

LAURA GRANADOS CARO

**EFEITO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NA TRANSIÇÃO  
SOL-GEL E NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE AMBIGÉIS DE  
NIÓBIA (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Orientador: Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto Coorientador: Prof. Dr. Carlos Renato Rambo.

Florianópolis, 7 de junho de 2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária  
da UFSC.

Granados Caro, Laura  
EFEITO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NA TRANSIÇÃO SOL-GEL  
E NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE AMBIGÉIS DE NIÓBIA (Nb2O5)  
[dissertação] /Laura Granados Caro ; orientador, João  
Batista Rodrigues Neto; co-orientador, Carlos Renato  
Rambo. - Florianópolis, SC, 2016.  
112 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação  
em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Sol-gel. 3.  
Reologia. 4. Nb2O5. I. Rodrigues Neto, João Batista.  
II. Rambo, Carlos Renato. III. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Laura Granados Caro

**EFEITO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NA TRANSIÇÃO  
SOL-GEL E NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE AMBIGÉIS DE  
NIÓBIA (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 7 de junho de 2016.

---

Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

---

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo  
Coorientador  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

---

Prof. Dr. Dachamir Hotza  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

---

Prof. Dr. Adriano Bernardin  
Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC)

---

Prof. Dr. Jairo Arturo Escobar  
Universidad de los Andes (UNIANDES)



*In America, una volta sono andato a casa di un fisico che aveva vinto il Premio Nobel. Gli ho chiesto: Com'è che sei diventato tanto più bravo degli altri? Cos'hai fatto di diverso all'università, hai studiato più? E lui ha detto: No. Mentre gli altri non facevo che studiare, io ogni settimana andavo o a scalare una montagna o a esplorare i fondi del mare. È così che ho imparato le cose che mi hanno reso diverso.*

**– Tiziano Terzani: *La fine è il mio inizio* –**



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu orientador, o professor João Batista, pela orientação, a confiança e o seu apoio incondicional desde a minha chegada no Brasil.

Ao meu coorientador, o professor Carlos Rambo, pelos aportes, pela confiança e por disponibilizar o laboratório LAMATE para a realização deste trabalho.

Ao professor Jairo Escobar da Universidad de Los Andes, pela minha formação como engenheira e pelas oportunidades dadas. Sempre estarei agradecida.

À minha família, por sempre me apoiar em todos os sentidos nas decisões que tomo dia a dia, mesmo que isso signifique ficar longe de vocês. Apesar da distância estão sempre comigo.

Aos meus colegas do LAMATE, pela ajuda, disposição e pelas horas de descontração e conversa durante o trabalho no laboratório. Obrigada mesmo meninos.

Aos meus colegas do CERMAT, pela ajuda e disposição durante os ensaios reológicos.

Aos meus colegas Luciana e Gilberto, pela sua ajuda durante a realização deste trabalho.

Aos meus amigos, por fazer parte deste caminho. Obrigada pelas trilhas, os dias de praia, os churrascos, as festas e principalmente pelo seu apoio, amizade e carinho. Florianópolis tornou-se um lugar ainda mais maravilhoso graças a vocês. Yenny, Angela, Vero, Sara e Nico, agradeço infinitamente tê-las conhecido.





## RESUMO

O processo sol-gel, é um método bottom-up de síntese de nanomateriais que, mediante reações de hidrólise e condensação, envolve a obtenção de um sol e a sua posterior gelificação. Neste trabalho, foi estudado, por meio de um planejamento experimental, o efeito de parâmetros de síntese como razão molar de água ( $\text{H}_2\text{O}:\text{Nb}^{+5}$ ), razão molar de catalisador ( $\text{HNO}_3:\text{Nb}^{+5}$ ) e razão molar de óxido de propileno ( $\text{OP}:\text{Nb}^{+5}$ ) na transição sol-gel e nas propriedades reológicas de alcogéis e em propriedades físicas tais como: área superficial específica, distribuição de tamanho de poro, cor, transmissão no espectro visível e energia de band gap de ambigéis de nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Duas diferentes rotas de síntese usando pentaóxido de nióbio ( $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ) (Rota A) e pentacloreto de nióbio ( $\text{NbCl}_5$ ) (Rota B) como precursores foram estudadas com o objetivo de comparar e validar uma nova rota de preparação. Mediante o ensaio de viscosidade em função do tempo, foi possível identificar um comportamento comum, independentemente da rota e das composições utilizadas, que pode ser dividido em quatro regiões principais: uma primeira região de gelificação, uma segunda região de envelhecimento, uma terceira região de platô (viscosidade constante) e uma última região onde o gel começa a quebrar-se. Todos os géis produzidos apresentaram estrutura amorfa, comportamento pseudoplástico, tensão de escoamento e tixotropia. O tempo de gelificação diminuiu com o aumento da razão molar de  $\text{H}_2\text{O}:\text{Nb}^{+5}$  e aumentou com a diminuição do pH (aumento da razão molar de  $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ ). Os géis produzidos mediante a Rota B apresentaram maiores viscosidades do que os géis produzidos pela Rota A. A área superficial específica aumentou com o aumento da razão molar de  $\text{H}_2\text{O}:\text{Nb}^{+5}$  para a Rota A e com a diminuição do pH para a Rota B. Os géis e ambigéis apresentaram cor branca e translucidez para a Rota A e Rota B respectivamente. A maior área superficial específica obtida para a Rota A foi  $106 \text{ m}^2/\text{g}$  e de  $99 \text{ m}^2/\text{g}$  para a Rota B. A Rota A apresentou uma transmitância no espectro visível entre 50.8% e 64.7% e a Rota B entre 67.5% e 76%. Obtiveram-se valores de band gap de 5.3 eV e 2.9 eV para a Rota A e para a Rota B respectivamente. A Rota B ( $\text{NbCl}_5$ ) demonstrou ser uma rota adequada para preparar ambigéis com área superficial comparável aos produzidos mediante a Rota A ( $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ).

**Palavras-chave:** processo sol-gel;  $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ;  $\text{NbCl}_5$ ;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; reologia; ambigéis; materiais nanoestruturados.



## ABSTRACT

Sol-gel process is a bottom-up method used to synthesize nanomaterials that, through hydrolysis and condensation reactions, involves the preparation of a sol and its gelification. In this work was investigated, using an experimental design, the influence of synthesis parameters like water molar ratio ( $\text{H}_2\text{O}:\text{Nb}^{+5}$ ), catalyst molar ratio ( $\text{HNO}_3:\text{Nb}^{+5}$ ) and propylene oxide molar ratio ( $\text{OP}:\text{Nb}^{+5}$ ) on sol-gel transition and rheological properties of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  alcogels and physical properties like specific surface area, pore size distribution, color, transmittance in the visible spectrum and band gap energy of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ambigels. Two different synthesis routes using niobium pentaethoxide ( $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ) (Route A) and niobium pentachloride ( $\text{NbCl}_5$ ) (Route B) as precursors were studied in order to compare and validate a new preparation route. In the viscosity in function of time curves, it was possible to identify a common behavior independently of the route and compositions used. This behavior can be divided in four main regions: a first region of gelification, a second region of plateau (constant viscosity) and a last region where the gel starts to break down. All gels had amorphous structure, pseudoplastic behavior, yield stress and thixotropy. Gel time decreased with the increasing  $\text{H}_2\text{O}:\text{Nb}^{+5}$  molar ratio and decreasing pH (increasing  $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$  molar ratio). Gels made with Route B presented higher viscosities than the ones made with Route A. Specific surface area increased with the increasing  $\text{H}_2\text{O}:\text{Nb}^{+5}$  molar ratio for Route A and with the decreasing pH for Route B. Gels and ambigels made using Route A presented white color while gels and ambigels prepared with Route B presented translucency. The higher specific surface areas obtained were  $106 \text{ m}^2/\text{g}$  for Route A and  $99 \text{ m}^2/\text{g}$  for Route B. Transmittance in the visible spectrum varied between 50.8% and 64.7% for Route A and 67.5% and 76% for Route B. Band gaps of 5.3 eV and 2.9 eV were obtained for Route A and Route B respectively. Route B ( $\text{NbCl}_5$ ) demonstrated to be an adequate route for preparing ambigels with comparable specific surface area to ambigels produced by Route A ( $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ).

**Keywords:** sol-gel process;  $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ;  $\text{NbCl}_5$ ;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; rheology; ambigels; nanostructured materials.



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>A</b>	Absorbância
<b>B</b>	Constante do material
<b>E<sub>g</sub></b>	Band gap médio
<b>G</b>	Módulo elástico ou de Young
<b>G'</b>	Módulo de armazenagem
<b>G''</b>	Módulo de perda
<b>HA</b>	Histerese
<b>hu</b>	Energia de fóton incidente
<b>r<sub>poro</sub></b>	Raio médio de poro
<b>S</b>	Área superficial
<b>t</b>	Tempo
<b>t<sub>gel</sub></b>	Tempo de gelificação
<b>V<sub>poro</sub></b>	Volume de poro
<b>γ</b>	Deformação
<b>γ<sub>0</sub></b>	Deformação máxima
<b>γ̇</b>	Taxa de cisalhamento
<b>δ</b>	Ângulo de fase
<b>η</b>	Viscosidade
<b>η<sub>gel</sub></b>	Viscosidade no ponto gel
<b>η<sub>max</sub></b>	Viscosidade máxima
<b>η<sub>∞</sub></b>	Viscosidade no infinito
<b><math>\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{gel}</math></b>	Taxa de gelificação
<b><math>\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{env}</math></b>	Taxa de envelhecimento
<b>θ</b>	Ângulo de incidência
<b>σ</b>	Tensão
<b>σ<sub>0</sub></b>	Tensão máxima
<b>τ</b>	Tensão de cisalhamento
<b>τ<sub>0</sub></b>	Tensão de escoamento



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Polimorfismo da nióbia. ....	25
Figura 2. Escala de tamanho. ....	27
Figura 3. Métodos de fabricação de nanomateriais. ....	27
Figura 4. Rota de processamento de géis porosos preparados via sol-gel. .....	30
Figura 5. Diagrama “carga-pH”.....	32
Figura 6. Densificação do gel para a) catálise ácida e b) catálise básica. .....	35
Figura 7. Métodos de secagem de géis porosos feitos pelo processo sol-gel.....	37
Figura 8. Curvas típicas de viscosidade ( $\eta$ ) vs. taxa de cisalhamento ( $\gamma$ ) para diferentes tipos de fluidos. ....	39
Figura 9. Curvas típicas de viscosidade ( $\eta$ ) vs. tempo (t) para comportamentos reológicos dependentes do tempo. ....	40
Figura 10. Mudança na viscosidade de soluções de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O-HCl}$ (ou $\text{NH}_3$ ) com o tempo. As cruzes indicam a viscosidade na que a solução gelifica. ....	41
Figura 11. Deformação vs. $G'$ e $G''$ – Região viscoelástica linear. ....	43
Figura 12. Materiais que são reologicamente distinguíveis baseados em um teste reológico dinâmico a) solução b) solução emaranhada c) gel.....	44
Figura 13. Band gap direto.....	57
Figura 14. Band gap indireto. ....	58
Figura 15. Fluxograma das etapas que desenvolvidas neste trabalho....	60
Figura 16. Procedimento experimental seguido para preparar os alcogéis – Rota A. ....	65
Figura 17. Procedimento experimental seguido para preparar os alcogéis – Rota B. ....	66
Figura 18. Caracterização reológica – Rota A. ....	67
Figura 19. Caracterização reológica – Rota B. ....	67
Figura 20. Processo de secagem. ....	68
Figura 21. Curvas de viscosidade em função do tempo – Rota A (Amostras A1 e A2). ....	72
Figura 22. Curvas de viscosidade em função do tempo – Rota A (Amostras A3 e A4). ....	73
Figura 23. Curvas de viscosidade em função do tempo – Rota B (Amostras B1, B2 e B3). ....	74

Figura 24. Curvas de viscosidade em função do tempo – Rota B (Amostras B4, B5 e B6).....	74
Figura 25. Curvas de viscosidade em função do tempo – Rota B (Amostras B7, B8 e B9).....	75
Figura 26. Regiões identificadas na caracterização reológica da transição sol-gel da nióbia.....	76
Figura 27. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento – Rota A (Amostras A1 e A2).....	78
Figura 28. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento – Rota A (Amostras A3 e A4).....	79
Figura 29. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento – Rota B (Amostras B1 e B2).....	79
Figura 30. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento – Rota B (Amostras B4, B5 e B6).....	80
Figura 31. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento – Rota B (Amostras B7, B8 e B9).....	80
Figura 32. Difratoograma de raios X de ambigel de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> para diferentes temperaturas, O: ortorrômbica (JCPDS nº 00-027-1313), X: monoclínica, (JCPDS nº 01-072-1121) – Rota A.....	85
Figura 33. Difratoograma de raios X de ambigel de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> para diferentes temperaturas, O: ortorrômbica (JCPDS nº 00-027-1313), X: monoclínica, (JCPDS nº 01-072-1121) – Rota B.....	86
Figura 34. Análise de 1) perda de massa (TG) e 2) calorimetria exploratória diferencial (DSC) – Rota A.....	87
Figura 35. Análise de 1) perda de massa (TG) e 2) calorimetria exploratória diferencial (DSC) – Rota B.....	88
Figura 36. Alcolgel e ambigel produzidos – Rota A.....	88
Figura 37. Alcolgel e ambigel produzidos – Rota B.....	89
Figura 38. Distribuição de tamanho de poro – Rota A.....	90
Figura 39. Distribuição de tamanho de poro – Rota B.....	91
Figura 40. Área superficial específica vs composição inicial (mol/mol) – Rota B.....	93
Figura 41. Espectro UV-Visível – Rota A.....	94
Figura 42. Espectro UV-Visível – Rota B.....	95
Figura 43. Gráfico de Tauc – Rota A.....	96
Figura 44. Gráfico de Tauc – Rota B.....	96



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização reológica da transição sol-gel e de géis óxidos obtidos por outros autores anteriormente.....	46
Tabela 2. Parâmetros de síntese, área superficial, fase e aplicação de géis porosos de nióbia obtidos por outros autores anteriormente. ....	55
Tabela 3. Reagentes – Rota A.....	59
Tabela 4. Reagentes – Rota B.....	60
Tabela 5. Variáveis envolvidas na fabricação de ambigéis. ....	61
Tabela 6. Fatores e níveis – Rota A.....	62
Tabela 7. Fatores e níveis – Rota B.....	62
Tabela 8. Parâmetros de síntese para as Rotas A y B.....	63
Tabela 9. Resultados da caracterização reológica da transição sol-gel.	77
Tabela 10. Resultados do ensaio de viscosidade vs taxa de cisalhamento. ....	81
Tabela 11. Matriz de correlação entre os parâmetros de síntese e as propriedades reológicas. ....	82
Tabela 12. Área superficial, volume de poro e raio de poro.....	89
Tabela 13. Matriz de correlação entre os parâmetros de síntese e as propriedades físicas.....	92



## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	21
2.	OBJETIVOS .....	23
2.1.	Objetivo geral.....	23
2.2.	Objetivos específicos .....	23
3.	Revisão bibliográfica .....	25
3.1.	Pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) .....	25
3.2.	Nanomateriais .....	26
3.3.	Processo sol-gel .....	28
3.3.1.	Hidrólise e condensação de metais de transição .....	30
3.3.2.	Envelhecimento.....	35
3.3.3.	Secagem .....	37
3.4.	Reologia de géis.....	38
3.4.1.	Comportamentos reológicos .....	38
3.4.2.	Reometria .....	40
3.4.3.	Caracterização reológica de géis óxidos .....	44
3.5.	Géis porosos de nióbia .....	53
3.6.	Energia de band gap.....	57
4.	Materiais e Métodos.....	59
4.1.	Materiais .....	59
4.2.	Métodos.....	60
4.2.1.	Planejamento experimental.....	61
4.2.2.	Preparação do sol .....	65
4.2.3.	Caracterização reológica.....	66
4.2.4.	Secagem/Produção dos ambigéis.....	68
4.2.5.	Caracterização dos ambigéis.....	68
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	71
5.1.	Caracterização reológica.....	71
5.2.	Difração de raios X (DRX) e análises térmicas .....	85
5.3.	Propriedades físicas .....	88
5.3.1.	Área superficial específica e distribuição de tamanho de poros .....	88
5.3.2.	Band gap .....	93
6.	CONCLUSÕES .....	97
7.	TRABALHOS FUTUROS .....	99

8. PUBLICAÇÕES .....	101
9. Referências bibliográficas.....	103

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o mundo enfrenta desafios globais sem precedentes relacionados com o esgotamento de recursos naturais, a contaminação, a mudança climática, a água limpa e a pobreza, derivados diretamente das características físicas da tecnologia que usamos para produzir energia e produtos materiais (DREXLER ET AL., 2013). Neste sentido, a nanotecnologia é vista como uma das tecnologias mais importantes no século 21 (LUTHER, 2004) e foi considerada como uma tecnologia chave para encarar 3 dos 14 desafios definidos pela NAE<sup>1</sup> no relatório 14 Grand Challenges for Engineering in the 21st Century (YING, 2008). Esses desafios são:

- I. **Fazer da energia solar uma tecnologia mais acessível:** energia solar barata junto com o seu armazenamento efetivo;
- II. **Acesso a água limpa:** soluções que não façam uso intensivo de energia para dessalinizar e purificar água;
- III. **Desenvolver melhores medicamentos:** administração seletiva de fármacos e medicina regenerativa.

Além do mais, as áreas de aplicação atual e o potencial dos produtos nanotecnológicos são tão diversos quanto os campos de pesquisa contribuintes (DREXLER ET AL., 2013). As áreas de aplicação incluem sistemas energéticos, transporte, informação, medicina, sistemas de processamento (purificação de água, purificação química, catalisadores, síntese avançada de materiais) e manufatura. Nanotecnologia não só significa desenvolver tecnologia em um menor tamanho, ao contrário, ela prepara uma nova forma de manejar e usar os efeitos quânticos criando materiais ou dispositivos com propriedades novas ou totalmente diferentes (LUTHER, 2004).

O pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) ou nióbia nanoestruturada é um material que oferece alta área superficial específica e efeitos de confinamento quântico que permitem que interações físicas e químicas únicas ocorram na superfície modificando as suas propriedades óticas e eletrônicas (RANI ET AL., 2014). Por outro lado, estas propriedades também podem ser alteradas dopando o material, alterando a fase cristalina ou por tratamento térmico após a síntese (RANI ET AL., 2014). A nióbia sintetizada pelo método sol-gel tem recebido especial interesse

---

<sup>1</sup> National Academy of Engineering

devido a sua aplicação em recobrimentos eletrocromicos, catalise, baterias, células solares nanocristalinas, e outros dispositivos eletrônicos (AEGERTER, 2001) (RANI ET AL., 2014).

Dentro do contexto da nanotecnologia, o processo sol-gel oferece a habilidade de controlar a estrutura de materiais em uma escala reduzida, do precursor molecular até o produto final (LIVAGE ET AL., 1988) (HENCH ET AL., 1990). As propriedades reológicas dos géis produzidos mediante o processo sol-gel permitem a formação de filmes finos, recobrimentos, monólitos, pó, fibras, compósitos e membranas e géis porosos para numerosas aplicações (LIVAGE ET AL., 1988) (BRINKER ET AL., 1990). No processo sol-gel, os géis são preparados via hidrólise e condensação de alcóxidos ou compostos de metais hidrolisáveis com água e/ou álcoois como meio líquido (LIVAGE ET AL., 1988) (BRINKER ET AL., 1990). A estrutura e a morfologia do óxido resultante dependem fortemente da contribuição relativa de cada reação (hidrólise e condensação) e podem ser ajustadas às condições experimentais relacionadas a parâmetros internos (natureza do átomo metálico e dos grupos alquila, estrutura do precursor) e externos (razão água/alcóxido, catalisador, concentrações, solvente, temperatura) (LIVAGE ET AL., 1988). Assim, a reologia tem sido amplamente usada como ferramenta para estudar o processo de gelificação, principalmente na determinação do tempo de gelificação, e para obter as propriedades necessárias para fabricar diferentes estruturas para diversas aplicações (BRINKER ET AL., 1990).

Assim o presente trabalho se propõe a avaliar o efeito dos parâmetros de síntese na transição sol-gel, mediante reologia, bem como as propriedades físicas de ambigéis de nióbia comparando duas rotas de síntese; uma rota amplamente conhecida e usada e uma rota nova derivada do estudo feito por Falk (FALK ET AL., 2016) para produzir nanopartículas de nióbia. Ao longo do documento serão descritos os objetivos do trabalho, a revisão bibliográfica feita sobre temas e conceitos que foram importantes para a realização do trabalho, os materiais e os métodos usados, os resultados obtidos e sua respectiva análise, as conclusões às quais se chegou e por último as referências que foram utilizadas para a completa realização do trabalho.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

O objetivo do presente trabalho é avaliar o efeito de parâmetros de síntese como razão molar de água ( $\text{H}_2\text{O}:\text{Nb}^{+5}$ ), razão molar de catalisador ( $\text{HNO}_3:\text{Nb}^{+5}$ ) e razão molar de óxido de propileno ( $\text{OP}:\text{Nb}^{+5}$ ) na transição sol-gel, nas propriedades reológicas e em propriedades físicas de ambigéis de nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

### 2.2. Objetivos específicos

- a. Comparar alcogéis de nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) produzidos a partir de duas rotas de síntese diferentes com pentaetóxido de nióbio ( $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ) e pentacloreto de nióbio ( $\text{NbCl}_5$ ) como precursores para assim ser possível a comparação das duas rotas e validar uma nova rota de preparação;
- b. Estudar o efeito da razão molar de água ( $\text{H}_2\text{O}:\text{Nb}^{+5}$ ), razão molar de catalisador ( $\text{HNO}_3:\text{Nb}^{+5}$ ) e razão molar de óxido de propileno ( $\text{OP}:\text{Nb}^{+5}$ ) na transição sol-gel e nas propriedades reológicas dos alcogéis produzidos;
- c. Estudar o efeito da razão molar de água ( $\text{H}_2\text{O}:\text{Nb}^{+5}$ ), razão molar de catalisador ( $\text{HNO}_3:\text{Nb}^{+5}$ ) e razão molar de óxido de propileno ( $\text{OP}:\text{Nb}^{+5}$ ) na área superficial específica, distribuição de tamanho de poro, cor, transmissão no espectro visível e energia de band gap de ambigéis de nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).





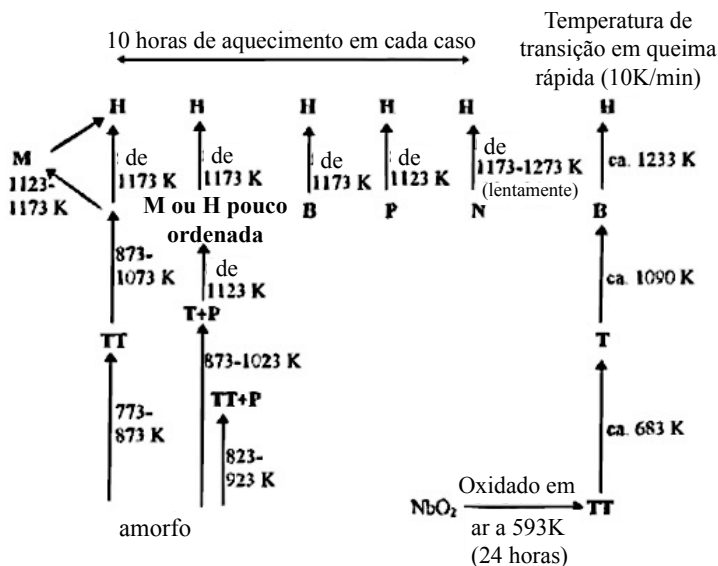
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre temas pertinentes à realização deste trabalho incluindo o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), a obtenção de nanomateriais, o processo sol-gel, a reologia de géis e o estado da arte de géis porosos de nióbia.

#### 3.1. Pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

Óxidos de nióbio estequiométricos existem principalmente na forma de  $\text{NbO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NbO}_2$  e  $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  (GMELIN, 1970). O pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), também conhecido como nióbia ou ácido nióbio anidro, é o material mais estudado desses óxidos (AEGERTER, 2001). A nióbia é um sólido estável ao ar, insolúvel em água e apresenta uma morfologia cristalina complexa já que pelo menos 12 estruturas têm sido identificadas para esse material (NOWAK ET AL., 1999) (AEGERTER, 2001). Como é mostrado na Figura 1, a nióbia pode apresentar diferentes formas alotrópicas dependendo da temperatura na qual sua forma amorfa é cristalizada por meio de tratamento térmico.

Figura 1. Polimorfismo da nióbia.



Fonte: Adaptado de (SCHÄFER, 1966) e (KIM, 2012)

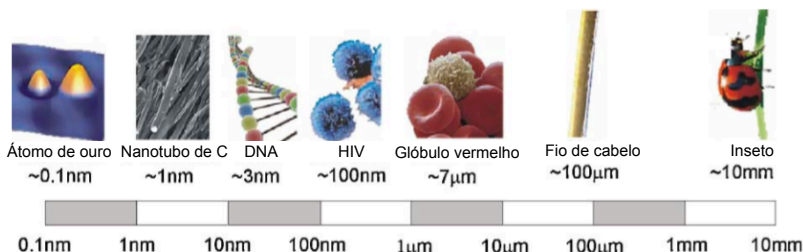
A nióbia amorfa começa a cristalização em uma forma TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (temperatura baixa-baixa) em torno de 773K. Para temperaturas mais altas, formam-se as fases T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (temperatura baixa), M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (temperatura média) e H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (temperatura alta). Entre as múltiplas fases da nióbia, a TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pseudo-hexagonal, a T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ortorrômbica e a H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> monoclinica são as mais comuns devido à sua facilidade de síntese (KIM, 2012).

A nióbia é um semicondutor tipo n de banda larga (AEGERTER, 2001; RANI ET AL., 2014). Tradicionalmente, a nióbia é utilizada em metalurgia para a produção de materiais duros, em ótica como aditivo para prevenir desvitrificação e controlar índice de refração de vidros especiais, em eletrônica para a preparação de componentes eletroacústicos, eletrônicos e cerâmicos ferroelétricos (ECKERT, 1990). Entretanto, as propriedades semicondutoras e o avanço na síntese da nióbia têm permitido a obtenção de materiais altamente porosos, pós e recobrimentos muito finos (AEGERTER, 2001). Esses novos materiais estão sendo aplicados em eletrocromismo, baterias, células solares e catálise (AEGERTER, 2001) e recentemente como dispositivos para armazenamento de energia (KIM, 2012).

### 3.2. Nanomateriais

Nanotecnologia refere-se à manipulação ou automontagem de átomos individuais, moléculas ou agrupamentos de moléculas em estruturas que criam materiais ou dispositivos com propriedades novas ou totalmente diferentes (LUTHER, 2004). Geralmente, a nanotecnologia envolve estruturas com tamanhos entre 1 e 100 nm e o desenvolvimento de materiais ou dispositivos nessas dimensões (Figura 2). Somente com a redução do tamanho, e nenhuma mudança na composição química, propriedades que usualmente consideramos constantes para um material determinado como condutividade elétrica, cor, resistência mecânica ou ponto de fusão podem mudar produzindo dispositivos customizados com capacidades que não são encontradas nos materiais na escala micro ou macro, na natureza, ou até replicar alguns processos naturais que não têm sido alcançados com materiais sintéticos (LUTHER, 2004) (SERRANO ET AL., 2009). Os nanomateriais são governados pelos efeitos quânticos dos átomos e das moléculas e pelas propriedades do material na escala macro (VAJTAI, 2013).

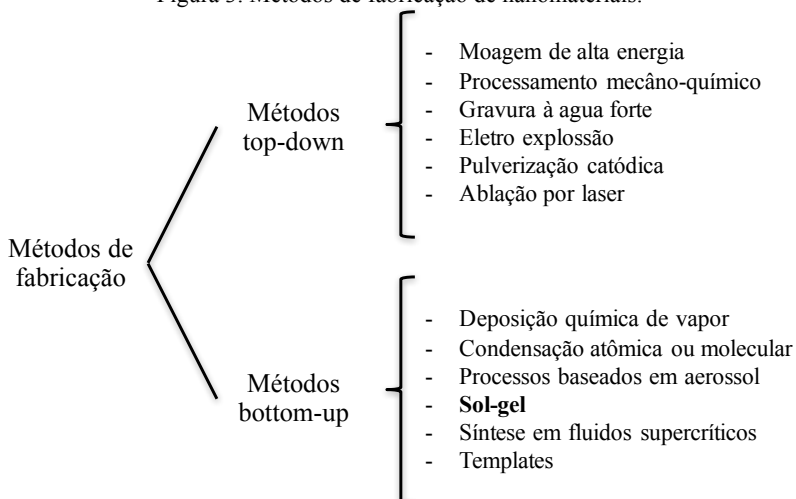
Figura 2. Escala de tamanho.



Fonte: Adaptado de (SERRANO ET AL., 2009).

Em geral, existem duas formas de fabricar nanomateriais (Figura 3). Uma forma é partir de um material na escala macro<sup>2</sup> e quebrá-lo em partes menores usando energia mecânica, química ou outro tipo de energia (metodologia top-down). A segunda forma é sintetizar o material desde átomos ou moléculas mediante reações químicas (metodologia bottom-up) (LUTHER, 2004) (VAJTAI, 2013).

Figura 3. Métodos de fabricação de nanomateriais.



Fonte: (LUTHER, 2004)

Os métodos top-down incluem processos mecânicos, químicos, térmicos e cinéticos enquanto os métodos bottom-up produzem

<sup>2</sup> Bulk material

nanopartículas via processos químicos que estão baseados em transformações ocorridas em solução (LUTHER, 2004). Entre os métodos top-down encontram-se processos como a moagem de alta energia e o processamento mecanoquímico, que utilizam moinhos de bolas para produzir nanopós por fratura ou por fratura e reações químicas que são ativadas durante a moagem. Ou ainda, processos como a pulverização catódica, que pulveriza o material mediante o impacto de átomos ou íons na superfície como resultado da transferência de momento da partícula incidente (LUTHER, 2004). Por outro lado, entre os métodos bottom-up encontram-se processos como a deposição química de vapor, que consiste em ativar uma reação química entre a superfície de um substrato e um precursor em estado gasoso. Outro método é a condensação atômica ou molecular, na qual um material é aquecido em vácuo com o objetivo de produzir um fluxo de matéria vaporizada e atomizada que é dirigida a uma câmara que contém gás inerte ou reativo que provoca um esfriamento rápido que resulta na condensação e formação de nanopartículas (LUTHER, 2004).

O processo sol-gel é um método amplamente estudado que se destaca acima de outros métodos químicos bottom-up devido à baixa temperatura de processamento necessária. Isto faz com que o processo sol-gel seja um método versátil e rentável para produzir nanomateriais (BRINKER ET AL., 1990) (LUTHER, 2004).

### 3.3. Processo sol-gel

O termo sol-gel é utilizado para descrever uma preparação de materiais poliméricos ou cerâmicos por um processo que envolve a obtenção de um sol e sua posterior gelificação (RAMAHAM, 2003). Um *sol* é uma suspensão coloidal em que a fase dispersa é um sólido e o meio de dispersão é um líquido. Um *gel* é uma rede sólida tridimensional na qual os poros existentes entre as partículas sólidas são ocupados por um líquido. No processo sol-gel, géis são preparados via hidrólise e condensação de alcóxidos metálicos ou semimetálicos ou compostos metálicos hidrolisáveis e o líquido consiste principalmente em água e/ou álcoois. O *ponto gel*<sup>3</sup> é o ponto em que se considera que o gel está formado, o ponto no qual uma molécula atinge dimensões macroscópicas e se estende em toda a solução. Os géis resultantes são chamados de aquagéis, hidrogéis ou alcoolgéis dependendo do solvente utilizado (BRINKER ET AL., 1990) (HÜSING ET AL., 1998). Após o ponto gel,

---

<sup>3</sup> Gel point

a formação de ligações não termina. No tempo em que o gel permanece em contato com o solvente produz-se o envelhecimento do gel. Nesta etapa, ocorrem processos de polimerização, maturação<sup>4</sup> e transformação de fase. Alguns géis apresentam *sinérese*, que é uma retração espontânea do gel devido à expulsão de líquido dos poros (BRINKER ET AL., 1990) (HÜSING ET AL., 1998).

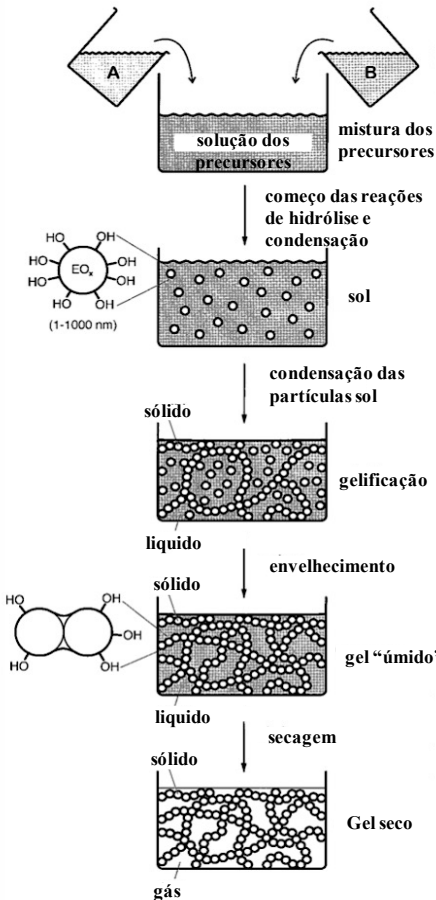
A propriedade única que oferece o processo sol-gel é a habilidade de controlar a estrutura do material em uma escala nanométrica, do precursor molecular até o produto final (LIVAGE ET AL., 1988) (HENCH ET AL., 1990). As propriedades reológicas dos géis produzidos mediante o processo sol-gel permitem a formação de filmes finos, recobrimentos, monólitos, pós, fibras, compósitos e membranas e géis porosos para numerosas aplicações (LIVAGE ET AL., 1988) (BRINKER ET AL., 1990). Porém, desvantagens da utilização deste processo incluem o custo dos precursores e/ou reagentes, a retração volumétrica que ocorre devido à secagem e sinterização e os tempos de processamento (BRINKER ET AL., 1990).

Neste trabalho será dado especial interesse à fabricação de géis porosos. A fabricação de géis porosos por meio do processo sol-gel compreende cinco etapas principais: formação do sol, gelificação, envelhecimento, secagem e tratamento térmico, se necessário. Um esquema sobre o processo e as variáveis que influem em cada etapa é mostrado na Figura 4. Nos itens a seguir as reações de hidrólise e condensação, o envelhecimento e a secagem serão explicados em detalhe.

---

<sup>4</sup> Coarsening ou ripening

Figura 4. Rota de processamento de géis porosos preparados via sol-gel.



alguns parâmetros variáveis:

- tipo e concentração dos precursores
- tipo de solvente
- razão  $H_2O$ /grupos alcóxidos
- tipo de catalisador
- pH, temperatura

- temperatura
- tempo

Fonte: Adaptado de (HÜSING ET AL., 1998)

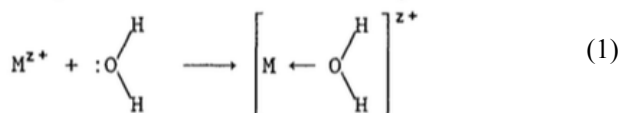
### 3.3.1. Hidrólise e condensação de metais de transição

#### 3.3.1.1. Precursores inorgânicos

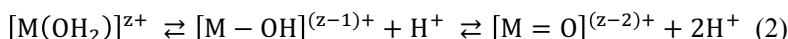
- Hidrólise

Quando cátions metálicos ( $M^{Z+}$ ), geralmente introduzidos como sais, são dissolvidos em água pura, são solvatados pelas moléculas de

água de acordo com a Equação 1 (LIVAGE ET AL., 1988) (BRINKER ET AL., 1990).



Dependendo da acidez da água e, portanto, da magnitude da carga transferida da água para o íon metálico, a hidrólise pode ser definida como (LIVAGE ET AL., 1988) (BRINKER ET AL., 1990):

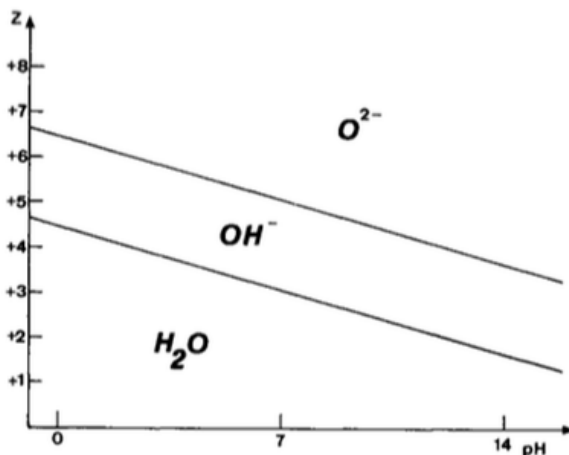


Assim, a Equação 2 define os três tipos de ligantes presentes em um meio aquoso não complexante: Aquo  $[M - (OH_2)]$ , hidróxi  $[M - OH]$  e oxo  $[M = O]$ . Desta maneira, a fórmula de qualquer precursor inorgânico pode ser escrita como  $[MO_N H_{2N-h}]^{(z-h)+}$ , onde N é o número de coordenação de moléculas de água e h é a razão molar de hidrólise (LIVAGE ET AL., 1988) (BRINKER ET AL., 1990). Desta maneira, os precursores podem ser (LIVAGE ET AL., 1988) (BRINKER ET AL., 1990):

- Aquo-íons (h=0):  $[MO_N H_{2N}]^{z+}$
- Oxo-íons (h=2N):  $[MO_N]^{(2N-z)-}$
- Complexos oxo-hidróxi (h>N):  $[MO_x(OH)_{N-x}]^{(N+x-z)-}$
- Complexos hidróxi-aquo (h<N):  $[M(OH)_x(OH_2)_{N-x}]^{(z-x)+}$
- Hidróxi-íons (h=N):  $[M(OH)_N]^{(N-z)-}$

Em geral, a hidrólise é facilitada pelo incremento da densidade de carga do metal, do número de íons metálicos ligados por ligações hidróxi ou oxo e do número de hidrogênios contidos nos ligantes. Ao contrário, a hidrólise é inibida com o aumento do número de ligações hidróxi coordenando M (LIVAGE ET AL., 1988) (BRINKER ET AL., 1990). O efeito da carga e do pH é apresentado qualitativamente na Figura 5. Este diagrama mostra como cátions de carga baixa ( $z < +4$ ) formam complexos hidróxi-aquo e/ou hidróxi na faixa inteira de pH, enquanto cátions de carga alta ( $z > +5$ ) formam complexos oxo-hidróxi e/ou oxo na mesma faixa de pH (LIVAGE ET AL., 1988).

Figura 5. Diagrama “carga-pH”.



Fonte: (LIVAGE ET AL., 1988)

- Condensação

A reação de condensação depende fortemente do tipo de precursor formado na hidrólise. Ligações oxo contidas em oxo-íons são bons nucleófilos mas são maus grupos de saída, assim a condensação ocorre unicamente por reações de adição nucleofílica<sup>5</sup> quando ao menos um reagente está coordenadamente insaturado. Ligações aquo contidas em aquo-íons são bons grupos de saída mas são maus nucleófilos, portanto, como não há grupos reacionais, a condensação não ocorre. Hidroxo-íons são bons nucleófilos (H<sub>2</sub>O ou OH) e bons grupos saída (O ou OH). Desta maneira, a condensação ocorre no momento em que um OH está presente na esfera de coordenação de M.

Para os complexos hidroxo-aquo e oxo-hidroxo a condensação ocorre via reações de olação e oxolação respectivamente. Na reação de olação, ligações hidroxo (M-OH-M) são formadas para  $x < N$ , enquanto na reação de oxolação formam-se ligações oxo (M-O-M) para  $x < N$ . A diferença da reação de oxolação, a reação de olação só ocorre para uma faixa de pH reduzida.

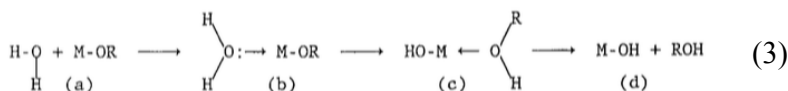
<sup>5</sup> Adição nucleofílica:  $M_1 - OX + M_2 - OY \rightarrow M_1 - OX - M_2 - OY$



### 3.3.1.2. Precursores alcóxidos metálicos

- Hidrólise

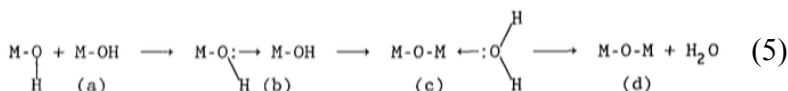
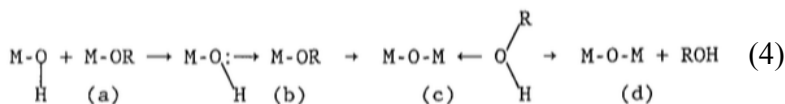
A hidrólise dos alcóxidos metálicos ocorre mediante à adição de água ou de uma solução de água/álcool. Assim, um grupo M-OH reativo é gerado em um mecanismo de três passos (Equação 3) (LIVAGE ET AL., 1988).

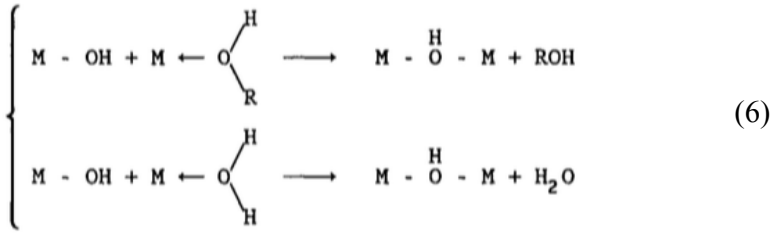


O primeiro passo é uma adição nucleofílica de uma molécula de água ao átomo metálico M (a) gerando que o número de coordenação de M aumente em um (b). O segundo passo envolve a transferência de um próton (b) da molécula de água para o oxigênio pertencente ao grupo OR. Assim, o terceiro passo é a eliminação de um grupo de saída (c).

- Condensação

A condensação pode ocorrer logo que os grupos hidroxilo são criados (LIVAGE ET AL., 1988). Dependendo das condições experimentais três mecanismos competitivos devem ser considerados: alcoxilação, oxolação e olação. A alcoxilação é uma reação na qual um grupo com uma ligação oxo é formada através da eliminação de uma molécula de álcool (Equação 4). A oxolação segue o mesmo mecanismo da alcoxilação, mas o grupo de saída é a molécula de água (Equação 5). No caso da olação, grupos com uma ligação hidroxilo podem ser formados eliminando uma molécula de solvente que, dependendo da concentração de água, pode ser água ou álcool (Equação 6).





### 3.3.1.3. Parâmetros de síntese

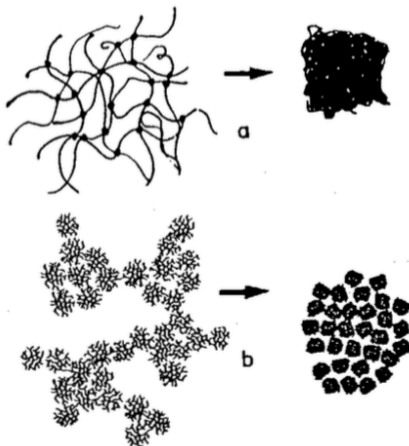
As reações de hidrólise e condensação podem ser envolvidas na transformação do precursor em uma rede óxida (LIVAGE ET AL., 1988). A estrutura e a morfologia do óxido resultante dependem fortemente da contribuição relativa de cada reação. Essas contribuições podem ser ajustadas às condições experimentais relacionadas a parâmetros internos (natureza do átomo metálico e dos grupos alquila, estrutura do precursor) e externos (razão água/alcóxido, catalisador, concentrações, solvente, temperatura) (LIVAGE ET AL., 1988).

- 1) Razão de hidrólise: depende do valor da razão de hidrólise algum ou alguns mecanismos de condensação (alcoxilação, oxolação, olação) vão predominar e definir a estrutura do produto final (LIVAGE ET AL., 1988). A quantidade de água disponível para a hidrólise tem uma influência muito grande no tempo de gelificação (LIVAGE ET AL., 1988) (HENCH ET AL., 1990).
- 2) Catalisador: é possível controlar as reações de hidrólise e condensação ajustando o pH da água por meio do uso de ácidos como HCl ou HNO<sub>3</sub> ou bases como NH<sub>3</sub> ou NaOH (LIVAGE ET AL., 1988). Tanto catalisadores ácidos como básicos influenciam nas taxas de hidrólise e condensação e na estrutura do produto final (BRINKER ET AL., 1990).

Com catalisadores ácidos a hidrólise é rápida e a condensação é lenta, pelo que esses catalisadores promovem o direcionamento preferencial da condensação para o final das cadeias, produzindo cadeias mais longas, de estrutura linear, com poucas ramificações e menos densas que podem resultar em géis monolíticos ou em géis com capacidade de fiação (LIVAGE ET AL., 1988) (HENCH ET AL., 1990) (BRINKER ET AL., 1990). Pelo contrário, com catalisadores

básicos a hidrólise é lenta e a condensação é rápida, direcionando a condensação para o meio das cadeias e produzindo estruturas mais densas e altamente ramificadas que podem resultar em géis particulados e sols sem capacidade de fiação (LIVAGE ET AL., 1988) (HENCH ET AL., 1990) (BRINKER ET AL., 1990). A Figura 6 mostra as estruturas formadas dependendo do tipo de catálise.

Figura 6. Densificação do gel para a) catálise ácida e b) catálise básica.



Fonte: (BRINKER ET AL., 1990)

- 3) Solvente: a cinética de gelificação depende fortemente da concentração de solvente na solução. Geralmente, quanto mais longas e volumosas sejam as moléculas do solvente, maior vai ser o tempo de gelificação (HENCH ET AL., 1990).
- 4) Temperatura: aumentar a temperatura geralmente ativa as reações de hidrólise e condensação. Porém, para precursores tão reativos como os alcóxidos metálicos, a temperatura deve ser diminuída com o objetivo de desacelerar o processo de gelificação (LIVAGE ET AL., 1988).

### 3.3.2. Envelhecimento

Como foi mencionado anteriormente, após o ponto gel a formação de ligações não termina. No tempo em que o gel permanece em contato com o solvente ocorrem processos de polimerização, maturação

e transformação de fase que dão lugar ao envelhecimento do gel (BRINKER ET AL., 1990). Além disso, alguns géis apresentam sinerese. A sinerese é uma retração espontânea do gel devido à expulsão de líquido dos poros (BRINKER ET AL., 1990). Acredita-se que esse processo é causado pelas mesmas reações de condensação que produzem a gelificação ou por ligações de hidrogênio (BRINKER ET AL., 1990). Junto com a sinerese, ou macrosinerese, acontece o processo de microsinerese. Esse processo é uma separação de fase no que o material se agrupa criando regiões de líquido livre. A força motriz da microsinerese é a maior afinidade que tem o material por si mesmo que pelo líquido dos poros (BRINKER ET AL., 1990).

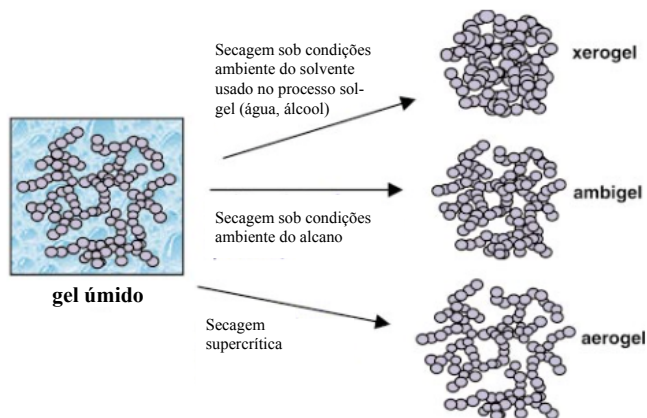
A polimerização consiste no incremento da conectividade na rede produzido por reações de condensação (BRINKER ET AL., 1990) (HENCH ET AL., 1990). A taxa da reação é dependente da temperatura e da concentração e do pH da solução. Assim, ao criar novas ligações, estas reações tornam a estrutura do gel mais resistente. A maturação é o processo de dissolução e reprecipitação devido a diferenças de solubilidade em superfícies com diferente raio de curvatura (BRINKER ET AL., 1990) (HENCH ET AL., 1990). O objetivo da dissolução-reprecipitação é reduzir a curvatura total da fase sólida: partículas pequenas desaparecem e poros pequenos são preenchidos e, portanto, a área superficial diminui e o tamanho dos poros aumenta. A taxa de maturação é influenciada por fatores que afetam a solubilidade, como temperatura, pH e concentração e tipo de solvente. Adicionalmente, vários tipos de transformação de fase podem acontecer durante o envelhecimento (BRINKER ET AL., 1990) (HENCH ET AL., 1990). Além da microsinerese, também pode haver separação do líquido em duas ou mais fases.

As mudanças estruturais ocorridas durante o envelhecimento têm um efeito importante no processo de secagem do gel (BRINKER ET AL., 1990). A pressão capilar que se desenvolve durante a secagem é proporcional à área superficial no gel; se a área é reduzida pela maturação, a pressão máxima gerada na secagem é menor. Também, enquanto mais rígida e resistente seja a estrutura do gel, melhor vai resistir à pressão capilar. Por último, a estrutura do gel também influencia o comportamento do material durante a sinterização, pois o processo de densificação é estimulado pela área superficial.

### 3.3.3. Secagem

Géis porosos podem ser secos para obter xerogéis, ambigéis ou aerogéis (BRINKER ET AL., 1990) (HÜSING ET AL., 1998) (ROLISON ET AL., 2001). Um xerogel é obtido mediante a secagem sob condições ambiente do solvente usado no processo sol-gel (água, álcool). Esta é uma secagem por evaporação que produz um encolhimento da estrutura final em comparação com o gel úmido. Um ambigel é obtido fazendo uma troca de solvente polar por um solvente apolar para depois secar o gel sob condições ambiente. A troca de solvente minimiza a pressão capilar durante a secagem. Geralmente um alcano é utilizado como solvente apolar. Por último, um aerogel é obtido por meio de secagem supercrítica. A secagem supercrítica é uma técnica que coloca o solvente em um estado supercrítico onde as interfaces liquido/gás não existem, as densidades são iguais e não há pressões capilares durante a secagem, evitando-se a formação de trincas, o colapso e/ou encolhimento da estrutura. O solvente utilizado geralmente é o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) líquido. Os métodos de secagem mencionados são ilustrados na Figura 7.

Figura 7. Métodos de secagem de géis porosos feitos pelo processo sol-gel.



Fonte: Adaptado de (ROLISON ET AL., 2001)

### 3.4. Reologia de géis

#### 3.4.1. Comportamentos reológicos

Segundo a lei de Hooke quando um esforço  $\sigma$  é aplicado sobre um sólido, o sólido se deforma elasticamente seguindo a Equação 5, sendo  $G$  o modulo elástico ou de Young e  $\gamma$  a deformação.

$$\sigma = G\gamma \quad (5)$$

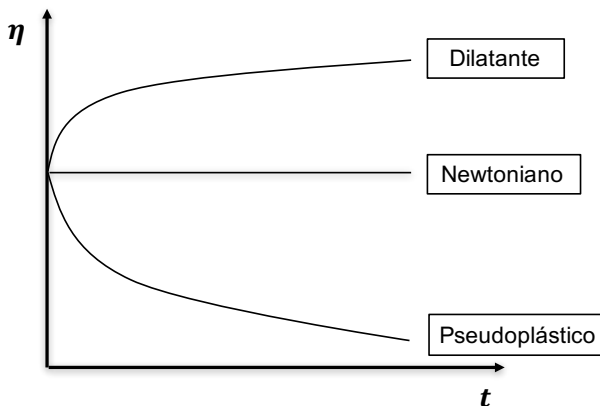
Quando o esforço é suficientemente grande, o corpo começa a fluir. No caso mais simples, a viscosidade  $\eta$  é descrita segundo a lei de Newton (Equação 6) como a razão entre a tensão de cisalhamento  $\tau$  e a taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$ .

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (6)$$

A viscosidade newtoniana é independente da deformação e da taxa de cisalhamento, ou seja, quando um fluido Newtoniano é submetido a uma tensão duas vezes maior, a taxa de cisalhamento também vai ser duas vezes maior. Os materiais reais podem apresentar comportamento elástico, comportamento viscoso ou uma combinação de ambos (comportamento viscoelástico) dependendo do esforço aplicado e de sua duração. Neste sentido, os fluidos reais fazem parte do grupo dos materiais viscoelásticos.

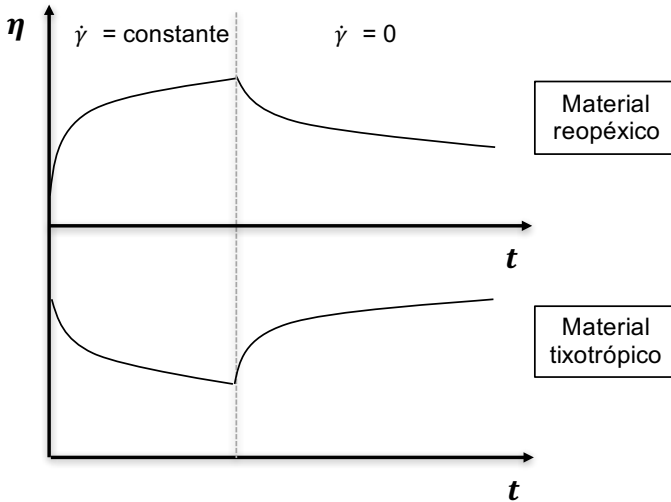
Os fluidos normalmente não seguem a lei de Newton e, portanto, sua viscosidade não é constante. Na Figura 8 mostram-se diferentes comportamentos reológicos de fluidos reais ou não-newtonianos. Em um fluido pseudoplástico (*shear thinning*) a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, enquanto em um fluido dilatante (*shear thickening*) a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento.

Figura 8. Curvas típicas de viscosidade ( $\eta$ ) vs. taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) para diferentes tipos de fluidos.



Existe outro tipo de fluidos no qual a viscosidade varia a uma taxa de cisalhamento constante com o tempo (Figura 9). Quando um fluido diminui sua viscosidade com o tempo a uma taxa de cisalhamento constante, chama-se de tixotrópico (*thixotropic*). Pelo contrário, quando um fluido aumenta sua viscosidade com o tempo a uma taxa de cisalhamento constante, chama-se de reopéxico (*rheopexic*). A magnitude desses fenômenos é medida mediante a área que se apresenta entre as curvas de tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento (Figura 9) e é chamada de área de histerese (HA).

Figura 9. Curvas típicas de viscosidade ( $\eta$ ) vs. tempo ( $t$ ) para comportamentos reológicos dependentes do tempo.



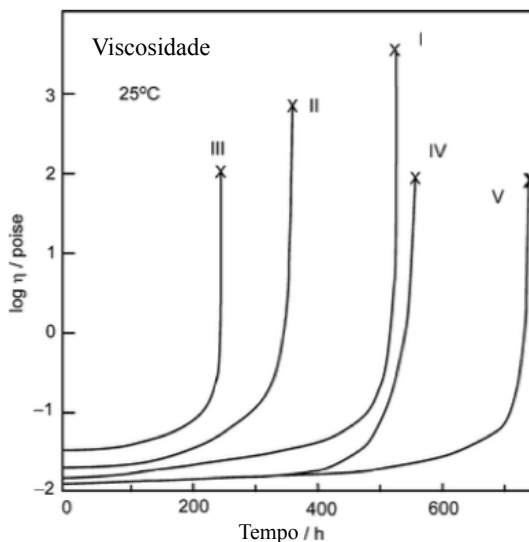
### 3.4.2. Reometria

#### 3.4.2.1. Medição da viscosidade em função do tempo

No momento em que o gel está se formando, muitos *clusters* ou agrupamentos estão presentes no sol, emaranhados, mas não ligados. Com o tempo, os *clusters* se conectam em uma rede e a rigidez do gel aumenta. No ponto gel, quando a rede está completamente formada, a viscosidade aumenta abruptamente e a resposta elástica do gel aparece (BRINKER ET AL., 1990). Desta maneira, a transição sol-gel pode ser estudada mediante a medição da variação da viscosidade com o tempo usando uma taxa de cisalhamento constante como é mostrado na Figura 10. Assim, nesse tipo de teste, diferenças no tempo de gelificação e na viscosidade podem ser estudadas variando os parâmetros síntese.



Figura 10. Mudança na viscosidade de soluções de  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O-HCl}$  (ou  $\text{NH}_3$ ) com o tempo. As cruzes indicam a viscosidade na que a solução gelifica.



Fonte: Adaptado de (SAKKA, 2008)

### 3.4.2.2. Ensaio dinâmico (Oscilatório)

O gel é considerado um material viscoelástico, ou seja, apresenta comportamento viscoso e elástico quando é submetido à deformação. Desta maneira, o comportamento muda dependendo da taxa de deformação à que seja submetido o gel e, portanto, deve ser caracterizado reologicamente determinando sua resposta mecânica em uma ampla faixa de frequências (IKEDA ET AL., 2003). Se uma deformação senoidal pequena (Equação 7) é aplicada sobre um material viscoelástico, a tensão resultante está determinada pela Equação 8.

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (7)$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (8)$$

Onde  $\gamma_0$  é a deformação máxima,  $\sigma_0$  é a tensão máxima,  $\omega$  é a frequência e  $\delta$  é o ângulo de fase. A equação 8 também pode ser escrita como se mostra na Equação 9.

$$\sigma = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (9)$$

Onde  $G'$  é o módulo de armazenagem e  $G''$  é o módulo de perda. O primeiro termo desta equação representa a componente elástica e o segundo termo a componente viscosa de um material. Agora, comparando as Equações 8 e 9 as seguintes equações podem ser obtidas:

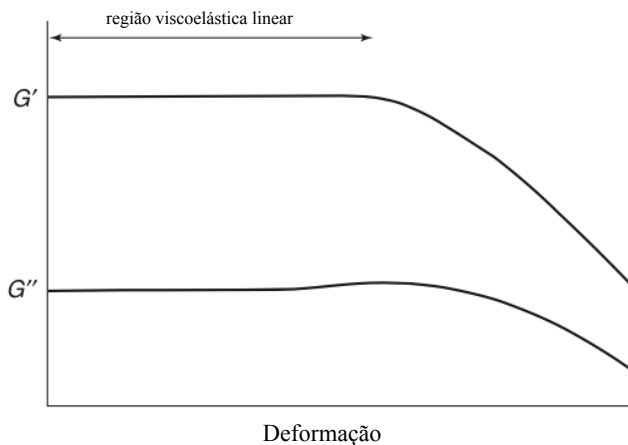
$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (10)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (11)$$

$$\frac{G''}{G'} = \tan(\delta) \quad (12)$$

Existe um fenômeno chamado viscoelasticidade linear (LVE) que se apresenta na região de deformações baixas (Figura 11). Nesta região, os parâmetros viscoelásticos  $G'$  e  $G''$  mantem-se constantes quando se produz uma mudança na amplitude da deformação. Desta maneira, os parâmetros medidos na região LVE são considerados como características do material na frequência de observação. A viscoelasticidade de géis é caracterizada mediante a determinação de  $G'$  e  $G''$  na região LVE, isto é, determinando sua resposta mecânica em um amplo intervalo de taxas de deformação ou frequências, o qual está no alcance de um teste dinâmico.

Figura 11. Deformação vs.  $G'$  e  $G''$  – Região viscoelástica linear.



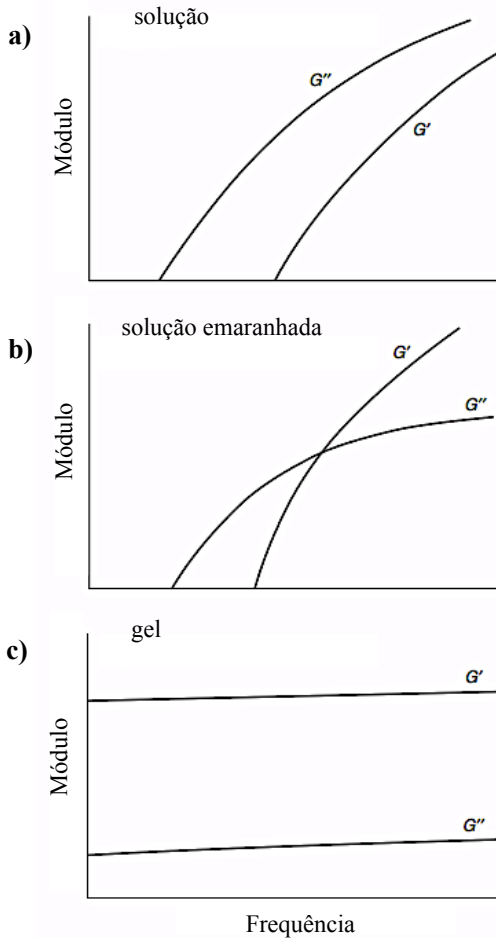
Fonte: Adaptado de (IKEDA ET AL., 2003)

A região LVE é identificada fazendo-se uma varredura de tensão. Enquanto a estrutura é mantida o módulo complexo é constante, mas quando a tensão aplicada torna-se muito alta, o rompimento da estrutura ocorre e o módulo diminui. Desta maneira, a tensão máxima é determinada e um valor menor que a tensão máxima é usado para fazer uma varredura de frequência na região LVE.

Assim, mediante o uso de um teste dinâmico pode-se determinar a resistência e a estabilidade do gel. A estabilidade é avaliada dependendo do comportamento dominante, viscoso ou elástico. Desta maneira, com esse teste podem ser identificados três tipos de materiais:

- Uma solução apresenta  $G' < G''$  para a maioria das frequências
- Uma solução emaranhada apresenta um ponto onde  $G' = G''$
- Um gel apresenta  $G' > G''$  para todas as frequências, e  $G'$  e  $G''$  são independentes da frequência

Figura 12. Materiais que são reologicamente distinguíveis baseados em um teste reológico dinâmico a) solução b) solução emaranhada c) gel.



Fonte: Adaptado de (IKEDA ET AL., 2003)

### 3.4.3. Caracterização reológica de géis óxidos

Diferentes géis têm sido caracterizados reologicamente com o objetivo de estudar o efeito dos parâmetros de síntese nas propriedades do gel durante e depois da transição sol-gel. Na Tabela 1, mostra-se uma revisão bibliográfica sobre os materiais usados, o método utilizado, o que

foi estudado, os parâmetros de síntese variados e os resultados obtidos em estudos feitos por diferentes autores.

Os materiais mais estudados são a sílica e a titânia e não se encontraram trabalhos sobre a nióbia. As técnicas de caracterização usadas incluem a medição da viscosidade com o tempo, testes oscilatórios e a medição da viscosidade com a taxa de cisalhamento para o estudo do gel durante a transição sol-gel e teste oscilatório e a medição da viscosidade com a taxa de cisalhamento para o estudo do gel depois da transição sol-gel. Cada autor varia parâmetros de síntese diferentes. Entre estes parâmetros estão o precursor, a concentração do precursor, a razão molar  $[H_2O]/[Precursor]$ , o tipo de catalisador (ácido/base), a razão molar  $[Catalisador]/[Precursor]$ , o tipo de solvente, a razão molar  $[Solvente]/[Precursor]$  e a temperatura.

Comumente, as propriedades do gel que são avaliadas são o tempo de gelificação, a capacidade do gel para formar fios ou monólitos, a viscosidade ou resistência do gel e o comportamento reológico. A definição do ponto gel, independentemente da técnica utilizada, é um tema que gera controvérsia no estudo reológico da transição sol-gel. Devido ao que foi exposto anteriormente, não existe um único critério para determinar esse tempo e, portanto, cada autor escolhe uma técnica e um método para defini-lo. Quando a transição sol-gel é estudada medindo a viscosidade com o tempo, um incremento abrupto e repentino na magnitude da viscosidade é o critério usado; quando é estudada mediante um teste oscilatório, o ponto gel pode ser determinado como o ponto no qual a componente elástica é igual à componente viscosa para uma frequência determinada ou o tempo no que  $\tan \delta$  é igual para todas frequências; quando é estudada medindo a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, o critério é o tempo no qual a histerese (HA) ou, em outras palavras, o comportamento viscoelástico aparece.

Tabela 1. Caracterização reológica da transição sol-gel e de géis óxidos obtidos por outros autores anteriormente.

Autores	Material	Método de medição	Estudo	Parâmetros estudados	Resultados
SAKKA ET AL., 1982	Sílica (SiO <sub>2</sub> )	Viscosidade em função do tempo	Transição sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Razão molar [H<sub>2</sub>O]/[Precursor]</li> <li>- Tipo de catalisador (ácido/base)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ponto gel: incremento abrupto de viscosidade</li> <li>- Maior conteúdo de água diminui o tempo de gelificação</li> <li>- Maior concentração de sólidos diminui o tempo de gelificação</li> <li>- Tempo de gelificação é maior para soluções com catálise básica em comparação com soluções com catálise ácida</li> </ul>
SACKS ET AL., 1987	Sílica (SiO <sub>2</sub> )	Viscosidade em função do tempo e teste oscilatório	Transição sol-gel e gel	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Taxa de cisalhamento</li> <li>- Razão molar [H<sub>2</sub>O]/[Precursor]</li> <li>- Razão molar [ROH]/[Precursor]</li> <li>- Tipo de catalisador (ácido/base)</li> <li>- Razão molar [Catalisador]/[Precursor]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ponto gel: incremento abrupto de viscosidade</li> <li>- Ponto gel: componente elástica é igual à componente viscosa para uma frequência determinada</li> <li>- A viscosidade torna-se fortemente dependente da taxa de cisalhamento com o tempo</li> <li>- O comportamento reológico dos géis varia com o tempo de envelhecimento (newtoniano, pseudoplástico, tixotrópico)</li> </ul>

				- Temperatura de envelhecimento	- Géis exibiram boa capacidade de fiação depois do tempo de envelhecimento no qual mostraram um comportamento altamente pseudoplástico mas não tixotrópico
SONG ET AL., 1989	Hidróxido de alumínio (Al(OH) <sub>3</sub> )	Viscosidade em função da taxa de cisalhamento	Transição sol-gel e gel	- Concentração do precursor - Tipo de catalisador (ácido/base) - Razão molar [Catalisador]/[Precursor]	- Sols com comportamento tixotrópico não têm capacidade de fiação - Soluções ácidas com conteúdo baixo de água têm estrutura unidimensional, enquanto soluções ácidas com alto conteúdo de água têm uma estrutura mais ramificada
RO ET AL., 1990	Sílica (SiO <sub>2</sub> )	Viscosidade em função da taxa de cisalhamento	Transição sol-gel	- Tipo de catalisador (ácido/base) - Razão molar [H <sub>2</sub> O]/[Precursor] - Razão molar [Solvente]/[Precursor]	- O comportamento reológico dos géis pode ser otimizado mediante as composições iniciais para cada aplicação
WOLF ET AL., 1992	Zircônia (ZrO <sub>2</sub> )	Viscosidade em função da taxa de cisalhamento	Transição sol-gel e gel	- Tipo de precursor - Razão molar [Precursor]/[Solvente] - Razão molar [H <sub>2</sub> O]/[Solvente]	- Ponto gel: incremento repentino na viscosidade - O comportamento reológico das soluções varia com o tipo de precursor - Variando o tipo de precursor, pode

					otimizar-se o comportamento reológico para uma aplicação específica
BLEUZEN ET AL., 1994	Titânia (TiO <sub>2</sub> )	Teste oscilatório	Transição sol-gel e gel	Duas rotas de síntese diferentes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ponto gel: componente elástica é igual à componente viscosa para uma frequência determinada</li> <li>- Os precursores tiveram diferente comportamento reológico durante a transição sol-gel</li> </ul>
KEYSAR ET AL., 1999	Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Viscosidade em função da taxa de cisalhamento	Gel	Razão molar [Catalisador]/[Precursor]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A viscosidade diminui com o aumento do conteúdo de catalisador ácido e aumenta com o tempo de envelhecimento até atingir um valor constante</li> <li>- Soluções mais ácidas formam géis com menos peso molecular e menos resistentes</li> </ul>
PONTON ET AL., 1999	Titânia (TiO <sub>2</sub> )	Teste oscilatório	Transição sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Temperatura</li> <li>- Razão molar [H<sub>2</sub>O]/[Precursor]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ponto gel: tanδ é igual para todas as frequências</li> <li>- Um incremento na temperatura gera uma diminuição no tempo de gelificação</li> <li>- A componente elástica é maior para menor conteúdo de água e maior para temperaturas mais altas</li> </ul>



PONTON ET AL., 2001	Sílica (SiO <sub>2</sub> ) e titânia (TiO <sub>2</sub> )	Teste oscilatório	Transição sol-gel	Razão molar [H <sub>2</sub> O]/[Precursor]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ponto gel: tanδ é igual para todas as frequências</li> <li>- A variação do tempo de gelificação como função do conteúdo de água é descrito por uma função potência inversa (x<sup>-n</sup>)</li> <li>- O conteúdo de água não tem efeito significativo na estrutura dos clusters no tempo de gelificação</li> </ul>
PONTON ET AL., 2002	Sílica (SiO <sub>2</sub> )	Teste oscilatório	Transição sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Temperatura</li> <li>- Razão molar [H<sub>2</sub>O]/[Precursor]</li> <li>- Concentração do precursor</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ponto gel: tanδ é igual para todas as frequências</li> <li>- O tempo de gelificação diminui com o aumento da concentração do precursor, esta relação pode ser descrita por uma função potência</li> <li>- Nem a concentração do precursor nem o conteúdo de água têm efeito significativo na estrutura dos clusters no tempo de gelificação</li> <li>- O tempo de gelificação diminui com o aumento do conteúdo de água</li> <li>- Uma aparente energia de ativação foi determinada para a diminuição</li> </ul>

					do tempo de gelificação com a temperatura - A energia de ativação é independente da concentração do precursor
PHONTHAMMACHAI ET AL., 2003	Titânia (TiO <sub>2</sub> )	Teste oscilatório	Transição sol-gel	Razão molar [Catalisador]/[Precursor]	- Ponto gel: tanδ é igual para todas as frequências - O tempo de gelificação aumenta com o aumento do conteúdo de catalisador ácido - O gel é mais resistente com o aumento do conteúdo de catalisador ácido no tempo de gelificação
PHONTHAMMACHAI ET AL., 2004	Céria (CeO <sub>2</sub> )	Teste oscilatório	Transição sol-gel	- Razão molar [H <sub>2</sub> O]/[Precursor] - Razão molar [Catalisador]/[Precursor]	- Ponto gel: tanδ é igual para todas as frequências - O tempo de gelificação é maior com o aumento do conteúdo de catalisador ácido - A resistência do gel é maior com o aumento do conteúdo de catalisador ácido no tempo de gelificação
PONTON ET AL., 2005	Titânia (TiO <sub>2</sub> )	Teste oscilatório	Transição sol-gel	- Concentração do precursor - Razão molar [H <sub>2</sub> O]/[Precursor]	- Ponto gel: tanδ é igual para todas as frequências - O tempo de gelificação diminui com o aumento do conteúdo de

				<ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentração do inibidor de gelificação</li> <li>- Temperatura</li> </ul>	<p>água, a concentração do precursor e a temperatura e a diminuição do inibidor de gelificação</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- O aumento do conteúdo do inibidor de gelificação diminui a dimensão fractal e a resistência do gel no tempo de gelificação</li> </ul>
RUDÉ PAYRÓ ET AL., 2006	Titânia (TiO <sub>2</sub> )	Teste oscilatório	Transição sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Razão molar [H<sub>2</sub>O]/[Precursor]</li> <li>- Razão molar [AcOH]/[Precursor]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ponto gel: o instante no qual a variação da viscoelasticidade (tanδ) em função da frequência é mínima</li> <li>- O tempo de gelificação aumenta com a adição de água e diminui com a adição de AcOH, estas relações podem ser descritas mediante funções potência</li> </ul>
SHOJAIE-BAHAABAD ET AL., 2008	Sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -YAG (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	Viscosidade em função da taxa de cisalhamento	Transição sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentração dos precursores</li> <li>- Razão molar [Catalisador]/[Precursor]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- O tempo de gelificação diminuiu com o aumento da concentração dos precursores e do catalisador ácido</li> <li>- Soluções com capacidade de fiação se comportaram como fluidos newtonianos</li> <li>- Soluções que não apresentaram capacidade de fiação se comportaram como fluidos não newtonianos ou começaram como</li> </ul>

					fluidos newtonianos e depois viraram fluidos não newtonianos
LEBEDEVA ET AL., 2014	Sistema $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$	Viscosidade em função do tempo	Transição sol-gel	- Concentração dos precursores - Razão molar $[H_2O]/[Precursor]$	- Ponto gel: incremento repentino na viscosidade - O tempo de gelificação e a viscosidade aumenta e diminui com o aumento da quantidade de água respectivamente
CHANG ET AL., 2015	Zircônia ( $ZrO_2$ )	Viscosidade em função do tempo	Transição sol-gel	- Temperatura - Concentração do precursor - pH	- Ponto gel: incremento repentino na viscosidade - O tempo de gelificação aumenta com o aumento do pH e diminui com o aumento da concentração do precursor e a temperatura

### 3.5. Géis porosos de nióbia

Na Tabela 2, mostra-se uma revisão bibliográfica sobre parâmetros de síntese, área superficial, fase e aplicação de aerogéis de nióbia feitos anteriormente por outros autores. O precursor, o solvente e o catalisador mais utilizados são o pentaetóxido de nióbio ( $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ), o sec-Butanol ( $\text{Bu}^s\text{OH}$ ) e o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) respectivamente; a área superficial obtida para os aerogéis nesses estudos varia de 180 a 269  $\text{g}/\text{m}^2$  e para xerogéis varia de 70 a 227  $\text{g}/\text{m}^2$ ; e esses aerogéis e xerogéis têm sido estudados principalmente na sua fase amorfa para sua aplicação em catálise. Não foram encontrados trabalhos relacionados a ambigéis de nióbia. O objetivo e os resultados mais relevantes de cada estudo são descritos a seguir.

Ko et al. (KO ET AL., 1990) e Maurer et al. (MAURER ET AL., 1992) sintetizaram aerogéis e xerogéis de nióbia amorfa usando como precursor  $\text{Nb}(\text{OEt})_5$  e estudaram suas propriedades catalíticas e estruturais. Os autores concluíram que os aerogéis de nióbia amorfos têm mais área superficial do que os aerogéis cristalinos de nióbia. Em um outro trabalho, Maurer et al. (MAURER ET AL., 1993) prepararam aerogéis de nióbia, nióbia/sílica e nióbia/titânia. Os autores relataram que a síntese do aerogel é uma forma efetiva de estabilizar a nióbia devido à rede porosa e rígida do aerogel que desacelera a cinética de sinterização e cristalização e que a sílica é mais efetiva do que a titânia em estabilizar a nióbia porque não forma um composto com esta. Por último, os autores encontraram que para maximizar a habilidade catalítica da nióbia a sua cristalização tem que ser evitada.

Rabêlo et al. (RABÊLO ET AL., 1994) obtiveram aerogéis de nióbia a partir de  $\text{Nb}(\text{OBU})_5$  com morfologia e estrutura adequada à aplicação em catálise heterogênea. Portanto, os autores concluíram que o método aerogel é bastante eficaz para a obtenção de catalisadores e/ou suportes catalíticos de nióbia com propriedades texturais e estruturais estáveis, mesmo para temperaturas mais elevadas de calcinação. Brodsky et al. (BRODSKY ET AL., 1995) (BRODSKY ET AL., 1996) sintetizaram aerogéis de nióbia usando como precursor  $\text{Nb}(\text{OEt})_5$  e estudaram a relação entre os parâmetros de preparação e secagem dos aerogéis e as propriedades do material. Os autores encontraram que com uma temperatura mais elevada de secagem, o volume dos poros e a área superficial aumentam; com um tempo de gelificação maior, o volume de poros diminui e cria-se uma rede mais uniforme; os parâmetros de síntese

(solvente e razão molar de água) fornecem outro ponto de controle sobre a distribuição de tamanho de poro.

Suh et al. (SUH ET AL., 1996) fizeram um estudo de como a quantidade de ácido nítrico usado na síntese via sol-gel de aerogéis e xerogéis de nióbia, titânia e zircônia influi na gelificação e na estrutura final do aerogel. Os autores encontraram ainda que o tempo de gelificação aumenta, e o tamanho médio de poros e a área superficial diminuem, com o aumento do teor de ácido nítrico nas soluções. Em um outro trabalho, Suh et al. (SUH ET AL., 2000) estudaram o efeito do tempo de envelhecimento nas propriedades físicas dos aerogéis. Os autores concluíram que os aerogéis de nióbia não apresentaram maiores mudanças nas suas propriedades físicas depois do envelhecimento.

Por último, Kim (KIM, 2012) sintetizou e caracterizou três sistemas diferentes de óxidos metálicos de transição para serem usados como dispositivos de armazenamento de energia. Um dos sistemas estudados foram os aerogéis de nióbia amorfos. Estes aerogéis foram sintetizados usando como precursor  $\text{NbCl}_5$ .

Tabela 2. Parâmetros de síntese, área superficial, fase e aplicação de géis porosos de nióbia obtidos por outros autores anteriormente.

Autores	Parâmetros de síntese					Tipo de gel poroso	Área superf. (m <sup>2</sup> /g)	Fase da nióbia	Aplicação
	Precur.	Solv. Nb: Solv. (mol/l)	Catal. Catal.: Nb <sup>+5</sup>	H <sub>2</sub> O: Nb <sup>+5</sup>	OP: Nb <sup>+5</sup>				
KO ET AL., 1990	Nb(OEt) <sub>5</sub>	$\frac{\text{Bu}^{\text{s}}\text{OH}}{1}$	$\frac{\text{HNO}_3}{1}$	10	--	Xerogel Aerogel	70 190	TT Amorfa	Catálise
MAURER ET AL., 1992; MAURER ET AL., 1993	Nb(OEt) <sub>5</sub>	$\frac{\text{Bu}^{\text{s}}\text{OH}}{1}$	$\frac{\text{HNO}_3}{0.8}$	10	--	Xerogel Aerogel	100 190	TT Amorfa	Catálise
RABELO ET AL., 1994	Nb(OBu) <sub>5</sub>	--	$\frac{\text{HNO}_3}{0.8}$	10	--	Aerogel	180	Amorfa	Catálise
BRODSKY ET AL., 1995	Nb(OEt) <sub>5</sub>	$\frac{\text{Bu}^{\text{s}}\text{OH}}{1}$	$\frac{\text{HNO}_3}{1}$	10	--	Aerogel	189 – 242	Amorfa	Catálise
BRODSKY ET AL., 1996	Nb(OEt) <sub>5</sub>	$\frac{\text{Bu}^{\text{s}}\text{OH}}{0.5}$	$\frac{\text{HNO}_3}{0.8}$	5/10	--	Aerogel	189 – 242	Amorfa	Catálise
		$\frac{\text{MeOH}}{0.5}$	$\frac{\text{HNO}_3}{0.25}$	5/10	--				

SUH ET AL., 1996	Nb(OEt) <sub>5</sub>	$\frac{\text{MeOH}}{0.625}$	$\frac{\text{HNO}_3}{0.02 - 0.35}$	5	--	Xerogel Aerogel	227 397	Amorfa	Catálise
SUH ET AL., 2000	Nb(OEt) <sub>5</sub>	$\frac{\text{MeOH}}{0.625}$	$\frac{\text{HNO}_3}{0.169}$	5.1	--	Aerogel	246 - 269	Amorfa	Catálise
SUH, 2004	Nb(OEt) <sub>5</sub>	$\frac{\text{MeOH}}{0.625}$	$\frac{\text{HNO}_3}{0.169}$	5	--	Aerogel	397	Amorfa	Catálise
KIM, 2012	NbCl <sub>5</sub>	$\frac{\text{EtOH}}{0.64}$	$\frac{\text{HNO}_3}{--}$	5	5.58	Aerogel	187	Amorfa	Dispositivos de armazenamento de energia

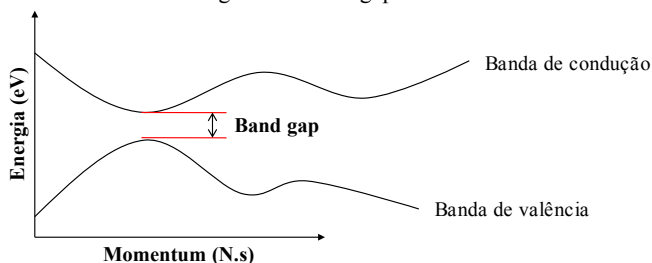


### 3.6. Energia de band gap

A energia de band gap representa a mínima diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução. Em materiais condutores, a banda de valência e a banda de condução se sobrepõem e os elétrons fluem livremente. Em materiais isolantes o band gap é tão grande que é quase impossível para um elétron passar de uma banda para a outra (STREETMAN ET AL., 2009).

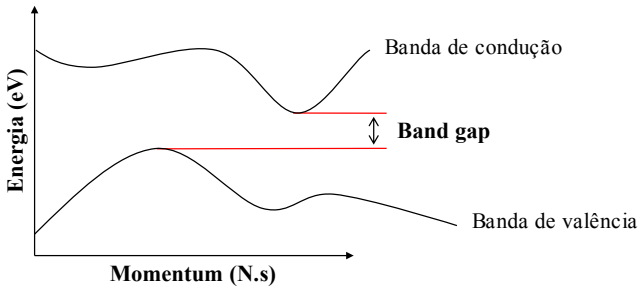
Existe um grupo de materiais semicondutores nos quais o gap entre as duas bandas é estreito e, às vezes se comportam como condutores, às vezes se comportam como isolantes e outras vezes têm propriedades intermédias. A energia mais alta da banda de valência e a mais baixa da banda de condução nem sempre coincidem no mesmo valor de momentum. Quando esses pontos ocorrem no mesmo valor de momentum, o material tem um band gap direto (Figura 13). Desta maneira, o momentum do elétron na banda de condução é o mesmo do buraco na banda de valência e a recombinação elétron-buraco ocorre (a maioria das vezes) via emissão de luz. Materiais com band gap direto são majoritariamente utilizados para dispositivos de emissão de luz (PIPREK, 2003) (STREETMAN ET AL., 2009).

Figura 13. Band gap direto.



Ao contrário, se o ponto mais alto da banda de valência e ponto mais baixo da banda de condução ocorrem em diferentes valores de momentum, o material tem um band gap indireto (Figura 14). Desta maneira, para que a transição ocorra, precisa-se de um fóton de maior energia à do band gap ou de um outro tipo de energia (fônon) para mudar o momentum do elétron (STREETMAN ET AL., 2009).

Figura 14. Band gap indireto.



A energia de band gap é importante pois, por exemplo, determina a porção do espectro solar que uma célula fotovoltaica absorbe ou pode aumentar a eficiência do uso da energia visível de um material fotocatalítico.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho consistiu em fabricar ambigéis de nióbia mediante a preparação, pelo processo sol-gel, e secagem sob ambiente controlado de alcogéis de nióbia. Foram estudadas duas rotas de síntese e, utilizando um desenho experimental, onde foi estudado o efeito de alguns parâmetros de síntese na transição sol-gel, comportamento reológico do alcogel e nas propriedades físicas dos ambigéis. A Rota A, está baseada nos trabalhos de Ko et al. (KO ET AL., 1990) e Maurer et al. (MAURER ET AL., 1992) e a Rota B está baseada no trabalho realizado por Falk (FALK ET AL., 2016). Os materiais utilizados e a metodologia experimental seguida são descritos ao longo deste capítulo.

### 4.1. Materiais

Para a Rota A, o precursor utilizado foi o pentaetóxido de nióbio ( $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ); enquanto para a Rota B, foi usado o pentacloroeto de nióbio ( $\text{NbCl}_5$ ). Na Tabela 3 e na Tabela 4 são apresentados os reagentes empregados em cada rota.

Tabela 3. Reagentes – Rota A.

Reagente	Abreviatura/ Formula	Fabricante	Teor	T <sub>ebul</sub> (°C)
Pentaetóxido de nióbio	$\text{Nb}(\text{OEt})_5$	Sigma – Aldrich	99.95%	--
Sec-Butanol anidro	$\text{Bu}^s\text{OH}$	Sigma – Aldrich	99.95%	98
Acido nítrico	$\text{HNO}_3$	Lafan	65%	120
Água destilada	$\text{H}_2\text{O}$	--	--	100
Acetona	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Lafan	99.5%	56
Ciclohexano anidro	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	Sigma – Aldrich	99.5%	80.7

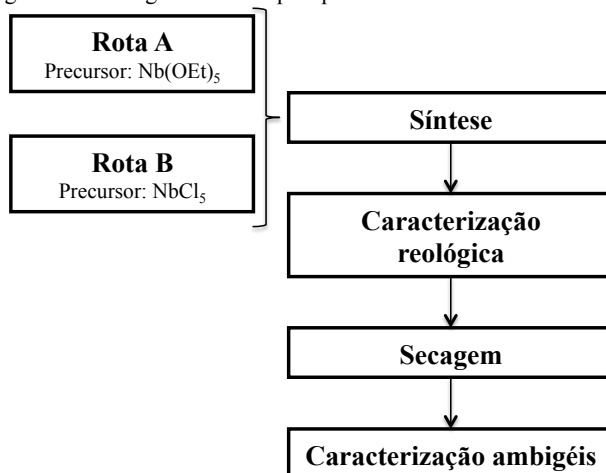
Tabela 4. Reagentes – Rota B.

Reagente	Abreviatura/ Formula	Fabricante	Teor	T <sub>ebul</sub> (°C)
Pentacloroeto de nióbio	NbCl <sub>5</sub>	Sigma – Aldrich	99%	--
Ácido acético glacial	AcOH	Vetec	99.7%	118
Etanol	EtOH	Lafan	99.5%	78
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	Lafan	65%	120
Óxido de propileno	OP/C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Sigma – Aldrich	99%	34
Água destilada	H <sub>2</sub> O	--	--	100
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Lafan	99.5%	56
Ciclohexano	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Sigma – Aldrich	99.5%	80.7

## 4.2. Métodos

O fluxograma das etapas desenvolvidas neste trabalho é apresentado na Figura 15. Estas etapas envolvem a síntese, caracterização reológica e secagem dos alcogéis ou fabricação dos ambigéis e a caracterização dos ambigéis.

Figura 15. Fluxograma das etapas que desenvolvidas neste trabalho.



## 4.2.1. Planejamento experimental

Na Tabela 5 são mostradas as variáveis envolvidas na fabricação de ambigéis de nióbia pelas duas rotas de síntese apresentadas anteriormente. Destas variáveis, só foram estudadas as que, segundo a literatura (Tabela 1), têm maior efeito na transição sol-gel e nas propriedades físicas dos ambigéis. As variáveis escolhidas são apresentadas na Tabela 5 em vermelho.

Tabela 5. Variáveis envolvidas na fabricação de ambigéis.

Etapa	Rota A		Rota B	
	Característica	Variável	Característica	Variável
Reagentes	Nb(OEt) <sub>5</sub>	Razão molar	NbCl <sub>5</sub>	Razão molar
	Sec-Butanol	Razão molar	Ácido acético	Razão molar
			Etanol	Razão molar
	Ácido nítrico	Razão molar	Ácido nítrico	Razão molar
			Oxido de propileno	Razão molar
Água	Razão molar	Água	Razão molar	
Síntese de alcogéis	Mistura	Tempo	Mistura	Tempo
		Temperatura		Temperatura
	Envelhecimento	Tempo	Envelhecimento	Tempo
Secagem	Secagem	Solvente	Secagem	Solvente
		Tempo		Tempo
		Trocas		Trocas

Desta maneira, têm-se 2 fatores para a Rota A e 3 fatores para a Rota B. Para a Rota A foram escolhidos 2 níveis, devido à pouca quantidade disponível do precursor, e para a Rota B foram escolhidos 3 níveis. Com o objetivo de fazer um estudo completo, já que não se conhece a reação da Rota B, e minimizar o número de experimentos, foi utilizado um desenho experimental de Taguchi. Na Tabela 6 são mostrados os níveis escolhidos para a Rota A e na Tabela 7 os níveis para a Rota B.

Tabela 6. Fatores e níveis – Rota A.

Fator		Nível	
		1	2
A	Razão molar água (H <sub>2</sub> O:Nb <sup>+5</sup> )	5	10
B	Razão molar ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> :Nb <sup>+5</sup> )	0.4	0.8

Tabela 7. Fatores e níveis – Rota B.

Fator		Nível		
		1	2	3
A	Razão molar água (H <sub>2</sub> O:Nb <sup>+5</sup> )	0.75	1.25	5
B	Razão molar ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> :Nb <sup>+5</sup> )	0.1	0.18	0.3
C	Razão molar óxido de propileno (OP: Nb <sup>+5</sup> )	2.6	2.9	3.2

Definiu-se uma composição base tendo em conta a revisão bibliográfica para a Rota A (Tabela 2) e o trabalho realizado por Falk (FALK ET AL., 2016) para a Rota B. Os valores dos níveis inferiores e superiores foram escolhidos para chegar a uma composição menor à composição reportada como ideal na literatura com objetivo de levar ao limite a Rota A e estudar valores menores e maiores à composição base para a Rota B devido a que é uma rota de síntese não reportada antes na literatura.

Ao ter 2 fatores e 2 níveis para cada fator para a Rota A, os graus de liberdade são:

$$gdl = 2(2 - 1) = 2$$

Ao ter 3 fatores e 3 níveis para cada fator para a Rota B, os graus de liberdade são:

$$gdl = 3(3 - 1) = 6$$

Assim, um desenho ortogonal de Taguchi com igual ou mais graus de liberdade deve ser escolhido. O desenho ortogonal escolhido para a Rota A foi um L4 (2<sup>2</sup>), que com 2 graus de liberdade permite estudar 2 fatores em 2 níveis, e um L9 (3<sup>3</sup>), que com 6 graus de liberdade permite estudar 3 fatores em 3 níveis. Na Tabela 8 mostram-se detalhadamente as composições empregadas para cada experimento. Desta maneira, a transição sol-gel de 4 composições diferentes foi

estudada para a Rota A enquanto 9 composições diferentes foram estudadas para a Rota B, desde um ponto de vista reológico. Posteriormente, foram produzidos ambigéis com as mesmas composições.

Tabela 8. Parâmetros de síntese para as Rotas A e B.

Amostra	Parâmetros de síntese							
	Precursor	AcOH:Nb <sup>+5</sup>	Solvente	Nb <sup>+5</sup> /Solv. (mol/l)	H <sub>2</sub> O:Nb <sup>+5</sup>	HNO <sub>3</sub> :Nb <sup>+5</sup>	HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O*	OP:Nb <sup>+5</sup>
A1	Nb(OEt) <sub>5</sub>	-	Bu <sup>S</sup> OH	1	5	0,4	0,08	-
A2	Nb(OEt) <sub>5</sub>	-	Bu <sup>S</sup> OH	1	5	0,8	0,16	-
A3	Nb(OEt) <sub>5</sub>	-	Bu <sup>S</sup> OH	1	10	0,4	0,04	-
A4	Nb(OEt) <sub>5</sub>	-	Bu <sup>S</sup> OH	1	10	0,8	0,08	-
B1	NbCl <sub>5</sub>	6	EtOH	1	0,75	0,1	0,13	2,6
B2	NbCl <sub>5</sub>	6	EtOH	1	0,75	0,18	0,24	2,9
B3	NbCl <sub>5</sub>	6	EtOH	1	0,75	0,3	0,4	3,2
B4	NbCl <sub>5</sub>	6	EtOH	1	1,25	0,1	0,08	2,9
B5	NbCl <sub>5</sub>	6	EtOH	1	1,25	0,18	0,14	3,2
B6	NbCl <sub>5</sub>	6	EtOH	1	1,25	0,3	0,24	2,6
B7	NbCl <sub>5</sub>	6	EtOH	1	5	0,1	0,02	3,2
B8	NbCl <sub>5</sub>	6	EtOH	1	5	0,18	0,04	2,6
B9	NbCl <sub>5</sub>	6	EtOH	1	5	0,3	0,06	2,9

\* A razão molar HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O foi calculada baseada nos fatores razão molar de H<sub>2</sub>O:Nb<sup>+5</sup> e razão molar de HNO<sub>3</sub>:Nb<sup>+5</sup>



A correlação entre os fatores e as variáveis resposta foi avaliada mediante o coeficiente de correlação (Equação 13).

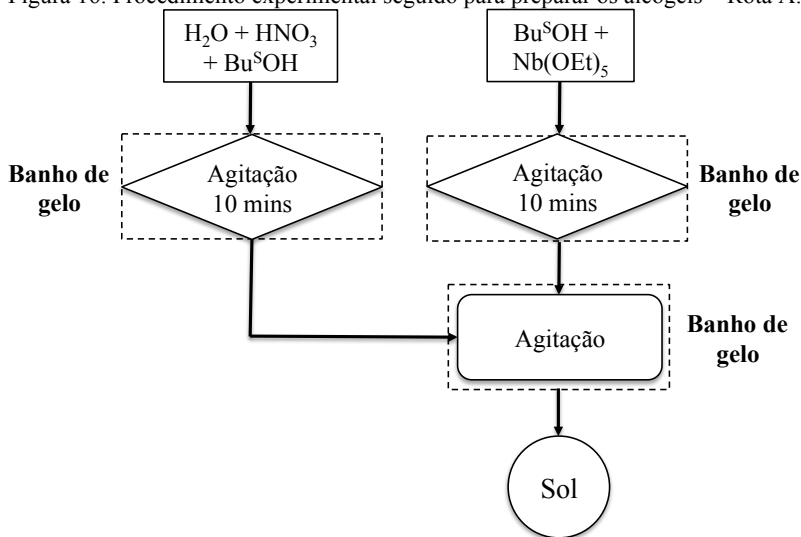
$$\text{Correl}(X, Y) = \frac{\sum(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2 \sum(y-\bar{y})^2}} \quad (13)$$

#### 4.2.2. Preparação do sol

- Rota A

O sol, mediante a Rota A, foi preparado dissolvendo  $\text{Nb}(\text{OEt})_5$  em sec-butanol e, paralelamente, fazendo uma segunda solução dissolvendo ácido nítrico em água destilada e adicionando sec-butanol posteriormente. Ambas soluções foram colocadas em agitação magnética durante 10 minutos em banho de gelo e depois misturadas sob agitação. Um esquema do procedimento experimental é mostrado na Figura 16.

Figura 16. Procedimento experimental seguido para preparar os alcogéis – Rota A.

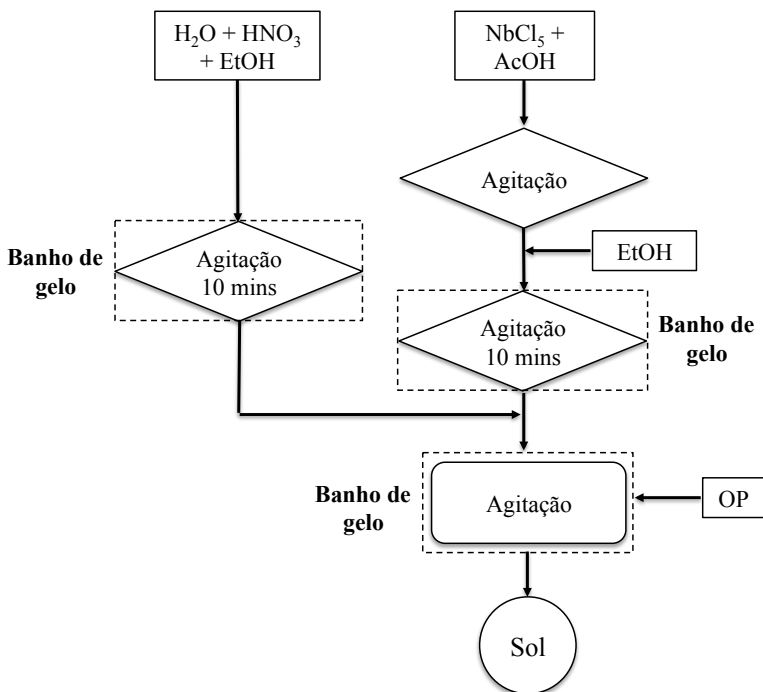


- Rota B

A preparação do alcogéis usando a Rota B começou com a dissolução total de  $\text{NbCl}_5$  em ácido acético. Depois de 30 minutos aproximadamente, quando uma solução branca foi formada, o etanol foi adicionado. Paralelamente uma segunda solução foi obtida dissolvendo ácido nítrico em água destilada e adicionando etanol. Ambas soluções

foram colocadas sob agitação magnética durante 10 minutos em banho de gelo e depois foram misturadas. Com o objetivo de catalisar a reação sol-gel, óxido de propileno foi adicionado sob agitação. Um esquema com o procedimento experimental descrito é mostrado na Figura 17.

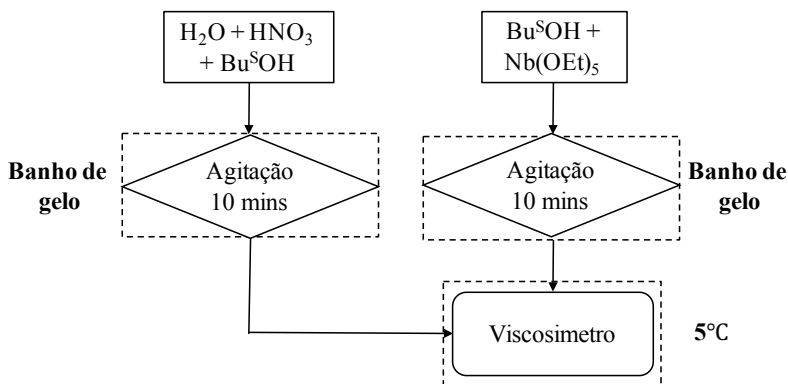
Figura 17. Procedimento experimental seguido para preparar os alcogéis – Rota B.



#### 4.2.3. Caracterização reológica

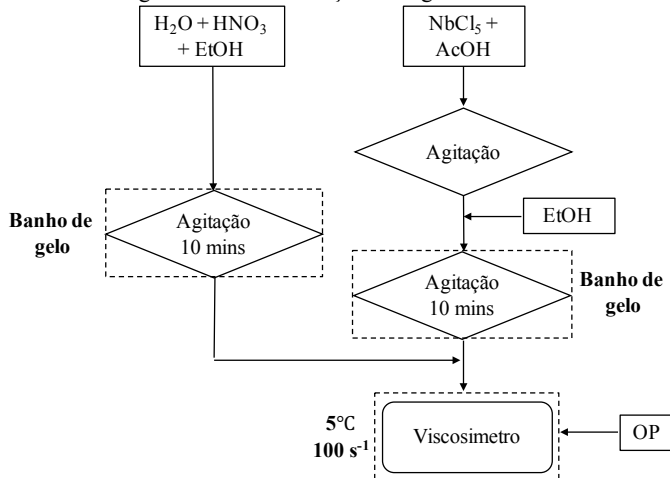
Para realizar a caracterização reológica da transição sol-gel da Rota A (Figura 18) a solução contendo o precursor ( $\text{Bu}^{\text{S}}\text{OH} + \text{Nb}(\text{OEt})_5$ ) foi colocada no viscosímetro após o processo de agitação e, depois de ligar o equipamento, a solução contendo água ( $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 + \text{Bu}^{\text{S}}\text{OH}$ ) foi adicionada. O tempo zero para esta medida foi definido como o momento em que a segunda solução é vertida completamente no viscosímetro.

Figura 18. Caracterização reológica – Rota A.



Por outro lado, para a caracterização da Rota B a solução obtida após misturar e colocar em agitação as soluções contendo o precursor ( $\text{NbCl}_5 + \text{AcOH} + \text{EtOH}$ ) e contendo a água ( $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 + \text{EtOH}$ ) foi colocada no viscosímetro e, depois de ligar o equipamento, o óxido de propileno foi adicionado. O tempo zero para esta medida foi definido como o momento em que o óxido de propileno (OP) foi vertido completamente no viscosímetro.

Figura 19. Caracterização reológica – Rota B.

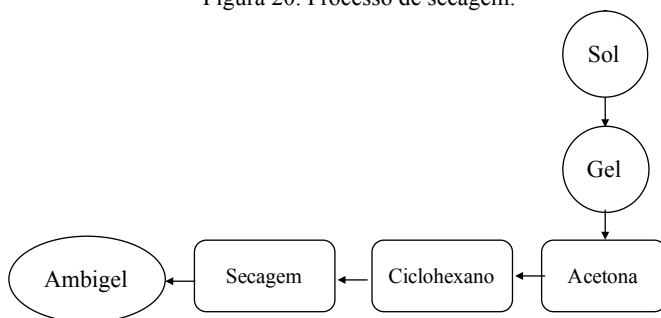


Foi utilizado um viscosímetro rotacional marca ThermoScientific modelo HAAKE VT550 usando uma geometria de cilindros concêntricos. Para ambas rotas, o estudo foi feito medindo a viscosidade em função do tempo mantendo uma taxa de cisalhamento constante de  $100 \text{ s}^{-1}$  a  $5^\circ\text{C}$ . Após chegar na viscosidade máxima, foi feita a medição da viscosidade em função da taxa de cisalhamento de  $0 \text{ s}^{-1}$  a  $1000 \text{ s}^{-1}$  na mesma temperatura. Em ambos casos a temperatura foi mantida constante mediante um banho termostático.

#### 4.2.4. Secagem/Produção dos ambigéis

Depois de obter o sol, as amostras foram vertidas em um molde e envelhecidas de 1 a 5 h dependendo da composição, com o objetivo de atingir uma boa consistência para começar o processo de secagem. Após remover as amostras do molde, foram colocadas em acetona por um dia e foi feita uma troca de solvente para ciclohexano. Depois de 2 dias, o ciclohexano foi retirado para secar as amostras por mais 6 dias em ambiente controlado.

Figura 20. Processo de secagem.



#### 4.2.5. Caracterização dos ambigéis

A difração de raios X (DRX) foi feita a temperatura ambiente em um difratômetro de raios X Philips modelo X'pert com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  para amostras calcinadas a  $100^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$  com o objetivo de comprovar que está obtendo-se nióbia. Os ambigéis foram colocados em uma placa de alumínio e analisados para intervalos de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $90^\circ$  a uma taxa de  $1^\circ/\text{s}$  a  $40\text{kV}$  e  $40 \text{ mA}$ . O comportamento de decomposição térmica foi caracterizado mediante calorimetria diferencial de varredura

(DSC) e termogravimetria (TGA) com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em uma atmosfera oxidante (SDT Q600, TA Instruments). A área superficial multi-point BET e a distribuição de tamanho de poro foram obtidas por meio da adsorção-dessorção de moléculas de nitrogênio na superfície entre uma pressão relativa de 0 e 0.95 (NOVA 1200e, QuantaChrome) aplicando o método BJH à isoterma de dessorção.

O espectro de UV-visível dos ambigéis foi obtido no espectrofotômetro Spectro Vision Double Beam model DB- 1880S. Com o objetivo de medir absorbância, foi feita uma suspensão das amostras em etanol e dispersas em ultrassom por 20 minutos. O band gap ótico foi determinado utilizando a equação Tauc (Equação 14). A partir das medidas de absorbância, foi plotado o gráfico de Tauc e o band gap foi determinado através da intersecção de  $(Ahu)^2$  e  $hu$ .

$$(Ahu)^n = B(hu - E_g) \quad (14)$$

Onde:

$A$  = absorbância;

$hu$  = energia do fóton incidente;

$B$  = constante característica do material;

$n = \frac{1}{2}$  (band gap indireto) e 2 (band gap direto);

$E_g$  = band gap médio do material.



## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no presente trabalho. Os resultados incluem a caracterização reológica da transição sol-gel e dos alcogéis, as difrações de raios X, as análises térmicas, propriedades físicas como área superficial e distribuição de tamanho de poro e a aparência dos alcogéis e ambigéis obtidos.

### **5.1. Caracterização reológica**

As curvas de viscosidade em função do tempo são apresentadas na Figura 21 e na Figura 22 para a Rota A e na Figura 23, na Figura 24 e na Figura 25 para a Rota B.

Figura 21. Curvas de viscosidade em função do tempo – Rota A (Amostras A1 e A2).

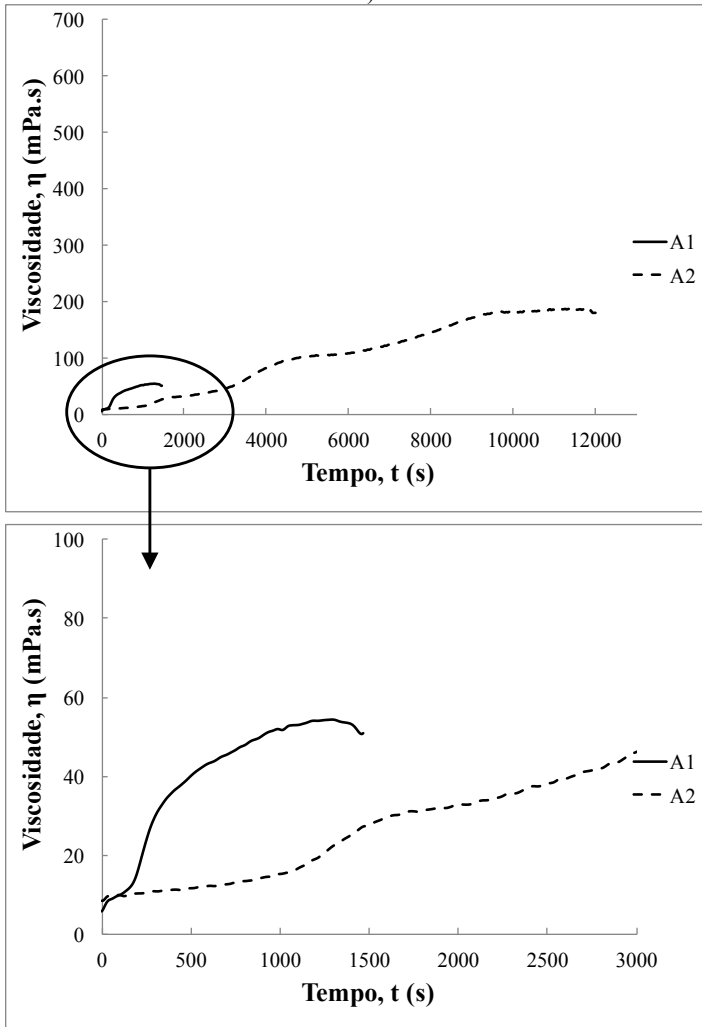




Figura 22. Curvas de viscosidade em função do tempo – Rota A (Amostras A3 e A4).

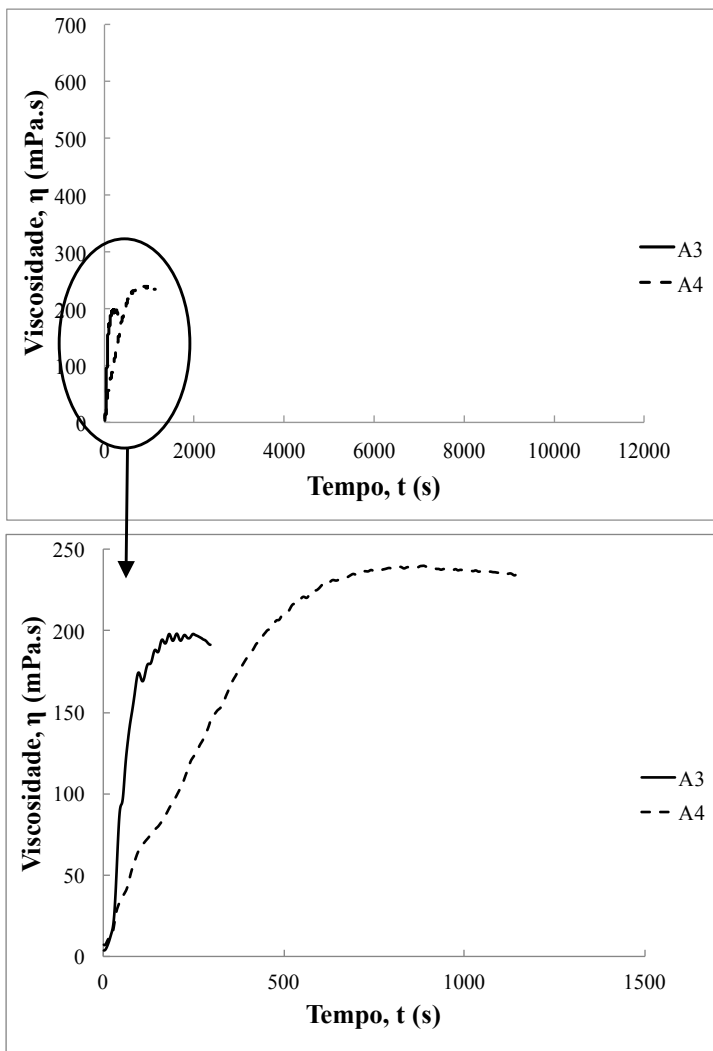


Figura 23. Curvas de viscosidade em função do tempo – Rota B (Amostras B1, B2 e B3).

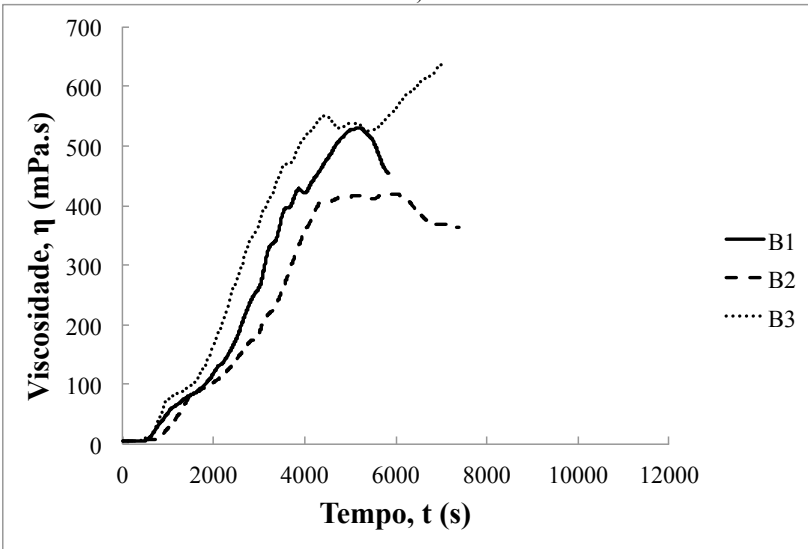


Figura 24. Curvas de viscosidade em função do tempo – Rota B (Amostras B4, B5 e B6).

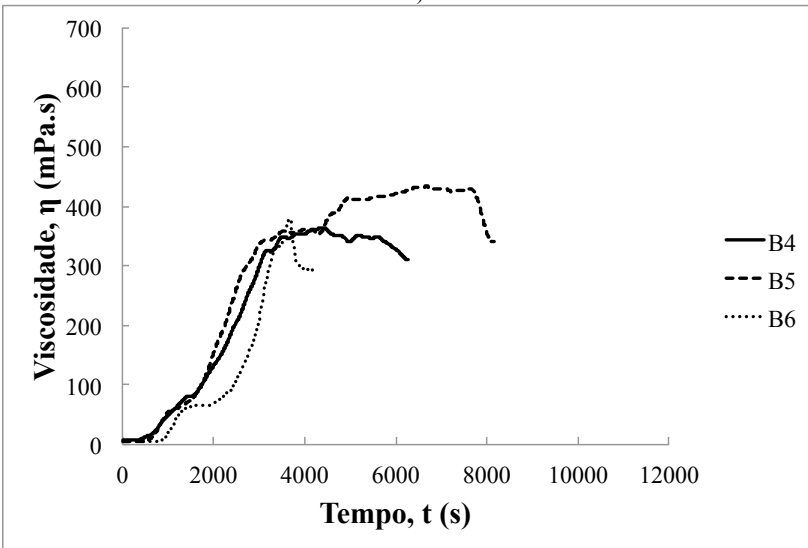
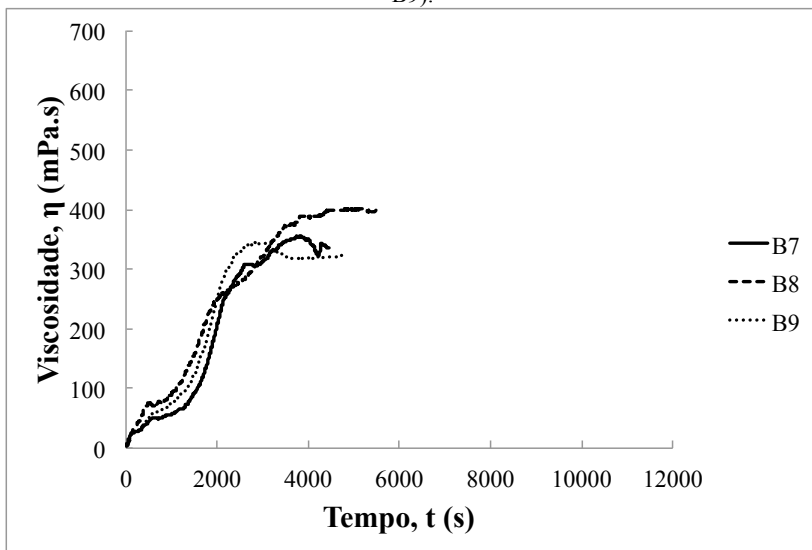
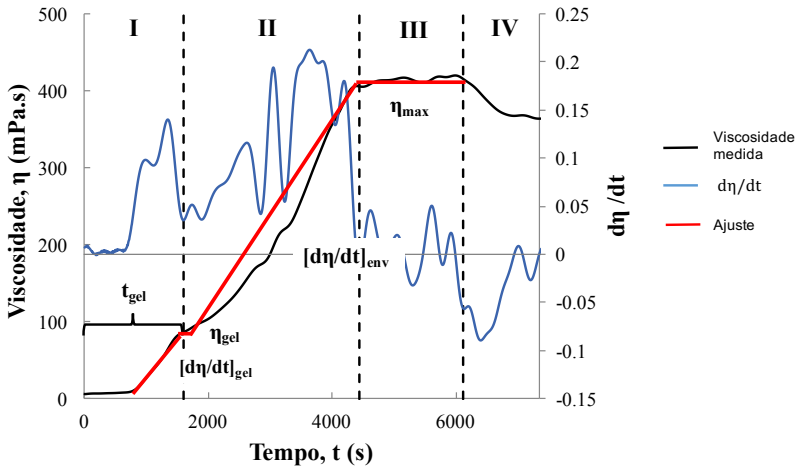


Figura 25. Curvas de viscosidade em função do tempo – Rota B (Amostras B7, B8 e B9).



Dependendo do precursor e da composição, cada amostra gelifica e envelhece em diferentes escalas de tempo e viscosidade. Porém, como é mostrado na Figura 26, baseando-se nas curvas obtidas para a viscosidade em função do tempo foi possível identificar um comportamento comum que pode ser dividido em 4 regiões: uma primeira região de gelificação (I), uma segunda região de envelhecimento (II), uma terceira região de platô (III) e uma quarta região (IV) onde o gel começa a quebrar-se.

Figura 26. Regiões identificadas na caracterização reológica da transição sol-gel da nióbia.



Na região I, a viscosidade começa baixa e aumenta lentamente devido à hidrólise e condensação de partículas diluídas de nióbia, tendo em conta que a condensação pode ocorrer logo após que os grupos hidroxilo são criados (LIVAGE ET AL., 1988). Quando se produz o crescimento de uma rede polimérica ordenada, a viscosidade incrementa abruptamente até atingir o ponto gel. O comportamento obtido na região I para a nióbia foi observado em outros materiais como sílica (SAKKA ET AL., 1982; SACKS ET AL., 1987), o sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  (LEBEDEVA ET AL., 2014) e zircônia (CHANG ET AL., 2015). Neste trabalho, o ponto gel foi definido como o momento em que a curva gel muda de concavidade depois do primeiro aumento abrupto de viscosidade. Essa definição foi reportada pela primeira vez por Sakka et al. (SAKKA ET AL., 1982) e usada posteriormente por outros autores (SACKS ET AL., 1987; BRINKER ET AL., 1990; LEBEDEVA ET AL., 2014; CHANG ET AL., 2015). A mudança de concavidade foi identificada usando a primeira derivada da viscosidade em função do tempo.

Na região II, apresenta-se um aumento de viscosidade mais rápido do que na região I dando lugar ao envelhecimento do gel. Após o ponto gel, começam as reações de condensação que produzem à polimerização do gel (BRINKER ET AL., 1990) (HENCH ET AL., 1990) aumentando a conectividade na rede e, portanto, a resistência da estrutura e a sua viscosidade. Posteriormente, na região III a viscosidade atinge o

seu valor máximo e permanece constante até chegar à região IV, onde o gel começa a quebrar-se devido ao esforço de cisalhamento imposto pelo viscosímetro. Não foram encontrados estudos que reportem os comportamentos observados nas regiões II, III e IV.

Com o objetivo de estudar o efeito dos parâmetros de síntese na transição sol-gel, foram avaliadas 5 variáveis resposta. Estas variáveis são apresentadas na Tabela 9 e definidas a seguir.

- Tempo de gelificação ( $t_{gel}$ )
- Taxa de gelificação ( $[d\eta/dt]_{gel}$ )
- Viscosidade no ponto gel ( $\eta_{gel}$ )
- Taxa de envelhecimento ( $[d\eta/dt]_{env}$ )
- Viscosidade máxima alcançada pelo gel ( $\eta_{max}$ )

O  $t_{gel}$  é o tempo decorrido desde o início da medição até o ponto gel. Por outro lado,  $[d\eta/dt]_{gel}$  e  $[d\eta/dt]_{env}$  foram calculadas ajustando a região I e a região II a um modelo linear respectivamente. A viscosidade máxima foi definida como a viscosidade máxima no platô de viscosidade, antes do gel começar a quebrar-se.

Tabela 9. Resultados da caracterização reológica da transição sol-gel.

Amostra	$t_{gel}$ (s)	$[d\eta/dt]_{gel}$ (mPa.s/s)	$\eta_{gel}$ (mPa.s)	$[d\eta/dt]_{env}$ (mPa.s/s)	$\eta_{max}$ (mPa.s)
A1	95	0.04	9.8	0.05	54.4
A2	2088	0.02	33.3	0.02	186.0
A3	49	3.74	93.0	1.73	198.2
A4	71	0.63	47.0	0.36	240.2
B1	1196	0.09	66.2	0.14	530.3
B2	1597	0.10	86.0	0.12	420.3
B3	1206	0.14	84.6	0.17	550.8
B4	1471	0.08	81.0	0.15	364.2
B5	1149	0.10	60.0	0.10	433.1
B6	1665	0.08	65.2	0.18	382.8
B7	205	0.12	27.0	0.11	358.4
B8	161	0.20	31.6	0.11	401.8
B9	190	0.16	28.1	0.14	343.5

Dependendo da composição, cada amostra apresentou diferentes valores para cada variável. Apesar da baixa temperatura (5°C) em que foi feita a medição, os géis de nióbia tiveram tempos curtos de gelificação em comparação como outros materiais tendo em conta que as reações de

hidrólise e condensação são tipicamente desaceleradas com a diminuição da temperatura (LIVAGE ET AL., 1988; BRINKER ET AL., 1990). Enquanto  $t_{gel}$  varia entre 49 s e 2088 s (0.82 min e 35 min aprox.) para a Rota A e 161 s e 1665 s (3 min e 28 min aprox.) para a Rota B, esta variável está na escala de minutos e horas para outros materiais analisados a 25°C (Tabela 1). Na Tabela 9 também pode ser observado como depois do envelhecimento os géis aumentam a viscosidade em 2 a 5.6 vezes para a Rota A e em 5 a 13 vezes para a Rota B.

As curvas de viscosidade (em escala logarítmica) em função da taxa de cisalhamento são mostradas na Figura 27 e na Figura 28 para a Rota A e na Figura 29, na Figura 30 e na Figura 31 para a Rota B.

Figura 27. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento – Rota A (Amostras A1 e A2).

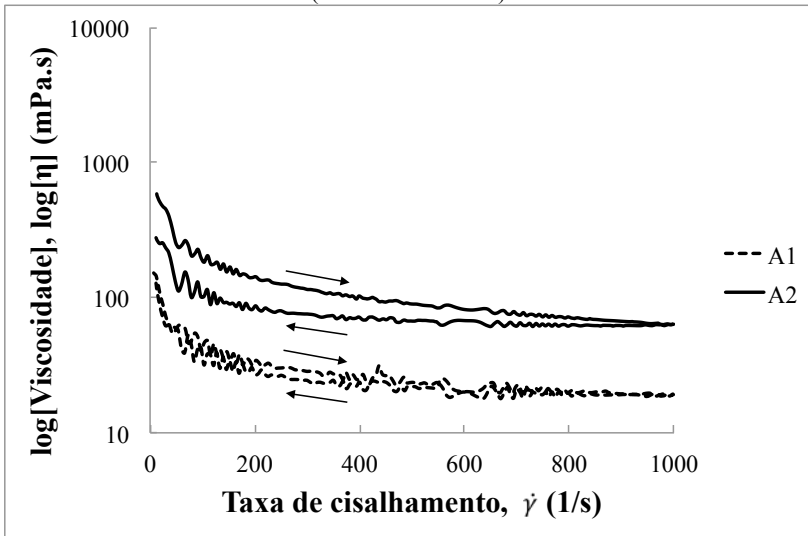


Figura 28. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento – Rota A (Amostras A3 e A4).

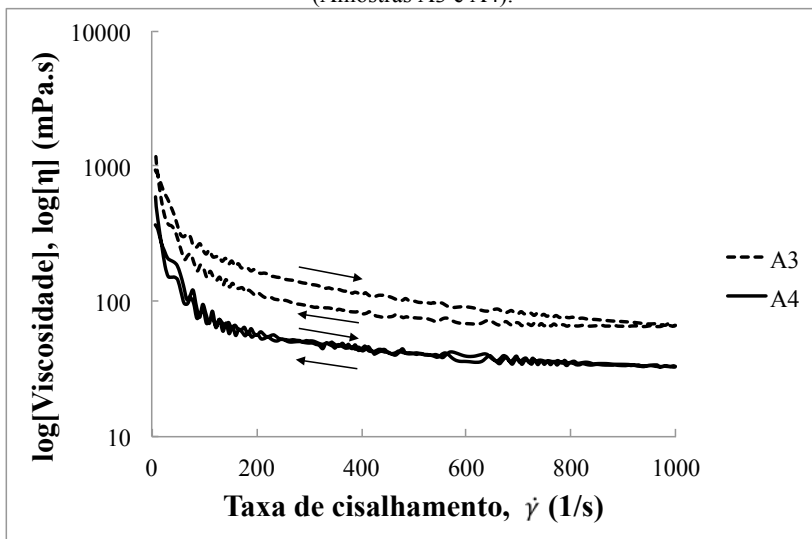


Figura 29. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento – Rota B (Amostras B1 e B2).

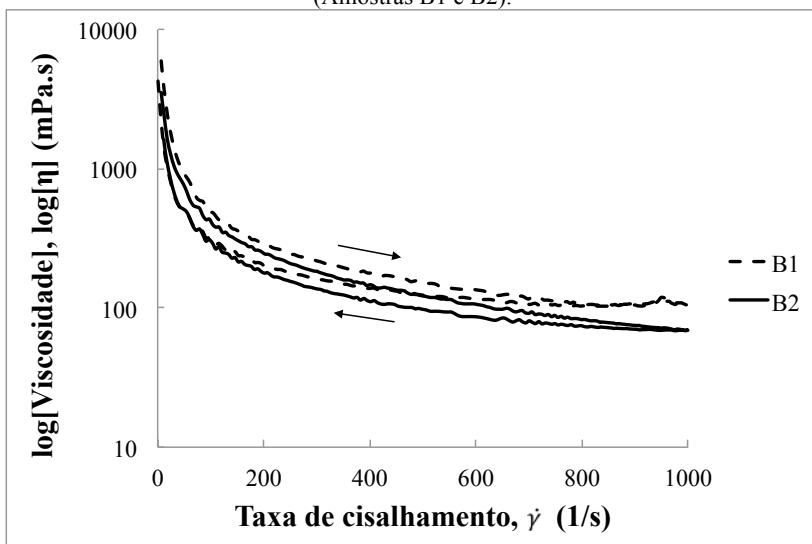


Figura 30. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento – Rota B (Amostras B4, B5 e B6).

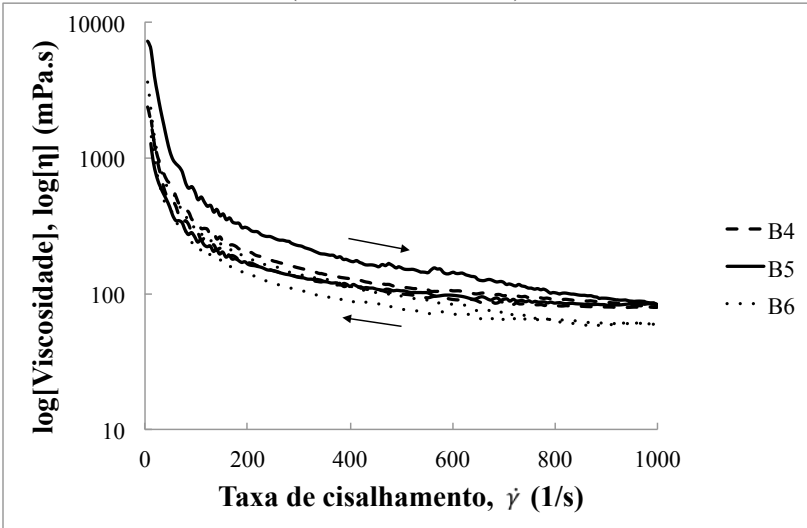
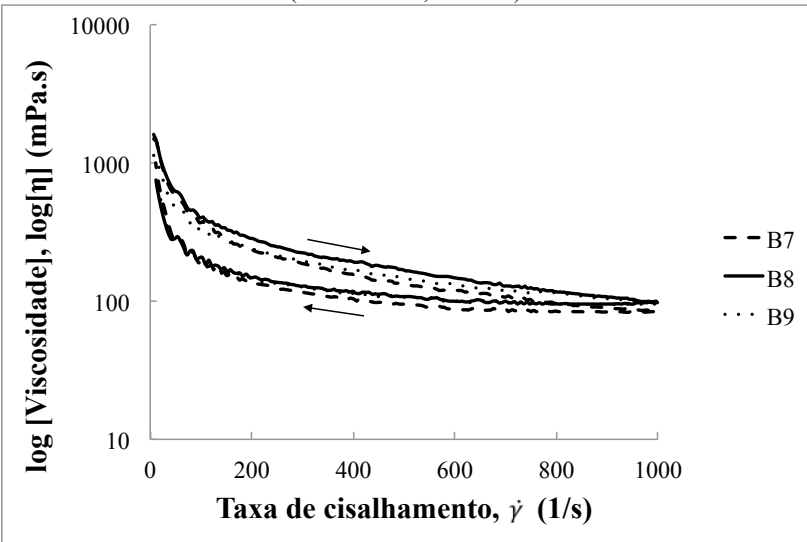


Figura 31. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento – Rota B (Amostras B7, B8 e B9).





Com o objetivo de estudar o efeito dos parâmetros de síntese no comportamento reológico, foram avaliadas 3 variáveis resposta. Estas variáveis são apresentadas na Tabela 10 e definidas a seguir.

- Histerese entre as curvas de carga e descarga de tensão de cisalhamento vs taxa de cisalhamento (HA)
- Tensão de escoamento ( $\tau_0$ )
- Viscosidade no infinito ( $\eta_\infty$ )

$\tau_0$  e  $\eta_\infty$  foram calculadas segundo o modelo de Cross (MORENO, 2005). O ensaio de viscosidade em função da taxa de cisalhamento não pôde ser completado para a amostra B3 (Rota B) devido a limitações da viscosidade máxima medida pelo equipamento com a geometria de medição utilizada, porém a tensão de escoamento ( $\tau_0$ ) e a viscosidade no “infinito” ( $\eta_\infty$ ) puderam ser calculadas.

Tabela 10. Resultados do ensaio de viscosidade vs taxa de cisalhamento.

Amostra	HA (Pa/s)	$\tau_0$ (Pa)	$\eta_\infty$ (mPa.s)
A1	1026	0.9	19.2
A2	9259	2.7	63.4
A3	671	2.3	33.2
A4	9488	5.7	67.1
B1	11860	36.6	107.0
B2	10480	21.8	70.0
B3	-	37.0	100.0
B4	6658	14.8	80.0
B5	23040	46.5	80.0
B6	6154	22.3	61.0
B7	15680	9.2	87.0
B8	22100	9.1	100.0
B9	16130	7.2	96.0

Todas as amostras apresentaram tensão de escoamento, comportamento pseudoplástico e tixotrópico. Desta maneira, pode-se dizer que o gel é quebrado com o aumento da taxa de cisalhamento após atingir a tensão de escoamento, mas não apresenta uma recuperação completa quando a taxa de cisalhamento diminui. Comportamentos similares foram observados na sílica (SACKS ET AL., 1987; RO ET AL., 1990), o hidróxido de alumínio (SONG ET AL., 1989) e a zircônia (WOLF ET AL., 1992).

A matriz de correlação entre os parâmetros de síntese e as propriedades reológicas medidas ou calculadas nos ensaios de viscosidade em função do tempo e viscosidade em função da taxa de cisalhamento é apresentada na Tabela 11. Estes valores podem variar de - 1 a 1, sendo 0 para não correlação, 1 para correlação perfeita positiva e - 1 para correlação perfeita negativa.

Tabela 11. Matriz de correlação entre os parâmetros de síntese e as propriedades reológicas.

Rota	Variável	H <sub>2</sub> O:Nb <sup>+5</sup>	HNO <sub>3</sub> :Nb <sup>+5</sup>	OP:Nb <sup>+5</sup>	HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O
A	t <sub>gel</sub>	<b>-0.59</b>	<b>0.56</b>	-	<b>0.93</b>
	[dη/dt] <sub>gel</sub>	<b>0.70</b>	-0.51	-	<b>-0.72</b>
	η <sub>gel</sub>	<b>0.80</b>	-0.19	-	-0.55
	[dη/dt] <sub>env</sub>	<b>0.70</b>	-0.52	-	<b>-0.73</b>
	η <sub>max</sub>	<b>0.71</b>	<b>0.62</b>	-	0.01
	τ <sub>0</sub>	<b>0.62</b>	<b>0.75</b>	-	0.03
	HA	-0.01	<b>1.00</b>	-	<b>0.69</b>
B	η <sub>∞</sub>	0.22	<b>0.97</b>	-	0.54
	t <sub>gel</sub>	<b>-0.95</b>	0.05	-0.11	<b>0.65</b>
	[dη/dt] <sub>gel</sub>	<b>0.97</b>	-0.01	0.05	-0.25
	η <sub>gel</sub>	<b>-0.94</b>	0.02	0.05	<b>0.74</b>
	[dη/dt] <sub>env</sub>	-0.38	<b>0.69</b>	0.00	<b>0.56</b>
	η <sub>max</sub>	<b>-0.60</b>	0.05	0.05	<b>0.66</b>
	τ <sub>0</sub>	<b>-0.75</b>	0.04	0.24	<b>0.59</b>
HA	0.51	-0.02	0.34	-0.48	
η <sub>∞</sub>	0.31	-0.14	-0.01	-0.18	

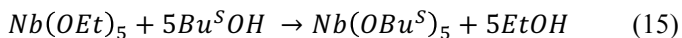
Baseando-se nos valores de correlação mostrados na Tabela 11, pode-se afirmar que existe uma boa correlação entre as razões molares de H<sub>2</sub>O:Nb<sup>+5</sup> e HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O e a maioria de variáveis reológicas avaliadas. Cabe dizer que ambas razões molares afetam diretamente o pH da solução: adicionar água diminui a razão molar de HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O e, como consequência, o pH aumenta e a solução se torna “menos ácida” ou “mais básica”.

Na Rota A t<sub>gel</sub> diminui com o incremento da razão molar de H<sub>2</sub>O:Nb<sup>+5</sup> e aumenta com o incremento da razão molar de HNO<sub>3</sub>:Nb<sup>+5</sup> e HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O, e [dη/dt]<sub>gel</sub> aumenta com o incremento da razão molar de H<sub>2</sub>O:Nb<sup>+5</sup> e diminui com o aumento da razão molar de HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O. Na Rota B, t<sub>gel</sub> diminui com o aumento da razão molar de H<sub>2</sub>O:Nb<sup>+5</sup> e aumenta com o aumento da razão molar de HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O, e [dη/dt]<sub>gel</sub>

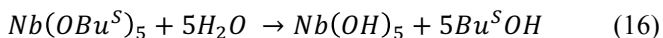
aumenta com a razão de  $H_2O:Nb^{+5}$ . A diminuição de  $t_{gel}$  e o aumento de  $[d\eta/dt]_{gel}$  com o incremento da razão molar de  $H_2O:Nb^{+5}$  nas duas rotas de síntese pode ser atribuída à promoção da reação de hidrólise produzindo mais moléculas hidrolisadas disponíveis para condensação, tendo em conta que a hidrólise é influenciada pela quantidade de água disponível para essa reação (BRINKER ET AL., 1990; KO, 1999). Por outro lado, o aumento da razão molar de  $HNO_3:H_2O$  ou a diminuição do pH pode ter acelerado a reação de condensação em relação à reação de hidrólise e consequentemente ter diminuído o tempo e a taxa de gelificação (BRINKER ET AL., 1990; KO, 1999). Resultados similares para o tempo de gelificação têm sido reportados para materiais como a sílica (SAKKA ET AL., 1982; COLBY ET AL., 1988; PONTON ET AL., 2001; PONTON ET AL., 2002) e a titânia (PONTON ET AL., 1999; PONTON ET AL., 2001).

Na Rota A,  $\eta_{gel}$ ,  $\eta_{max}$  e  $\tau_0$  aumentam com o aumento da razão molar de  $H_2O:Nb^{+5}$  e  $\eta_{max}$  e  $\tau_0$  aumentam também com o incremento da razão molar de  $HNO_3:Nb^{+5}$ . A reação sugerida para a Rota A é apresentada a seguir. Na literatura, reporta-se que polímeros interconectados só podem ser formados se se têm excesso de água (LIVAGE ET AL., 1988; SCHMIDT, 1988; KO, 1999). Desta maneira, um excesso de água na reação ( $H_2O:Nb^{+5} > 5$ ) pode ter formado uma estrutura mais interconectada e, portanto, mais viscosa. Da mesma forma, o aumento da razão molar de  $HNO_3:Nb^{+5}$  pode ter ocasionado a diminuição do pH e a criação de cadeias mais longas e emaranhadas que tenham aumentado a viscosidade (BRINKER ET AL., 1990).

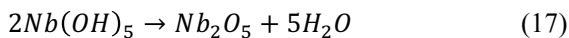
O pentaetóxido de nióbio reage completamente com sec-butanol formando penta-sec-butóxido de nióbio e etanol (MEHROTRA ET AL., 1966; MEHROTRA ET AL., 1766).



Depois, o penta-sec-butóxido de nióbio reage com água formando pentahidróxido de nióbio e produzindo sec-butanol (BRINKER AT AL., 1990).



Por último, a condensação da nióbia ocorre acompanhada com a formação de água (BRINKER ET AL., 1990).



Pelo contrário, na Rota B  $\eta_{gel}$ ,  $\eta_{max}$  e  $\tau_0$  diminuem com o aumento da razão molar de  $H_2O:Nb^{+5}$  e aumentam com o aumento da razão molar de  $HNO_3:H_2O$ . Neste caso, a diminuição do tempo de gelificação com o aumento da quantidade de água na solução pode ter ocasionado a produção de cadeias mais curtas e menos emaranhadas fazendo com que a viscosidade do gel diminuísse. Resultados similares para a viscosidade têm sido reportados para a titânia (PONTON ET AL., 1999).

Na Rota A,  $[d\eta/dt]_{env}$  aumenta com o incremento da razão molar de  $H_2O:Nb^{+5}$  e diminui com o aumento da razão molar de  $HNO_3:H_2O$ . Por outro lado, na Rota B  $[d\eta/dt]_{env}$  aumenta com o incremento da razão molar de  $HNO_3:Nb^{+5}$  e o aumento da razão molar de  $HNO_3:H_2O$ . A variação do pH pode ter acelerado ou desacelerado, dependendo do caso, as reações de condensação que ocorrem durante o envelhecimento (BRINKER ET AL., 1990). Depois do ponto gel, as reações de polimerização, maturação e transformação de fase começam e são altamente influenciadas pelo pH da solução (LIVAGE ET AL., 1988; BRINKER ET AL., 1990). HA aumenta com o incremento das razões molares de  $HNO_3:Nb^{+5}$  e  $HNO_3:H_2O$  e  $\eta_{\infty}$  aumenta com o incremento da razão molar de  $HNO_3:Nb^{+5}$  para a Rota A. Assim como o pH tem um efeito na viscosidade do gel, é esperado que com um pH menor, obtenha-se maior viscosidade e cadeias mais longas e mais emaranhadas que não recuperam sua estrutura completamente depois de submetidas ao esforço de cisalhamento.

Por último, a razão molar de OP:  $Nb^{+5}$  não teve nenhum efeito nem sobre a transição sol-gel nem sobre o comportamento reológico do gel para as composições estudadas da Rota B. Segundo os resultados obtidos, a quantidade menor de PO testada é suficiente para catalisar a gelificação do gel.

As amostras A4 (maior razão molar de  $H_2O:Nb^{+5}$ , e maior razão molar de  $HNO_3:Nb^{+5}$ ) e B3 (menor razão molar de  $H_2O:Nb^{+5}$ , maior razão molar de  $HNO_3:Nb^{+5}$ , maior razão molar de OP:  $Nb^{+5}$ , maior razão molar de  $HNO_3:H_2O$ ) apresentaram a maior viscosidade dos géis sintetizados em cada rota. Os géis feitos pela Rota B apresentaram maiores viscosidades e maior carácter tixotrópico.

## 5.2. Difração de raios X (DRX) e análises térmicas

Os padrões de difração de amostras de nióbia feitas pela Rota A calcinados a 100°C, 300°C, 600°C e 900°C são apresentados na Figura 32 e na Figura 33 para a rota B. Para temperaturas baixas (100°C, 300°C) o material apresenta características amorfas. Para amostras calcinadas a 600°C ocorre uma transformação de fase para T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sendo ortorrômbica a estrutura típica (JCPDS n° 00-027-1313). A 900°C, as estruturas ortorrômbica e monoclinica podem ser identificadas; estas estruturas são características de fases intermediárias como B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, as quais são formadas a temperaturas menores a 1000°C, onde aparece a fase H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a fase termodinamicamente mais estável da nióbia (SCHÄFER ET AL., 1966).

Figura 32. Difratograma de raios X de amiguel de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para diferentes temperaturas, O: ortorrômbica (JCPDS n° 00-027-1313), X: monoclinica, (JCPDS n° 01-072-1121) – Rota A.

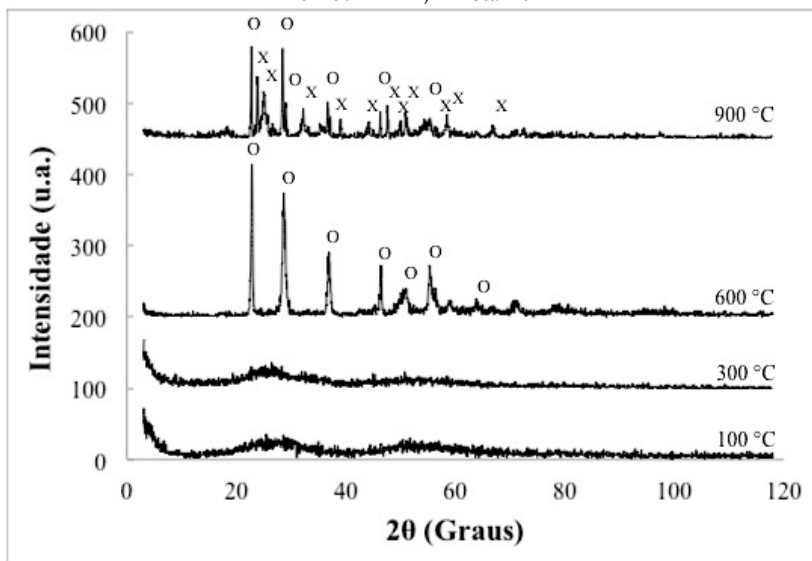
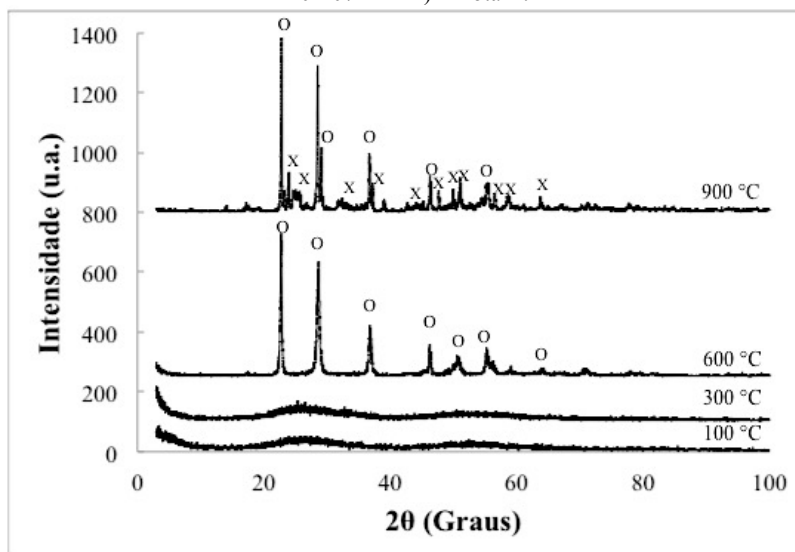
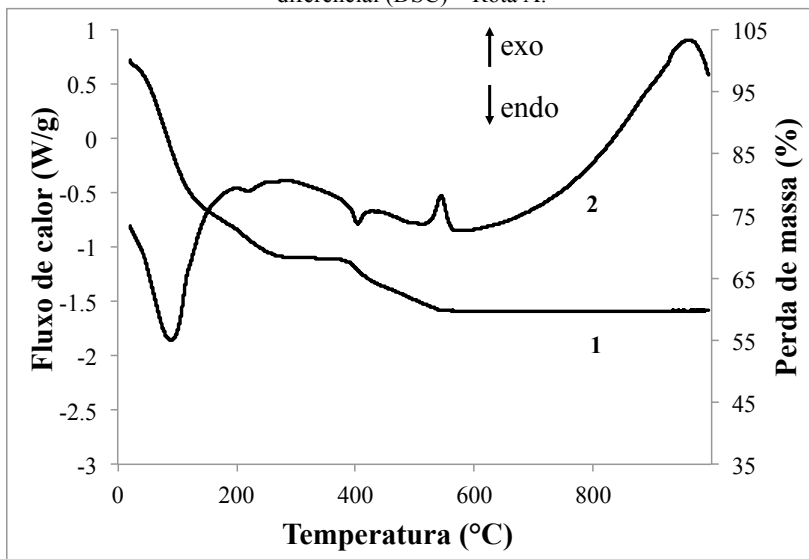


Figura 33. Difratoograma de raios X de ambigel de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para diferentes temperaturas, O: ortorrômbica (JCPDS n° 00-027-1313), X: monoclinica, (JCPDS n° 01-072-1121) – Rota B.



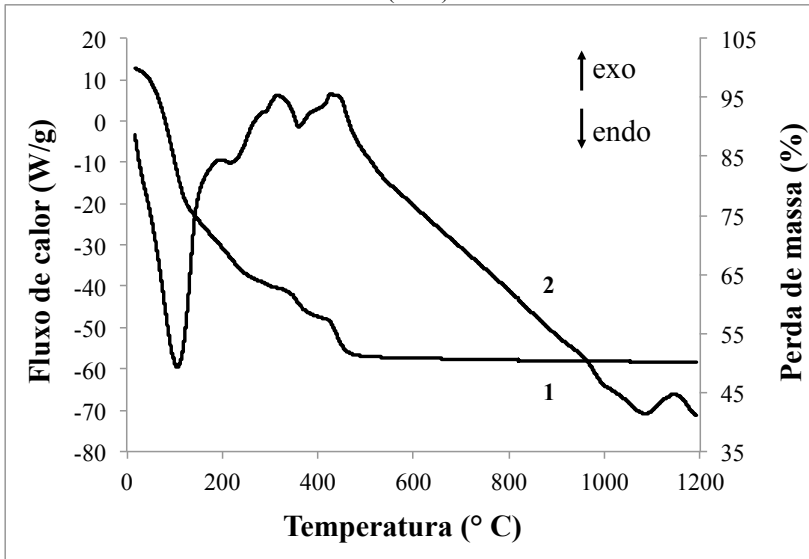
Na Figura 34 são mostradas as curvas DSC/TG para o ambigel de nióbia feito pela rota A. Na curva TG é possível observar uma primeira perda de massa até 130°C acompanhada de um pico endotérmico na curva DSC. O anterior deve ser resultado da evaporação das moléculas de água, acetona, sec-butanol e ciclohexano adsorvidas fisicamente no material. A perda de massa entre 260°C e 550°C, acompanhada na curva DSC por um pico endotérmico, é principalmente atribuída à degradação de compostos orgânicos, evaporação de moléculas de água quimicamente adsorvidas e decomposição de nitratos e acetatos. Na faixa de temperatura entre 260°C e 550°C, a curva DSC apresenta um pico exotérmico devido à decomposição e liberação de calor de compostos orgânicos causados pela sua combustão. Depois de 550°C, não é observada perda de massa na amostra.

Figura 34. Análise de 1) perda de massa (TG) e 2) calorimetria exploratória diferencial (DSC) – Rota A.



Na Figura 35 são mostradas as curvas DSC/TG para o ambigel de nióbia feito pela rota B. Na curva TG é possível observar uma primeira perda de massa até 120°C acompanhada de um pico endotérmico na curva DSC, resultado da evaporação das moléculas de água, acetona, etanol, ácido acético e ciclohexano adsorvidas fisicamente no material. A perda de massa entre 250°C e 500°C é principalmente atribuída à degradação de compostos orgânicos, evaporação de moléculas de água quimicamente adsorvidas e decomposição de nitratos e acetatos. Na faixa de temperatura entre 250°C e 450°C, a curva DSC apresenta dois picos exotérmicos principais devido à decomposição e liberação de calor de compostos orgânicos causados pela sua combustão. Depois de 500°C, não é observada perda de massa na amostra.

Figura 35. Análise de 1) perda de massa (TG) e 2) calorimetria exploratória diferencial (DSC) – Rota B.



### 5.3. Propriedades físicas

#### 5.3.1. Área superficial específica e distribuição de tamanho de poros

Todas as composições preparadas neste trabalho formaram géis e posteriormente ambigéis brancos para a Rota A (Figura 36) e translúcidos para a Rota B (Figura 37).

Figura 36. Alcogel e ambigel produzidos – Rota A.

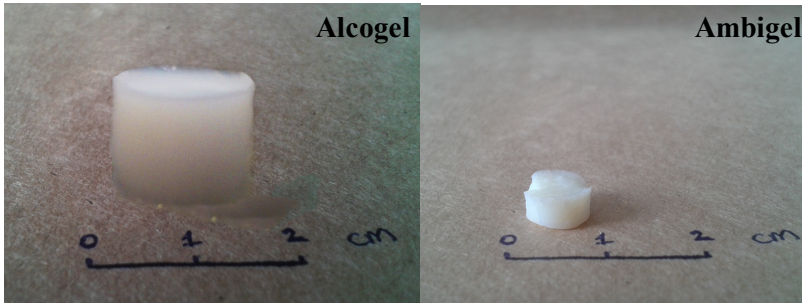
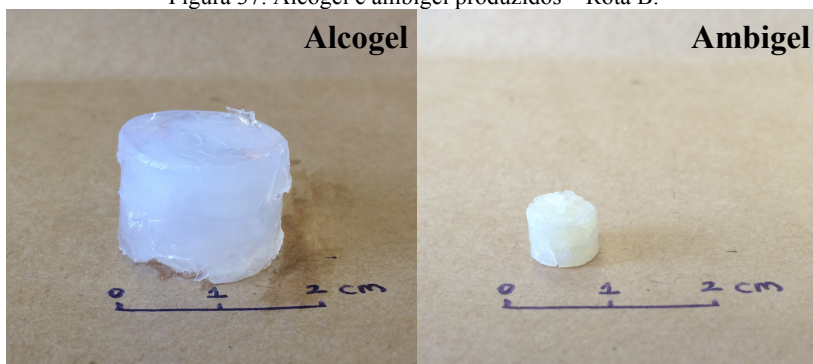




Figura 37. Alcogel e ambigel produzidos – Rota B.



As propriedades físicas avaliadas foram: área superficial específica ( $S$ ), volume de poros ( $V_{\text{poro}}$ ) e raio de poro ( $r_{\text{poro}}$ ). Dependendo da composição obtiveram-se ambigéis com diferentes propriedades físicas. Na Tabela 12 são apresentados os valores obtidos para cada amostra. Na Figura 38 e na Figura 39 é mostrada a distribuição de tamanho de poro para cada amostra da Rota A e da Rota B respectivamente.

Tabela 12. Área superficial, volume de poro e raio de poro.

Amostra	$S$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{poro}}$ ( $\text{cc/g}$ )	$R_{\text{poro}}$ (nm)
A1	95	0.28	3.25
A2	92	0.27	1.69
A3	103	0.29	2.83
A4	106	0.32	2.80
B1	47	0.11	1.72
B2	65	0.18	2.47
B3	99	0.27	2.46
B4	32	0.07	1.72
B5	45	0.05	1.71
B6	39	0.10	1.69
B7	40	0.06	1.73
B8	31	0.07	1.72
B9	34	0.05	1.71

O uso de um solvente apolar reduz as forças capilares durante a secagem dos géis e minimiza o colapso dos poros. Os ambigéis resultantes são mais porosos e têm maior área superficial e uma distribuição de tamanho de poro mais ampla do que os xerogéis (DONG ET AL., 2000). Outros autores reportaram uma área superficial BET de  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  para o xerogel de nióbia (KO ET AL., 1990) e em torno de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  para aerogéis de nióbia (KO ET AL., 1990; BRODSKY ET AL., 1995; BRODSKY ET AL., 1996; SUH ET AL., 2000). A maior área obtida para os ambigéis fabricados foi de  $106 \text{ m}^2/\text{g}$  para a Rota A e  $99 \text{ m}^2/\text{g}$  para a Rota B, portanto o ambigel apresentou menor área superficial do que o aerogel e maior área superficial do que o xerogel como era esperado. As amostras feitas pela Rota A apresentaram em média maior área superficial, volume de poro e raio de poro e uma distribuição de tamanho de poros mais ampla do que as amostras produzidas pela Rota B. Porém, o valor máximo de área superficial obtido para a Rota B é próximo aos valores de área superficial obtidos para a Rota A.

Figura 38. Distribuição de tamanho de poro – Rota A.

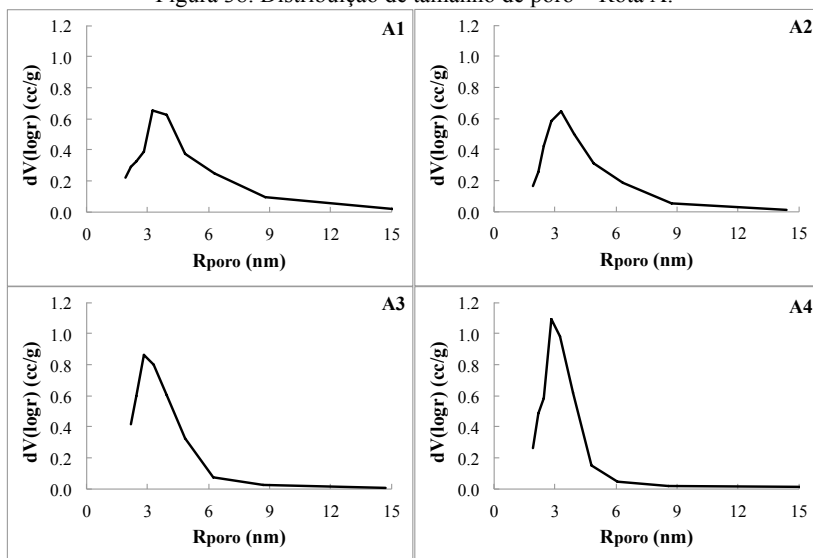
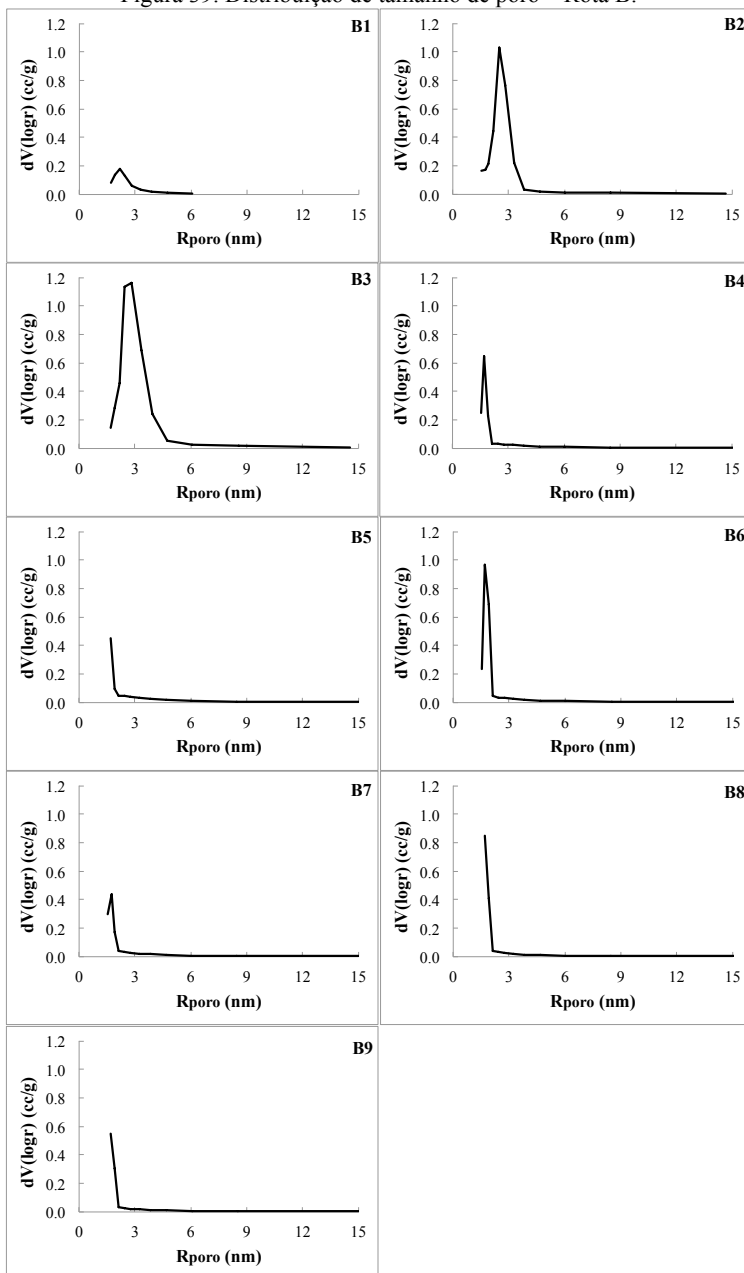


Figura 39. Distribuição de tamanho de poro – Rota B.



A matriz de correlação entre os parâmetros de síntese e as propriedades físicas medidas é mostrada na Tabela 13.

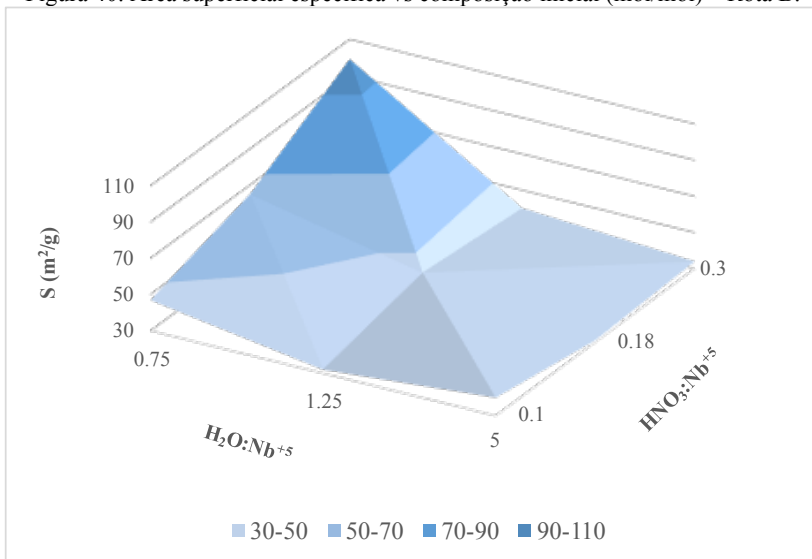
Tabela 13. Matriz de correlação entre os parâmetros de síntese e as propriedades físicas.

Rota	Variável	H <sub>2</sub> O:Nb <sup>+5</sup>	HNO <sub>3</sub> :Nb <sup>+5</sup>	OP	HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O
A	S	<b>0.96</b>	0.01	-	<b>-0.71</b>
	V <sub>poro</sub>	<b>0.79</b>	0.19	-	-0.55
	r <sub>poro</sub>	0.30	<b>-0.69</b>	-	<b>-0.83</b>
B	S	-0.51	0.36	0.44	<b>0.88</b>
	V <sub>poro</sub>	-0.54	0.37	0.17	<b>0.89</b>
	r <sub>poro</sub>	-0.43	0.28	0.34	<b>0.76</b>

Na Rota A a área superficial aumenta com o aumento da razão molar de H<sub>2</sub>O:Nb<sup>+5</sup> e diminui com a razão molar de HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O. O volume de poro aumenta com o incremento da razão molar de H<sub>2</sub>O:Nb<sup>+5</sup> e o raio médio dos poros diminui com o aumento das razões molares de HNO<sub>3</sub>:Nb<sup>+5</sup> e HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O. O aumento na quantidade de água também gerou uma distribuição de tamanho de poro mais ampla. Como foi discutido na seção 5.2, maior quantidade de água gerou géis mais viscosos devido à possível criação de cadeias mais longas e emaranhadas que por sua vez pode ter causado o aumento da área superficial, a produção de uma estrutura mais porosa e a diminuição do tamanho de poro. Resultados similares para o tamanho de poro foram reportados para a nióbia antes (SUH ET AL., 1996).

Ao contrário, na Rota B o único parâmetro que teve um efeito nas propriedades físicas dos ambigéis foi a razão molar de HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O, a qual influencia diretamente o pH da solução. Na Figura 40 o seu efeito sobre a área superficial pode ser observado. O aumento da razão molar HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O aumentou a área superficial, o volume de poro, o tamanho de poro e gerou uma distribuição de tamanho de poro mais ampla. A diminuição do pH pode ter produzido cadeias mais longas e interconectadas que podem ter aumentado o valor dessas variáveis.

Figura 40. Área superficial específica vs composição inicial (mol/mol) – Rota B.



As amostras A4 (maior razão molar de  $\text{H}_2\text{O}:\text{Nb}^{+5}$ , e maior razão molar de  $\text{HNO}_3:\text{Nb}^{+5}$ ) e B3 (menor razão molar de  $\text{H}_2\text{O}:\text{Nb}^{+5}$ , maior razão molar de  $\text{HNO}_3:\text{Nb}^{+5}$ , maior razão molar de  $\text{OP}:\text{Nb}^{+5}$ , maior razão molar de  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ ) apresentaram as áreas superficiais específicas mais altas e as viscosidades mais altas na sua respectiva rota de síntese. Desta maneira, pode-se dizer que a viscosidade poderia ser um parâmetro de controle sobre a área superficial específica.

Os resultados apresentados nesta seção para área superficial e distribuição de tamanho de poro valida o uso da rota desenvolvida neste documento usando  $\text{NbCl}_5$  como precursor com uma área superficial específica comparável à área apresentada por ambigéis feitos pela rota do alcóxido.

### 5.3.2. Band gap

Os espectros UV-Vis são mostrados na Figura 41 para a Rota A e na Figura 42 para a Rota B. Nas duas rotas a transmitância incrementa com o aumento do comprimento de onda atingindo um valor máximo de  $\sim 65\%$  entre 740 nm e 900 nm na Rota A e um valor máximo de  $\sim 76\%$  em 748 nm na Rota B. No espectro da luz visível (390 nm – 750 nm) obteve-se uma transmitância que varia entre 50.8% e 64.7% para a Rota A e entre

67.5% e 76% para a Rota B. As amostras feitas pela Rota A apresentaram cor branca (Figura 36) em concordância com os valores baixos de absorvância e médios de transmitância obtidos. Na Rota B obteve-se absorvância baixa e transmitância alta no espectro inteiro da luz visível em concordância com a cor translúcida observada para as amostras feitas por essa rota (Figura 37).

Figura 41. Espectro UV-Visível – Rota A.

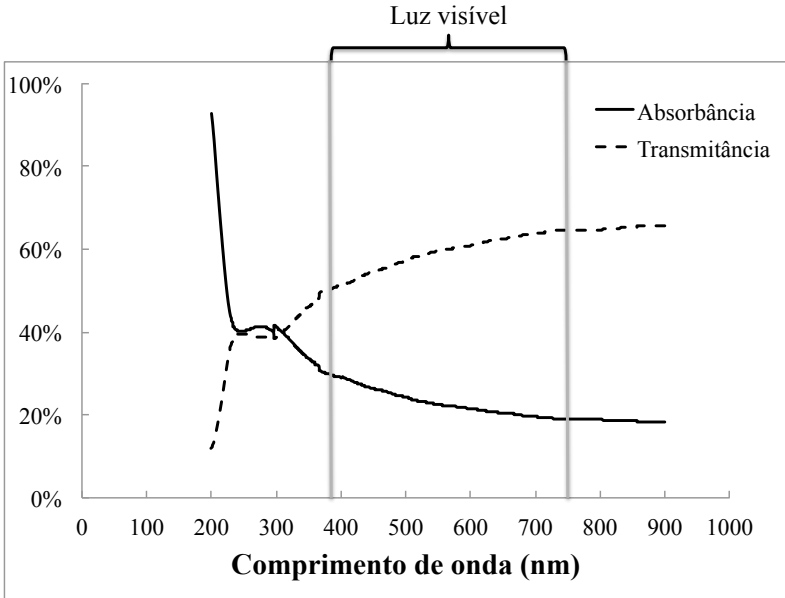
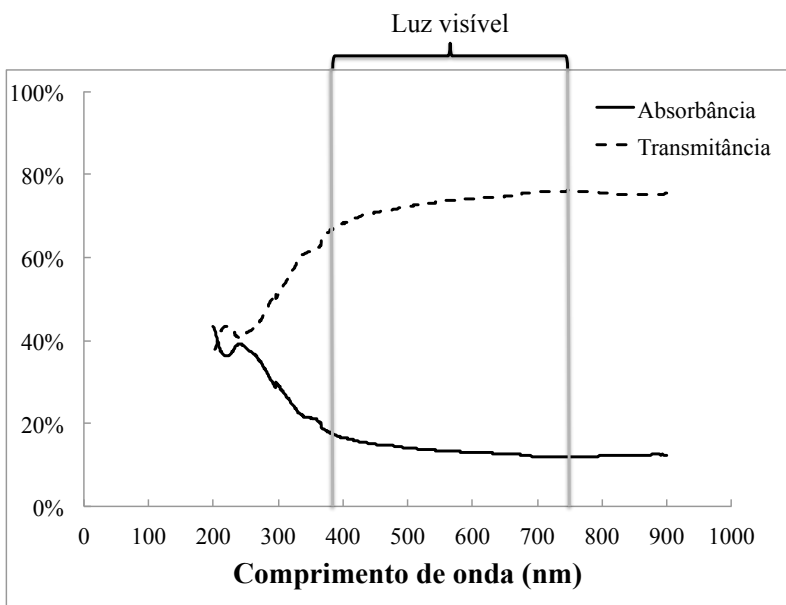


Figura 42. Espectro UV-Visível – Rota B.



Na Figura 43 e na Figura 44 apresentam-se os gráficos de Tauc das rotas A e B respectivamente. Para ambas rotas, obteve-se um band gap indireto ( $n=1/2$ ) de 5.23 eV para a Rota A, e de 2.9 eV para a Rota B. Este valores estão de acordo com muitos dos resultados reportados na literatura. Para a nióbia têm sido reportados valores de band gap entre 2.8 e 5.3 eV (SCHULTZE ET AL., 2000; RANI ET AL., 2014).

Barros Filho et al. (1997) reportaram um band gap indireto de 3.4 eV para filmes amorfos e transparentes usando como precursor  $NbCl_5$ ; Lenzmann et al. (2000) obtiveram filmes amorfos de nióbia com um band gap indireto de 3.25 eV; e outros autores (ÖZER ET AL., 1996; VERMA ET AL., 2013; USHA ET AL., 2015) reportaram um band gap indireto que varia entre 2.8 e 3.8 eV para filmes amorfos e transparentes. Por outro lado, Vijh (1972) reportou filmes com um band gap de 5.3 eV para a nióbia.

Figura 43. Gráfico de Tauc – Rota A.

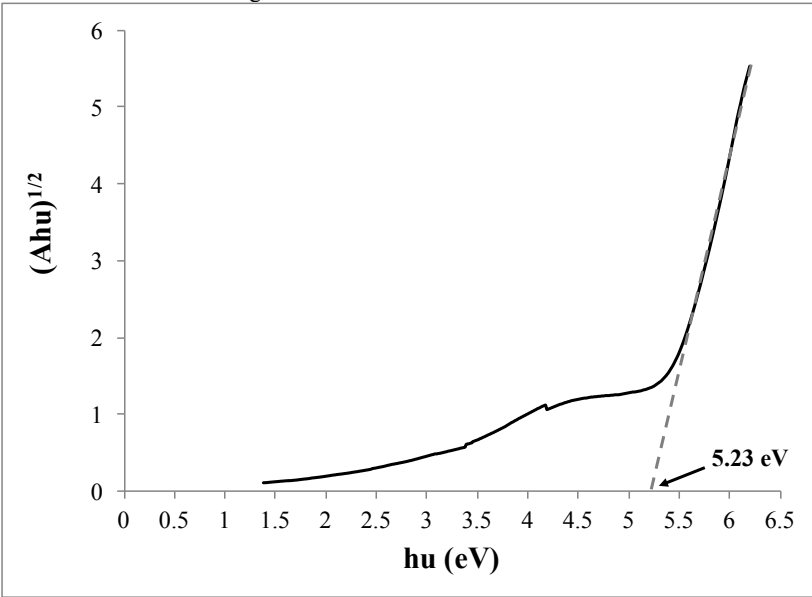
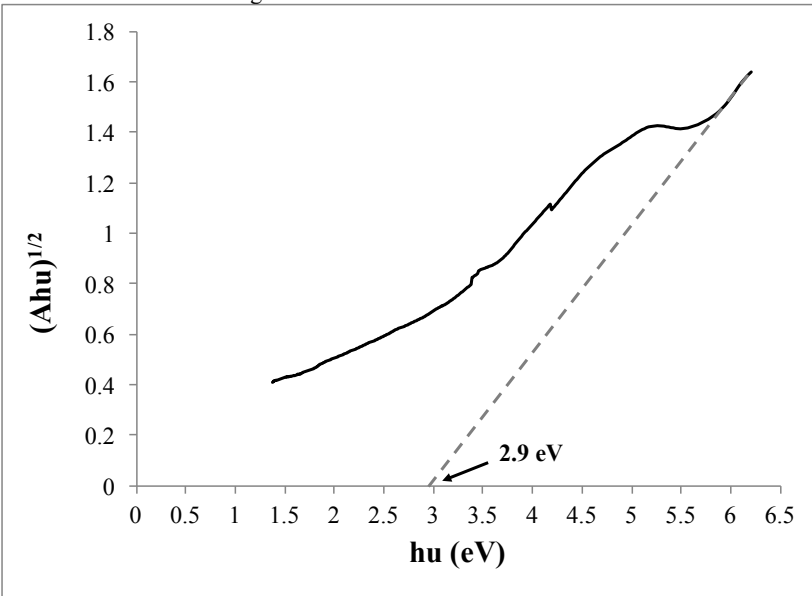


Figura 44. Gráfico de Tauc – Rota B.





## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho avaliou-se o efeito de parâmetros de síntese como razão molar de água ( $\text{H}_2\text{O}:\text{Nb}^{+5}$ ), razão molar de catalisador ( $\text{HNO}_3:\text{Nb}^{+5}$ ), razão molar de óxido de propileno ( $\text{OP}:\text{Nb}^{+5}$ ) e razão molar de ácido nítrico em relação à água ( $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ ) na transição sol-gel, nas propriedades reológicas e nas propriedades físicas como área superficial específica, distribuição de tamanho de poro, cor, transmissão no espectro visível e energia de band gap de ambigéis de nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). O estudo permitiu o desenvolvimento de uma rota de síntese usando  $\text{NbCl}_5$  como precursor e a sua validação em comparação com a rota do alcóxido, uma rota bem conhecida e estudada para sintetizar nióbia pelo processo sol-gel mas na qual o precursor ( $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ) tem um custo e cuidado muito alto.

No ensaio de viscosidade em função do tempo, foi possível identificar um comportamento comum independentemente da rota e das composições utilizadas que pode ser dividido em quatro regiões principais: uma primeira região de gelificação, uma segunda região de envelhecimento, uma terceira região de platô (viscosidade constante) e uma última região onde o gel começa a quebrar-se. Todos os géis produzidos apresentaram comportamento pseudoplástico com tensão de escoamento e tixotropia.

Em ambas rotas os parâmetros de síntese tiveram um efeito na transição sol-gel, nas propriedades reológicas e nas propriedades físicas dos alcogéis e ambigéis produzidos. Em ambas rotas, o tempo de gelificação diminuiu com o aumento na quantidade de água e aumentou com a diminuição do pH. O aumento da quantidade de água diminuiu a viscosidade dos géis na Rota A e aumentou a viscosidade dos géis feitos pela Rota B. Os géis produzidos mediante a Rota B apresentaram maiores viscosidades do que os géis produzidos pela Rota A. Na Rota A a área superficial, o volume de poro, o tamanho de poro e a distribuição de tamanho de poro foram influenciados tanto pela quantidade de água presente na solução quanto pelo pH. A área superficial específica aumentou com o aumento na razão molar de  $\text{H}_2\text{O}:\text{Nb}^{+5}$  para a Rota A e com a diminuição do pH para a Rota B. A área superficial máxima obtida na Rota B é próxima à área superficial dos géis obtidos pela Rota A e valida o uso da Rota B (usando  $\text{NbCl}_5$ ) para a fabricação de géis porosos com propriedades muito próximas às da rota do alcóxido a um menor custo econômico.

Os géis e ambigéis feitos pela Rota A apresentaram cor branca enquanto os géis e ambigéis sintetizados usando a Rota B apresentaram

translucidez. A Rota A apresentou uma transmitância no espectro visível entre 50.8% e 64.7% a Rota B entre 67.5% e 76%. Obtiveram-se valores de band gap de 5.3 eV e 2.9 eV para a Rota A e para a Rota B respectivamente.

Em conclusão, na fabricação de ambigéis mediante o processo sol-gel os parâmetros de síntese são um ponto de controle para a obtenção de estruturas com diferentes características. Variáveis como tempo de gelificação e viscosidade têm um efeito grande nas propriedades físicas dos géis secos. A Rota B ( $\text{NbCl}_5$ ) demonstrou ser uma rota adequada para preparar géis e ambigéis com propriedades comparáveis aos produzidos mediante a Rota A ( $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ). Os ambigéis produzidos mediante a Rota B é um material promissório para o seu uso em fotocatalise devido ao seu valor de energia band gap.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

Em relação ao estudo reológico, a medição da viscosidade em função do tempo e a identificação das regiões podem ser feitas para outros materiais com objetivo de definir um modelo que descreva a transição sol-gel de nanomateriais sintetizados pelo processo sol-gel e assim poder controlar pre-experimentalmente variáveis como tempo de gelificação, tempo de envelhecimento e viscosidade máxima. Também, com os resultados obtidos neste trabalho poderia aprofundar-se no estudo da Rota B tendo em conta os fatores e os níveis que foram achados como relevantes.

Por outro lado, as propriedades fotocatalíticas dos ambigéis feitos pela Rota B devem ser estudadas. Este material mostra-se como promissório para esta aplicação.



## 8. PUBLICAÇÕES

GRANADOS, L.; VALGAS DE SOUZA, L.; FALK, G.; HOTZA, D.; ESCOBAR, J.A.; RODRIGUES NETO, J.B.; RAMBO, C.R. Influence of synthesis parameters on the sol-gel transition and physical properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ambigels. Microporous and mesoporous materials. Em processo de aceitação.

GRANADOS, L.; VALGAS DE SOUZA, L.; FALK, G.; HOTZA, D.; ESCOBAR, J.A.; RODRIGUES NETO, J.B.; RAMBO, C.R. Sol-gel transition and physical properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ambigels obtained from Nb(OEt)<sub>5</sub>. Pendente para publicação.



## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AEGERTER, M.A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 80, p. 401 – 422, 2001.

AEGERTER, M.A.; SCHMITT, M.; GUO, Y. Sol-gel niobium pentoxide coatings: Applications to photovoltaic energy conversion and electrochromism. **International Journal of Photoenergy**, v. 4, p. 1 – 10, 2002.

AEGERTER, M. A.; LEVENTIS, N.; KOEBEL, M. **Aerogels Handbook: Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies**. New York, EUA: Springer, 2011. 970 p.

AIRA/Nanotec. Roadmaps at 2015 on Nanotechnology in the sectors of Materials, Health & Medical Systems. 2006, 83 p.

ALQUIER, C.; VANDENBORRE, M.T.; HENRY, M. Synthesis of Niobium Pentoxide Gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 79, p. 383 – 395, 1986.

ARITA, M.; HAYASHI, Y. Photoelectrochemical properties of anodic oxide film on niobium. **Materials Transactions JIM**, v. 35, p. 233 – 237, 1994.

BARNES, H.A. Thixotropy – A review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 70, p. 1 – 33, 1997.

BARROS FILHO, D.A.; ABREU FILHO, P.P.; WERNER, U. AEGERTER, M.A. Photoelectrochemical properties of sol-gel Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, p. 735 – 742, 1997.

BLEUZEN, A.; BARBOUX-DOEUFF, S.; FLAUD, P.; SANCHEZ, C. Rheological study of titanium oxide-based gels. **Materials Research Bulletin**, v. 29 (12), p. 1223 – 1232, 1994.

BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. **Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing**. Boston, EUA: Academic Press, 1990,

908 p.

BRODSKY, C.; KO, E.I. Effect of supercritical drying temperature on the properties of zirconia, niobia and titania-silica aerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 186, p. 88 – 95, 1995.

BRODSKY, C.; KO, E.I. Effects of preparative and supercritical drying parameters on the physical properties of niobia aerogels. **Langmuir**, v. 12, p. 6164 – 6166, 1996.

CHAMBON, F.; WINTER, H. Stopping of crosslinking reaction in a PDMS polymer at the gel point. **Polymer Bulletin**, v. 13, p. 499 – 503, 1985.

CHANG, Q.; CERNEAUX, S.; WANG, X.; XIAOZHEN, Z.; WANG, Y.; ZHOU, J. Evidence of ZrO<sub>2</sub> sol-gel transition by gelation time and viscosity. **Journal of Sol-Gel Science Technology**, v. 73, p. 208 – 214, 2015.

COLBY, M.W.; OSAKA, A.; MACKENZIE, J.D. Temperature dependence of the gelation of silicone alkoxides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 99, p. 129 – 139, 1988.

DE CONTO, C. **Aerogels obtained by using supercritical carbon dioxide**. 2012. Projet de fin d'étude – Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimique, Université de Lorraine, Nancy, França, 2012.

DECANIO, E.C.; NERO, V.P. Characterization of the Acidic Properties of Niobia-Containing Aerogels with [<sup>18</sup>O]Ethanol Dehydration. **Journal of Catalysis**, v. 146, p. 317 – 319, 1994.

DONG, W.; ROLISON, D.R.; DUNN, B. Electrochemical properties of high surface area vanadium oxide aerogels. **Electrochemical and Solid State Letters**, v. 3 (10), p. 457 – 459, 2000.

DREXLER, E.; PAMLIN, D. Nano-solutions for the 21st century: Unleashing the fourth technological revolution. Recuperado de Oxford Martin School. Programme on the Impacts of Future Technology, University of Oxford, Oxford, United Kingdom, 2013.

ECKERT, J. Niobium and niobium compounds. In: ELVERS, B.;



HAWKINS, S.; SCHULZ, G. **Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 5ta edição, v. A17, 1990, p. 251 – 264.

FALK, G. ; BORLAF, M. ; BENDO, T. ; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P.; RODRIGUES NETO, J.B. ; MORENO, R. Colloidal Sol-Gel Synthesis and Photocatalytic Activity of Nanoparticulate Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Sols. **Journal of the American Ceramic Society**, 2016, in press.

FRACALOSSO, C. Study on the development of nanotechnology in advanced countris and Brazil. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 45 (2), p. 189 – 200, 2009.

FUNK, H.; RÖMER, F. Über die Reaktion einiger wasserfreier Chloride mit wasserfreier Essigsäure und Ameisensäure. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 238, p. 288 – 294, 1938.

FUNK, H.; NIEDERLÄNDER, K. Über die Einwirkung von Niob- und Tantalpentachlorid auf organische Verbindungen (III. Mitteil.). **Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft A/B**, v. 62, p. 1688 – 1691, 1929. doi: 10.1002/cber.19290620704

GASH, A.E.; TILLOTSON, T.M.; SATCHER JR, J.H. HRUBESH, L.W.; SIMPSON, R.L. New sol-gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursors. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 285, p. 22 – 28, 2001.

GMELIN, L. Niob und Sauerstoff. In: GMELON, L. **Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie**, v. B1. Weinheim/Bergstrasse: Verlag Chemie GmbH, p. 49 – 79, 1970.

GUO, Y. Nanocrystalline sol-gel Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coatings: Preparation, characterisation and application to photovoltaic cell, lithium battery and electrochromic device (Doctoral dissertation). Recuperado de Open-Access-Server SciDok: Wissenschaftliche Dokumente der Universität des Saarlandes. Institut für Neue Materialien, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Germany, 2002.

HENCH, L.L.; WEST, J.K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, p. 33 – 72, 1990.

HRUBESH, L.W. Aerogel applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 225, p. 335 – 342, 1998.

HÜSING, N.; SCHUBERT, U. Aerogels – Airy Material: Chemistry, Structure and Properties. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 37, p. 22 – 45, 1998.

KEYSAR, S.; COHEN, Y.; SHAGAL, S.; SLOBODIANSKY, S.; GRADER, G.S. Effect of aging on alumina gels rheology and aerogels surface area. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 14, p. 131 – 136, 1999.

KIM, J. **Synthesis and characterization of nanostructured transition metal oxides for energy storage devices**. 2012. 106 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – University of California, Los Angeles, 2012.

KO, E.I. Sol-Gel process. In: ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. Preparation of Solid Catalysts. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999.

KO, E.I.; MAURER, S.M. Synthesis of niobium pentoxide aerogels. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 1062 – 1063, 1990.

IN, M.; PRUD'HOMME, R.K. Fourier transform mechanical spectroscopy of the sol-gel transition in zirconium alkoxide ceramic gels. **Rheologica Acta**, v. 32, p. 556 – 565, 1993.

LANDAU, M.V. Sol-gel process. In: ERTL, G.; KNOZINGER, H.; SCHUTH, F.; WEITKAMP, J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, 119 – 160, 2008.

LEE, R.; CRAYSTON, J. Sol-Gel Processing of Niobium Chloroalxides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 4 (7), p. 1093 – 1100, 1994.

LEBEDEVA, Y.E.; POPOVICH, N.V.; ORLOVA, L.A.; CHAINIKOVA, A.S.; SOLNTSEV, S.St. Study of rheological properties of solutions in sol-gel synthesis of materials in the  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  system. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 87 (11), p. 1625 – 1629, 2014.

- LENZMANN, F.; SHKLOVER, V.; BROOKS, K.; GRÄTZEL, M. Mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films: Influence of degree of crystallinity on properties. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 19, p. 175 – 180, 2000.
- LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. Sol-Gel chemistry of transition metal oxides. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 18, p. 259 – 341, 1988.
- LUTHER, W. Technological Analysis: Industrial application of nanomaterials – chances and risks. Future Technologies Division, VDI Technologiezentrum GmbH, Düsseldorf, Germany, 2004.
- MAURER, S.M.; KO, E.I. Structural and acidic characterization of niobia aerogels. **Journal of Catalysis**, v. 135, p. 125 – 134, 1992.
- MAURER, S.M.; KO, E.I. Synthesis and characterization of niobia-containing aerogels. **Catalysis Letters**, v. 12, p. 231 – 238, 1992.
- MEHROTRA, R.C.; KAPOOR, P.N. Organic compounds of Niobium and Tantalum: Alcoholysis reactions of Niobium and Tantalum pentaalkoxides. **Journal of Less-Common Metals**, v. 10, p. 354 – 361, 1966.
- MEHROTRA, R.C.; RAI, A.K.; KAPOOR, P.N.; BOHRA, R. Organic derivatives of Niobium (V) and Tantalum (V). **Inorganica Chimica Acta**, v. 16, p. 237 – 267, 1976.
- MORENO, R. **Reología de suspensiones cerámicas**. Madri, Espanha: Consejo superior de investigaciones científicas, 2005, 325 p.
- NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, p. 3603 – 3524.
- ÖZER, N.; BARRETO, T.; BIIYIKLIMANLI, T.; LAMPERT, C.M. Characterization of sol-gel deposited niobium pentoxide films for electrochromic devices. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 36, p. 433 – 443, 1996.
- PAJONK, G.M. Catalytic aerogels. **Catalysis today**, v. 35, p. 319 – 337,

1997.

PHONTHAMMACHAI, N.; CHAIRASSAMEEWONG, T.; GULARI, E.; JAMIESON, A.M.; WONGKASEMJIT, S. Structural and rheological aspect of mesoporous nanocrystalline TiO<sub>2</sub> synthesized via sol-gel process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, p. 261 – 271, 2003.

PHONTHAMMACHAI, N.; RUMRUANGWONG, M.; GULARI, E.; JAMIESON, A.M.; JITKARNKA, S.; WONGKASEMJIT, S. Synthesis and rheological properties of mesoporous nanocrystalline CeO<sub>2</sub> via sol-gel process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 247, p. 61 – 68, 2004.

PIPREK, J. **Semiconductor optoelectronic devices**. Academic Press, 2003, 279 p.

PITKETHLY, M. Nanomaterials – the driving force. **Materials Today**, v. 7 (12), p. 20 – 29, 2004.

PIERRE, A.C.; PAJONK, G.M. Chemistry of aerogels and their applications. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 4243 – 4265, 2002.

PONTON, A.; BARBOUX-DOEUFF, S.; SANCHEZ, C. Rheology of titanium oxide based gels: determination of gelation time versus temperature. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 162, p. 177 – 192, 1999.

PONTON, A.; BARBOUX-DOEUFF, S.; SANCHEZ, C. Physico-chemical control of sol-gel transition of titanium alkoxide-based materials studied by rheology. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 45 – 53, 2005.

PONTON, A.; GRIESMAR, P.; BARBOUX-DOEUFF, S.; SANCHEZ, C. Rheological investigation of the sol-gel transition: effect of hydrolysis variation in silicon oxide and titanium oxide based matrices. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p. 3125 – 3129, 2001.

PONTON, A.; WARLUS, S.; GRIESMAR, P. Rheological study of the sol-gel transition in silica alkoxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 249, p. 209 – 216, 2002.

RABÊLO, A.A.; BOZANO, D.F.; FLORENTINO, A.; AEGERTER, M.A. Caracterização estrutural de aerogéis de nióbio para fins catalíticos. **Anais do 38<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Blumenau, 1994.

RAMAHAM, M.N. Sol-gel processing. In: **Ceramic Processing and Sintering**, 2da edição. Boca Raton, E.U.A: Taylor & Francis., 2003, cap. 5, p. 316 – 318.

RANI, R.; ZOOLFAKAR, A.; O'MULLANE, A.; AUSTIN, M.; KALANTAR-ZADEH, K. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 15683 – 15703, 2014.

RISTIC, M.; POPOVIC, S.; MUSIC, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powders. **Material Letters**, v. 58, p. 2658 – 2663, 2004.

RO, J.C.; CHUNG, I.J. The rheology of silica sols during the gelation process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 126, p. 259 – 266, 1990.

ROLISON, D.R.; DUNN, B. Electrically conductive oxide aerogels: new materials in electrochemistry. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p. 963 – 980, 2001.

RUDÉ PAYRÓ, E.; LLORENS LLACUNA, J. Rheological characterization of the gel point in sol-gel transition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 2220 – 2225, 2006.

SACKS, M.D.; SHEU, R. Rheological properties of silica sol-gel materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 92 (2-3), p. 383 – 396, 1987.

SAKKA, S.; KAMIYA, K. The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 48, p. 31 – 46, 1982.

SAKKA, S. Sol-gel technology as representative processing for nanomaterials: case studies on the starting solution. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 46, p. 241 – 249, 2008.

SCHÄFER, H.; GRUEHN, R.; SCHULTE, F. The Modifications of Niobium Pentoxide. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 5, p. 40, 1966.

SCHMIDT, H. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, p. 51 – 64, 1988.

SCHMITT, M. Entwicklung dotierter und undotierter färbende Elektrode in elektrochromen Systemen (Doctoral dissertation). Retrieved from Open-Access-Server SciDok: Wissenschaftliche Dokumente der Universität des Saarlandes. Institut für Neue Materialien, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Germany, 2000.

SCHULTZE, J.W.; LOHRENGEL, M.M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2499 – 2513, 2000.

SERRANO, E.; RUS, G.; GARCIA-MARTINEZ, J. Nanotechnology for sustainable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2373 – 2384, 2009.

SHOJAIE-BAHAABAD, M.; TAHERI-NASSAJ, E.; NAGHIZADEH, R. An alumina-YAG nanostructured fiber prepared from an aqueous sol-gel precursor: preparation, rheological behavior and spinnability. **Ceramics International**, v. 34, p. 1893 – 1902, 2008.

SIVADE, D.; BOURRET, D.; BOUAZIZ, J.; SEMPERE, R. Aerogel in the System Nb-Si. **Journal de Physique Colloques**, v. 50 (C4), p. 79 – 84, 1989.

SONG, K.C.; CHUNG, I.J. Rheological properties of aluminum hydroxide sols during sol-gel transition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 107, p. 193 – 198, 1989.

STREETMAN, B.; BANERJEE, S.K. **Solid state electronica devices**. PHI Learning, 2009.

SUH, D.J.; PARK, T.J. Sol-gel strategies for pore size control of high-surface-area transition-metal oxide aerogels. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 509 – 513, 1996.

SUH, D.J.; PARK, T.J.; SONN, J.H.; HAN, Y.; LIM, J.C. Aging behavior of metal oxide aerogels. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 17 (1), p. 101 – 104, 2000.

SUH, D.J. Catalytic applications of composite aerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 350, p. 314 – 319, 2004.

TEIXEIRA DA SILVA, V.L.S.; KO, E.I.; SCHMAL, M.; OYAMA, S.T. Synthesis of niobium carbide from niobium oxide aerogels. **Chemistry of Materials**, v. 7, p. 179 – 184, 1995.

USHA, N.; SIVAKUMAR, R.; SANJEEVIRAJA, C.; ARIVANANDHAN, M. Niobium pentoxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) thin films: rf power and substrate temperature induced changes in physical properties. **Optik**, v. 126, p. 1945 – 1950, 2015.

VAJTAI, R. Science and Engineering of Nanomaterials. In: VAJTAI, R. Springer Handbook of Nanomaterials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2013.

VERMA, A.; SINGH, P.K. Sol-gel derived nanostructured niobium pentoxide thin films for electrochromic applications. **Indian Journal of Chemistry**, v. 52<sup>A</sup>, p. 593 – 598, 2013.

VIJH, A. Relationship between band gaps of oxides and the standard electrode potentials of the oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 17, p. 91 – 97, 1972.

XIAO, Y.; SHEN, J.; XIE, Z.; ZHOU, B.; WU, G. Microstructure control of nanoporous silica thin film prepared by sol-gel process. **Journal of Material Science and Technology**, v. 23 (4), p. 504 – 508, 2007.

XU, R.; POPE, E.; MACKENZIE, J.D. Structural evolution of sol-gel systems through viscosity measurement. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 106, p. 242 – 245, 1988.

YING, J. Nano solutions for the 21st century. **Nano Today**, v. 3 (3 – 4), p. 1, 2008.

WARD, D.; KO, E.I. Synthesis and structural transformation of zirconia aerogels. **Chemistry of Materials**, v. 5, p. 956 – 969, 1993.

WARD, D.; KO, E.I. Preparing catalytic materials by the sol-gel method. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 421 – 433, 1995.

WOLF, C.; ROSSEL, C. Sol-gel formation of zirconia: preparation, structure and rheology of sols. **Journal of Materials Science**, v. 27, p. 3749 – 3755, 1992.