rede cristalina, já que ela não se encontra prolongada o suficiente. A nucleação é um processo estocástico, o que significa que, ainda que todas as condições iniciais sejam idênticas, o processo de nucleação dificilmente ocorrerá duas vezes da mesma forma, pois depende de diversos eventos probabilísticos dentro do sistema, onde as duas forças competem, até que, em determinado ponto, um núcleo de raio maior ou igual ao raio crítico seja formado. A partir de então, teoricamente, a interface poderia se estabilizar ou pela dissolução do sólido ou pelo crescimento da rede cristalina. No entanto a dissolução do sólido apresenta a mesma barreira energética que sua formação, enquanto o crescimento não apresenta barreira energética; por isso, em condições isotérmicas ou de resfriamento, uma vez atingido o raio crítico, o núcleo apenas tende ao crescimento. As curvas de energia livre de Gibbs orientadas pela energia de volume e pela energia de interface estão apresentadas como linhas contínuas na Figura 1, como ΔG_v e ΔG_s , respectivamente. Enquanto isso, a linha pontilhada mostra ΔG_{Total} , dado pela soma das duas componentes. Por fim, também está ressaltada na mesma figura onde se dá o $\Delta G_{Crítico}$, a partir do qual invariavelmente há a ocorrência de núcleos que irão crescer.¹⁰

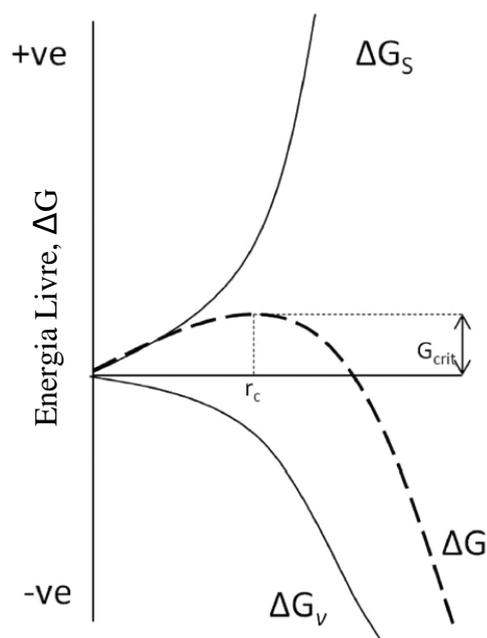


Figura 1 - Diagrama de Energia Livre explicando a existência de um núcleo crítico.
Adaptado de THANH, N. T.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S.¹⁰

A nucleação pode ser separada em duas etapas: a nucleação primária, que ocorre sem a presença de outras espécies cristalinas; e a nucleação secundária, onde o gérmen nuclear funciona como *template* para crescimento do cristal. Na nucleação secundária, como já se parte de um *template*, não é faz sentido considerar a necessidade de se ultrapassar a barreira posta por $\Delta G_{\text{Crítico}}$, uma vez que o gérmen nuclear já possui tamanho considerável e certamente maior que o raio crítico. Além disso, a nucleação pode ser classificada como homogênea ou heterogênea. Diz-se que ela é homogênea quando o núcleo se forma de maneira uniforme ao longo da fase original e que ela é heterogênea quando o núcleo é formado preferencialmente com heterogeneidades estruturais e contém, por exemplo, impurezas, contornos de grão e deslocamentos. Em sistemas líquidos, em especial hidrotérmicos, a nucleação heterogênea é favorecida devido à alta mobilidade das partículas.¹¹

O crescimento das nanopartículas após a formação do núcleo se dá ou por reações de superfície, onde o tamanho das partículas é incrementado de forma contínua e uniforme, ou pela difusão de monômeros pela superfície. Em particular, o amadurecimento de Ostwald é um mecanismo de crescimento que explica a distribuição do tamanho de partículas relacionando o conceito de raio crítico do núcleo e a estabilidade

das partículas em solução. Como as partículas menores são mais instáveis e possuem maior mobilidade em solução, elas tendem a se redissolver e integrar partículas em estado de formação mais avançado. Quando o inverso ocorre, ou seja, as partículas maiores se redissolvem para integrar as partículas menores, é dito que o amadurecimento de Ostwald é digestivo. Ainda sobre o crescimento das partículas durante a cristalização, é possível classificá-las em função do modo de crescimento das fases cristalinas: com retículos cristalinos ordenadas ao longo das fronteiras cristalinas ou com retículos desordenados. Quando há ordem, é dito que o mecanismo seguido foi o de *oriented attachment*, já quando não há, diz-se que o mecanismo dominante foi a coalescência das partículas. Além disso, vale destacar que o crescimento de partículas e a nucleação podem, e em geral, ocorrer simultaneamente durante a cristalização, o que é atribuído à característica estocástica da nucleação.¹²

Entre as teorias de nucleação existentes, algumas merecem destaque por representarem avanços significativos em termos de evolução dos conhecimentos sobre cristalização. A primeira teoria partindo da abordagem fenomenológica a trazer aproximações razoáveis foi a Teoria Clássica de Nucleação (TCN), que inicialmente visava explicar a condensação de vapor a líquido, mas que também pode ser extrapolada para um processo de cristalização. Ela estipula que o núcleo pode ser descrito com as mesmas propriedades macroscópicas que a fase estável (densidade, estrutura e composição) e parte do entendimento de que o núcleo é esférico, possui interface bem definida e uniforme com a solução e assume que a interface é aproximadamente plana, independentemente do tamanho do núcleo.¹⁰ Nela, a variação de Energia Livre de Gibbs Crítica, necessária para que se dê a nucleação é dada por:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3\nu^2}{3K^2T^2 \ln S^2} \quad (3.1)$$

Onde σ é a energia de superfície específica entre a interface do núcleo e do meio; ν está relacionado ao volume da molécula; K é a constante de Boltzmann; T é temperatura em kelvin e S é o raio de supersaturação no meio.

Entretanto, as condições assumidas não são válidas em qualquer situação, de forma que é importante entender as aproximações aplicadas e as limitações que elas implicam: é esperado encontrar discrepâncias relevantes, pois muitas vezes o núcleo possui propriedades distintas da fase estável para compensar a estabilidade que ainda não

é fornecida pela rede cristalina. Além disso, em geral, a interface não é nem plana, nem bem definida, mas sim a região com a maior concentração de falhas e defeitos cristalinos, independentemente da extensão do cristalito. Na medida em que o tamanho do núcleo em observação é menor, aumenta a probabilidade de os dados experimentais se afastarem da previsão teórica, já que o erro associado às medidas depende do formato, homogeneidade e definição da interface, parâmetros que sofrem variações para a compensação da estabilidade em sistemas pequenos.

Nesse sentido, o modelo chamado *Extended Modified Liquid Drop with Dynamic Nucleation Theory* (EMLD-DNT) surge com a proposta de obter uma aproximação que represente melhor os dados experimentais para sistemas confinados. Nela, a barreira composta pela variação de Energia Livre de Gibbs é dada em função do volume no qual a pressão do *cluster* é a menor, que não obrigatoriamente coincidirá com o formato esférico, como era antes assumido pela TCN.¹⁰ A variação de Energia Livre de Gibbs Crítica é dada, portanto, por:

$$\Delta G^* = \Delta F(N^*, V_m) - V_m(p_o - p) + N^* \Delta \mu_o^* \quad (3.2)$$

Onde $\Delta F(N^*, V_m)$ é a energia livre de Helmholtz; N^* representa o tamanho do núcleo crítico; V_m é obtido igualando $\partial P/\partial V$ a 0; p é soma da pressão do gás e da queda de pressão exercida pelo deslocamento da gota; e $\Delta \mu_o^*$ é a diferença de potencial químico crítica, dada pela relação da constante de Boltzmann, da temperatura e da pressão: $KT \ln(p_o/p)$.

Já a Teoria da Interface Difusa (TID), no contexto de teorias de nucleação, esclarece a dependência das características específicas da interface, tais como o tamanho da região interfacial e a tensão de superfície existente nessa região. Tanto na TCN quanto na EMLD-DNT, a espessura da região interfacial é considerada muito menor do que o núcleo, é aproximada a zero e desprezada. No entanto, quando são considerados núcleos pequenos, onde a razão área/volume difere em muito de zero, há discrepâncias de muitas ordens de magnitude. Ao explorar essa condição, a precisão do modelo aumenta consideravelmente quando comparada à dos modelos anteriores, de forma que os resultados teóricos e experimentais se aproximam. Ao se tratar de materiais nanoestruturados, onde tanto o núcleo quanto o material final possuem uma relação área/volume que deve ser considerada, pois a área não é infinitamente menor que o

volume, este fator é ainda mais relevante.¹⁰ No modelo TID, a Energia livre de Gibbs é dada por:

$$W = k \left(R_H^3 \Delta h_o - R_S^3 T \Delta S_o \right) \quad (3.3)$$

Onde W é a energia livre de Gibbs para a formação do núcleo; $k = 4\pi/3$, considerando que o núcleo é aproximadamente esférico; R_h e R_s são a entalpia e a entropia das superfícies, respectivamente; Δh_o é a componente entálpica do sistema núcleo; T é a temperatura em kelvin; e ΔS_o , a componente entrópica. Pela TID, é possível inferir a dependência entre a energia livre na interface e o tamanho dos núcleos formados, a qual se dá porque, pela primeira vez nas teorias fenomenológicas de nucleação, são levadas em consideração no cálculo de Energia Livre de Gibbs a entalpia e a entropia da interface e não somente da fase estável.

Na Teoria dos Caminhos de Nucleação Não-clássicos - *Nonclassical Nucleation Pathways* (TCNN), considera-se que diferentes mecanismos de nucleação podem ocorrer simultaneamente, inclusive seguindo padrões de nucleação que se transformam até que seja atingida uma fase termodinamicamente estável. Estas conclusões são possíveis por meio de técnicas experimentais mais modernas.¹⁰ Os caminhos de nucleação não-clássicos são favorecidos quando a soma das barreiras de energia a serem superadas nas etapas é menor do que uma única barreira de energia seria na TCNN. Wilhelm Ostwald, um dos colaboradores responsáveis pela TCNN, apoiado em suas observações experimentais e fenomenológicas, sugere que a nucleação não traça uma rota objetiva até o estado termodinamicamente mais estável, mas passa por fases intermediárias instáveis ou metaestáveis, prestigiando intermediários cujas Energias Livres de Gibbs se aproximem mais da Energia Livre de Gibbs da fase inicial. Stranski e Totomonow propuseram que a mudança de fase se dá de tal forma que a fase seguinte, ainda que instável ou metaestável, esteja à menor barreira de energia de distância possível.¹³

A Teoria dos Caminhos de Nucleação Não Clássicos (TCNN) foi originalmente feita para explicar o processo de cristalização de proteínas, que depende da temperatura e da fração volumétrica. Nessa teoria foi relatada a existência de um caminho reacional que passava obrigatoriamente por intermediários metaestáveis. A taxa de nucleação para sistemas de cristalização de proteínas é máxima no ponto crítico, onde as curvas binodal e espinodal se encontram e onde os sistemas fluido-fluido e fluido-sólido coexistem. A TCNN também explica a cristalização em sistemas coloidais, especialmente onde haja

atração de baixo ou longo alcance entre as partículas do coloide. O caminho pode ser resumido em duas etapas: a formação de gotículas líquidas de alta densidade chamadas de *clusters*; a ordenação estrutural das moléculas aglomeradas no *cluster* formando rede cristalina.¹⁰

Ademais, além das teorias de nucleação em si, o regime e tipo de nucleação e crescimento podem ser discutidos a partir da equação de Johnson-Mehl-Avrami para reações isotérmicas.¹⁴ Diante do exposto, para a verificação experimental do regime a partir da evolução temporal de uma síntese hidrotérmica, uma análise cinética pode ser realizada por meio da equação:

$$\ln(-\ln(1-f)) = \ln(k) + m \ln(t) \quad (3.4)$$

Onde f é a fração de cristalização no tempo t ; k é a constante de velocidade que depende da frequência de nucleação e da taxa de crescimento; e m é um parâmetro cinético relacionado ao regime de nucleação.

Na equação de Johnson-Mehl-Avrami, a taxa de crescimento é bastante sensível à temperatura, enquanto o coeficiente m não depende da temperatura, mas é responsivo ao tempo de nucleação e à taxa de crescimento e geometria das partículas.¹⁵ A metodologia experimental para aplicação do método de JMA envolve a evolução do tempo de tratamento a fim de verificar tanto o tamanho de partícula, quanto a fração de cristalização. Em geral, dependendo da duração da síntese é comum ter estágios em que ou a nucleação ou o crescimento governam a reação. Assim, quando m possui valor no intervalo 0,54 – 0,62, a difusão é a etapa limitante da reação; já quando o valor de m está no intervalo 1,0 – 1,24, o mecanismo indicado para descrição da reação deve ser controlado, de ordem zero, primeira ordem ou limite de fase; por fim, se m se situa entre 2,0 – 3,0, então o mecanismo envolve nucleação e controle de crescimento implícito.¹⁶

3.2. Perovskitas e Materiais de Niobato de Sódio

Os materiais baseados nos niobatos de sódio com estrutura do tipo perovskita possuem diversas aplicações em catálise e ciência de materiais; em particular, evolução fotocatalítica de H₂, degradação de corantes orgânicos e baterias de íons de lítio. Nesse sentido, a síntese desses materiais deve ser realizada para o aprimoramento das características estruturais visando uma aplicação determinada.

Perovskitas são óxidos mistos que possuem tipicamente fórmula estrutural ABO_3 , onde o sítio A é ocupado por um cátion de menor raio atômico e B é ocupado por um cátion de maior raio atômico, conforme representados na tabela de Huang *et al.*¹ Os quatro principais tipos de perovskitas se distinguem a partir da carga eletrônica dos seus cátions, podendo ser: $A^0B^{+6}O_3$, $A^{+1}B^{+5}O_3$, $A^{+2}B^{+4}O_3$ e $A^{+3}B^{+3}O_3$. A Figura 2 ilustra os possíveis metais que ocupam o sítio A e os que ocupam o sítio B.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H		Átomos Incluídos na Formação de Estruturas Personalizadas de Óxidos Tipo Perovskita na Tabela Periódica dos Elementos														He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Átomos que podem ocupar o **sítio A** em Óxidos de estrutura tipo perovskita
 Átomos que podem ocupar o **sítio B** em Óxidos de estrutura tipo perovskita

Figura 2 - Elementos envolvidos na estrutura de óxidos tipo perovskita que podem participar na formação do cristal. Adaptado de HUANG, K.; YUAN, L.; FENG, S.¹

Na Figura 3 pode ser observada a estrutura cristalina típica da perovskita; nela estão representados em vermelho os átomos de oxigênio; em azul, o cátion que ocupa o sítio B e, em roxo, os cátions que ocupam os sítios A. Também é possível ver três das faces destacadas e os índices de Miller aos quais cada uma delas corresponde. Vale destacar que, nos materiais tipo perovskita, o potencial catalítico varia conforme as facetas expostas, o que decorre da possibilidade de interação eletrônica repulsiva entre os ânions de oxigênios vizinhos. Catalisadores do tipo niobato foram repostados anteriormente como anisotrópicos, apresentando reatividades distintas em reações de

degradação de corantes em função das facetas expostas e segue a ordem: $(100) < (110) < (111)$.^{1,17}

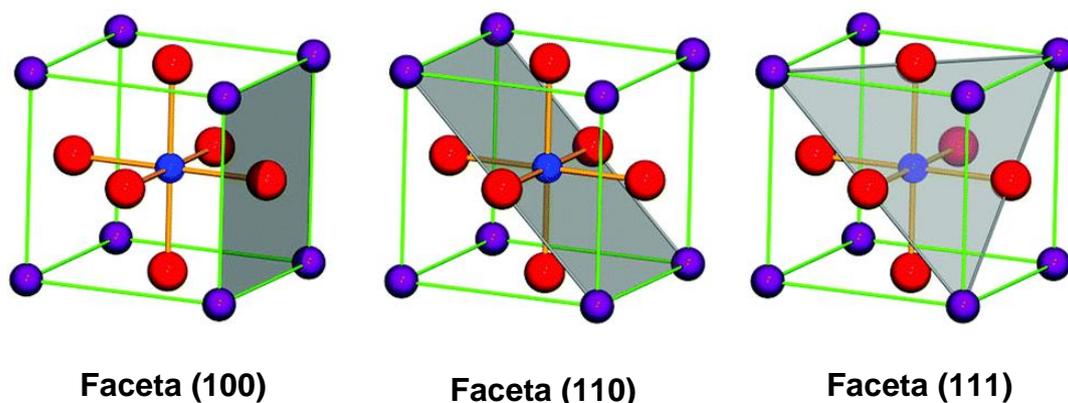


Figura 3 - Faceta estável na célula unitária cúbica do óxido de perovskita ideal. Adaptado de HUANG, K.; YUAN, L.; FENG, S.¹

Os niobatos de sódio com estrutura de perovskita (ABO_3) possuem cátions Na^+ localizados nos sítios A, coordenados a doze átomos cada, e cátions Nb^{5+} localizados nos sítios B, coordenados a seis átomos cada. Os cátions do sítio A ocupam na célula unitária os oito vértices e os cátions do sítio B, o centro. Ou seja, na estrutura, o átomo do sítio A está rodeado por doze átomos de oxigênio e o do sítio B, por seis átomos de oxigênio. A célula unitária para o sistema cristalino cúbico, bem como os planos de Bragg indexados podem ser visualizados na Figura 3. Esse material também pode ser encontrado com sistemas cristalinos ortorrômbicos e monocínicos, possuindo estruturas bastante similares apesar dos diferentes parâmetros de rede.

O desafio na síntese do niobato de sódio deve-se principalmente à identificação dos intermediários de reação e mapeamento dos principais parâmetros sintéticos para a obtenção do $NaNbO_3$ com propriedades aprimoradas, como boa capacidade fotocatalítica, piezoelectricidade, tamanho e morfologia de partícula, entre outros. Susanne Linn Skjærvø e seus colaboradores² demonstraram o mecanismo geral de formação de $NaNbO_3$ em uma reação hidrotérmica, bem como os intermediários da reação, a partir da técnica de difração de raios X *in-situ*. Os autores realizaram um procedimento hidrotérmico convencional, com precursor de nióbio óxido de nióbio tetragonal ($T-Nb_2O_5$); posteriormente o precursor foi adicionado em solução de NaOH. Nesta etapa foram feitos experimentos

com soluções em duas concentrações de base diferentes: a 9 mol/L e a 12 mol/L, de modo que foi possível verificar as transformações dos materiais a partir da difração de raios X. Em particular, esta faixa de concentração da base possibilita verificar a diferença de mecanismo de síntese para os intermediários em concentrações de mineralizante próximas a 10 mol/L.² Essa região é interessante em função dos polioxoniobatos que são parte do mecanismo, e cuja estrutura varia em função da faixa de pH, o que ajuda a esclarecer o mecanismo cinético de crescimento dos cristais. No trabalho, as reações foram submetidas a temperaturas de 160 a 420 °C para verificar a transformação do precursor no material final. O padrão de DRX pode ser visualizado na Figura 4.

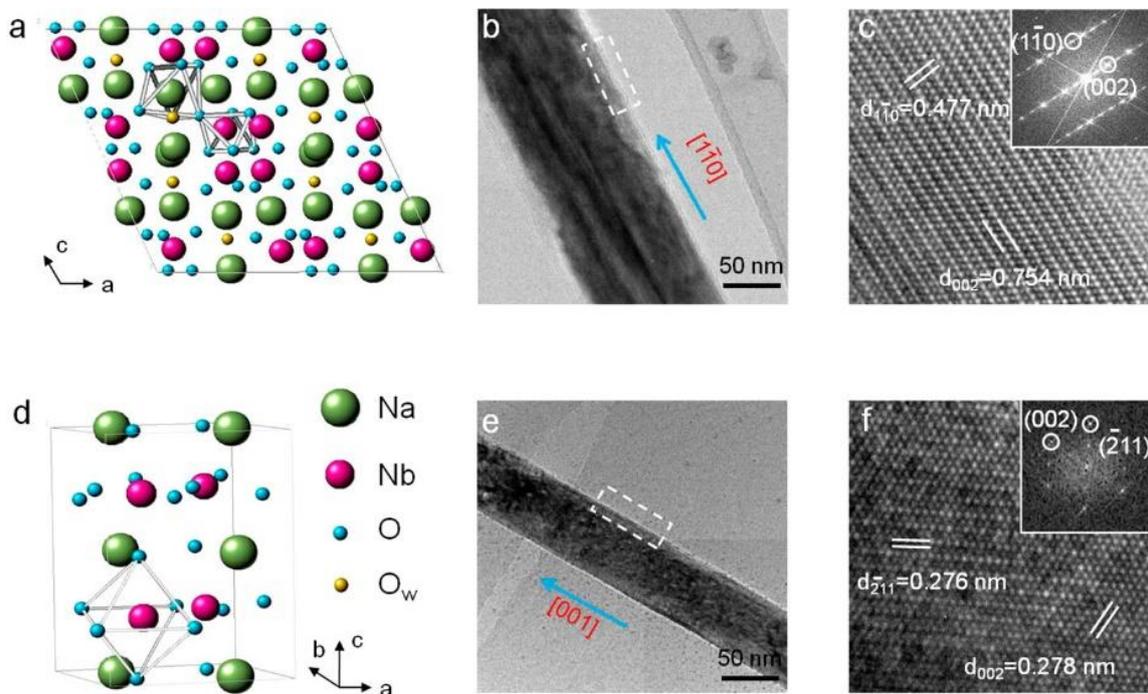


Figura 4 - Estrutura cristalina e imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de média e alta resolução de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a–c) e NaNbO_3 (d–f). Padrões de Transformada Rápida de Fourier (FFT) para $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ao longo do eixo da zona [110] (inserção em c) e para NaNbO_3 ao longo do eixo da zona [120] (inserção em f). Em (a) e (d), estão indicados os átomos de Na, Nb, O e O_w como esferas verdes, roxas, azuis-claras e laranjas, respectivamente. O_w denota os átomos de oxigênio nas moléculas de H_2O .
Fonte: JUNG, J. H. *et al.*¹⁸

Assim, é possível inferir que o precursor ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-T}$) se transforma, primeiramente, em $\text{HNa}_7\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$, posteriormente, com o aumento de temperatura, se transforma nos polioxoniobatos, e por fim, na estrutura do tipo *Sandia Octahedron Molecular Sieves* (SOMS - $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\cdot n\text{H}_2\text{O}$), finalizando na estrutura de NaNbO_3 do tipo perovskita. Nota-se, portanto, que os intermediários dependem da temperatura de síntese. Esse fenômeno já foi observado anteriormente por J. H. Jung e seus colaboradores, trabalho no qual foi possível gerar o NaNbO_3 a partir do aquecimento da estrutura $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Portanto, a estrutura do tipo SOMS é um importante intermediário para a geração do niobato de sódio. O mecanismo geral proposto por Susanne Linn Skjærvø e colaboradores pode ser visualizado na Figura 4. Inicialmente ocorre a quebra da estrutura do pentóxido de nióbio e, na presença de NaOH , há a formação do $\text{HNa}_7\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Conforme ocorre o aquecimento, existe a transformação no intermediário reativo do tipo $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$. Por fim, há a formação do intermediário estável do tipo SOMS e, com posterior aquecimento; obtém-se finalmente o material final com estrutura de perovskita. Nota-se, ainda, que, nessas transformações, não foi verificada a morfologia do material, bem como nem se ocorre transformação de fase em uma síntese isotérmica, mas somente a mudança de fase frente ao aumento de temperatura.

J. H. Jung e seus colaboradores utilizaram Microscopias Eletrônicas de Transmissão e difração de raios X *in situ* com a finalidade de investigar a evolução morfológica e estrutural referente à transformação de fase do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ (principal intermediário) para NaNbO_3 .¹⁸ Para isso, $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ foi preparado via síntese hidrotérmica a 150 °C por 4 h, partindo de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e hidróxido de sódio (NaOH) e, na sequência, submetido a tratamento térmico a 600 °C por 12 h para promoção da transformação de fase para NaNbO_3 , etapa na qual foram realizadas as microscopias. Foram apresentados os esquemas explicando as estruturas cristalinas com base nas microscopias de alta resolução e as estruturas cristalinas propostas para os dois materiais a partir delas na Figura 4.

A transformação de fase sem incremento da temperatura foi verificada em temperaturas um pouco superior à de desidratação, como mostrado no gráfico da Figura 5. Essa observação foi feita comparando picos de DRX em regiões com sinais característicos do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$, em $2\theta = 11\text{-}14^\circ$, e do NaNbO_3 , em $2\theta = 31\text{-}34^\circ$. Foi verificado inclusive que a velocidade de reação possui relação direta de dependência com

a temperatura, de forma que a conversão ocorre mais rapidamente em temperaturas mais elevadas.¹⁹

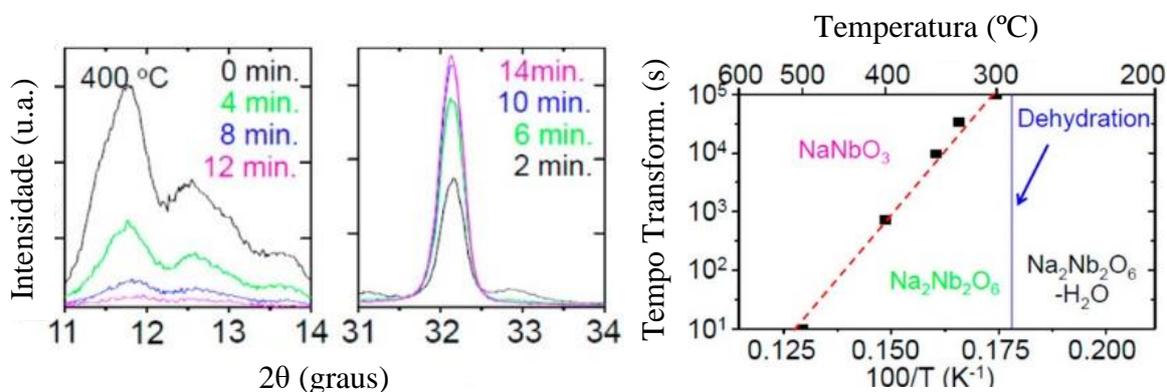


Figura 5 - À esquerda: Gráfico de difração de raios X associado a transformação do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ para NaNbO_3 . À direita relação entre o Tempo e a Transformação de fase. Adaptado de XU, H. *et al.*¹⁹

Usando HRTEM foi observada a progressão da transformação. A interface pode ser claramente vista se deslocando de forma não orientada a 400 °C, com o aumento gradual da quantidade de estruturas tipo perovskita identificadas. Isso sugere que a transformação no tratamento térmico decorre do rearranjo atômico e não de *oriented attachment* posterior à amorfização. Jung e colaboradores atribuíram esse fenômeno à possível proximidade dos valores de variação de Energia Livre de Gibbs para a fase metaestável $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ e NaNbO_3 . É interessante observar que o mecanismo relatado não obrigatoriamente representa o que conduz a reação na síntese hidrotérmica, especialmente tendo em vista a alta disponibilidade de água, que certamente atua como solvente.

Skjaervø e colaboradores relataram diversas fases intermediárias no acompanhamento da síntese hidrotérmica de niobato de sódio, estudando duas diferentes concentrações de mineralizante (NaOH): 9 mol/L e 12 mol/L e mantendo a fonte de nióbio Nb_2O_5 .² Esses valores de concentração da base possivelmente foram adotados nos limites superior e inferior da região de pH onde ocorre a desestabilização das unidades $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, o primeiro produto formado imediatamente após adição dos reagentes de partida. A região de pH que representa uma condição desestabilizante para estas unidades

foi relatada em ambientes de $\text{pH} > 10$.²⁰ A Figura 6 demonstra o mecanismo proposto para a formação do NaNbO_3 via síntese hidrotérmica.

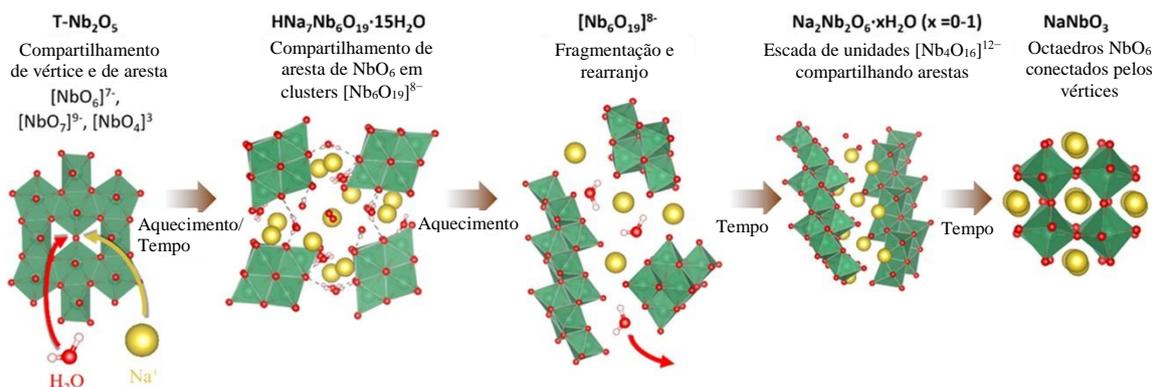


Figura 6 - Proposta de evolução estrutural durante a síntese hidrotérmica de NaNbO_3 .

Nióbio em verde, oxigênio em vermelho, sódio em amarelo e hidrogênio em branco. Adaptado de SKJÆRVØ, S. L. *et al.*²

Uma fase de transição de $\text{HNa}_7\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ foi formada com a adição do NaOH ao Nb_2O_5 . Ela não apresentou dependência nem da temperatura nem da concentração inicial de mineralizante. Pelo padrão de difração dessa fase, o grupo identificou os planos presentes na estrutura e indicou a formação de unidades $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$. Em seguida, com a progressão do incremento de temperatura, foi observada a evolução da estrutura dependente da concentração de NaOH , formando duas fases de polioxoniobatos, a primeira a 9 mol/L e a segunda a 12 mol/L. Em concordância com a literatura, o polioxoniobato formado a 9 mol/L apresenta maior estabilidade, possuindo tempo de vida maior que o de 12 mol/L, independentemente da temperatura. De forma muito interessante, ao continuar a progressão, ambas as estruturas se converteram no mesmo produto: $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ainda que levando tempos diferentes. Em ambos os polioxoniobatos foi verificada a presença de octaedros e $[\text{NbO}_6]^{7-}$ tetragonalmente distorcidos, que aparecem hidratados em função da alta alcalinidade do meio, como o íon $[\text{NbO}_2(\text{OH})_4]^{3-}$. Em ambas as concentrações se parte do mesmo reagente e se chega ao mesmo produto, sendo que apenas o mecanismo intermediário apresenta diferenciação. Skjaervø sugere que isso ocorre em função das duas fases de polioxoniobatos observadas no decorrer desta conversão serem constituídas de blocos moleculares semelhantes, apenas se organizando de forma diferente provavelmente devido à maneira como

interagem com H₂O e Na⁺ entre eles e à diferença na disponibilidade de Na⁺ e o impacto disso na orientação dos blocos.²

O produto Na₂Nb₂O₆, no qual as estruturas coincidem independente da concentração inicial do mineralizante, foi relacionado à presença de unidades [Nb₄O₁₆]¹²⁻, conectadas pelas arestas formando uma estrutura tridimensional que remete à imagem de uma escada. Essa fase, ao ser submetida a temperaturas que beiram o limite superior de 285 °C apresentou transformação estrutural referente a perdas de moléculas de água de hidratação. Os padrões de difração obtidos diferiram em função da concentração inicial de mineralizante, mas em ambas se caracterizaram principalmente pela diminuição da cristalinidade da estrutura. Eles foram descritos pela fórmula molecular: Na₂Nb₂O₆·xH₂O (x < 1). Essa estrutura pouco depois dá lugar ao niobato de sódio (NaNbO₃), ao atingir 290 °C. Por fim, em 340 °C foi observado que o NaNbO₃ (Pbcm) se transformou em NaNbO₃ (Pnma).

Hongwu Xu *et al.* propõem a síntese de uma fase porosa de Na₂Nb₂O₆ hidratado, a fim de transformá-lo em NaNbO₃ via tratamento térmico. Eles apresentaram resultados interessantes acerca da caracterização estrutural do material.¹⁹ Os autores justificam o tema pela presença de unidades octaédricas em estruturas microporosas e atrelam características interessantes ao material em comparação com materiais de fase microporosa convencionais, como zeólitas, que possuem unidades tetraédricas.

A partir dos dados cristalográficos, Xu *et al.* conseguiram identificar as posições dos átomos na estrutura do Na₂Nb₂O₆, prever os comprimentos de ligação e propor a estrutura da rede cristalina. Eles concluíram que a estrutura cristalina é formada por octaedros [NbO₆] e [NaO₆] e que os Na restantes ocupam os espaços nos canais entre os octaedros. Os octaedros [NbO₆] se conectam aos pares, formando corredores no sentido [010]. Os octaedros [NaO₆] se alinham em uma camada no sentido [001]. Todas as conexões entre octaedros são feitas pelas arestas. Tanto os octaedros [NbO₆] quanto os [NaO₆] são irregulares, tendo em vista os comprimentos de ligação ligeiramente extensos das ligações O–Nb e O–Na. Os autores atribuíram as distorções dos octaedros à diferença de tamanho entre os octaedros [NbO₆] e [NaO₆], de forma que as distorções os levam a minimizar a incompatibilidade entre as camadas dos octaedros de nióbio e de sódio. Corrobora esse argumento a observação de que as ligações entre as arestas compartilhadas por octaedros de ambos os tipos apresentam comprimentos inferiores aos outros da estrutura.¹⁹ Ademais, Xu e colaboradores sugerem que os octaedros [NaO₆] são os que

possuem maior deformação quando comparados a um octaedro regular. Isso faz sentido, pois sendo o cátion menor, o sódio gera menos impedimento espacial, o que implica em maior flexibilidade e ângulos O–Na–O de maior deformação. A estrutura identificada foi esquematizada na Figura 7:

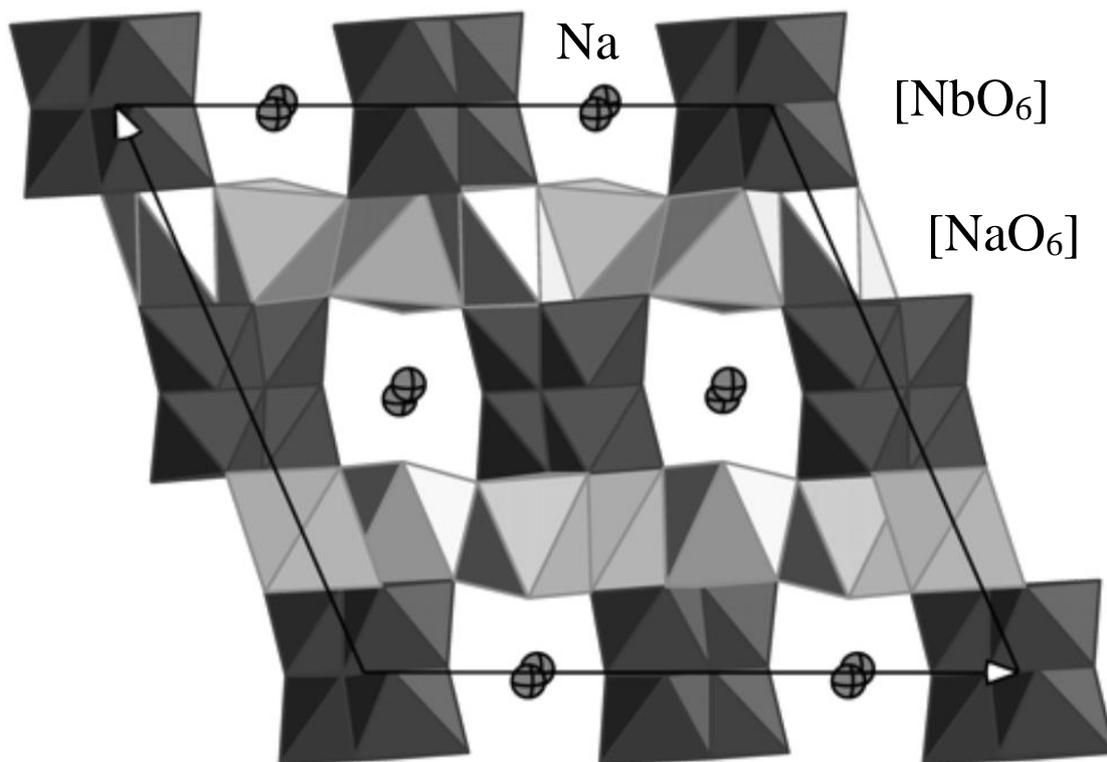


Figura 7 - Estrutura cristalina de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ projetada ao longo do eixo [010]. Octaedros pretos representam unidades $[\text{NbO}_6]$, octaedros cinzas representam octaedros $[\text{NaO}_6]$, e esferas representam íons de sódio. Linhas sólidas delimitam a célula unitária. Fonte: XU, H. *et al.*¹⁹

É interessante notar na estrutura do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ que o sódio, tipicamente um cátion que se localiza em interstícios, também participa da rede cristalina, ocupando centro de octaedros, como Xu e sua equipe destacaram em seu artigo.¹⁹ Jong Hoon Jung verificou a transformação de fase para NaNbO_3 a partir do aquecimento da amostra de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$.¹⁸ Jong Hoon Jung e colaboradores fizeram ensaios de termogravimetria (TG) associados a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), como apresentado na Figura 8. No resultado da calorimetria é possível observar dois picos: o primeiro, em 288 °C, indica ocorrência de uma reação endotérmica e se passa juntamente a uma perda de massa

pronunciada, que foi atribuída à perda de H₂O da desidratação do Na₂Nb₂O₆·nH₂O a Na₂Nb₂O₆. Em seguida, observa-se um segundo pico em 474 °C, que indica uma reação exotérmica sem perda ou ganho de massa associados, implicando a transformação de fase do Na₂Nb₂O₆ para NaNbO₃. Para corroborar essa interpretação eles também obtiveram os espectros de Infravermelho (FT-IR) das amostras (a) antes do tratamento térmico; (b) após tratamento térmico entre 288 e 474 °C; e (c) após tratamento térmico maior que 474 °C. De fato, é possível observar dois picos largos parcialmente sobrepostos na região de 3000-3600 cm⁻¹ no espectro de Na₂Nb₂O₆ que não estão presentes nas outras duas amostras e que podem ser atribuídos ao estiramento O-H e ao dobramento H-O-H das ligações de água de hidratação. Já na região de *fingerprint* é possível identificar picos relativos aos estiramentos Nb-O, dobramentos Nb-O-Nb e *lattice vibrations*, possibilitando identificar se a amostra é de Na₂Nb₂O₆ ou de NaNbO₃. Comparando os espectros das amostras identificadas como Na₂Nb₂O₆·nH₂O e Na₂Nb₂O₆, vê-se que apesar de as bandas estarem mais sobrepostas para o Na₂Nb₂O₆, se encontram nos mesmos números de onda, indicando permanência da estrutura cristalina. Já ao comparar com o espectro do NaNbO₃, vê-se que a quantidade de bandas nessa região muda: reduz de quatro para três e elas não se encontram nos mesmos números de onda, indicando mudança da fase cristalina.¹⁸

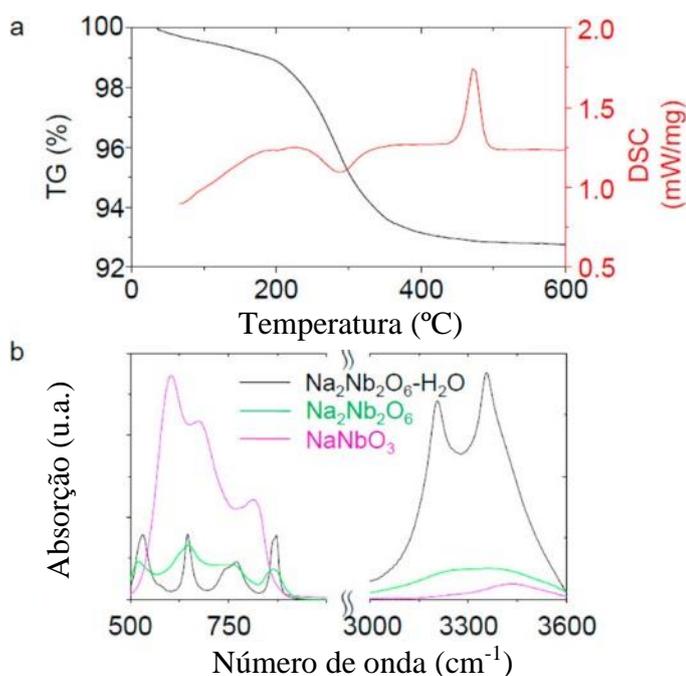


Figura 8 - (a) Resultados de termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de Na₂Nb₂O₆-H₂O com o aumento da temperatura. (b)

Espectro de absorção de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ (linha preta), $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ (linha verde) e NaNbO_3 (linha roxa). Adaptado de JUNG, J. H. *et al.*¹⁸

4. Metodologia Experimental

4.1. Síntese dos Materiais

No presente trabalho os materiais sintetizados foram produzidos via método hidrotérmico. Inicialmente, uma solução de NaOH 10 mol/L foi preparada. Em seguida, 1 g de oxalato de nióbio(V) hidratado (CBMM, Brasil) foi pesado e adicionado à 30 mL de solução de hidróxido de sódio sob agitação magnética, onde foi mantida a 300 rpm por 30 minutos. A solução resultante foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida de teflon com volume igual a 100 mL e aquecida em um forno até a temperatura de 150 °C. Os materiais foram deixados nessa condição por intervalos de tempos diversos: 0,5; 1; 2,5; 4; 6; 8; 10; 15 e 24 horas. Os materiais finais foram lavados com água destilada e filtrados a vácuo com um papel filtro de filtração lenta centralizado em um funil de Büchner com auxílio de uma bomba a vácuo. Por fim, eles foram secados em uma mufla a 100 °C por 2 horas e pulverizados manualmente em cadinho com pistilo para homogeneização. Os materiais foram identificados conforme duração da síntese: NaNbX (X= 0,5 h; 1 h; 2,5 h; 4 h; 6 h; 8 h; 10 h; 15 h e 24 h).

Para fins de comparação, foi preparado Na₂Nb₂O₆, seguindo a metodologia de síntese de Jong Hoon Jung *et al.*¹⁸. 0,24 mol de NaOH foi dissolvido em 20 mL de água destilada. Em seguida 3,76 mmol de Nb₂O₅ foi adicionado sob agitação a essa solução. A solução resultante foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida de teflon com volume igual a 100 mL e aquecida em um forno até a temperatura de 150 °C, onde foi mantida a esta temperatura por 4 horas para que ocorresse a reação hidrotérmica. O material final foi lavado abundantemente com água destilada, filtrado a vácuo e secado em uma mufla a 100 °C por 2 horas e pulverizados manualmente em cadinho com pistilo para homogeneização. Esse material foi identificado como NaNbB (bulk).

4.2. Caracterização Estrutural

4.2.1. Difração de Raios X

Os padrões de difração obtidos nas caracterizações dos materiais do presente trabalho foram obtidos pela técnica de DRX de pó, com o Difrátômetro de Raios X modelo D8 FOCUS da marca Bruker, contendo tubo de raios X de cobre e monocromador de grafite, disponível na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília. A análise foi realizada variando o ângulo de incidência entre a fonte e a amostra

de 5° a 80°, com incremento de 0,02° por medida e tempo de integração igual a 10 segundos por incremento.

4.2.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Espectros no Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram realizados conforme evolução temporal da reação hidrotérmica a fim de contribuir para a caracterização dos materiais sintetizados e para a investigação da cinética da reação. Para isso foi usado o modo de transmitância no espectrômetro da marca Varian, modelo 640, com detector TA DLaTGS, disponível na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Foram feitas 256 aquisições por espectro e a resolução espectral foi de 4 cm⁻¹.

Todas as amostras foram analisadas usando o método da pastilha de KBr: As amostras uniformemente pulverizadas foram diluídas em KBr seco deixado previamente em estufa por períodos superiores a 24 horas. As pastilhas foram confeccionadas imediatamente antes da análise a partir da mistura amostra:KBr na proporção aproximada de 1:100. A mistura dos sólidos foi uniformizada em cadinho e pistilo de ágata. O pó obtido nessa operação foi depositado em um pastilhador, que por sua vez foi inserido em uma prensa manual acoplada a bomba de vácuo e então foi aplicada uma pressão de 10 ton por 30 segundos até que ocorresse a compactação dos pós em uma pastilha translúcida. Uma vez preparada a pastilha, ela foi devidamente posicionada sob o suporte acessório do equipamento e inserida no espectrômetro. Inicialmente foi realizada a medição do branco (ar) e em seguida, das amostras.

4.2.3. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram realizados com a finalidade de complementar a análise de ligações químicas iniciada com a técnica de Infravermelho. Para obtenção dos espectros de Raman foi utilizado o espectrômetro da marca Horiba, modelo T64000, equipado com Microscópio Olympus, CCD, lasers de Ar, laser de Ti-Safira, laser de He-Ne e criostato circuito fechado de He., disponível no Laboratório de Espectroscopia Ótica do Núcleo de Física Aplicada do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

As medições foram realizadas usando laser [He-Ne], no comprimento de onda 532 nm (verde). Pequenas amostras foram depositadas em lamínulas de vidro para microscopia, em seguida a amostra foi focada com auxílio do microscópio Olympus. Uma vez focada, a análise de espectroscopia foi conduzida por tempo de integração superior a 10 segundos e com quantidade de repetições não inferiores a 5 por amostra, sendo que estes parâmetros foram ajustados amostra a amostra, de forma a se obter espectros com intensidade adequada para melhor visibilidade das bandas.

4.2.4. Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-vis (DRS)

As análises de Espectroscopia de Reflectância Difusa foram feitas com o espectrofotômetro ultravioleta-visível e infravermelho próximo (UV-vis-NIR) de alta performance para análises de amostras líquidas e sólidas na região de 175 a 3300nm, da marca Varian, modelo Cary 5000, disponível na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

As amostras foram analisadas no estado sólido, no modo reflectância, usando o suporte acessório de reflectância difusa próprio do equipamento. Os parâmetros adotados foram: faixa de varredura entre 800 e 200 nm; Tempo médio igual a 0,1 s; e Intervalo de dados igual a 1,0 nm.

A reflectância difusa (R) pode ser calculada pela função de Kubelka-Munk:

$$F(R) = \frac{(1 - R^2)}{2R} \quad (4.1)$$

Além disso, o cálculo do *band gap* do material pode ser feito a partir do gráfico de Tauc, plotando $(\alpha h\nu)^n$ x energia, onde h é a constante de Planck; v é a frequência da luz e n pode ser 2 ou 1/2, a depender do tipo de *band gap* do semiconductor, direto e indireto, respectivamente.¹ O valor do *band gap* em eV é encontrado no gráfico no ponto onde a extrapolação da reta que melhor se ajusta ao crescimento da sigmóide intercepta o eixo X.²¹

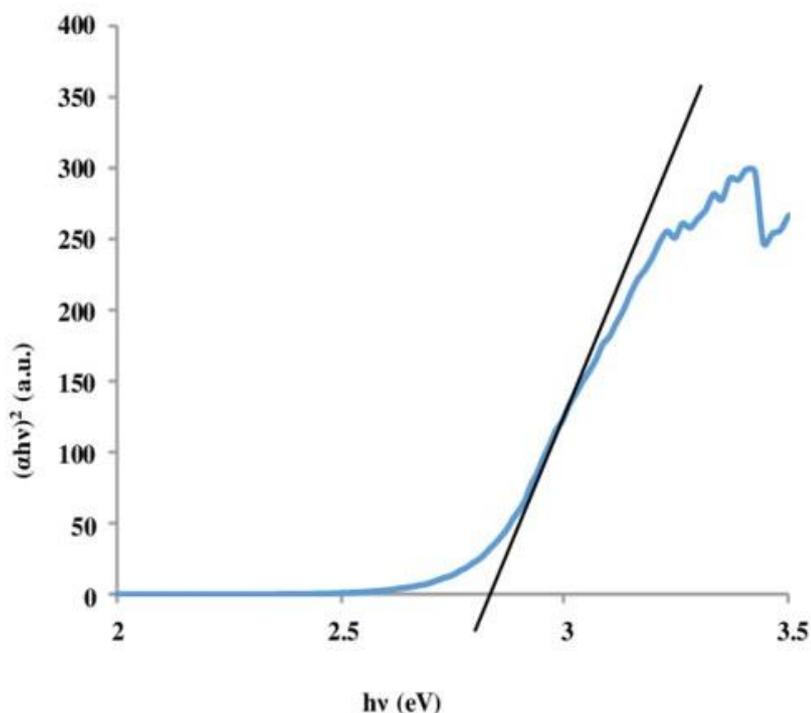


Figura 9 - Gráfico de Tauc para a determinação do *band gap* para o g-C3N4 (a) e g-C3N4/CuWO4 (b). Fonte: RASHIDIZADEH, A.; GHAFURI, H.; REZAZADEH, Z.²¹

4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para verificar o tipo de nanoestrutura formada, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura para todas as amostras em ampliações diversas por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo JSM – 6610, marca Jeol, Tokyo, Japan, equipado com EDS e com o programa Thermo scientific NSS Spectral Imaging, com feixe eletrônico gerado por filamento de Tungstênio, disponível no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMIC) da Universidade Federal de Goiás.

4.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A fim de realizar-se a verificação do mecanismo cinético envolvido no crescimento da estrutura cristalina foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão para todas as amostras em ampliações diversas por meio do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) modelo JEM-2100, marca Jeol, Tokyo, Japan,

equipado com EDS e com o programa Thermo Scientific NSS Spectral Imaging, com feixe eletrônico gerado por filamento de hexaborato de lantânio (LaB_6), disponível no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMIC) da Universidade Federal de Goiás.

4.2.7. Caracterização de Sítios Ácidos por Adsorção de Piridina Associada à Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os sítios ácidos foram investigados de forma semiquantitativa por meio de espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier, em particular, foram analisadas as bandas em regiões características de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, bem como feita a comparação entre as intensidades observadas nas amostras conforme evolução temporal da reação. As amostras com piridina adsorvida foram analisadas em um espectrômetro Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700, localizado no Laboratório de Catálise (LabCat) do Instituto de Química da Universidade de Brasília na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} em modo de absorbância, com 256 aquisições e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

A adsorção da piridina foi feita em um forno de sistema fechado com fluxo laminar de gás Nitrogênio. A piridina líquida foi adicionada ao sistema de forma que o seu vapor fosse arrastado pelo fluxo de gás. As amostras foram colocadas em cadinhos circulares de alumínio e posicionadas dentro do forno, onde foram aquecidas até 300 °C em atmosfera de N_2 para garantir que toda a água fosse retirada do sistema e que os sítios ácidos estivessem completamente disponíveis. Em seguida, o sistema foi resfriado e a piridina liberada no fluxo de N_2 , o qual ficou nessa configuração por 1 hora, para que ocorresse saturação dos sítios ácidos. Após esse processo, foram fechadas as conexões com a região que continha a piridina líquida para que o fluxo de N_2 por 1 hora retirasse toda piridina não adsorvida quimicamente. Na saída do equipamento foi montada uma armadilha com solução de ácido clorídrico ($1,0\text{ mol/L}$) para neutralização da piridina não adsorvida. Foi usado fluxo de $0,2\text{ L/min}$ durante todo o experimento.

5. Resultados e Discussão

5.1. Análise Estrutural e Morfológica

A evolução estrutural dos materiais foi observada a partir dos padrões de difração de raios X, apresentada na Figura 10. Os materiais sintetizados a partir do procedimento hidrotérmico com tempos de síntese de 0,5; 1; 2,5; 4; 6; e 8 horas apresentam estrutura semelhante à *Sandia Octahedron Molecular Sieves* (SOMS).

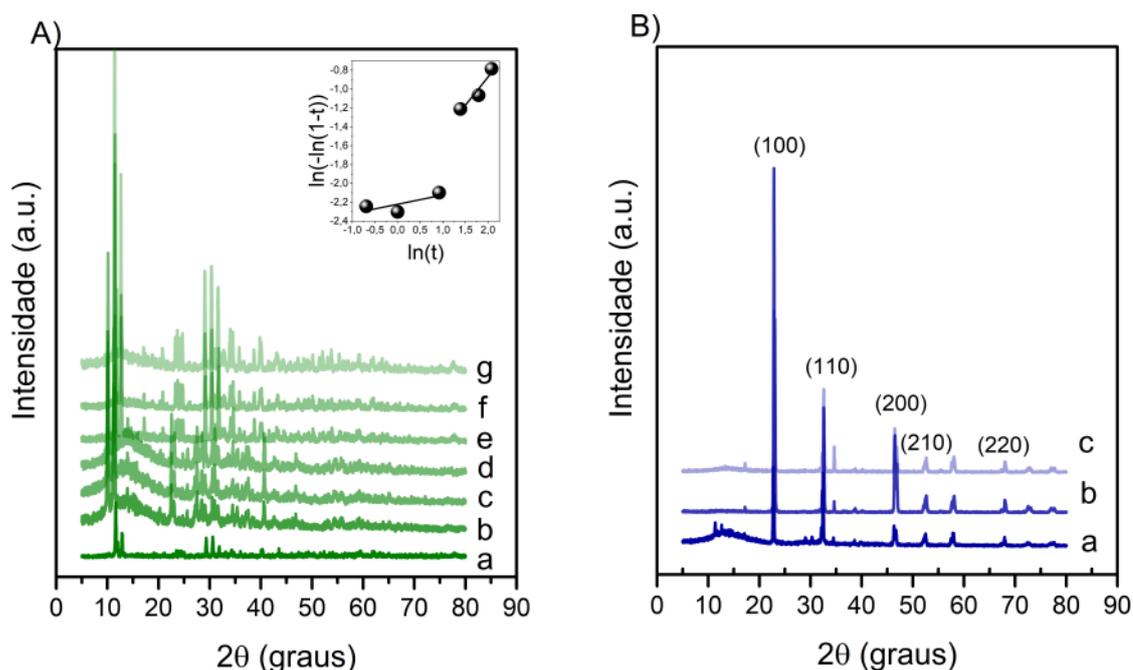


Figura 10 - Padrão de Difração de Raios X dos materiais. A) a) NaNbB; b) NaNb0,5; c) NaNb1; d) NaNb2,5; e) NaNb4; f) NaNb6; e g) NaNb8. B) a) NaNb10; b) NaNb15; e c) NaNb24. Fonte: Produzido pela autora.

A análise dos picos de difração em $2\theta = 11,4; 12,7; 29,1; 30,3; 31; 39,8$ e $43,7^\circ$ possibilitou a indexação destes aos planos (200), (202), (314), (312), (602), (516) e (802), respectivamente.²² Além disso, para verificar qual poderia ser o efeito da mudança de precursor dos materiais, foi avaliada a síntese do material básico relatado na literatura por Jong Hoon Jung e colaboradores¹⁸ usando Nb_2O_5 como precursor e tratamento hidrotérmico por 4 horas a 150°C . Este material apresentou uma estrutura semelhante ao material sintetizado NaNb4 (Figura 10, A). Nota-se, ainda, que não foi identificada a estrutura do precursor oxalato de nióbio nas amostras sintetizadas por tratamento

hidrotérmico. A mudança na estrutura do tipo $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ para NaNbO_3 inicia-se às 10 h, nesse tempo não se observa a fase do tipo $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ (Figura 10, B).

A análise da estrutura formada para os niobatos tipo perovskita pode ser feita a partir da deconvolução dos picos em torno de $2\theta = 32,3 - 32,5^\circ$ e $46,5 - 46,9^\circ$, conforme a Figura 11. Os materiais obtidos em todos os tempos de síntese (10, 15 e 24 h) possuem grupo espacial do tipo NaNbO_3 , i.e., Pbma .⁸ Esse resultado é relevante, pois, a partir da evolução do tratamento hidrotérmico, é possível obter dois materiais bem definidos sem a necessidade de calcinações posteriores. Para calcular o tamanho médio dos cristalitos, foi utilizada a Equação de Scherrer. Os dados são apresentados na Tabela 1. Nesse sentido, foi observado que, com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico, houve um incremento no tamanho médio das partículas. A partir de 10 h de síntese, há uma estabilização do tamanho de partícula, quando ocorre a transformação de fase.

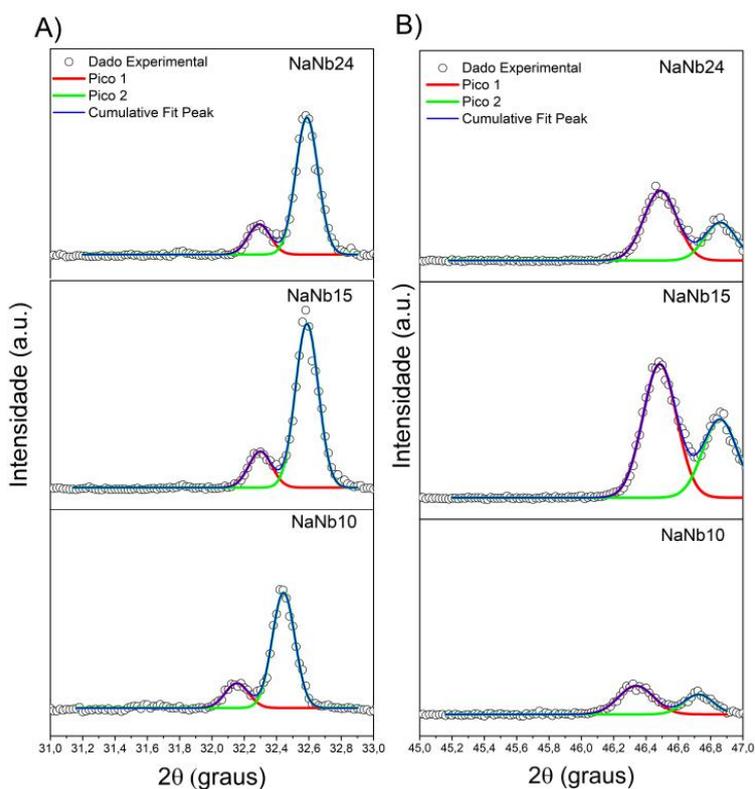


Figura 11 - Deconvolução dos picos de difração. A) Deconvolução dos picos entre $32,3^\circ - 32,5^\circ$ e B) $46,5^\circ - 46,9^\circ$. Fonte: Produzido pela autora.

Tabela 1 – Tamanho médio de cristalito dos materiais (nm).

Material	Tamanho de Partícula
NaNbB	7,2
NaNb0.5	7,8
NaNb1	8,1
NaNb2.5	8,8
NaNb4	11,1
NaNb6	10,4
NaNb8	10,0
NaNb10	5,0
NaNb15	5,4
NaNb24	5,4

Fonte: Produzido pela autora

Para entender o mecanismo de crescimento e evolução da morfologia de materiais, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) nos vários estágios de reação. A análise das imagens SEM e TEM sugere que o crescimento dos materiais passou por um processo de amadurecimento Ostwald. No estágio inicial da reação, em particular, os materiais cujas sínteses duraram 0,5; 1; 2,5 h, apresentaram agregados de nanopartículas. Com um tempo de reação de até 4 h, os agregados de nanopartículas continuaram sendo o produto predominante (Figura 12), mas havia algumas nanoestruturas crescendo a partir desses agregados.

Quando o tempo de reação foi estendido para 10 h, quase todos os produtos tornaram-se nanoestruturas definidas do tipo NaNbO₃, particularmente, com formato de nanocubos (Figura 13). A partir dos dados de DRX percebe-se que há um aumento de partículas após uma estabilização em até 10 h. Portanto, sugere-se que no períodos iniciais, nos quais predomina a estrutura do tipo Na₂Nb₂O₆, ocorre o mecanismo de envelhecimento de Ostwald. A transformação para perovskita do tipo NaNbO₃ mostra claramente a estrutura do tipo nanocubo, com o passar do tempo de 10 h para 24 h as nanoestruturas tornam-se mais nítidas (Figura 13).

A análise cinética foi realizada a partir da obtenção da cristalização e do tempo de síntese. Da equação de Avrami-Erofe'ev é possível obter os parâmetros cinéticos:

$$\ln(-\ln(1-f)) = \ln k + m \ln t \quad (5.1)$$

Em que: f é a razão entre os picos de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ em um determinado momento; k é a constante de velocidade que depende parcialmente da frequência de nucleação e taxa de crescimento e é muito sensível à temperatura, e m é um fator que depende do tempo de nucleação e da taxa de crescimento e geometria das partículas.

A relação obtida para os materiais do tipo $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ pode ser encontrada na Figura 10 A. O valor de m para os primeiros momentos de síntese (amostras 0,5, 1 e 2,5 horas) foi 0,1. Para amostras de tempo de síntese 4, 6 e 8 h, o valor apresentado de m foi 0,59, indicando que a difusão é a etapa limitante da reação. Estudos recentes demonstram o mecanismo completo de desidratação a partir da técnica de difração de raios X *in situ*. Nesse caso os autores verificaram que a transformação de fase ocorre abaixo de 300 °C, próximo à temperatura de desidratação, dentro do tempo de reação (800 min). Na temperatura de 400 – 600 °C ocorre somente a fase do tipo NaNbO_3 . Nota-se que as medidas foram realizadas a partir da desidratação, ou seja, os experimentos não foram avaliados a partir de um procedimento hidrotérmico na presença de água como solvente. Contudo, Jong Hoon Jung e colaboradores fornecem algumas considerações relevantes para embasar a formação de uma segunda fase a partir do aquecimento, principalmente a observação do deslocamento atômico em vez da nucleação que pode implicar que os valores de ΔG da fase $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ e NaNbO_3 desidratados não são tão diferentes. Diante do exposto, no caso da síntese hidrotérmica é relevante avaliar os estágios de nucleação e crescimento. No primeiro momento é possível endereçar a formação de uma nova fase cristalina como um estágio de maior estabilidade termodinâmica. Conforme aumenta o tempo de tratamento hidrotérmico existe a estabilização do tamanho de partícula, nesse caso é razoável prever que o controle cinético de crescimento nesse estágio (10 horas, momento em que ocorre a transformação de fase) não é mais relevante. Contudo, estudos de crescimento dos materiais serão necessários para avaliar o mecanismo de transformação de fases em meio hidrotérmico.

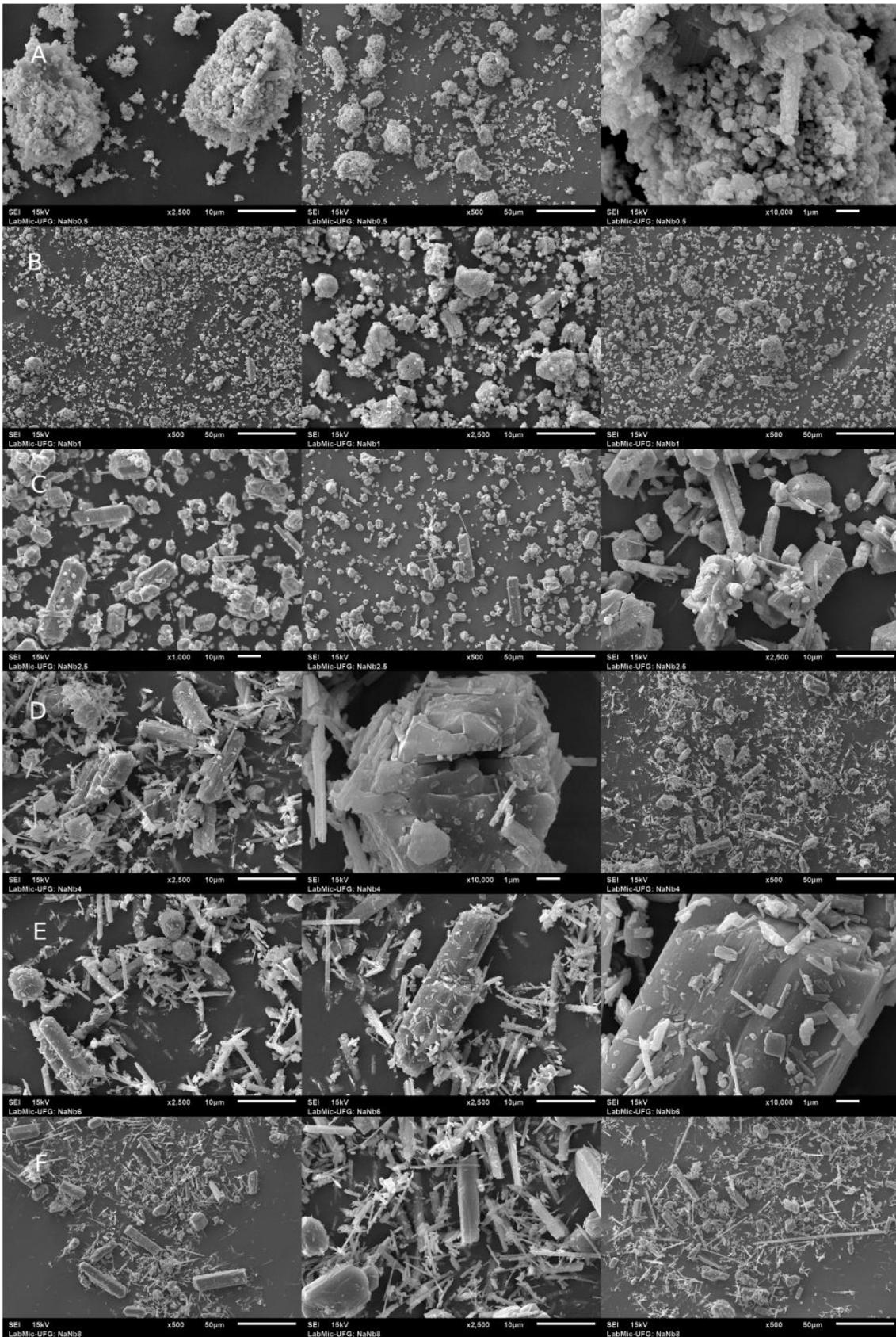


Figura 12 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. a) $\text{NaNb}_{0,5}$; b) NaNb_1 ; c) $\text{NaNb}_{2,5}$; d) NaNb_4 ; e) NaNb_6 e f) NaNb_8 . Fonte: Produzido pela autora.

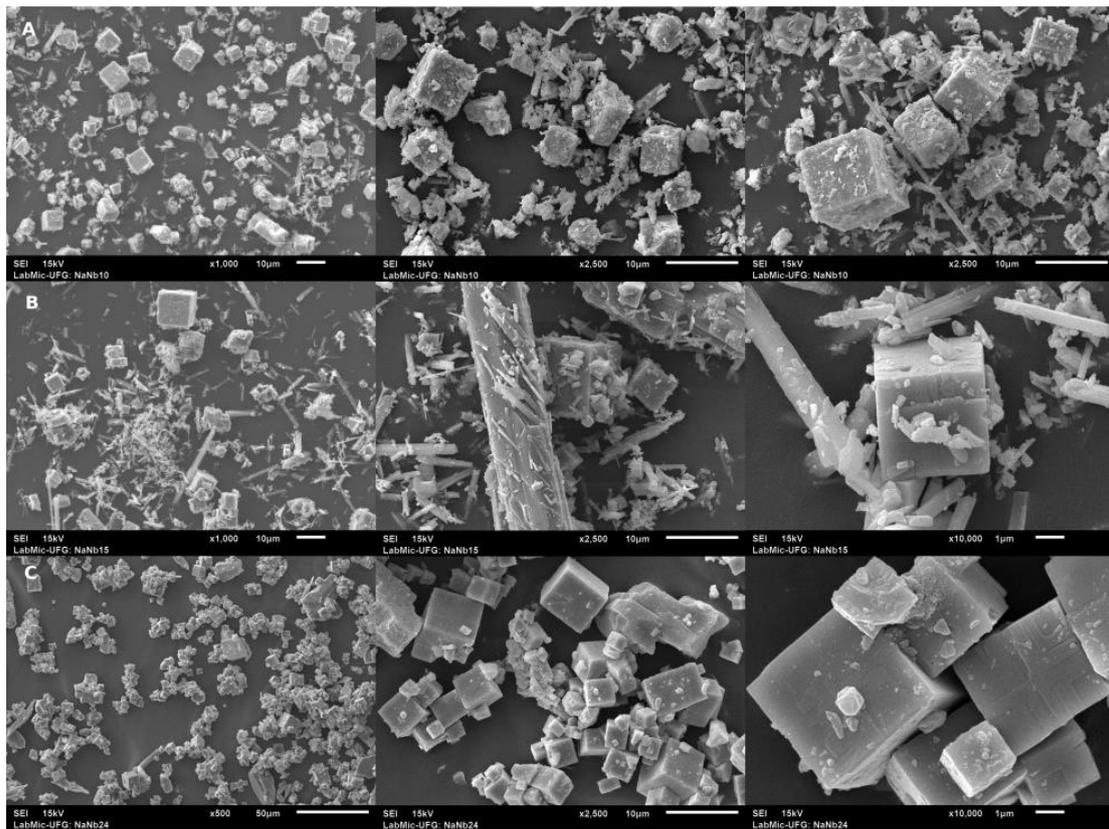


Figura 13 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. a) NaNb10; b) NaNb15; e c) NaNb24. Fonte: Produzido pela autora.

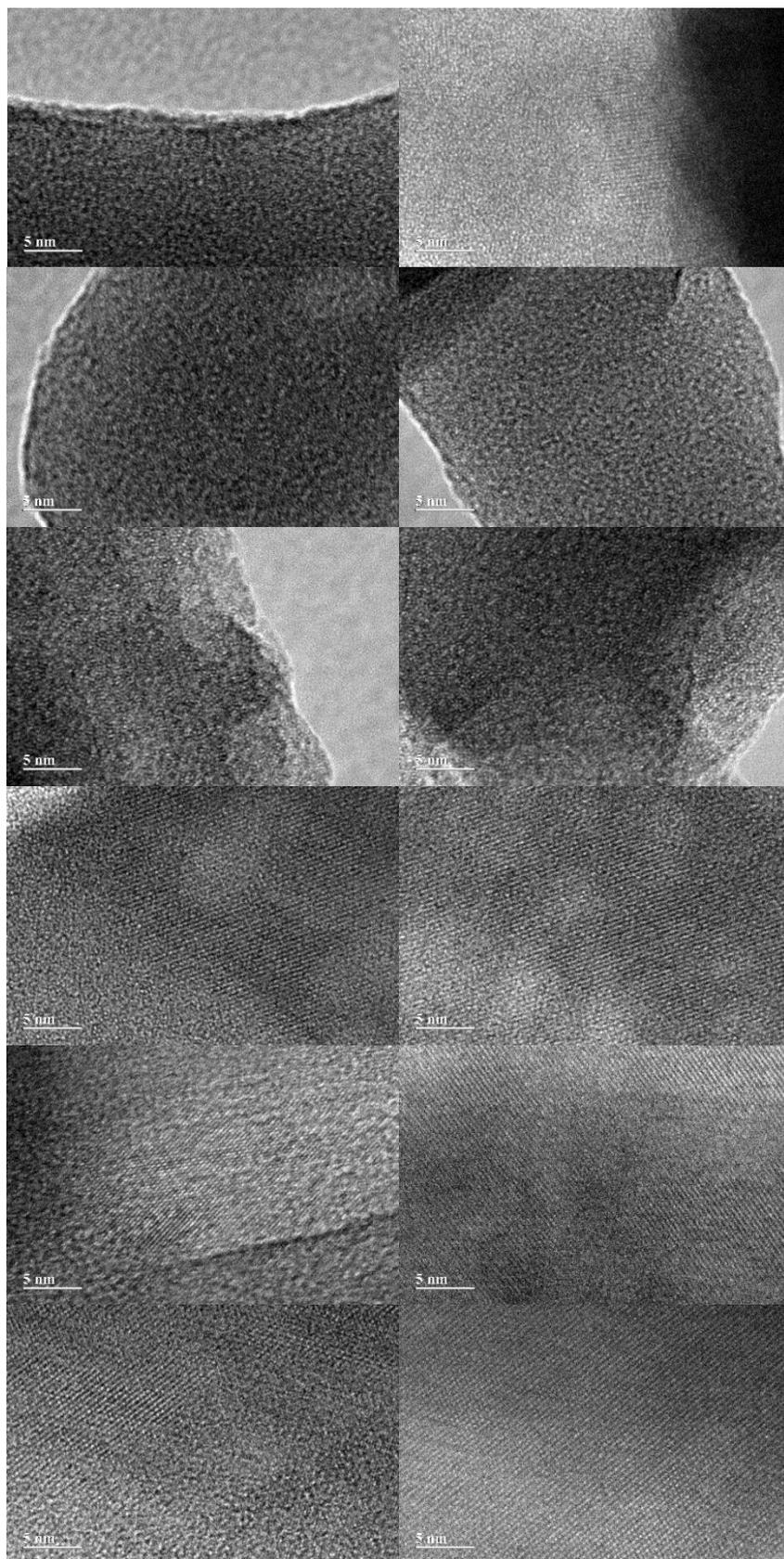


Figura 14 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão. a) $\text{NaNb}_{0,5}$; b) NaNb_1 ; c) $\text{NaNb}_{2,5}$; d) NaNb_4 ; e) NaNb_6 e f) NaNb_8 . Fonte: Produzido pela autora.

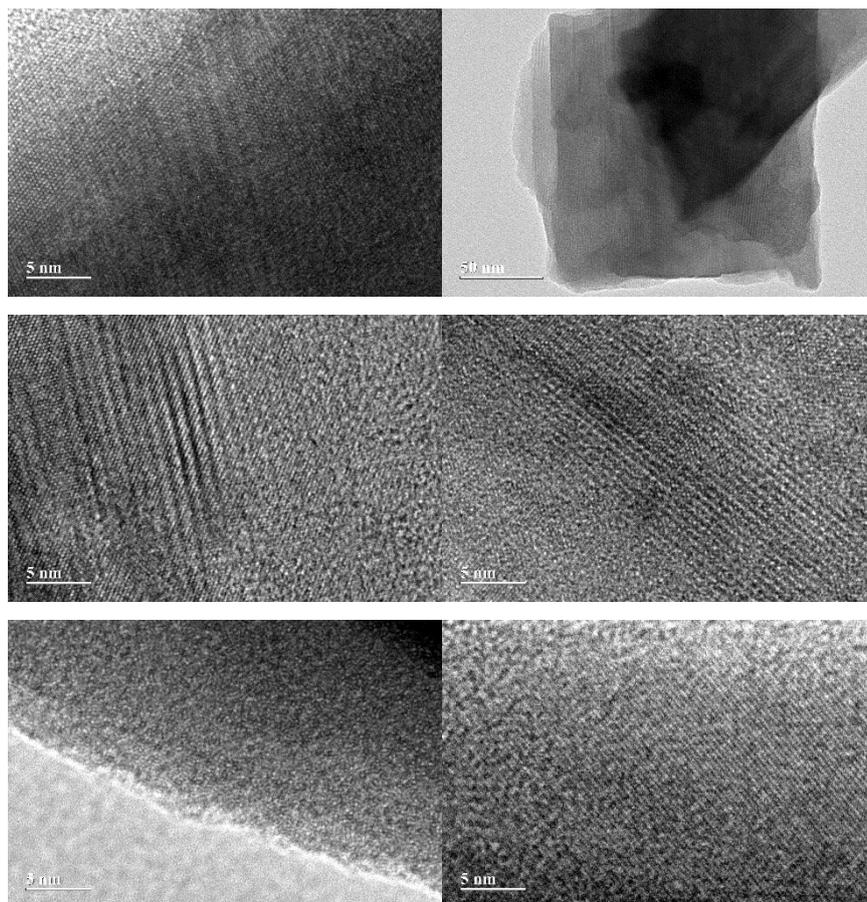


Figura 15 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão. a) NaNb10; b) NaNb15; e c) NaNb24. Fonte: Produzido pela autora.

Os espectros Raman de todos os materiais encontram-se apresentados na Figura 16. A partir da análise dos espectros, percebe-se uma modificação estrutural significativa conforme a evolução temporal da síntese.

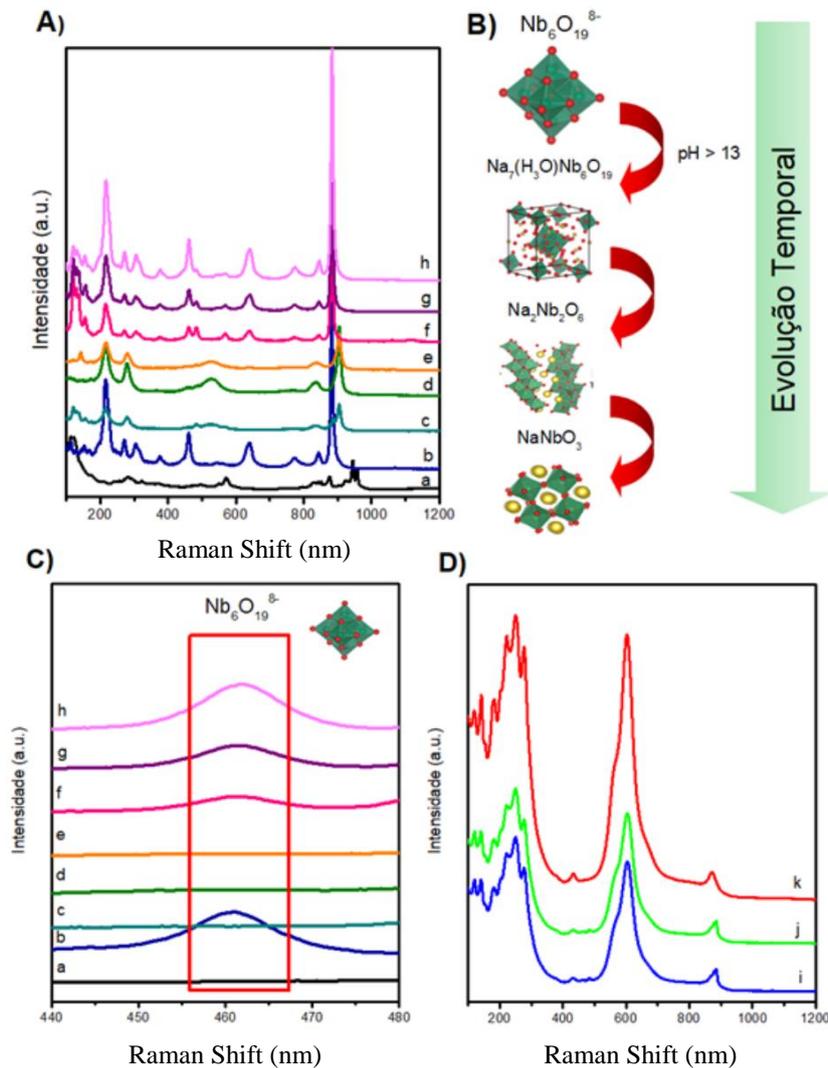


Figura 16 - A) Espectros Raman e Estruturas Propostas dos Materiais. a) Oxalato de nióbio; b) NaNbB ; c) $\text{NaNb}_{0,5}$; d) NaNb_1 ; e) $\text{NaNb}_{2,5}$; f) NaNb_4 ; g) NaNb_6 ; e h) NaNb_8 . B) Esquema de Reação. C) avaliação do sinal referente à estrutura $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ e D) Espectros Raman das amostras i) NaNb_{10} ; j) NaNb_{15} ; e k) NaNb_{24} . Fonte: Produzido pela autora.

Todos os materiais com tempo de tratamento hidrotérmico de até 8 horas apresentaram estrutura do tipo $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$. Já nos materiais submetidos a tratamento hidrotérmico por períodos iguais ou superiores a 10 horas, houve a formação de um

material com estrutura característica de niobato de sódio tipo perovskita, NaNbO_3 . Nota-se, ainda, que algumas bandas não foram encontradas para os materiais com os menores tempos de reação, o que pode estar relacionado à baixa formação do material ou ainda à superposição de picos. Nesse sentido, os dados da espectroscopia Raman estão de acordo com os dados da difração de raios X.

Os materiais sintetizados com os intervalos de duração 0,5; 1; 2,5; 4; 6 e 8 horas mostraram evolução estrutural típica de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$. Há uma banda intensa na região em torno de $883 - 888 \text{ cm}^{-1}$ para os materiais preparados em 4, 6 e 8 horas. Essa banda deve surgir do modo de estiramento (Nb–O) (A_{1g}). A banda em 567 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de alongamento (Nb–O–Nb) (E_g).²⁵ Em 460 cm^{-1} é observada uma banda nas amostras de 4, 6 e 8 horas, que também aparece nos espectros para espécies $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ em solução aquosa e que foi atribuída ao modo estiramento (M–O) com simetria T_{2g} .

A partir de 10 h de tratamento hidrotérmico, foi observada uma mudança significativa correspondente à estrutura do niobato de sódio do tipo perovskita NaNbO_3 .²⁵ As bandas entre 150 e 300 cm^{-1} são endereçadas como sendo as triplamente degeneradas e características da estrutura NaNbO_3 . A banda em torno de 140 cm^{-1} é devido à rotação do octaedro NbO_6 . Além disso, o modo F_{1u} foi identificado em 433 cm^{-1} . O pico em 602 cm^{-1} está associado ao modo (A_{1g}) e, em 870 cm^{-1} , aos modos (A_{1g}) + (F_{2g}), de forma que esses modos caracterizam a estrutura do tipo ABO_3 .²⁵ Assim, esses dados corroboram a análise realizada por DRX e SEM, de modo que, após a adição de precursores de Nióbio em solução básica são formadas espécies $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, e, após um tempo ainda não determinado, elas formam espécies do tipo polioxoniobatos, assumem estrutura característica de SOMS e, com o aumento do tempo do tratamento hidrotérmico, por fim, é formado o NaNbO_3 com estrutura característica de perovskita, como está esquematizado na Figura 16, B.

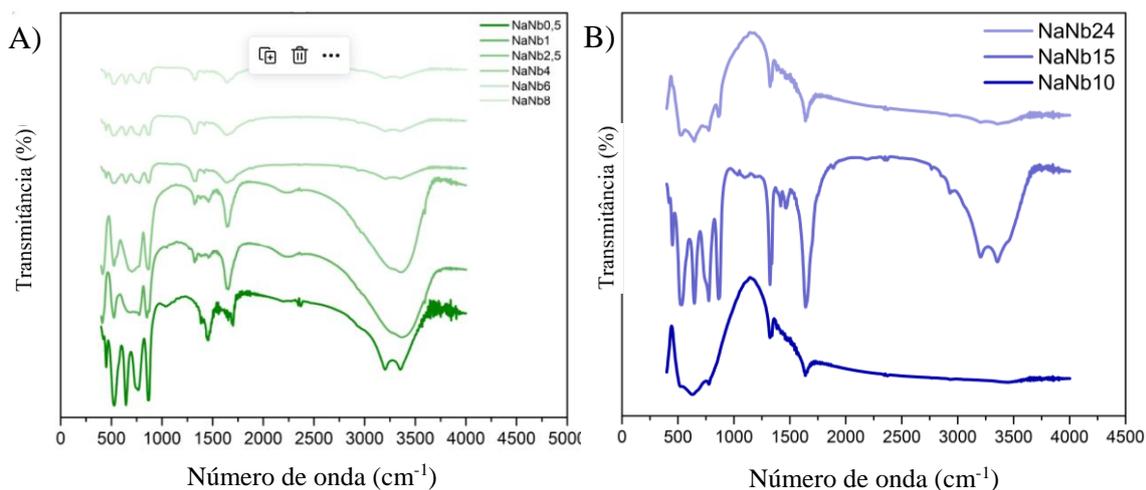


Figura 17 – Espectros de FT-IR: A) dos materiais com tempo de síntese igual ou inferior a 8 h; B) dos materiais com tempos de síntese igual ou superior a 10 h. Fonte: Produzido pela autora.

Os espectros de FT-IR de todos os materiais estão apresentados na Figura 17. As bandas analisadas em 3200 e 3370 cm^{-1} correspondem à vibração característica da ligação O-H, típica de água adsorvida na superfície do material. A banda em 1690 cm^{-1} pode ser atribuída do dobramento (*Bend*) H–O–H da molécula água.²² As bandas de absorção localizadas em torno de 1000 cm^{-1} são vibrações da rede estrutural Na-niobato, incluindo o estiramento M–O, bem como o dobramento (*Bend*) M–O–M (M = Nb, Na).²² Conforme ocorre a transformação de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ para NaNbO_3 , a intensidade das bandas em torno de 3000 cm^{-1} diminui consideravelmente, indicando menor presença de água, característica de estruturas cristalinas de perovskita. Ainda que a linha de base de boa parte dos espectros dos materiais tipo perovskita tenha ficado bastante deslocada, as bandas características da rede cristalina do niobato podem ser observadas na região de *Fingerprint*, indicando a formação da rede. Após a adsorção de piridina é possível verificar os principais sítios ácidos.

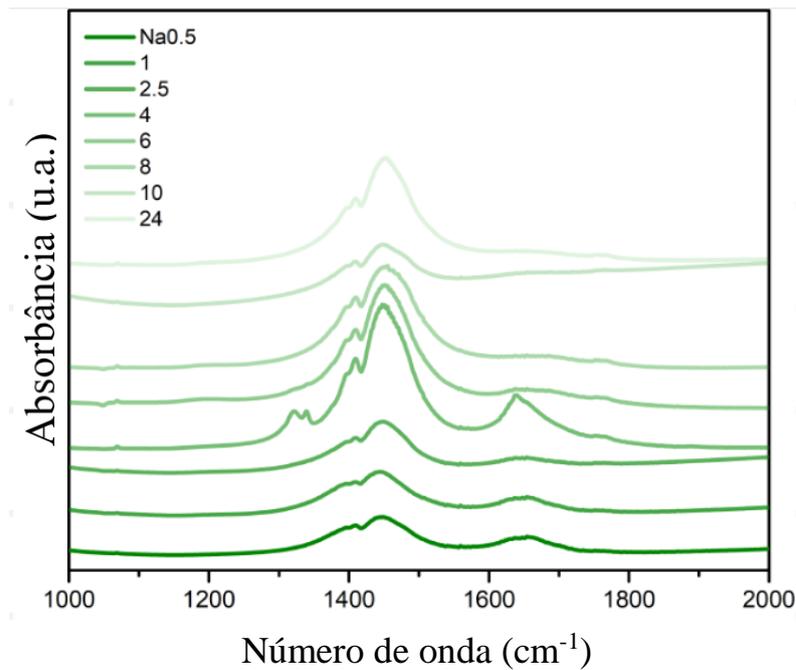


Figura 18 – Espectros de FT-IR dos materiais com piridina adsorvida. Fonte: Produzido pela autora.

A caracterização dos sítios ácidos foi feita a partir da avaliação das bandas indexadas às ligações entre a piridina e os diferentes sítios ácidos. A interação pode ocorrer nos sítios de Lewis e de Brønsted, a depender da presença e disponibilidade dos mesmos na estrutura, sendo que a partir dessas interações podem ser observadas até três bandas. Em geral, a interação com os sítios ácidos de Lewis é identificada pela presença de uma banda em aproximadamente 1443 cm^{-1} , com os de Brønsted, em 1540 cm^{-1} , e pode ser observada uma terceira banda entre as duas proveniente da combinação dos sítios de Brønsted e de Lewis, em aproximadamente 1490 cm^{-1} . Os espectros de FT-IR obtidos após adsorção da piridina estão apresentados na Figura 18. Para todas as amostras foi observada a presença apenas de sítios ácidos de Lewis. Como os espectros foram feitos com a mesma diluição dos materiais, é possível analisá-los de maneira semiquantitativa: a quantidade de sítios ácidos se apresenta constante até 2,5 horas de reação e apresenta um incremento significativo em 4 horas, quando se observa a formação do material tipo peneira $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$. Em seguida é possível observar a diminuição da área sob as bandas ao longo das amostras de 6 e 8 horas. E por fim, observa-se um aumento da acidez conforme o tempo de síntese para os niobatos, atingindo o maior valor de acidez de Lewis nesses materiais na amostra sintetizada com 24 horas.

Os *band gaps* dos materiais de estrutura NaNbO_3 foram obtidos a partir dos espectros de Reflectância Difusa (DRS) de cada amostra e calculados segundo o procedimento descrito na metodologia. Os valores de *band gap* calculados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores de *Band gap* para NaNbO_3 .

Amostra	<i>Band gap</i> [eV]	R² da reta ajustada
NaNb10	2,98	0,95
NaNb15	3,23	0,99
NaNb24	3,12	0,98

Na literatura, os valores de *band gap* reportados para niobatos de sódio com estrutura tipo perovskita e sistema ortorrômbico se encontram na faixa entre 3,0 a 3,5 eV, variando conforme a estrutura cristalina.^{21, 23, 24} Os valores de *band gap* calculados usando $n = 2$ se encontram nesta faixa, indicando que a transição eletrônica nas amostras preparadas ocorre por meio do mecanismo direto. Os gráficos envolvidos no cálculo do *band gap* estão apresentados na Figura 19. Os valores de *band gap* obtidos são próximos aos reportados para dióxido de titânio, um material conhecido por suas propriedades fotocatalíticas e extensivamente testado nas mais diversas reações, de forma que é esperado que os niobatos de sódio preparados funcionem bem em qualquer reação fotocatalisada onde o dióxido de titânio (TiO_2) atue bem.

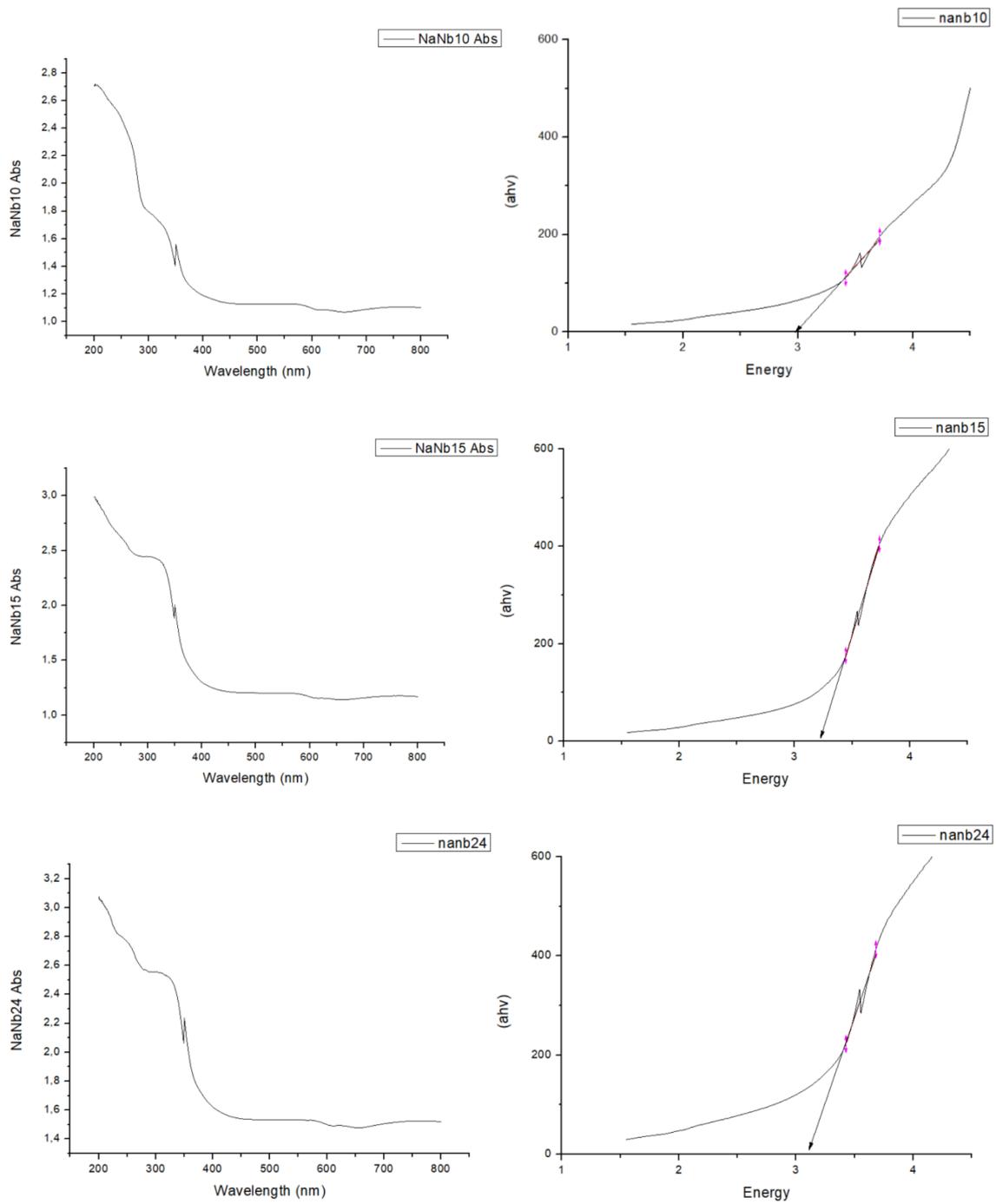


Figura 19 – Espectros de Absorção no UV-vis (DRS) e gráficos de Tauc para NaNbO₃.

Fonte: Produzido pela autora.

6. Conclusões e Perspectivas

Os niobatos de sódio do tipo perovskita (NaNbO_3) e do tipo Sandia Octahedron Molecular Sieves (SOMS, $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$) se destacam por suas características físicas, químicas e eletrônicas diferenciadas, os quais possuem grande potencial de aplicabilidade em áreas de interesse crescente (e.g., tratamento catalítico de resíduos, desenvolvimento de baterias elétricas mais eficientes, i.e., com menor custo e impacto ambiental).

Este trabalho possibilitou confirmar a eficácia de execução da rota idealizada para a síntese de materiais nanoestruturados de niobato de sódio. A síntese envolveu o oxalato amoniacal de nióbio(V) hidratado em meio altamente alcalino, com NaOH 10 mol/L. Todos os materiais propostos foram sintetizados com êxito a 150° C, em autoclave, resultando na obtenção de estruturas em forma de nanofios para as amostras do intermediário $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ e, em forma de nanocubos, para as amostras de NaNbO_3 . Além disso, não houve a necessidade de realizar incremento de temperatura, mas apenas o prolongamento do tempo de síntese, demonstrando a viabilidade e a aplicabilidade das abordagens adotadas em sistema sintético isotérmico. A evolução estrutural dos materiais foi acompanhada com o tempo (0,5 a 24 horas) de reação. Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX, Raman, FT-IR, UV-Vis (DRS), MEV e TEM. As análises por DRX mostraram claramente a transformação temporal da forma de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SOMS), com até 8 horas de reação, para a forma de niobato (NaNbO_3) do tipo perovskita, a partir de 10 horas. Esses dados foram corroborados pelos estudos por espectroscopias Raman e de FT-IR. Por meio dos difratogramas obtidos, calculou-se o tamanho médio de cristalito, o qual apresentou um aumento (máximo de 11,1 nm) até 8 horas de reação e depois um decréscimo a partir de 10 horas (média de 5,1 nm). Os resultados de MEV e TEM mostram claramente a transformação do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ (nanofios) para perovskita do tipo NaNbO_3 (nanocubos), entre 10 e 24 horas, de maneira que as nanoestruturas se tornam mais nítidas com o tempo. Assim, de maneira satisfatória e conclusiva, foi possível confirmar as composições, estruturas, nanoestruturas, sistema cristalino, grupos de ponto e propriedades eletrônicas dos materiais sintetizados.

A análise do mecanismo cinético, da orientação e do sentido do crescimento do cristal que guiaram a síntese hidrotérmica dos materiais de niobato de sódio permitiu identificar que o crescimento cristalino de todos ocorreu de forma ordenada, seguindo o mecanismo de *oriented attachment*. A etapa do processo de crescimento cristalino determinada como limitante da cinética durante a existência do intermediário $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$

foi a difusão das partículas. Além disso, foi possível identificar uma mudança no comportamento cinético na transição da estrutura de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ para a de NaNbO_3 , acompanhada pela diminuição brusca do tamanho médio de cristalito, atribuído ao colapso ocasionado pela desidratação do material conforme as moléculas de H_2O deixam a estrutura (desidratação).

Os valores de *band gap* encontrados foram em média de 3,1 eV para os nanomateriais de estrutura cúbica (NaNbO_3), resultados bastante promissores, pois se aproximam de forma significativa dos valores tipicamente obtidos para o dióxido de titânio (TiO_2), um fotocatalisador clássico, amplamente usado em reações de fotodegradação. Isso aponta para o potencial do niobato de sódio tipo perovskita em aplicações que requerem propriedades eletrônicas aprimoradas. No decorrer deste estudo, também foi possível examinar e analisar minuciosamente os métodos dominantes na literatura, estabelecendo uma base de conhecimento sólida sobre as práticas sintéticas convencionais, os produtos que foram obtidos em cada rota e as respectivas características dos materiais.

A viabilidade técnica da rota sintética em questão foi devidamente comprovada, e as propriedades dos materiais foram identificadas de forma inequívoca por meio dos métodos de caracterização empregados. Os resultados obtidos apontam sua provável aplicabilidade em áreas de destaque, como a fotocatalise, no caso dos niobatos de sódio tipo perovskita, e a catálise ácida, no caso dos materiais intermediários tipo peneira. Entretanto, existem propriedades de suma importância que ainda não foram contempladas, as quais estão fora do escopo deste trabalho, e que podem influenciar no desempenho dos materiais como catalisadores ácidos ou como fotocatalisadores. Dado o valor interessante encontrado para *band gap*, esperam-se também resultados relevantes na investigação do efeito piezoelétrico nesses materiais.

Nesse sentido, é desejável que a pesquisa prossiga com a avaliação de alguns parâmetros físico-químicos como a área superficial e o tamanho de poro, juntamente com a investigação da disponibilidade e da quantidade dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted por meio de reações modelo (e.g., desidratação, esterificação). Além disso, é muito importante conduzir testes fotocatalíticos usando reações modelo de fotodegradação de corantes (e.g., azul de metileno, rodamina B). Em todas essas análises, é fundamental considerar fatores como conversão, taxa de reutilização, estabilidade química e física, bem como a facilidade de recuperação do catalisador. Por fim, é de grande valia, para

viabilizar a utilização em larga escala, a realização de um estudo da síntese em maior escala, um estudo de viabilidade econômica, comparando os custos dos reagentes iniciais e da energia dispendida para a realização da síntese, e levando em consideração a eficiência e a possibilidade de reutilização do catalisador.

Referências

- [1] HUANG, K.; YUAN, L.; FENG, S. Crystal facet tailoring arts in perovskite oxides. *Inorg. Chem. Front.*, The Royal Society of Chemistry, v. 2, p. 965–981, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C5QI00168D>>.
- [2] SKJÆRVØ, S. L. *et al.* Understanding the hydrothermal formation of NaNbO₃: Its full reaction scheme and kinetics. *Inorganic Chemistry*, v. 60, n. 11, p. 7632–7640, 2021. PMID: 33754706. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02763>>.
- [3] JUNG, J. H. *et al.* In situ observation of dehydration-induced phase transformation from Na₂Nb₂O₆·H₂O to NaNbO₃. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 42, p. 22261–22265, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp308289r>>.
- [4] YU, A. *et al.* Surface sprouting growth of Na₂Nb₂O₆·H₂O nanowires and fabrication of NaNbO₃ nanostructures with controlled morphologies. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 258, n. 8, p. 3490–3496, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.08.133>>.
- [5] GU, Q. *et al.* Modified solvothermal strategy for straightforward synthesis of cubic NaNbO₃ nanowires with enhanced photocatalytic H₂ evolution. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 119, n. 46, p. 25956–25964, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08018>>.
- [6] SOUZA, F. M. *et al.* NaNbO₃ microcubes decorated with minimum Pd and maximum performance for alkaline direct ethanol fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 493, p. 229694, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229694>>.
- [7] XU, H. *et al.* Prototype sandia octahedral molecular sieve (SOMS): Synthesis, structure and thermodynamic stability. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 16, n. 10, p. 2034–2040, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm035066i>>.

- [8] WU, J.; XUE, D. Crystallization of nanob₃ microcubes by a solution-phase ion exchange route. *CrystEngComm*, The Royal Society of Chemistry, v. 13, p. 3773–3781, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C1CE05042G>>.
- [9] PRESTIPINO, S.; LAIO, A.; TOSATTI, E. Systematic improvement of classical nucleation theory. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 108, p. 225701, May 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.225701>>.
- [10] THANH, N. T.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 114, n. 15, p. 7610–7630, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr400544s>>.
- [11] SPITSYN, B. V. Crystal growth under thermodynamically metastable conditions. *Growth of Crystals*, v. 13, p. 58–66, 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7119-3_7>.
- [12] LI, D. *et al.* Direction-specific interactions control crystal growth by oriented attachment. *Science*, v. 336, n. 6084, p. 1014-1018, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.1219643>>.
- [13] KARTHIKA, S.; RADHAKRISHNAN, T.; KALAICHELVI, P. A review of classical and nonclassical nucleation theories. *Crystal Growth & Design*, ACS Publications, v. 16, n. 11, p. 6663–6681, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00794>>.
- [14] AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I General Theory. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 7, n. 12, p. 1103–1112, 1939. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1750380>>.
- [15] MAXIM, F. *et al.* Kinetic study of the static hydrothermal synthesis of BaTiO₃ using titanate nanotubes precursors. *Crystal growth & design*, ACS Publications, v. 11, n. 8, p. 3358–3365, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cg101466u>>.

- [16] MOON, J. *et al.* Formation mechanisms and morphological changes during the hydrothermal synthesis of BaTiO₃ particles from a chemically modified, amorphous titanium (hydrous) oxide precursor. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 23, n. 12, p. 2153–2161, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00016-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00016-5)>.
- [17] GUOQIANG, L., *et al.* Anisotropy in photocatalytic oxidization activity of NaNbO₃ photocatalyst. *Dalton Transactions*, v. 41, n. 34, p. 10194-10198, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C2DT30593C>>.
- [18] JUNG, J. H. *et al.* In situ observation of dehydration-induced phase transformation from Na₂Nb₂O₆·H₂O to NaNbO₃. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 42, p. 22261–22265, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp308289r>>.
- [19] XU, H. *et al.* Prototype sandia octahedral molecular sieve (SOMS): Synthesis, structure and thermodynamic stability. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 16, n. 10, p. 2034–2040, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm035066i>>.
- [20] NYMAN, M. Polyoxoniobate chemistry in the 21st century. *Dalton Transactions*, v. 40, n. 32, p. 8049-8058, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C1DT10435G>>.
- [21] RASHIDIZADEH, A.; GHAFURI, H.; REZAZADEH, Z. Improved visible-light photocatalytic activity of g-C₃N₄/CuWO₄ nanocomposite for degradation of methylene blue. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings*, v. 41, n. 1, p. 43, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ecsoc-23-06597>>.
- [22] YU, A. *et al.* Surface sprouting growth of Na₂Nb₂O₆·H₂O nanowires and fabrication of NaNbO₃ nanostructures with controlled morphologies. *Applied surface science*, Elsevier, v. 258, n. 8, p. 3490–3496, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.08.133>>.

- [23] GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties—A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 186, p. 97-126, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.035>>.
- [24] SINGH, S.; KHARE, N. Coupling of piezoelectric, semiconducting and photoexcitation properties in NaNbO_3 nanostructures for controlling electrical transport: Realizing an efficient piezo-photoanode and piezo-photocatalyst. *Nano Energy*, v. 38, p. 335-341, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.029>>.
- [25] ILIEV, M. N. *et al.* Raman spectroscopy of $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{Nb}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_6 \cdot x(\text{OH})_x\text{H}_2\text{O}$ (M= Ti, Hf) ion exchangers. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 107, n. 51, p. 14261–14264, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp035840p>>.

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifique e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 11 de outubro de 2023.

Assinatura do/a discente: 

Programa: PPGQ

Nome completo: Marina Lôbo Leal

Título do Trabalho: Uma Nova Rota para Síntese de Niobatos de Sódio Nanoestruturados e Intermediários Tipo Peneiras Moleculares

Nível: (X) Mestrado () Doutorado

Orientador/a: José Alves Dias