

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Tiago Henrique Silva Madalena

**ESTUDO CINÉTICO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DO
OXICARBONATO DE NIÓBIO OBTIDO POR SÍNTESE SOLVOTÉRMICA
ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS**

Belo Horizonte
2021

UFMG/ICEX/DQ.1.462^a
D.794

Tiago Henrique Silva Madalena

**ESTUDO CINÉTICO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DO
OXICARBONATO DE NÍOBIO OBTIDO POR SÍNTESE SOLVOTÉRMICA
ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Luciano Andrey Montoro

Belo Horizonte

2021

Ficha Catalográfica

M178e Madalena, Tiago Henrique Silva
2021 Estudo cinético do comportamento térmico do
D oxicarbonato de nióbio obtido por síntese solvotérmica
assistida por micro-ondas [manuscrito] / Tiago
Henrique Silva Madalena. 2021.
82 f. : il.

Orientador: Luciano Andrey Montoro.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses. 2. Compostos de nióbio -
Síntese - Teses. 3. Cinética química - Teses. 4.
Decomposição química - Teses. 5. Redes neurais
(Computação) - Teses. 6. Microondas - Teses. 7.
Análise térmica - Teses. I. Montoro, Luciano Andrey,
Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Estudo Cinético do Comportamento Térmico do Oxicarbonato de Nióbio Obtido Por Síntese Solvotérmica Assistida Por Micro-ondas"

Tiago Henrique Silva Madalena

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Luciano Andrey Montoro - Orientador
UFMG

Profa. Arilza de Oliveira Porto
UFMG

Prof. Wagner da Nova Mussel
UFMG

Belo Horizonte, 09 de setembro de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Luciano Andrey Montoro, Professor do Magistério Superior**, em 09/09/2021, às 11:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Arilza de Oliveira Porto, Membro**, em 09/09/2021, às 16:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Wagner da Nova Mussel, Membro de comissão**, em 09/09/2021, às 19:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0928467** e o código CRC **2357A9CE**.

Ao meu pai, que apesar das divergências
sempre me apoiou.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer inicialmente ao meu orientador Prof. Luciano Andrey Montoro pela orientação ao longo desses anos que contribuiu de forma significativa na minha formação, às minhas amigas do meu grupo de pesquisa, Débora e Lorena, pela ajuda imensurável tanto no laboratório quanto fora dele.

À Prof.^a Rita de Cássia Sebastião pela paciência e ensinamento para me ajudar a entender o mundo complicado da química teórica e ao Laboratório de Problemas Inversos, em destaque para minhas amigas Natalia e Barbara que sempre estavam dispostas a ouvir minhas reclamações sobre modelos cinéticos independente da hora.

Aos meus amigos que fiz ao longo desses anos no DQ, Entre eles, Rubens, Jorge, Raphael, Natalia Araújo, Natalia Ladeira, Débora, Lorena, Amanda, Antônio Almendagna e Ana Clara. que sempre me incentivaram a não desistir do meu sonho de ser pesquisador, apesar de todo o período conturbado que foi a minha vida nestes últimos 3 anos. Senão fosse pelo incentivo e pela fé, da qual nem eu mesmo tinha em mim, eu jamais estaria entregando este manuscrito e continuar com a carreira. Quero agradecer também a todo mundo que comprou os meus bolos durante o primeiro ano de mestrado, vocês não só ajudaram financeiramente, como permitiram que meu amor pela química aumentasse.

À Rogério, por sempre estar me incentivando e me ajudando a sempre ser uma pessoa melhor e tenho Deus por testemunha que sem você, eu não seria a metade do homem que sou hoje.

À minha mãe por ser essa mulher batalhadora que apesar das adversidades da vida, sempre me ensinou a não desistir dos meus sonhos. Por fim, quero agradecer ao meu pai, que infelizmente faleceu durante esta pandemia, por todo o apoio que você me deu e que mesmo sem entender o que eu faço da vida, sempre ficou feliz quando eu te explicava meus experimentos. Gostaria de ter dado mais valor para o tempo que passamos juntos, mas agora não é mais possível e só me resta lembrar deles com um sorriso no rosto Te amo.

“O deleite que inspiramos nos outros tem esta encantadora peculiaridade: longe de ser diminuído como qualquer outro reflexo, ele retorna a nós mais radiante do que nunca.” **Os Miseráveis (1835)**

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo cinético do comportamento térmico de um oxicarbonato de nióbio, $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Um material inédito recentemente obtido no Departamento de Química da UFMG. Este material foi preparado por síntese solvotérmica assistida por micro-ondas e se apresenta na forma de nanocristais com hábito cristalino bem definido e com tamanho entre 200 – 500 nm. Estudos de decomposição térmica deste novo material mostraram um processo em múltiplas etapas, com transições para uma fase amorfa e posteriormente o T- Nb_2O_5 , envolvendo liberação de gases como produtos (H_2O , CO e CO_2) e absorção de CO_2 . Um estudo cinético do comportamento térmico em condição isoconversional foi utilizado para um melhor entendimento deste novo material e das reações envolvidas na sua decomposição. A metodologia de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) foi utilizada para se obter os valores de energia de ativação e do fator pré exponencial associados a constante cinética de diferentes etapas do processo de decomposição. O ajuste destes dados experimentais a partir de diferentes modelos cinéticos não foi adequado devido à complexidade da decomposição do oxicarbonato de nióbio. Para a análise deste mecanismo utilizou-se uma abordagem teórica que envolve o uso de uma Rede Neural MLP (neural multilayer perceptron). Esta rede permite o uso simultâneo e combinado de diferentes modelos para um melhor ajuste e entendimento da cinética de decomposição. Para os diferentes eventos observados ao longo do processo, a cinética pôde ser descrita por modelos de primeira ordem, difusão tridimensional e contração do sistema.

Palavras-chave: oxicarbonato de nióbio, comportamento térmico, modelos cinéticos método isoconversional, rede neural MLP

ABSTRACT

In this work it was performed a kinetic study of the thermal behavior of a niobium oxycarbonate, $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. This compound is a new and original material recently obtained at the Department of Chemistry / UFMG. This oxycarbonate was prepared from a microwave-assisted solvothermal method, resulting nanocrystals with a well-defined crystalline habit and particle size ranging from 200 to 500 nm. This new material decomposes from a multi-step process with an intermediate amorphous phase, resulting in crystalline $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ with concomitant gas production (H_2O , CO and CO_2) and CO_2 absorption. An isoconversional kinetic analysis was used to study these complex decomposition events. The Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) methodology was used to accurately obtain the activation energy and the pre-exponential factor values associated to the kinetic constants. Different kinetic models were used for a mathematical description of these data. However, single kinetic models were not adequate to describe these complex decomposition events. An accurate analysis was performed from a new theoretical approach based on the construction of a multilayer perceptron neural network (MLP). This neural network uses the different kinetic models in a combined and simultaneous modeling for an accurate analysis of such thermal decomposition events. These different decomposition events were successfully described by a combination of first-order kinetic model with 3D diffusion and geometrical contraction models.

Key-words: niobium oxycarbonate, thermal behavior, kinetic models isoconversional method, MLP neural network

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. RESERVAS DE MINÉRIO DE NIÓBIO DO BRASIL, (FONTE: IBRAM 2012).....	19
FIGURA 2. EXPORTAÇÃO DE COMPOSTOS DE NIOBIO NO PERIODO DE 2000 A 2011, (FONTE: IBRAM 2012)	20
FIGURA 3. MODIFICAÇÕES DE Nb_2O_5 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. ADAPTADO DE KO ET AL. ¹⁵	ERRO!
INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
FIGURA 4. ESTRUTURA CRISTALINA DA FASE T- Nb_2O_5 CALCULADA POR KATO E TAMURA.ERRO!	INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 5. ESQUEMA DE UM ANALISADOR TERMOGRAVIMÉTRICO APLICADO PARA ANÁLISE TÉRMICA DE SÓLIDOS. MODIFICADO DE DEMIRBAS (2009).....	27
FIGURA 6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO DO TT Nb_2O_5 . MODIFICADO DE MARTINS (2019).	28
FIGURA 7. CURVAS ASSCIADAS AO A CADA GRAU DE CONVERSÃO EM RELAÇÃO A TEMPERATURA. ADAPTADA DE VYAZOVKIN ET AL (2011)[...]	37
FIGURA 8. COMPARAÇÃO ESQUEMATIZADA ENTRE NEURÔNIO ARTIFICIAL E O BIOLÓGICO. (FONTE: FERREIRA, 2012)	40
FIGURA 9, REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA REDE NEURAL DO TIPO MLP (FONTE: DAROS, 2016)	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 10,REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA REDE NEURAL MLP APLICADA A DECOMPOSIÇÃO DE SÓLIDOS.	48
FIGURA 11. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X OBTIDOS PARA A AMOSTRA DO OXICARBONATO DE NIÓBIO, $Nb_2O_4CO_4.H_2O$	53
FIGURA 12.IMAGEM OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO COMPOSTO $Nb_2O_4CO_3.H_2O$	54
FIGURA 13.REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DO COMPOSTO $Nb_2O_4CO_3.H_2O$, OBSERVADA AO LONGO DO EIXO DE ZONA [001]. NESTA IMAGEM ESTÁ INDICADA A CÉLULA UNITÁRIA DE SISTEMA CRISTALINO ROMBOÉDRICO.	55
FIGURA 14.ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E SUA RESPECTIVA DERIVADA (DTG) DA AMOSTRA DE $Nb_2O_4CO_3.H_2O$, JUNTAMENTE COM OS DADOS DE CORRENTE DE ÍONS OBTIDOS POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS. A ANÁLISE FOI REALIZADA EM ATMOSFERA DE ARGÔNIO.	56
FIGURA 16. ESPECTROS DE ABSORÇÃO DA REGIÃO DO INFRAVERMELHO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE OXICARBONATO DE NIÓBIO ($Nb_2O_4CO_3.H_2O$), AMOSTRA APÓS TRATAMENTO A 500 °C E AMOSTRA APÓS TRATAMENTO A 700 °C	57
FIGURA 17. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) EM ATMOSFERAS DE CO_2 E N_2 , DA AMOSTRA DE OXICARBONATO DE NIÓBIO.	60

FIGURA 18. CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA OBTIDAS PARA O OXICARBONATO DE NIÓBIO COM TAXAS DE AQUECIMENTO DE 8,10 E 12 °C.MIN ⁻¹ , DE 30 A 600 °C, EM ATMOSFERA DINÂMICA DE NITROGÊNIO.	61
FIGURA 19. DIVISÃO DOS EVENTOS PARA O ESTUDO CINÉTICO DO OXICARBONATO DE NIÓBIO, ONDE O EVENTO 1 CORRESPONDE À LINHA CONTÍNUA, EVENTO 2 À LINHA TRACEJADA E O EVENTO 3 À LINHA PONTILHADA... 62	62
FIGURA 20. CURVAS DO GRAU DE CONVERSÃO EM RELAÇÃO A TEMPERATURA PARA AS TRÊS TAXAS DE AQUECIMENTO CONSTANTE 8,10 E 12 °C.MIN ⁻¹ PARA (A) EVENTO 1, (B) EVENTO 2, (C) EVENTO 3.....	63
FIGURA 21. AJUSTES OBTIDOS PELO MÉTODO KAS UTILIZANDO OS DADOS EXPERIMENTAIS DAS TRÊS TAXAS DE AQUECIMENTO PARA (A) EVENTO 1, (B) EVENTO 2, (C) EVENTO 3.	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 22. :VARIAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO AO LONGO DO PROCESSO DE DECOMPOSIÇÃO DO EVENTO 1 (A), EVENTO 2 (B) E O EVENTO (3) SEGUNDO A METODOLOGIA KAS.	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 23. RELAÇÃO LINEAR ENTRE LN(K _o) E E _a PARA O EVENTO 1(A), EVENTO (B) E O EVENTO 3 (C).	68
FIGURA 24:AJUSTES DO MODELO COM MENOR ERRO DE AJUSTE (D2) PARA O EVENTO 1 E À DIREITA, AJUSTE COM REDE MLP PARA AS TRÊS TAXAS DE AQUECIMENTO: 8 °C. MIN ⁻¹ (PRETO), 10 °C.MIN ⁻¹ (VERMELHO) E 12 °C.MIN ⁻¹ (AZUL).	70
FIGURA 25:AJUSTES DO MODELO COM MENOR ERRO DE AJUSTE (D4) PARA O EVENTO 2 E À DIREITA, AJUSTE COM REDE MLP PARA AS TRÊS TAXAS DE AQUECIMENTO: 8 °C. MIN ⁻¹ (PRETO), 10 °C.MIN ⁻¹ (VERMELHO) E 12 °C.MIN ⁻¹ (AZUL).	70
FIGURA 26. AJUSTES DO MODELO COM MENOR ERRO DE AJUSTE (R3) PARA O EVENTO 2 E À DIREITA, AJUSTE COM REDE MLP PARA AS TRÊS TAXAS DE AQUECIMENTO: 8 °C. MIN ⁻¹ (PRETO), 10 °C.MIN ⁻¹ (VERMELHO) E 12 °C.MIN ⁻¹ (AZUL).	71
FIGURA 27. CONTRIBUIÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS PARA O AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA EVENTO 1, OBTIDO PELO METODO DE REDE NEURAL MLP.....	71
FIGURA 28. CONTRIBUIÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS PARA O AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA EVENTO 2, OBTIDO PELO METODO DE REDE NEURAL MLP.....	71
FIGURA 29. CONTRIBUIÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS PARA O AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA EVENTO , OBTIDO PELO METODO DE REDE NEURAL MLP.....	71

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: EQUAÇÃO INTEGRADA PARA OS MODELOS DE REAÇÃO PARA O ESTADO SÓLIDO	33
TABELA 2: COEFICIENTES PARA A LINEARIZAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS PELO MÉTODO KAS	65
TABELA 3: VALORES DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO E FATOR PRÉ EXPONENCIAL PARA OS TRÊS EVENTOS, OBTIDOS DO AJUSTE PELO MÉTODO KAS.....	65
TABELA 4: EFEITO DE COMPENSAÇÃO CINÉTICA DOS EVENTOS.	67
TABELA 5: ERROS DE AJUSTE PARA OS MODELOS ISOLADOS E PELA REDE MLP. VARIAÇÃO DE E/RT DE CADA EVENTO PARA O CÁLCULO DA APROXIMAÇÃO SENUM E YANG	69

LISTA DE ABREVIATURAS

Am4	Modelo cinético de Avrami-Erofeev.
Am2	Modelo cinético de Avrami-Erofeev.
AU	Modelo cinético de Avrami-Erofeev.
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
D1	Modelo cinético de difusão em uma dimensão.
D2	Modelo cinético de difusão em duas dimensões.
D3	Modelo cinético de difusão em três dimensões.
D4	Modelo cinético de difusão de Ginstling-Brounshtein.
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
F1	Modelo cinético de primeira ordem.
ICTAC	Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (<i>International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry</i>)
MLP	Rede neural artificial de Multicamadas <i>Perceptron</i> , do inglês <i>MultiLayer Perceptron</i> .
R ₁	Modelo cinético de contração linear.
R ₂	Modelo cinético de contração superficial.
R ₃	Modelo cinético de contração volumétrica.

RNA	Rede neural artificial.
TG	Termogravimetria, do inglês <i>thermo gravimetry analysis</i> .
TG-IV	Análise termogravimétrica acoplada à espectroscopia na região do infravermelho
TG-MS	Análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massas
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose

LISTA DE NOMENCLATURAS

α	Grau de conversão da reação
β	Razão de aquecimento isoconversional
E_a	Energia de ativação
m	Massa
k_0	Fator pré exponencial
R	Constante dos gases ideais
t	Tempo
T	Temperatura
w	Fator peso

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÕES	18
1.1.	COMPOSTOS DE NIÓBIO	18
1.2.	MOTIVAÇÕES E JUSTIFICATIVAS	25
1.3.	DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA E SÓLIDOS	26
1.4.	TEORIA DOS MODELOS CINÉTICOS.....	29
1.5.	MÉTODOS ISOCONVERSIONAIS	35
1.6.	REDES NEURAIS.....	39
1.7.	REDE NEURAL DE MULTICAMADAS (MLP).....	41
2.	OBJETIVOS.....	44
2.1.	OBJETIVOS GERAIS	44
3.	METODOLOGIA.....	45
3.1.	SÍNTESE DO OXICARBONATO DE NIÓBIO	45
3.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	45
3.3.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	46
3.4.	ANÁLISES TÉRMICAS	46
3.5.	ESTUDO CINÉTICO	47
3.6.	MÉTODO ISOCONVERSIONAL DE KAS.....	47
3.7.	REDE MPL APLICADA A DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE SÓLIDOS	48
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1.	CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS, MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	52
4.2.	ESTUDO DA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	61
5.	CONCLUSÕES.....	75
6.	REFERÊNCIAS	77

1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÕES

1.1. Compostos de nióbio

Nos últimos anos os materiais contendo nióbio em sua matriz tem obtido um grande destaque em aplicações em vários setores de interesse tecnológico. Dentre eles podemos destacar a utilização do nióbio em aplicações estruturais com a produção de novos materiais que apresentam propriedades de bastante relevância para diversos setores como automobilísticos, aeronáuticos, aeroespacial e construção civil.^[1] O nióbio é utilizado em muitos materiais estruturais, como o aço microligado, ligas metálicas e nanocompósitos de matriz metálica; onde a presença deste metal em sua estrutura faz com que estes apresentem alta resistência térmica, mecânica e corrosiva, quando comparados aos seus análogos sem o nióbio.^[2,3,4] Estas propriedades fazem com que novos materiais contendo nióbio sejam importantes para atender as demandas atuais do setor industrial ^[1,2].

Durante a última década, o consumo de nióbio para aplicações tecnológicas avançadas girou em torno de 2% da produção mundial, sendo que a maioria desta fração foi utilizada para a produção e aplicações de cerâmicas de estrutura nanométrica do pentóxido de nióbio, Nb_2O_5 . Este material é utilizado para a produção de vidros inteligentes, catalisadores, materiais catódicos em baterias de íon-lítio, supercapacitores e recentemente estudos na literatura reportam a sua utilização na produção de nanocompósitos de matriz metálica, tendo os óxidos de nióbio como a fase reforço; uma aplicação que tem se mostrado bastante promissora. ^[5,6]

De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), mais de 90% das reservas mundiais se encontram em solo brasileiro na forma de minerais, sendo os mais comuns o Pirocloro $(Ca,Na)_2(Nb,Ti,Ta)_2O_6(OH,F)$, com teor máximo de 76% de Nb_2O_5 , e o sistema Columbíta - Tantalíta $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$,

onde o teor máximo de Nb_2O_5 pode chegar a 71%.^[7]

Como dito acima, a produção mundial é dominada pelo Brasil sendo que a porcentagem é dividida entre a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM, responsável por 80% do total, localizada em Araxá, e a Mineração Catalão, em Goiás.

A Figura 1 mostra a distribuição das reservas entre os estados de Minas Gerais, Amazonas, Goiás, Rondônia e Paraíba.

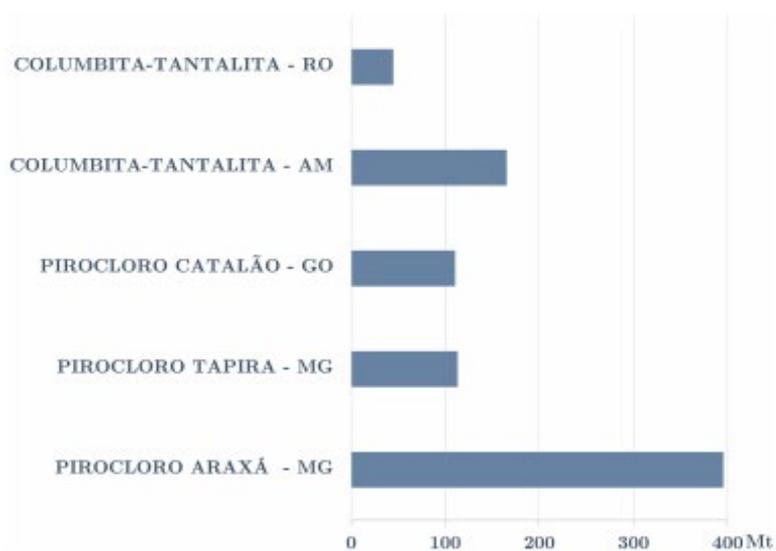


Figura 1: Reservas de minério de Nióbio do Brasil, Retirado de IBRAM.^[8]

O nióbio é produzido na forma de concentrado de pirocloro, de liga ferro-nióbio e nióbio metálico, mas somente os dois últimos são exportados. O volume de vendas (figura 2) é suficiente para colocar esse metal em um lugar de destaque na pauta de exportação mineral, estando entre os 10 mais importantes.^[8]

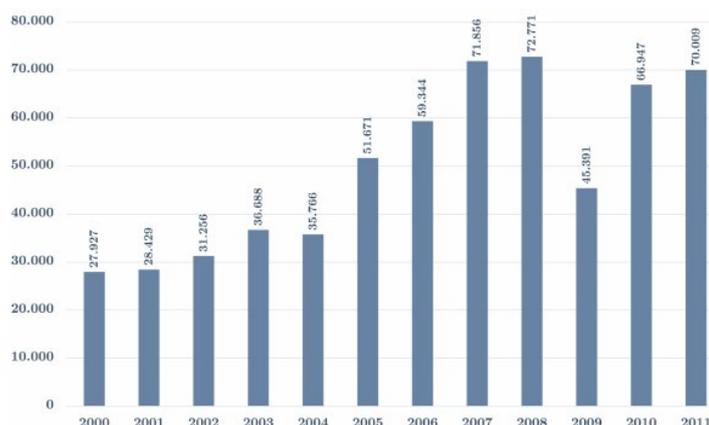


Figura 2. Exportação de compostos de nióbio no período de 2000 a 2011, (Fonte: IBRAM 2012)^[8]

Devido aos dados econômicos apresentados acima, desde o ano de 2010, o Ministério de Minas e Energia Brasileiro tem fomentado pesquisas voltadas para a síntese de compostos de nióbio para aplicação tecnológica, a fim de desenvolver produtos manufaturados de maior valor agregado além de difundir e incentivar o uso do nióbio e seus derivados pelas indústrias siderúrgicas e metalúrgicas para a produção de materiais de alto valor agregado.^[7]

Os compostos de nióbio podem ser classificados a partir do seu par aniônico e possui 5 classes distintas classificadas como carbeto, fosfato, nitrato, sulfato e por fim os óxidos, sendo estes a classe predominante nos estudos. ^[9] Em busca por materiais funcionais baseados em Nb, com propriedades melhoradas, os óxidos certamente são a classe mais estudada. Eles representam uma classe promissora de materiais com uma grande variedade de aplicações tecnológicas, devido as suas propriedades catalíticas, eletroquímicas, ópticas. Sabe-se atualmente que a preparação destes materiais em uma forma nanoestruturada tem se mostrado uma estratégia bastante promissora para a obtenção de materiais com propriedades potencializadas ou com novas funcionalidades para diferentes aplicações. ^[9]

Portanto, as pesquisas desenvolvidas para a obtenção de compostos de nióbio nanoestruturados e suas aplicações se mostram extremamente importantes a fim de valorizar os recursos minerais nacionais com produtos de maior valor agregado, bem como suprir demandas sociais modernas, tais como a obtenção de materiais avançados para aplicação na indústria química, na armazenagem e

conversão de energia, na obtenção de ligas leves mais resistentes, entre outros.^[10,11,]

Graças aos seus diferentes estados de oxidação, o nióbio propicia a existência de diferentes fases estequiométricas dentre elas NbO, Nb₂O₃, NbO₂, dentre outros. Entretanto, o mais estudado é o pentóxido de Nióbio, Nb₂O₅, por ser a fase termodinamicamente mais estável e devido ao seu polimorfismo característico.^[12] Este óxido apresenta uma alta complexidade estrutural apresentando-se como um sólido polimorfo de baixa condutividade elétrica, usualmente de coloração branca em policristais e transparente em monocristais., Sua baixa condutividade se deve a sua estrutura eletrônica na forma de um semicondutor de band-gap largo, com valores de band-gap da ordem de 3 – 4 eV, dependendo da fase cristalina, composição química, morfologia e tamanho das partículas.^[13]

Os polimorfos de Nb₂O₅ apresentam uma estrutura cristalina formada basicamente por unidades octaédricas de NbO₆ conectados pelos vértices e arestas. Entretanto, além da coordenação VI, é possível encontrar estruturas de coordenação VII ou VIII, NbO₇ e NbO₈.^[13] Devido a razão entre o nióbio e o oxigênio na célula unitária ser de 2,5 há a possibilidade de diversas maneiras pelas quais os poliedros se acomodam dentro da célula unitária, o que acarreta em número grande de variedade estrutural.^[14,15]

As principais fases cristalográficas encontrados na literatura são geralmente classificados de acordo com a sua temperatura de obtenção a partir do sólido amorfo. Dentre as principais fases, destaca-se as fases pseudo-hexagonal (TT)^[16] e a ortorrômbica (T)^[17] que são formadas em até 500 °C e, portanto, são as mais abrangentes nos estudos. As outras fases que também são bastante reportadas na literatura são as fases tetragonal (M)^[18] e monoclínica (B)^[19], obtidas entre 600-800 graus, e a fase monoclínica polimorfa (H)^[13] obtida em temperaturas acima de 1000 graus. A Figura 3 ilustra de maneira esquemática a formação destas fases em diferentes temperaturas de processamento.

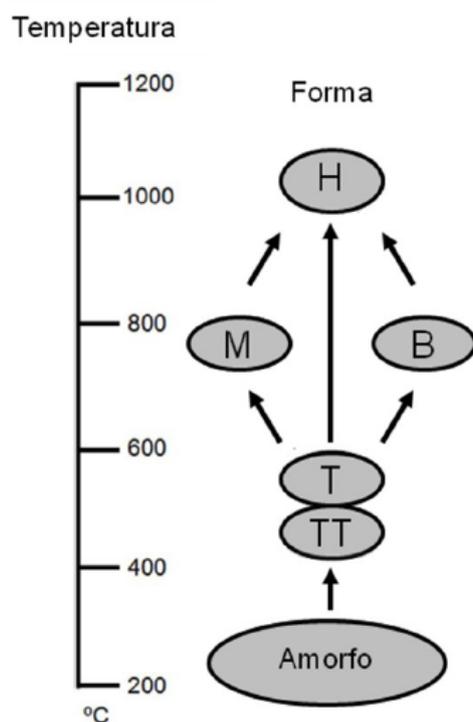


Figura 3. Modificações de Nb₂O₅ em função da temperatura. Adaptado de Ko et al. [15]

A fase T-NbO₅ foi observada pela primeira vez no início da década de 1940, reportada por Brauer, e sua resolução estrutural foi realizada por Kato e Tamura (17,20) cuja as primeiras sínteses eram baseadas no aquecimento do nióbio metálico, do sulfato de nióbio, Nb(SO₄)₂, ou do cloreto de nióbio, NbCl₅, durante um intervalo de temperatura de 600 a 800 °C.[16]

A célula unitária para esta fase apresenta uma estrutura ortorrômbica formada por 32 átomos de nióbio com fator de ocupação 0,5 localizados nos planos (001) coordenados por seis ou sete oxigênios, dando origem a estruturas de geometria bipirâmidal, pentagonal e octaédricas distorcidas, compartilhando vértices e arestas.[15] Os átomos restantes de Nb com fator de ocupação inferior a 0.08 estão localizados em sítios intersticiais entre os planos (001) rodeados por nove átomos de oxigênio. A representação proposta por kato e tamura é mostrado na figura 4.

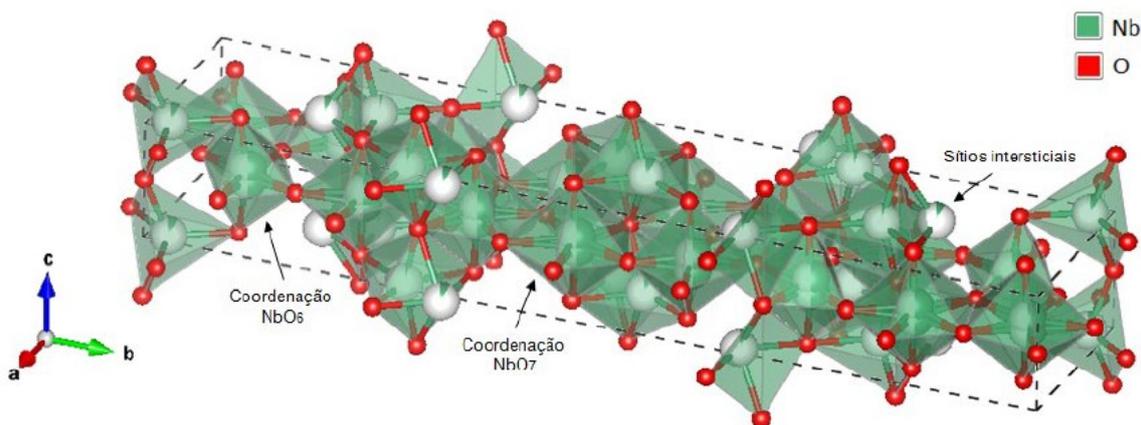


Figura 4. Estrutura cristalina da fase T-Nb₂O₅ calculada por Kato e Tamura. [17]

Já a fase TT-NbO₅ foi descrita por Frevel e Rinn [21] e indexada no sistema pseudo-hexagonal, por ser correspondente a uma célula monoclinica distorcida, cujos parâmetros foram obtidos a partir da difração de raios X. Esta fase é obtida a partir de uma modificação na síntese da fase T, cuja temperatura de síntese ocorre em torno 500-600 °C obtendo um sólido Nb₂O₅ de baixa cristalinidade. [21] Entretanto apesar dos inúmeros estudos com esta fase, a descrição exata de sua estrutura jamais foi reportada em bancos de dados cristalográficos sendo que as hipóteses atuais são baseadas em dados físico-químicos quando comparados com a fase T e uma das questões que permanecem em aberto é a forma como os poliedros estão organizados nesta fase. [15] Como os padrões de difração das fases T e TT são muito semelhantes, acreditava-se que se tratava da mesma estrutura e atualmente há um consenso de que a fase TT pode ser considerada um precursor para a fase T [15], que possui baixa cristalinidade e uma estrutura tipicamente estabilizada por impurezas como hidroxilas, cloretos e por vacâncias.

A primeira proposta de distinção entre as duas fases surgiu a partir dos estudos da observação de que alguns picos duplos presentes na fase T apresentam menor intensidade na fase TT. [19] A partir disso, Aleshina et al. [52] Propuseram uma célula unitária pseudo-hexagonal contendo NbO_{2.5} que corresponde à metade da composição equivalente ao pentóxido de nióbio, Nb₂O₅. Cada átomo metálico pode estar coordenado a 6, 7 ou 8 átomos de oxigênios ao

longo do plano ab onde são formadas estruturas bipiramidais, tetragonais, pentagonais e hexagonais e apresentam um elevado grau de distorção devido à ausência de oxigênio [22].

Weissman et al.^[53] propuseram uma estrutura a partir dos dados obtidos a partir da análise de imagens de microscopia de transmissão (MET) e simulação de alta resolução, concluindo que as diferenças observadas entre as fases T e TT nas análises de DRX não são suficientes para afirmar que as estruturas não sejam do mesmo sistema cristalográfico, ou seja, a fase TT possui a mesma célula unitária ortorrômbica calculada por Kate e Tomira e que os picos simples corresponderiam simplesmente a uma maior simetria. [21] Esta simetria pode ser alcançada retirando átomos de nióbio dos sítios intersticiais da fase T e o excesso de carga negativa é balanceado pela substituição de átomos de oxigênio por íons monovalentes como OH⁻, Cl⁻ e F⁻. Já que esta fase nem sempre é obtida a partir de reagentes puros. [20] Portanto, a sua composição química pode ser expressada pela fórmula genérica Nb₁₆O₃₈Y₄, onde Y é estabelecido de acordo com o precursor utilizado.

Desde os primeiros estudos realizados por Brauer [20] em 1941, os óxidos de nióbio e seus compostos têm sido estudado desde então devido à complexidade estrutural e morfológica dessa classe de materiais. Apesar da sua importância, muitas das suas propriedades físicas não foram completamente esclarecidas, sendo motivos de inconsistências e contradições na literatura. Por esses motivos esta classe de materiais ainda carece de investigações, e diante da abundante disponibilidade desse metal no país, estudos voltados para compreensão da estrutura, propriedades e aplicações são justificáveis e muito importantes.

1.2. Motivações e Justificativas

Compostos de nióbio estão sendo estudados em nosso grupo de pesquisa há alguns anos. Os objetivos são direcionados tanto a obtenção de novos materiais, principalmente na forma nanoestruturada, quanto no estudo e caracterização destes materiais para diferentes aplicações envolvendo armazenagem e conversão de energia, catálise e obtenção de compósitos de matriz metálica. Entre os principais materiais de nióbio obtidos no grupo estão diversos sistemas nanoestruturados constituídos por Nb_2O_5 e fases não-estequiométricas com estruturas tipo T e TT, preparados na forma de nanobastões, nanofios e materiais mesoporosos. Entre os nanofios destaca-se um material preparado na forma da fase TT- Nb_2O_5 , sendo constituído por nanofios extremamente finos (3 nm) e com alta razão de aspecto (comprimento da ordem de centenas de nanômetros). Estes nanofios são as nanoestruturas mais finas já reportadas para compostos de nióbio. [22]

Outro composto de grande relevância recentemente obtido no grupo é um novo oxicarbonato de nióbio, uma fase inédita que não havia sido ainda reportada na literatura. Este composto é obtido na forma de nanocristais com hábito cristalino bem definido e com tamanho entre 200 – 500 nm. Dados de difração de raios-X em pó e estudos em microscopia eletrônica de varredura e transmissão [22], evidenciaram a ocorrência de uma nova fase cristalina. No entanto, a resolução dessa estrutura não pôde ser realizada por cristalografia de raios-X, devido à dificuldade no uso de dados de difração em pó para essa determinação, e na reduzida dimensão dos monocristais obtidos (500 nm). A sua reduzida dimensão dificulta a manipulação e preparação do espécimen e leva a um sinal de difração extremamente baixo nos experimentos. Na dissertação de Martins [22], uma fórmula química foi proposta para este novo composto, baseando-se em dados de análise química, todavia, sem a apresentação da sua estrutura cristalina. Mais recentemente a estrutura deste material foi resolvida através de uma colaboração com o pesquisador Lukas Palatinus (Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences, Prague). Foram utilizados dados de difração de elétrons obtidos em microscopia eletrônica de transmissão, que combinados a tratamentos matemáticos para determinação de estrutura, permitiram a proposição de uma

estrutura cristalina para este novo material, de fórmula $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Este material foi analisado por diferentes técnicas de caracterização de modo a determinar sua composição química e auxiliar a determinação estrutural. Técnicas de análise térmica foram particularmente importantes no estudo das propriedades químicas, sendo elas combinadas ainda a técnicas hífenadas em espectrometria de massas e espectroscopia no infravermelho. As propriedades térmicas e a decomposição química deste novo material se mostraram bastante interessantes levantando vários questionamentos e trazendo dúvidas sobre os mecanismos de decomposição e formação de novas fases mediante aquecimento em altas temperaturas. Estes questionamentos motivaram o desenvolvimento deste trabalho, para a realização de um estudo cinético mais aprofundado sobre os mecanismos de decomposição térmica desta nova fase, o oxicarbonato de nióbio, $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

1.3. Decomposição térmica de sólidos

O estudo da decomposição térmica de materiais no estado sólido é de extrema importância para inúmeros setores como o farmacêutico, o de cosméticos e de materiais, uma vez que há o investimento de cerca de 15% do faturamento total em pesquisas e desenvolvimento de novos produtos.^[23] Diversas técnicas termoanalíticas são usadas para estudar as propriedades físico-químicas das substâncias de interesse, dentre as quais destaca-se a termogravimetria (TG). Pela definição da confederação internacional de termo análise e calorimetria (ICTAC), TG é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.^[24]

Com o auxílio da TG pode-se determinar o mecanismo que rege o processo de decomposição, bem como os parâmetros cinéticos envolvidos através do ajuste dos dados da fração decomposta (α) ao longo do tempo.^[25] Portanto, com o auxílio da análise térmica de sólidos é possível determinar os parâmetros cinéticos que permitem avaliar a viabilidade, estabilidade térmica e velocidade de uma determinada

reação. Estes parâmetros são de extrema importância para vários setores da indústria como, por exemplo: farmacêutico, cosméticos, materiais, metalúrgica, siderúrgica, bioquímica, cerâmica e geoquímica. [26]

A análise por TG pode ser feita de forma isotérmica e não-isotérmica. A primeira consiste em uma análise feita em temperatura constante, já a segunda consiste em uma análise em que a temperatura é gradualmente aumentada com uma determinada taxa de aquecimento constante. Ambas tem auxiliado em estudos de decomposição térmica. [27] A figura 4 esquematiza o procedimento para a obtenção das curvas das amostras por um aparelho TGA comumente utilizado para estudos de decomposição térmica.

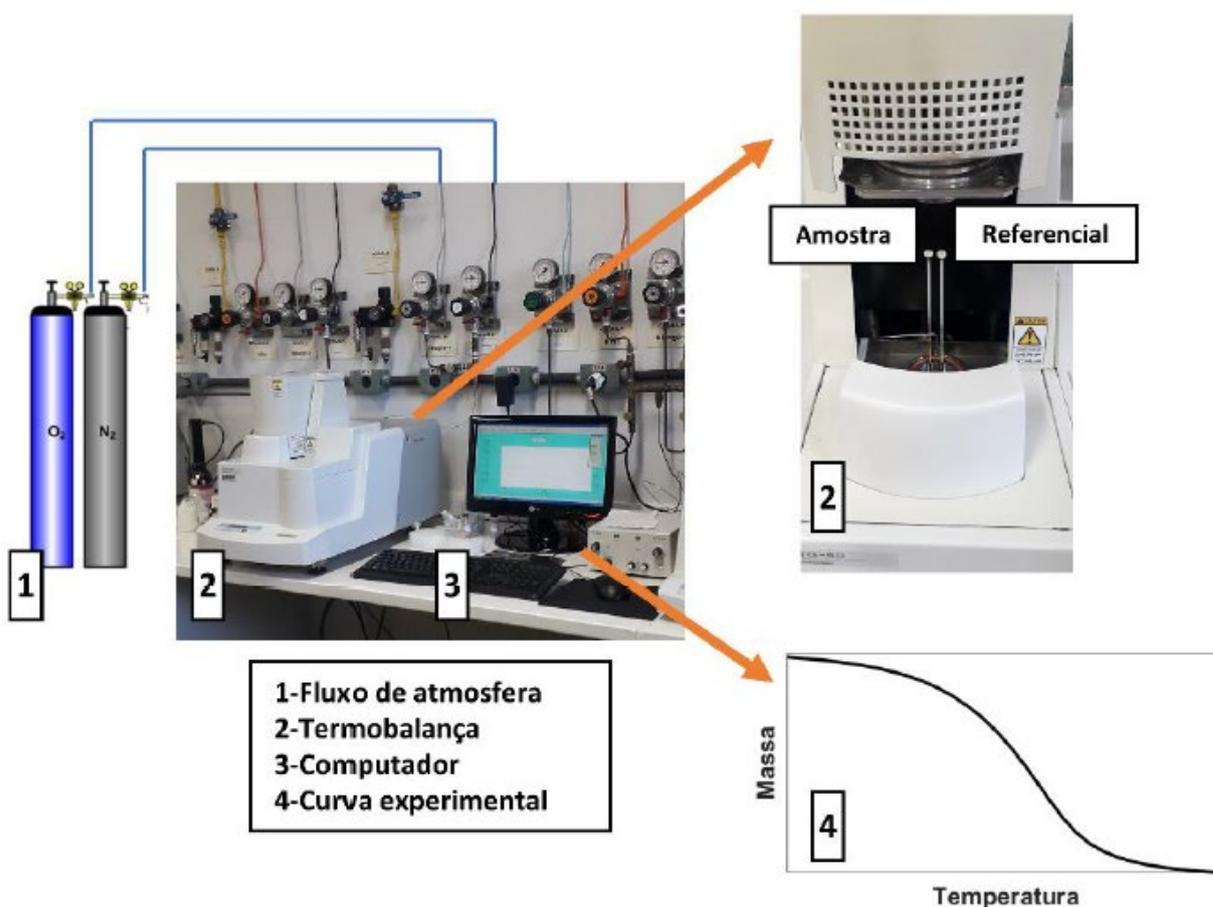


Figura 5. Esquema representativo da técnica de análise termogravimétrica, onde estão indicados: (1) os gases utilizados no controle da atmosfera, (2) a termobalança, (3) o computador de controle e aquisição e (4) um exemplo de curva de análise da perda de massa. Retirado de Araújo [28]

A TG permite o cálculo da variação de massas em função da temperatura em uma atmosfera controlada, tipicamente com ambientes inertes ou oxidantes, e as análises para o estudo da decomposição térmica de sólidos são reportadas de duas formas:

1) Curvas de perda de massa (TG) em que o percentual de perda de massa é monitorado em função do tempo e temperatura durante o processo de aquecimento.

2) Curvas de análise térmica diferencial (DTA), em que é analisado de forma qualitativa, a diferença de temperatura ao longo do tempo cujos os eventos são apresentados na forma de picos. Os ascendentes caracterizam os eventos do tipo exotérmicos, enquanto os descendentes, os endotérmicos

Um exemplo de curvas de TG e DTA geradas pela análise termogravimétrica não isotérmica utilizando uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera inerte de N_2 para a decomposição da fase TT- Nb_2O_5 pode ser observada na figura 6.

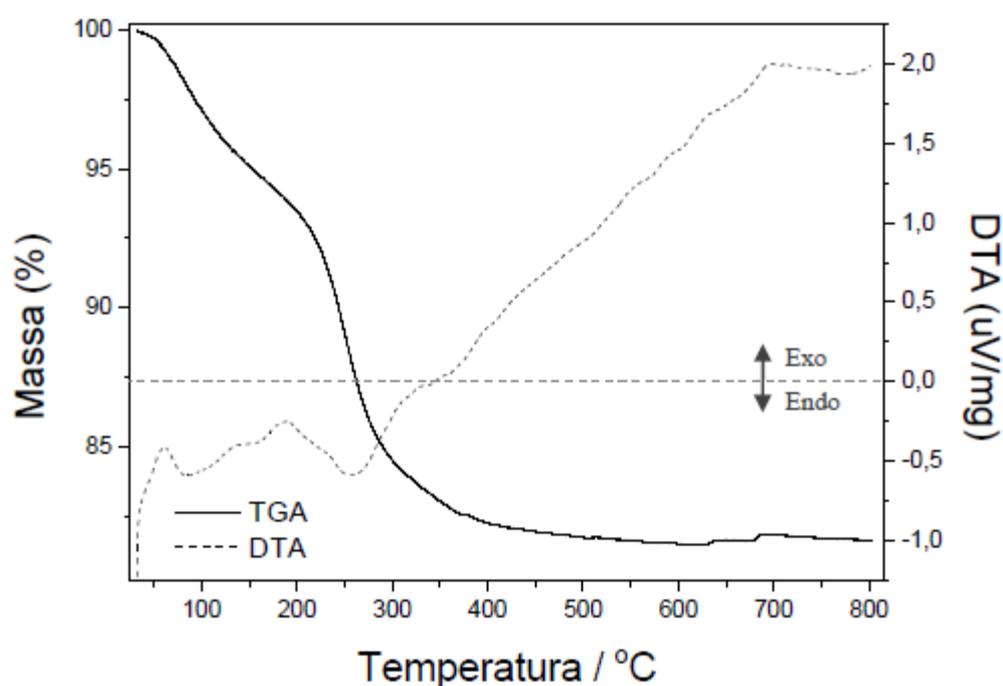


Figura 6. Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) em atmosfera de nitrogênio do TT Nb_2O_5 . A linha tracejada com as indicações exo e endo, refere-se ao fluxo de calor na análise térmica diferencial (DTA). Retirada de Martins ^[22].

Com o auxílio da TG é possível obter os parâmetros envolvidos na cinética de decomposição que nos auxiliam na determinação das condições reacionais em que ocorrem as transformações térmicas. Em muitos casos a decomposição de sólidos é um processo muito complexo de ser estudado, pois raras vezes é um processo que ocorre em apenas uma etapa ^[27] e, portanto, é por muitas vezes impossível determinar o mecanismo global que rege o processo como um todo.

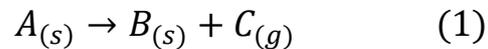
Esta complexidade do processo é normalmente reduzida quando olhamos para a cinética da reação, que pode ser representada por meio de um determinado número de modelos que consideram um ou mais esquemas de reação, grau de conversão e os parâmetros cinéticos. Isso permite representar a decomposição do sólido como um somatório de vários modelos cinéticos definidos para cada parte do material ou do mecanismo envolvido. ^[29]

Entretanto, em inúmeros casos, há uma discrepância relevante entre os ajustes utilizados nos dados experimentais obtidos pela TG e os modelos cinéticos reportados na literatura, o que pode acarretar em prejuízos às indústrias. Para contornar esse problema de ajuste, pode ser utilizada uma metodologia mais eficaz, que faz uso das chamadas redes neurais artificiais (RNA) que, além de considerar a contribuição de diversos modelos no processo, também apresenta uma redução significativa do erro residual nos ajustes dos dados experimentais ^[30]. A forma como as RNAs contribui para os estudos cinéticos de decomposição térmica será mais detalhada posteriormente. Inicialmente será mostrado como parâmetros cinéticos podem ser obtidos a partir de dados da TG.

1.4. Teoria dos modelos cinéticos

As reações de decomposição de sólidos podem ser tratadas como reações topoquímicas, ou seja, ocorrem preferencialmente na interface entre o reagente e o produto; mas podendo ocorrer reações em outras regiões ^[31]. A velocidade em que a reação se processa é principalmente dependente das variáveis de estado, temperatura e pressão. Outros fatores também interferem de forma significativa na velocidade da reação, dentre eles a estereoquímica,

impurezas e imperfeições da estrutura. [32] A maioria das reações podem ser expressadas genericamente pela eq.1,



O estudo da cinética de decomposição térmica de sólidos em geral é baseado na análise do grau de conversão α do reagente em um determinado tempo t com relação a massa total de reagente, como demonstrado na eq.2,

$$\alpha = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (2)$$

Em que N_0 é a quantidade de reagente inicial e N é a quantidade de reagente em um determinado tempo de reação. Portanto, α indica o grau de conversão de um sistema; sendo que o instante inicial corresponde a $\alpha = 0$, e no instante final $\alpha = 1$. [32]

A taxa de reação pode ser definida como o grau de extensão da reação e pode ser expressa em relação a dependência da temperatura, representada pela constante de velocidade $k(T)$ e por $f(\alpha)$, que corresponde ao modelo de reação como observado na eq.3,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3)$$

A relação entre a constante de velocidade e a temperatura é demonstrada pela equação de Arrhenius, eq. 4.

$$k(t) = k_0 e^{(-E/RT)} \quad (4)$$

Combinando as eq. 3 e 4 obtemos a equação que fornece a base para o estudo cinético diferencial, eq. 5.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 e^{(-E_a/RT)} f(\alpha) \quad (5)$$

Onde R é a constante universal dos gases, E_a é a energia de ativação e k_0 é o fator pré exponencial. Os dois últimos, junto com o modelo de reação $f(\alpha)$ configuram o chamo triplete cinético e seus valores são específicos do material e a natureza da reação estudada. [33].

A $f(\alpha)$ é uma função de conversão diferencial a qual representa o modelo de reação dependente do grau de conversão e que considera o processo de decomposição como uma reação topoquímica e, portanto, surge o conceito de nucleação que é o processo de crescimento ativo dos núcleos presentes em destaque no interstício entre o reagente e o produto obtido do processo de decomposição. [34]

Baseando-se na teoria de nucleação e crescimento de núcleos ativos, Prout W.M. Jacobs e F.C. Tompkins foram responsáveis pelo desenvolvimento das formas cinéticas para a elucidação do processo da decomposição térmica. [35] As equações obtidas relacionam a fração de decomposição α com o tempo t e podem ser separadas em 5 grupos distintos de processos que possuem como alicerce a etapa determinante da reação e são eles: exponencial, potencial, decaimento unimolecular, contração do envoltório e sigmoidal. [35,36]

Os modelos exponenciais e potenciais são utilizados apenas para a região inicial que corresponde a etapa de aceleração da decomposição. Já os modelos de decaimento unimolecular e de contração de envoltório são aplicados somente à parte final do decaimento e por fim o modelo sigmoidal descreve ambas as partes, ou seja, partes de aceleração e desaceleração.

Quando as reações de decomposições apresentam a etapa de aceleração como a determinante do processo, estas se caracterizam por apresentar somente o fenômeno de nucleação. A criação de núcleos pode ocorrer de forma instantânea ou com uma determinada velocidade de nucleação constante e, portanto, o modelo exponencial descreve o evento de forma satisfatória.^[36]

Os modelos de Avrami-Erofeev ou Prout-Tompkins são utilizados para a descrição dos processos em que as reações apresentam uma nucleação irregular seguida do crescimento destes núcleos.^[35] Nos casos em que há somente o crescimento dos núcleos nas reações, as curvas de desaceleração são muito mais apropriadas para descrever o processo cinético do que os casos anteriores e há a ocorrência de dois eventos que coordenam a cinética deste tipo de decomposição que são os fenômenos de contração que é responsável pelo desenvolvimento ligeiro do núcleo na área superficial de cristais, e a difusão que coordena a taxa de reação, uma vez que extensão da reação depende do transporte dos reagentes para a camada dos produtos.^[36]

A escolha do modelo físico mais adequado para um determinado processo de decomposição é de suma importância para o estudo da cinética de reações e uma das formas usadas para essa etapa e os dados podem ser interpretados por softwares comerciais em que os dados experimentais são ajustados com no mínimo três modelos.^[27] Os erros produzidos por estes ajustes nem sempre são aceitáveis, já que há regiões de decomposição térmica que necessitam ser descritas por mais de um modelo.

Como os modelos de reação são representados por uma forma diferencial, é possível representá-los em sua forma integrada $g(\alpha)$, eq.6.

$$g(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k_0 \int_0^t e^{(-E/RT)} dt \quad (6)$$

Alguns modelos de reação na forma integrada estão disponíveis na tabela 1. Em condições não-isotérmicas, a taxa de aquecimento pode ser expressa pela eq.7.

$$\beta = \frac{dT}{dt} = cte \quad (7)$$

Tabela 1. Equação integrada para os modelos de reação para o estado sólido

Modelo	Fenômeno	Símbolo	$g(\alpha)$
Uma dimensão	Difusão	D1	α^2
Duas dimensões	Difusão	D2	$((1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)) + \alpha$
Três dimensões	Difusão	D3	$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$
Ginstling-Brounshtein	Difusão	D4	$1 - (2/3)\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$
Contração linear	Desaceleração	R1	α
Contração superficial	Desaceleração	R2	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Contração volumétrica	Desaceleração	R3	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
Avrami-Erofeev	Nucleação	A2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeev	Nucleação	A4	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
Avrami-Erofeev	Nucleação	Au	$\ln \alpha / (1 - \alpha)$
Primeira ordem		F1	$-\ln(1 - \alpha)$

A eq. 5 pode ser reorganizada para esta condição e fica na forma demonstrada na eq. 8.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k(T)}{\beta} f(\alpha) = \frac{k_0 e^{(-E/RT)}}{\beta} f(\alpha) \quad (8)$$

Ao expressar a conversão de α em razão de uma taxa de aquecimento β , a utilização para o estudo cinético de reações se limita a reações de decomposição que ocorrem em apenas uma única etapa. Estas reações podem ser analisadas sem a necessidade de se definir um modelo de decomposição específico $f(\alpha)$, ou através da escolha adequada deste modelo. [40]

Para condições não-isotérmicas, a eq. 6 deixa de ser expressa em relação ao tempo e passa a ser dada pela temperatura, como demonstrado abaixo.

$$g(\alpha) = \frac{k_0}{\beta} \int_0^T e^{(-E/RT)} dT \quad (9)$$

A eq.9 não apresenta uma solução analítica, portanto ela possui aplicação limitada a processos onde a temperatura da amostra não desvia de forma relevante em relação a temperatura de referência. Devido a essa complexidade, várias soluções aproximadas foram desenvolvidas ao longo dos anos culminando nos métodos computacionais que se valem da integração numérica para terem resultados com uma maior precisão. [37]

Do ponto de vista computacional, a análise cinética de processos de decomposição tem como principal objetivo estabelecer a relação matemática entre a extensão da conversão, temperatura e a taxa de conversão. Essa

correlação pode ser feita de diversas formas, mas a mais utilizada na literatura é a determinação do trio cinético constituído por $A, E_a, f(\alpha)$ ou $g(\alpha)$.

Para processos em uma única etapa, a determinação de um único trio cinético que podem ser aplicados nas eqs. 8 ou 9 é geralmente suficiente para entender os processos cinéticos de um determinado material em qualquer temperatura e em qualquer tempo.

Entretanto, como foi dito acima, a decomposição térmica de um considerável número de materiais não ocorre em apenas uma única etapa e sim em várias. Este é o caso de materiais que liberam diferentes produtos voláteis ou gasosos em seu processo de decomposição, como é o caso de sólidos inorgânicos e orgânicos. ⁽²⁸⁾ Para essas classes de materiais são utilizados os chamados métodos isoconversionais

1.5. Métodos isoconversionais

Os processos isoconversionais tem como base a ideia de que a reação é dependente apenas da temperatura ^[38], ou seja, não existe a necessidade de assumir um determinado mecanismo de reação. Nesta condição os parâmetros cinéticos são obtidos utilizando-se várias taxas de aquecimento. Esta afirmação pode ser facilmente observada quando tomamos a derivada logarítmica da eq. 3,

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = \left[\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} + \left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} \quad (10)$$

Como α é constante, o segundo termo da equação à direita se anula levando a equação 11:

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = \left[\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} \quad (11)$$

Como $\ln(e^x) = x$ podemos reescrever a eq.11 como,

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = \frac{-E_{\alpha}}{R} \quad (12)$$

Com isso podemos observar que pelo modelo isoconversional é possível obter os valores de E_{α} para qualquer α sem depender de $f(\alpha)$. Embora os métodos não precisem identificar qual o modelo de reação, para que seja feita a determinação do k_0 é necessário assumir um modelo, que geralmente é o de primeira ordem F1 devido a sua facilidade de aplicação [27,38]

Para que os parâmetros sejam obtidos com uma alta confiabilidade, é necessário a realização de 3 a 5 experimentos em diferentes taxas de aquecimento. No caso de experimentos isotérmicos, é necessário o uso de diferentes temperaturas de análise. Deve-se considerar ainda uma variação do grau de conversão do sistema de 0,05 a 0,9 para que todo o processo seja estudado.^[39] Outra consideração importante na realização deste tipo de análise é a escolha adequada das faixas de temperatura para cada evento analisado, uma vez que elas devem abranger idealmente um único fenômeno, de modo a evitar problemas pela presença de cinéticas múltiplas na etapa estudada.

Portanto, o método isoconversional descreve o processo cinético usando várias equações cinéticas de uma única etapa, cada uma delas associada a um determinado α em uma faixa de temperatura (ΔT) finita, como observado na figura 7:

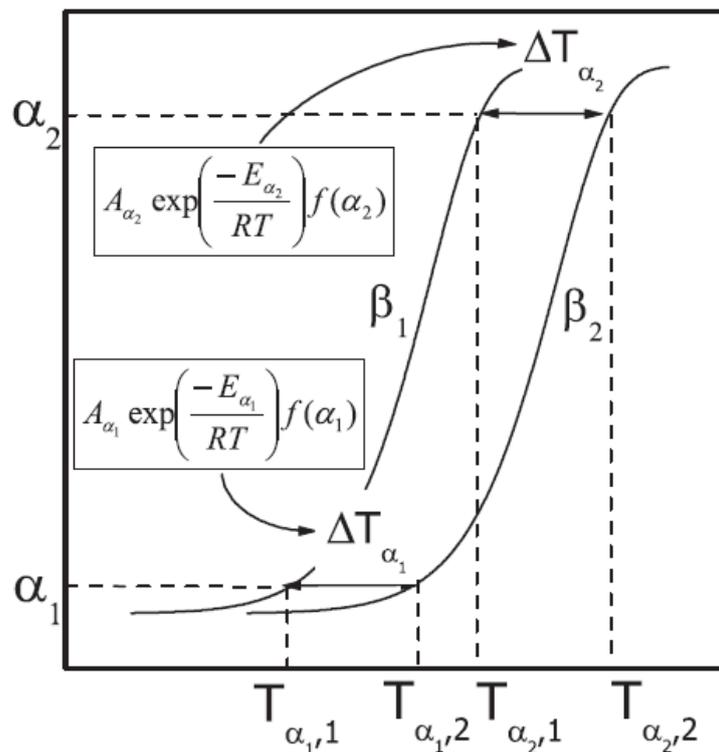


Figura 7. Curvas associadas ao a cada grau de conversão em relação a temperatura. Adaptada de Vyazovkin et al. [27]

A obtenção da E_{α} por métodos isoconversionais permite análises mecanísticas e cinéticas relevantes e com bastante confiabilidade. Por isso essa é uma metodologia extremamente difundida na literatura e com um número expressivo de trabalhos [27,29,39]. As análises computacionais que utilizam os métodos isoconversionais tem como base a resolução da integral da eq.8:

$$g(\alpha) = k_0 e^{(-E/RT)} t \quad (13)$$

Para a determinação do tempo necessário para qualquer grau de conversão $t_{\alpha,i}$ em diferentes temperaturas T_i temos:

$$t_{\alpha,i} = \frac{g(\alpha)}{k_0 e^{(-E_\alpha/RT_i)}} \quad (14)$$

Podemos obter uma expressão linear aplicando propriedades logarítmicas:

$$\ln t_{\alpha,i} = \ln \left(\frac{g(\alpha)}{k_0} \right) + \frac{E_\alpha}{RT} \quad (15)$$

Esta é uma equação para um método isoconversional para condições isotérmicas que nos permite determinar o valor de E_α a partir da determinação da inclinação da reta proveniente da plotagem do gráfico de $\ln t_{\alpha,i} \times 1/T_i$.

Para o caso em que a taxa de aquecimento é constante (eq.9) a mesma lógica aplicada não é possível, pois como mencionado acima, a resolução desta integral não possui uma solução exata. No entanto, existem inúmeros trabalhos na literatura [29,37, 40] que utilizam aproximações para a obtenção de uma expressão linearizada análoga a eq.15 para o caso não-isotérmico.

A expressão genérica que representa a maioria dos métodos encontrados na literatura se encontra na eq.16, onde B e C são parâmetros determinados pelo tipo de aproximação utilizada.

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^B} \right) = B - C \left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \right) \quad (16)$$

Estes métodos que utilizam a eq. 16 recebem o nome de '*model free*', pois permitem obter os parâmetros cinéticos (E_α e k_0) sem conhecer os mecanismos de reação. No entanto, eles não são capazes de evidenciar as complexidades de uma reação durante o processo de decomposição, pois consideram o processo como uma única etapa. Todavia, estes métodos são bastante utilizados em materiais complexos

como uma forma de avaliação inicial, indicando assim o grau de complexidade do processo de decomposição. Caso os valores obtidos para as E_α sejam iguais para diferentes valores de α , pode-se inferir que o processo ocorre em apenas uma etapa de reação. E, ao contrário, quando a diferença entre os valores máximo e mínimo obtidos para E_α seja maior que 20% do valor médio ($E_{\alpha máx} - E_{\alpha mín} > 20\%E_{\alpha média}$), há grande possibilidade de que a decomposição ocorra por um mecanismo complexo de reação, por meio de multi-etapas. [39]

1.6. Redes neurais

As redes neurais artificiais (RNA) são consideradas um artifício matemático extremamente poderoso para a resolução de problemas lineares e não lineares em muitas áreas do conhecimento cujo o funcionamento são baseadas na emulação do funcionamento cerebral. [41]. As redes são simuladas por programas computacionais e as unidades de processamento recebem o nome de neurônios e o funcionamento dessas unidades possuem, obviamente, algumas similaridades com seus homônimos biológicos, dentre as quais pode se destacar o processo de aprendizagem, que consiste em receber e armazenar dados experimentais através dos chamados pesos sinápticos, que simbolizam a força de conexão entre os neurônios.[42] Todo o processo é realizado com o auxílio de um determinado algoritmo, onde uma função modifica os pesos sinápticos de forma ordenada a fim de alcançar um certo objetivo e esse algoritmo fornece a arquitetura para a estrutura da rede.

A grande vantagem em utilizar a rede neural para a solução de problemas se encontra na distribuição paralela de sua estrutura e a sua capacidade para aprender e posteriormente, generalizar os problemas, ou seja, a rede é capaz de aprender através de exemplos, [43] o que demonstra uma certa superioridade frente a outros modelos matemáticos convencionais.

No modelo artificial, os pesos sinápticos emulam a função dos dendritos de receber os impulsos nervosos dos neurônios vizinhos e os

transmitem para o corpo celular, lugar onde ocorre todo o processamento das informações já recebidas pelos pesos sinápticos, logo há a reemissão de novos impulsos para as próximas camadas até chegarem a saída da rede, denominada sinapse artificial. A figura 8 apresenta o paralelo entre os neurônios artificial e biológico. [44]

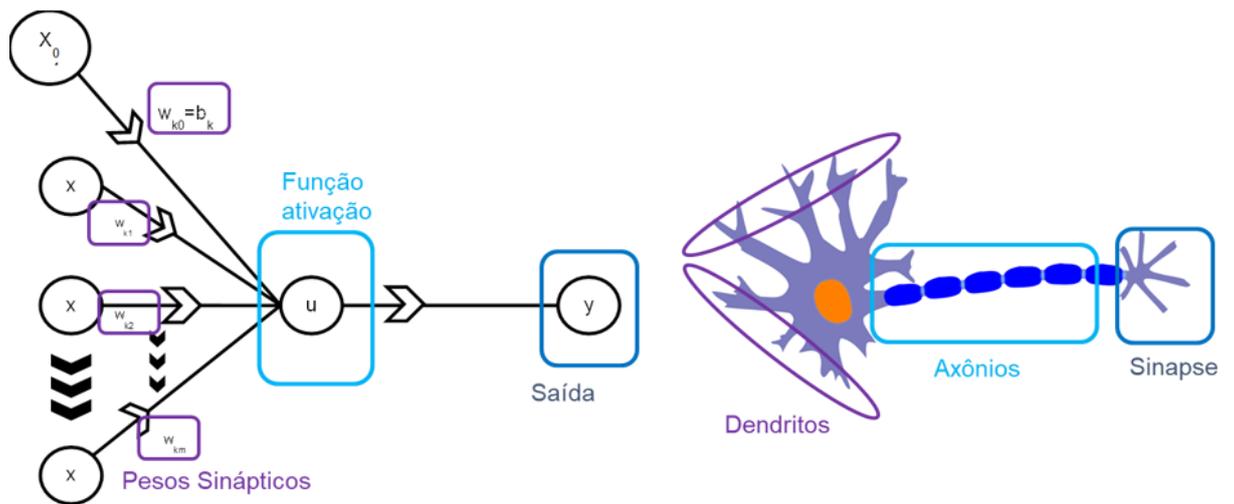


Figura 8. Comparação esquematizada entre neurônio artificial e o biológico. modificado de Ferreira [44]

Proposto inicialmente em 1943 pelo neurofisiologista Warren Sturgis McCulloch (1898-1969) e pelo matemático Walter Harris Pitts Junior (1923-1969), o modelo artificial foi descrito matematicamente pela eq.20, que demonstra a combinação linear v_k entre os dados de entrada x_m e os pesos sinápticos W_m . [43,45]

$$v_k = f \left(\sum_{j=0}^m w_{kj} x_j \right) \quad (20)$$

A eq. 21 demonstra os dados de saída Y_k ativada por uma função φ .

$$y_k = \varphi(v_k + b_k) \quad (21)$$

O termo b_k simboliza um conjunto de parâmetros que podem ser negativos ou positivos específicos para cada rede e tem como objetivo aumentar ou diminuir o efeito da função ativação. Esta pode assumir inúmeros problemas matemáticos, o que vai depender do problema em voga. Entretanto, a tangente hiperbólica é a mais utilizada devido ao seu formato sigmoideal, o que representa um equilíbrio entre o comportamento linear e não linear dos dados de entrada da rede. Devido a essa característica há a possibilidade quase infinita de modelos de redes artificiais.

1.7. Rede neural de multicamadas (MLP)

A rede neural de multicamadas comumente abreviada como MLP (*multilayer perceptron*) possui uma estrutura com múltiplas camadas em cadeia de neurônios que possui um alto potencial na resolução de problemas complexos. Os neurônios artificiais dessa rede estão ligados por conexões do tipo *feedforward*, além da incorporação de funções de ativação não lineares. ^[45]

A figura 9 esquematiza uma rede do tipo MLP com suas três camadas consecutivas e independentes que são chamadas respectivamente de entrada, intermediária ou oculta e de saída.

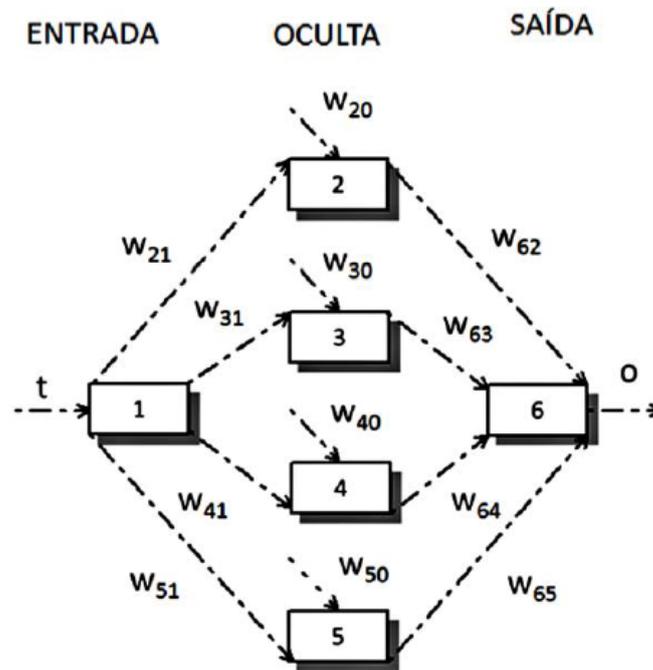


Figura 9. Representação esquemática de uma rede neural do tipo MLP. Retirada de Ferreira [44]

A camada de entrada é responsável pelo reconhecimento e padronização do treinamento dos dados iniciais da rede. O conjunto, que pode ser unitário ou múltiplo, de neurônios da segunda camada são ativados pela função ativação pré-estabelecida de acordo com o problema em questão e por fim, a resposta da rede MPL é fornecida pelos neurônios que compõe a camada de saída. [41,43,47]

O algoritmo mais utilizado para o treinamento da rede MPL é o chamado *backpropagation*, desenvolvido por Rumelhart e McClelland, baseado na chamada regra de *widrow-hoff* que possui como objetivo minimizar os erros na camada de saída através da atualização dos pesos das conexões das camadas antecedentes. [47]

A função erro E que deve ser minimizada ao fim da rede é mostrada nas eqs. 22 e 23.

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^k (d_i - y_i)^2 \quad (22)$$

$$\Delta w_{ji} = \eta \frac{\partial E}{\partial w_{ji}} \quad (23)$$

Onde k é o número de neurônios de saída, d_i é a saída desejada, y_i a saída calculada pela rede no tempo t , Δw_{ji} é o peso da conexão entre os neurônios i e j atualizado e η é a taxa de aprendizado. Quando a função erro apresentar um valor mínimo, esta resposta será aceitável para a rede.

Como a rede MPL apresenta uma estrutura razoavelmente simples, portanto ela acaba sendo bastante utilizada em diversas áreas como verificação de digitais e assinaturas, cálculos estruturais de engenharia e como é o caso deste trabalho, na decomposição térmica de sólidos. [30,46, 47]

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

As atividades desta dissertação têm como objetivo o estudo cinético do comportamento térmico de um oxicarbonato de nióbio, $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$; um material inédito obtido por síntese solvotérmica assistida por micro-ondas. Este estudo será realizado utilizando-se análises termogravimétricas e o método isoconversional KAS (Kissinger- Akahira- Sunose) para obtenção de parâmetros cinéticos. Os dados obtidos serão analisados através de diferentes modelos cinéticos de decomposição, utilizando um processamento dos dados por Redes Neurais Multicamadas (MLP).

3. METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritos os métodos utilizados para a caracterização química, estrutural e térmica do material estudado, o oxicarbonato de nióbio, $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, bem como as condições para a realização dos experimentos de TG e posterior tratamento de dados para aplicação dos ajustes dos modelos cinéticos para o método KAS e aplicação para a construção da Rede MLP.

3.1. Síntese do Oxicarbonato de nióbio

O material utilizado neste estudo é um oxicarbonato de nióbio inédito, de fórmula $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, sintetizado pela primeira vez em nosso grupo de pesquisa e reportado no trabalho de Martins (2019).^[22] Este material foi obtido a partir de uma metodologia de síntese solvotérmica assistida por micro-ondas, utilizando como precursor de nióbio o complexo $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, cedido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). Trabalhos reportando a síntese, caracterização e determinação estrutural deste material estão em fase de preparação, bem como a solicitação de um pedido de patente para o material e o método.

3.2. Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X de pó (DRX) foram realizadas em um difratômetro Shimadzu modelo XRD-7000, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, em intervalo de $10\text{-}70^\circ$ (2θ) e passo de $4,00 \text{ graus}\cdot\text{min}^{-1}$ com $0,75$ segundos de integração.

3.3. Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia e homogeneidade do material estudado foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A amostra foi preparada por dispersão em álcool isopropílico e gotejada em placa de silício para análise. As imagens foram obtidas em um microscópio FEI modelo quanta 200 com canhão FEG, no Centro de Microscopia da UFMG.

3.4. Análises Térmicas

A investigação do perfil do comportamento térmico e identificação dos compostos eliminados foi realizada por análises termogravimétricas (TG) e térmica diferencial (DTA) acopladas a espectrometria de massas e espectroscopia no infravermelho. Estas análises foram realizadas em diferentes equipamentos. Análises TG/DTA foram realizadas no equipamento DTG-60H Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 800 °C. Este equipamento pertence a infraestrutura analítica do DQ/UFMG. A análise térmica acoplada a espectrometria de massas (TG-MS) foi realizada no equipamento Netzsch modelo STA 449F3, sob atmosfera de argônio com fluxo de 30 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 900°C. Esta análise foi gentilmente realizada pelo Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAM) do DQ/UFMG. A análise térmica acoplada a espectroscopia no infravermelho (TG-IV) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas no equipamento Netzsch modelo STA 449F3, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 70 mL.min⁻¹ e em atmosfera de CO₂ utilizando uma mistura de gases CO₂/N₂ (5:2 v/v), até 900 °C com taxa de aquecimento de 15°C.min⁻¹.

3.5. Estudo cinético

As curvas TG utilizadas para o estudo cinético foram obtidas na termobalança DTG60 Shimadzu® com taxas de aquecimento β de 8, 10 e 12 °C.min⁻¹, no intervalo de temperatura de 30 a 600 °C, com atmosfera dinâmica de nitrogênio na vazão de 50 mL.min⁻¹. Utilizou-se um cadinho de alumina e uma massa de amostra com cerca de 2,5 mg foi pesada diretamente na termobalança.

Os programas adaptados para a análise isoconversional bem como para a rede neural MPL com otimização pelos algoritmos de Levenberg-Marquart foram escritos no software MATLAB™ (R2010a).

Estes estudos foram realizados em colaboração com a Profa. Rita de Cássia de Oliveira Sebastião, do Departamento de Química da UFMG, que atuou como colaboradora na execução deste trabalho.

3.6. Método isoconversional de KAS

O método isoconversional de KAS é representado pela equação 24:

$$\ln \frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2} = \ln \left(\frac{k_{0,\alpha} R}{E_{\alpha} g(\alpha)} \right) - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (24)$$

Assim os valores de E_{α} e k_0 para cada α pode ser calculada quando representamos o gráfico de $\ln(\beta/T^2)$ versus $(1/T)$ por meio de uma linearização para um valor dado de α [29].

Como discutido na seção 1.3 desta dissertação a eq. 9 que representa $g(\alpha)$ não possui solução analítica e, portanto, é necessário realizar aproximações

para obter os ajustes para cada modelo que será aplicado seguindo a lógica da expressão 25:

$$g(\alpha) = \text{modelo de reação} = \frac{k_0 E_a}{\beta R} p(u) \quad (25)$$

Nesta dissertação será utilizada a aproximação de Senum e Yang (eq.26)^[40]

$$p(u) = \frac{e^{-u}}{u} \frac{(u^2 + 10u + 18)}{(u^3 + 12u^2 + 36u + 24)} \quad (26)$$

3.7. Rede MPL aplicada a decomposição térmica de sólidos

A construção de uma metodologia aplicada à decomposição térmica de sólidos utilizando rede neural MPL utiliza um algoritmo proposto originalmente em 2003 por Sebastião e colaboradores para o estudo da decomposição do acetato de ródio(I) e (II).^[30,36] As três etapas do algoritmo podem ser observadas na figura abaixo:



Figura 10. Representação esquemática da rede neural MLP aplicada a decomposição de sólidos. Adaptada de Ferreira.^[44]

Na camada de entrada ocorre a fixação dos pesos de interconexão dos neurônios com W_1 através de uma transformação linear envolvendo a temperatura T

$$W_1 T = \begin{pmatrix} W_{21}(T) \\ W_{31}(T) \\ W_{41}(T) \\ W_{51}(T) \end{pmatrix} \quad (27)$$

Sendo que todos os pesos serão igualados a uma aproximação da integral de temperatura representado pela eq. 25.

Como essa etapa é a inicial para que ocorra todo o processo realizado pela rede, é de suma importância que não haja perda de informação química ao longo do processo para que os modelos da tabela 1 possam ser utilizados como função ativação para os neurônios na camada seguinte.

Na camada intermediária ocorre uma transferência não linear, onde cada neurônio é ativado por uma função ativação, f , representados pelos modelos de reação apresentados na tabela 1, onde obtemos um vetor B que representa os neurônios ativados de 11 modelos, M_k , para cada razão de aquecimento estudada.

$$B = f(W_1 T) = \begin{bmatrix} M_1(W_1 T_1) & M_1(W_1 T_2) & \dots & M_1(W_1 T_3) \\ M_2(W_1 T_1) & M_2(W_1 T_2) & \dots & M_2(W_1 T_3) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ M_{11}(W_1 T_1) & M_{11}(W_1 T_2) & \dots & M_{11}(W_1 T_3) \end{bmatrix} \quad (28)$$

Na camada de saída, ocorre a transformação linear entre a resposta da segunda etapa $f(W_1 T)$ e o peso responsável pela interconexão dos neurônios da camada intermediária e os da camada de saída denominados W_2 , resultando no vetor Y que representa a resposta da rede, ou seja, que corresponderá ao grau de conversão, α , para cada temperatura da camada de entrada.

$$Y = W_2 f(W_1 T) \quad (29)$$

Com isso, o erro da rede MLP pode ser calculado para um estudo da decomposição térmica de um sólido qualquer utilizando a diferença entre os vetores das frações decompostas do sólido na análise pela rede e o obtido experimentalmente, conforme mostrado abaixo:

$$E = \frac{|Y_{cal} - Y_{exp}|^2}{2} \quad (30)$$

Como trata-se de uma otimização multi-objetiva, devemos considerar as diferentes razões de aquecimento, β , utilizados neste trabalho no cálculo da contribuição para W_2 . Seja B_j o vetor de neurônios ativados pelos modelos cinéticos em β_j . O erro multi-objetivo, definido para os três valores de β , pode ser definido como:

$$E = \sum_{j=1}^3 \frac{1}{2} (W_2 B_j - Y_{exp,j})^2 \quad (31)$$

Quando variamos o peso W_2 , busca-se uma situação de erro mínimo em que a condição estabelecida na eq. 32 seja verdadeira.

$$\frac{dE}{dW_2} = \sum_{j=1}^3 (W_2 B_j - Y_{exp,j}) B_j = 0 \quad (32)$$

$$\frac{dE}{dW_2} = \sum_{j=1}^3 (W_2 B_j^T B_j - B_j Y_{exp,j}) = 0 \quad (33)$$

Portanto,

$$W_2 \sum_{j=1}^3 B_j^T B_j = \sum_{j=1}^3 B_j Y_{exp,j} \quad (34)$$

$$W_2 = \frac{\sum_{j=1}^3 B_j Y_{exp,j}}{\sum_{j=1}^3 B_j^T B_j} \quad (35)$$

A maior contribuição em módulo desse vetor irá representar o modelo que mais contribui para descrever o fenômeno e será possível observar quais outros fenômenos também devem ser considerados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo irá apresentar inicialmente uma série de resultados de caracterização estrutural, morfológica e de análises térmicas do oxicarbonato de nióbio, $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Estas análises visam o estudo da decomposição térmica deste novo material. Posteriormente serão apresentados os resultados de estudo cinético deste processo de decomposição, permitindo uma análise mais aprofundada destes eventos, com a proposição de modelos físicos para cada um dos processos observados.

4.1. Caracterizações Térmicas, Morfológica e Estrutural do $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

Como comentado anteriormente este novo composto foi obtido no trabalho de mestrado de Martins, 2019. Apesar dos resultados obtidos naquele momento indicarem a formação de um novo composto, a sua estrutura não pôde ser determinada. Diferentes resultados de análise química indicaram se tratar de um oxicarbonato, onde uma proposta para a sua fórmula química foi apresentada. Estudos posteriores foram realizados em colaboração com os pesquisadores Lukas Palatinus e Markéta Jarosova do *Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences* em Praga. Experimentos de difração de elétrons em microscopia eletrônica de transmissão com a técnica de precessão de feixe (NanoMegs), foram conduzidos e utilizados para a determinação da estrutura deste material, obtendo assim a fórmula química apresentada $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

A Figura 11 apresenta o difratograma de raios X obtido a partir do pó deste material, evidenciando um composto de alta cristalinidade com picos definidos e de alta intensidade. A intensidade de difração obtida em comparação a intensidade do sinal de fundo ('background') evidencia a ausência significativa de fases amorfas, reforçando a alta cristalinidade deste material.

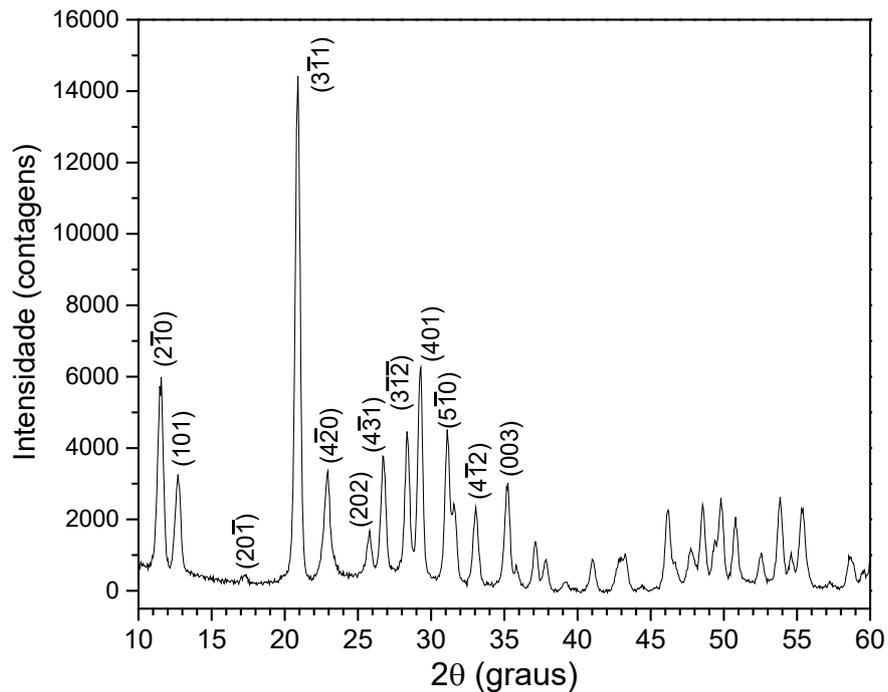


Figura 11. Difratograma de Raios X obtidos para a amostra do oxicarbonato de nióbio, $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{CO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, Figura 12, mostram que este material é constituído por cristais com um hábito cristalográfico bem definido. A dimensão destes cristais é usualmente de centenas de nanômetros, 200 – 800 nm. O hábito destes cristais sugere de fato que a estrutura deste material pertence a um sistema cristalino hexagonal ou romboédrico (trigonal). A homogeneidade do material e o hábito definido de seus cristais ajudaram a reforçar que este material não era uma mistura de diferentes compostos, mas um único composto de alta cristalinidade.

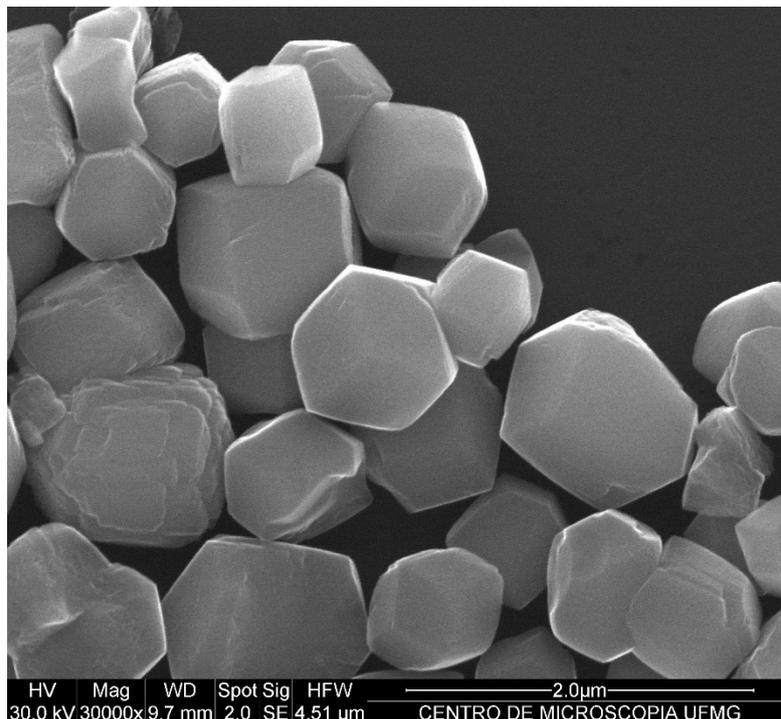


Figura 12. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do composto $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Após os estudos realizados em colaboração com L. Palatinus e M. Jarosova, foi então possível determinar que este material apresenta a fórmula $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e sua estrutura pertence ao sistema cristalino Romboédrico, com grupo de espaço R-3, e parâmetros de célula unitária $a = b = 15,175 \text{ \AA}$ e $c = 7,67 \text{ \AA}$. Uma representação da estrutura deste material é mostrada na Figura 13, onde o eixo normal refere-se ao eixo de zona [001]. Nesta direção cristalográfica observa-se a existência de canais com um diâmetro da ordem de 5 \AA .

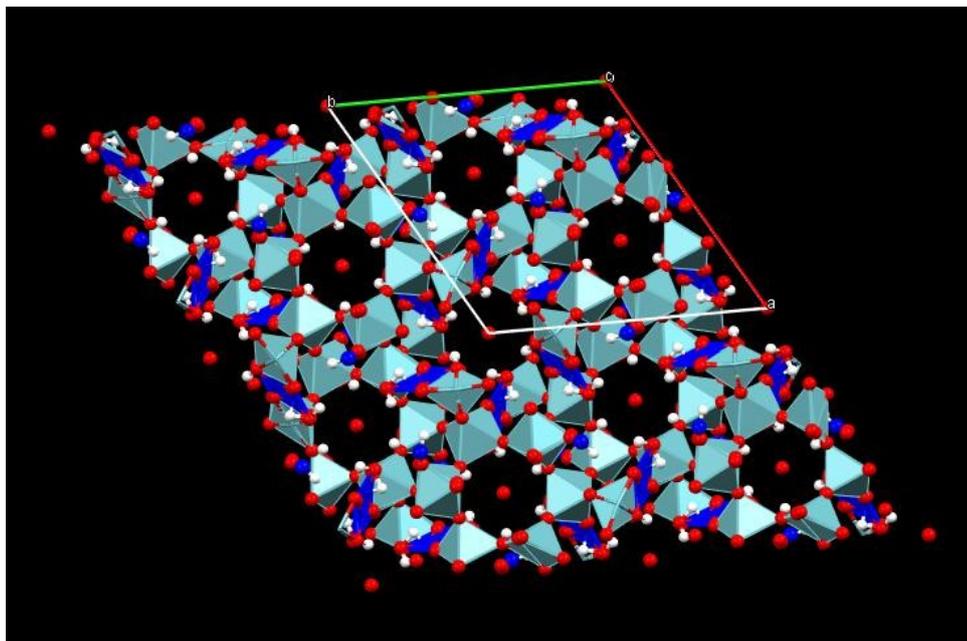


Figura 13. Representação da estrutura cristalina do composto $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, observada ao longo do eixo de zona [001]. Nesta imagem está indicada a célula unitária de sistema cristalino romboédrico.

As análises para o estudo da decomposição térmica deste material foram feitas inicialmente utilizando-se a termogravimetria associada a espectrometria de massas para análise dos íons resultantes dos produtos de decomposição, utilizando-se atmosfera de argônio. Os dados obtidos são mostrados na Figura 14, onde estão as curvas de TG/DTG e as intensidades de corrente de íons determinadas para os fragmentos de razão m/z 18, 28 e 44, que correspondem aos íons H_2O^+ , CO^+ e CO_2^+ .

Uma análise das curvas TG/DTG evidencia a ocorrência de múltiplas etapas de perda de massa. A primeira delas se inicia abaixo de $100\text{ }^\circ\text{C}$ e se estende até pouco acima de $150\text{ }^\circ\text{C}$. Esta etapa é atribuída a perda de moléculas de água fracamente ligadas ou adsorvidas no material, correspondendo a cerca de 1,3% de perda de massa. Esta proposta pode ser confirmada pelo pico observado na curva de corrente referente ao íon de massa 18.

Uma segunda etapa com uma pequena perda de massa de cerca de 3% pode ser observada entre 200 e $340\text{ }^\circ\text{C}$. Pela análise dos fragmentos observa-se a saída concomitante de H_2O , CO e CO_2 , mas em quantidades pouco significativas, devido a intensidade do fluxo de íons. Esta saída de água em temperaturas mais elevadas pode ser associada a presença de grupos hidroxila superficiais no material.

Uma terceira etapa com perda de massa significativa (cerca de 12%) ocorre entre 340 e 420 °C. Este evento se caracteriza pela saída de CO e CO₂, juntamente com água, em grandes quantidades. Esta etapa corresponde a decomposição térmica do material, com a decomposição do grupo carbonato formando CO e CO₂. Há ainda a liberação da água de hidratação presente na estrutura do material, Nb₂O₄CO₃·H₂O.

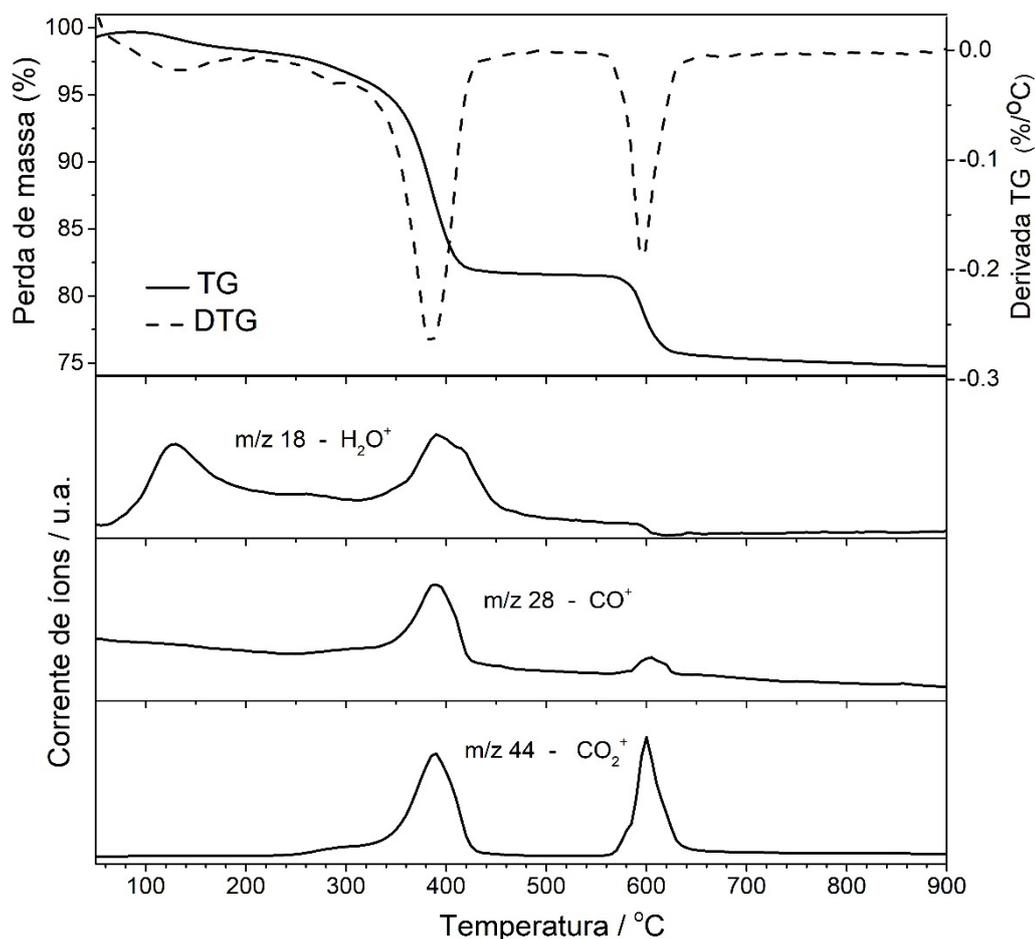


Figura 14. Análise termogravimétrica (TG) e sua respectiva derivada (DTG) da amostra de Nb₂O₄CO₃·H₂O, juntamente com os dados de corrente de íons obtidos por espectrometria de massas. A análise foi realizada em atmosfera de argônio.

Entre 420 e 560 °C observa-se um patamar, praticamente sem perda de massa. Acima de 560 °C ocorre uma quarta etapa com perda de massa de aproximadamente 6%, devido a liberação de CO₂ e pequena quantidade de CO. Este processo pode indicar assim (i) a ocorrência de dois eventos distintos de

decomposição do grupo carbonato, ou (ii) a permanência do CO₂ gasoso na estrutura do composto.

A ocorrência de dois eventos distintos de decomposição do grupo carbonato é pouco provável, uma vez que isso implicaria em ambientes químicos de ligação significativamente diferentes na estrutura do composto; o que não é observado na sua estrutura. A proposta mais adequada parece ser a ocorrência de decomposição do carbonato em uma única etapa, onde parte do CO₂ resultante permanece aprisionado ou adsorvido na estrutura do material.

Para compreender melhor as transformações ocorridas no material foram feitas análises adicionais por difração de raios X, onde a amostra de oxicarbonato de nióbio foi submetida a tratamentos térmicos em atmosfera de argônio nas temperaturas de 500 °C e 700 °C. Estas temperaturas foram selecionadas pois correspondem aos patamares observados após a ocorrência dos eventos de decomposição em 400 °C e 600 °C. Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 15, onde em (a) está o difratograma da amostra inicial, Nb₂O₄CO₃.H₂O, em (b) está a amostra processada a 500 °C, e em (c) a amostra processada a 700 °C.

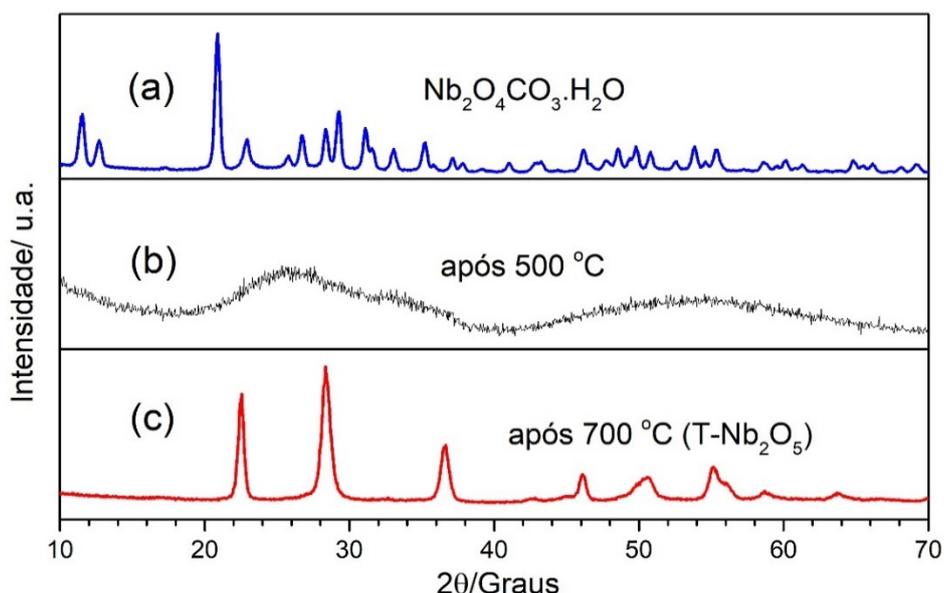


Figura 15. Difratogramas de raios X obtidos para a amostra do oxicarbonato de nióbio, Nb₂O₄CO₃.H₂O (a), para a amostra de oxicarbonato de nióbio tratada a 500 °C em atmosfera de argônio (b) e para a amostra de oxicarbonato de nióbio tratada a 700 °C em atmosfera de argônio (c). A fase cristalina observada em (c) corresponde a forma ortorrômbica T-Nb₂O₅.

Como esperado a amostra processada a 700 °C (File no. 71.0336) que apresenta grupo de espaço Pbam. Esta fase é usualmente a mais estável sendo observada após tratamentos em temperaturas entre 600 e 700 °C. Já a amostra tratada a 500 °C apresenta baixa cristalinidade, onde o difratograma apresenta baixa intensidade, muito ruído e bandas largas. Este fato sugere uma significativa decomposição do material resultando numa fase predominantemente amorfa. Entretanto pode-se perceber que as bandas observadas neste difratograma (b) coincidem com os picos de difração da fase T-Nb₂O₅ ou TT-Nb₂O₅. Este fato evidencia a decomposição completa do oxicarbonato, resultando num material de baixa cristalinidade em um estágio inicial de formação das fases cristalinas T ou TT.

Estas mesmas amostras analisadas por difração de raios X foram também caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. A Figura 16 mostra os espectros adquiridos.

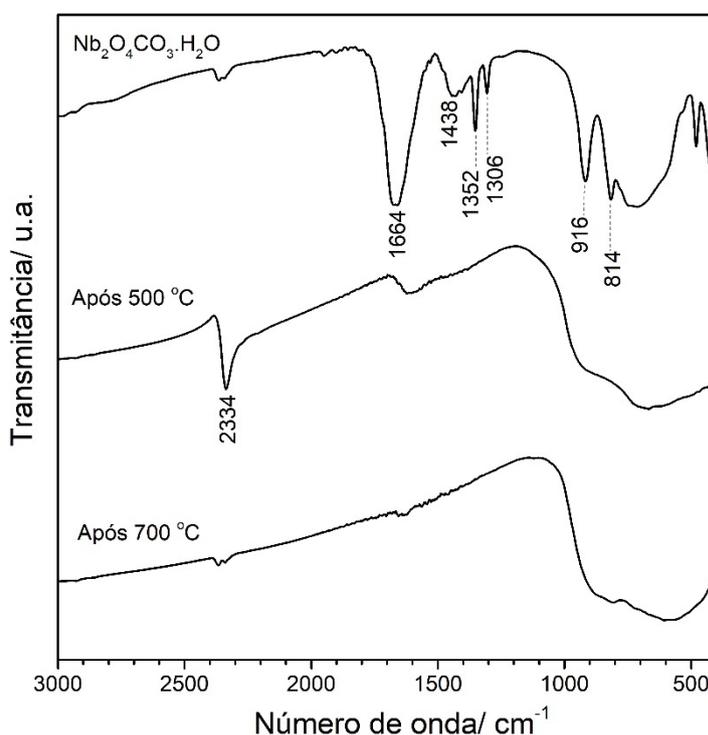


Figura 16. Espectros de absorção da região do infravermelho obtidos para as amostras de oxicarbonato de nióbio (Nb₂O₄CO₃.H₂O), amostra após tratamento a 500 °C e amostra após tratamento a 700 °C

Na amostra do oxicarbonato de nióbio pode-se observar bandas características do grupo carbonato. As bandas em 814 e 916 cm^{-1} são atribuídas a deformações angulares para fora do plano do íon CO_3^{2-} . Estiramentos das ligações C – O são evidenciados pelas bandas em 1306, 1352 (assimétricos) e 1438 cm^{-1} (simétrico). Em 1664 cm^{-1} observa-se a banda referente a deformação angular simétrica no plano (tesoura) da molécula de água. ^[54,55,56] No espectro do material amorfo resultante após tratamento a 500 °C se destaca a banda em 2334 cm^{-1} . Esta banda é característica da deformação axial assimétrica de moléculas livres de CO_2 . Não se percebe neste material a presença das bandas referentes ao grupo CO_3^{2-} . Esta análise ajuda a confirmar a presença de CO_2 adsorvido ou ligado na estrutura amorfa deste material. Após o tratamento a 700 °C, esta banda não é mais observada, indicando a liberação do CO_2 .

Foram ainda realizadas análises termogravimétricas (TG) com análise térmica diferencial (DTA) da amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em duas atmosferas diferentes, nitrogênio e gás carbônico. Estes resultados são mostrados na Figura 17. Os resultados são muito similares, indicando a ocorrência de eventos de decomposição nas mesmas temperaturas. Todavia, as perdas de massa observadas em atmosfera de N_2 são ligeiramente maiores. Isso indica que a presença de CO_2 reduz as perdas de massa, devido provavelmente a maior quantidade de CO_2 gasoso que permanece na estrutura do material. Na presença de CO_2 , observa-se ainda um ligeiro aumento da massa final do produto T- Nb_2O_5 em temperaturas acima de 600 °C. Esse fato pode ser devido a uma decomposição do CO_2 presente na estrutura, com a formação de CO e absorção de O pelo Nb_2O_5 formado. Esta absorção de O pode ocorrer de modo a corrigir a estequiometria do composto, uma vez a formação de fases não-estequiométrica é usualmente observada nestes materiais.

As curvas de análise térmica diferencial (DTA) sugerem a ocorrência de eventos exotérmicos e endotérmicos. Entre 100 - 250 °C observa-se eventos exotérmicos referentes a perda de água e decomposição inicial. Em 400 °C há um intenso pico endotérmico associado a abrupta perda de massa neste evento. Isso se deve a decomposição do grupo carbonato na estrutura do oxicarbonato de nióbio. Logo após este evento, nota-se um intenso pico exotérmico em cerca de 430 °C. Nesta temperatura não há variação significativa de massa, indicando a

ocorrência de uma alteração de fase que corresponde ao processo de amorfização do produto formado na decomposição do oxicarbonato de nióbio. Já o evento próximo a 600 °C está também associado a um processo exotérmico que pode ser atribuído a nucleação e crescimento (cristalização) da fase T-Nb₂O₅. Esta é certamente uma fase termodinamicamente mais estável nesta temperatura que a fase amorfa existente próximo a 500 °C. Mesmo que alterações químicas/físicas adicionais, associadas a liberação/dessorção do CO₂ presente na estrutura, possam estar associadas a um processo endotérmico, o fluxo de calor promovido pela cristalização da fase T-Nb₂O₅ é predominante.

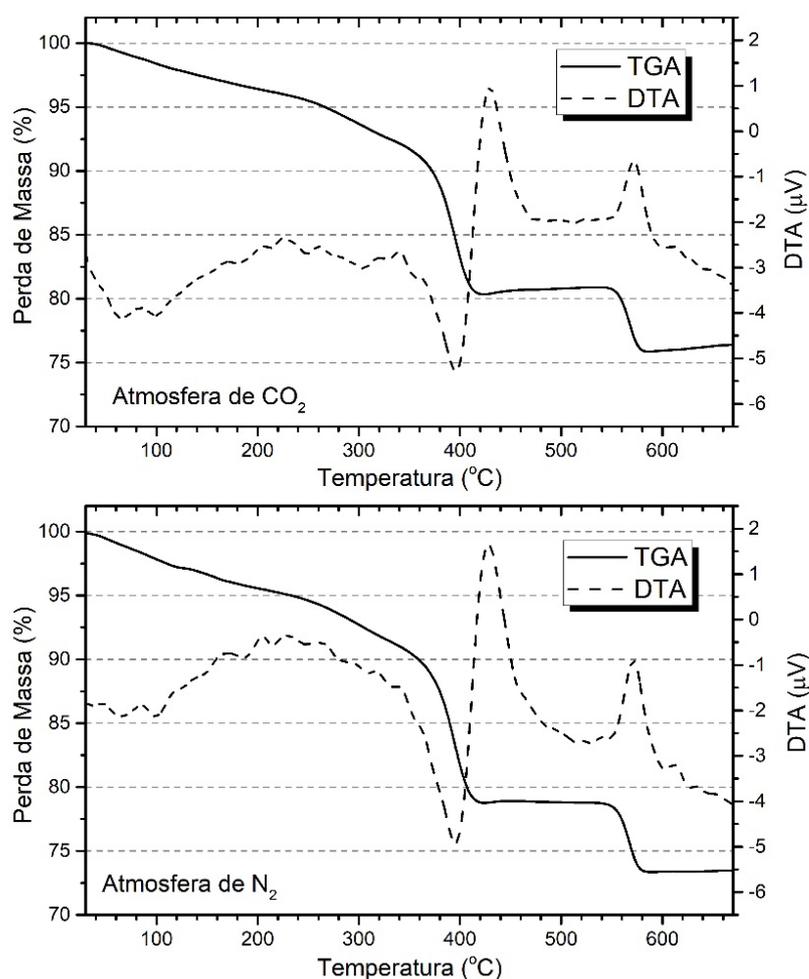


Figura 17. Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) em atmosferas de CO₂ e N₂, da amostra de oxicarbonato de nióbio.

4.2. Estudo da cinética de decomposição do $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

As curvas TG com razão de aquecimento de 8, 10 e 12 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ para o oxicarbonato de nióbio estão apresentadas na Figura 18. Observa-se um decréscimo de massa lento até 350 $^\circ\text{C}$ seguido de uma perda de massa acelerada próximo a 400 $^\circ\text{C}$. Entre 400 e 550 $^\circ\text{C}$ temos um aparente patamar com um leve aumento de massa. Acima de 550 $^\circ\text{C}$ há um novo decréscimo de massa. O estudo cinético foi realizado em três faixas de temperatura que estão apresentados na figura 19.

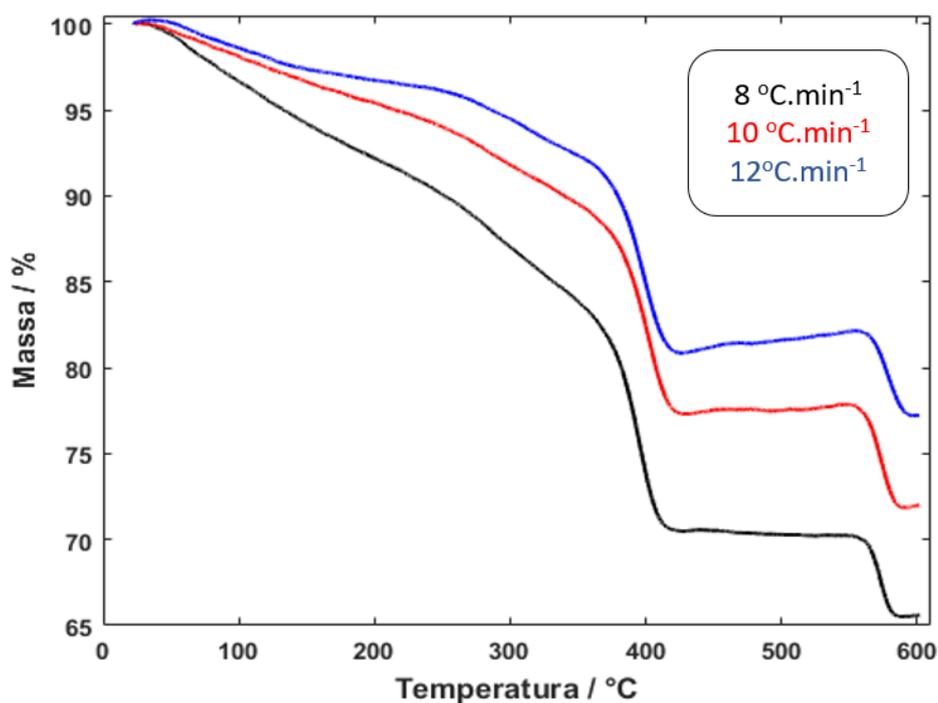


Figura 18. Curvas de análise termogravimétrica obtidas para o oxicarbonato de nióbio com taxas de aquecimento de 8, 10 e 12 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, de 30 a 600 $^\circ\text{C}$, em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

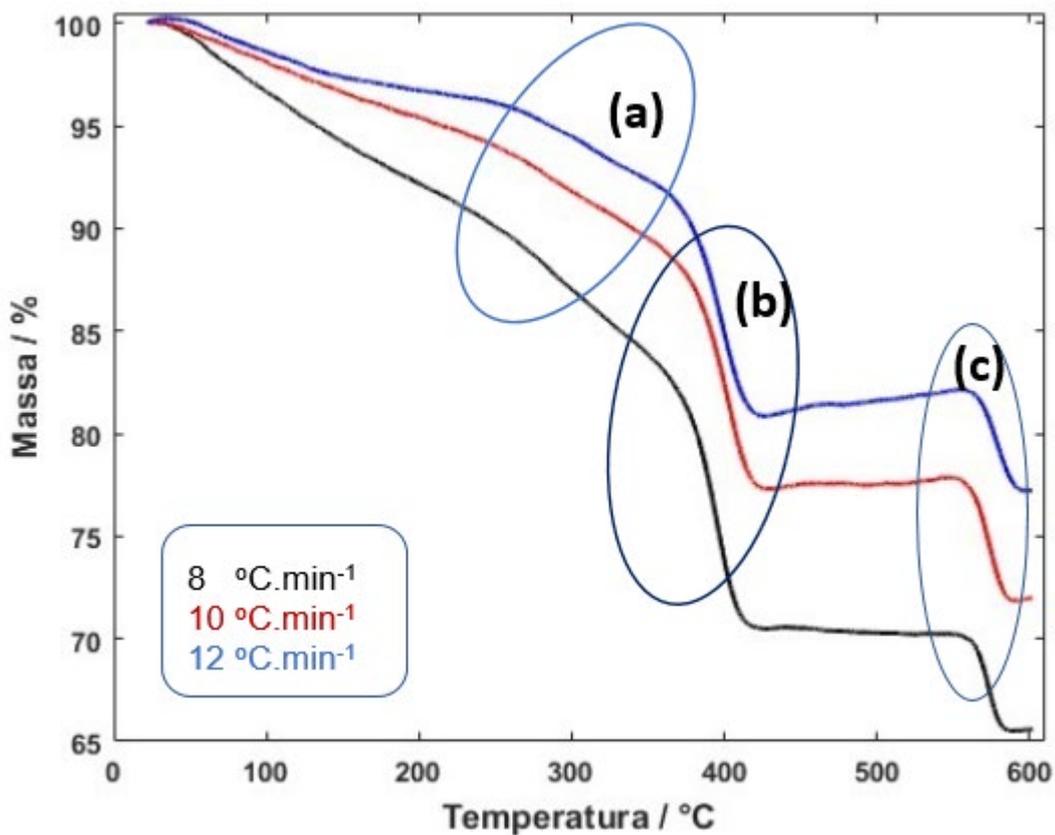


Figura 19. Divisão dos eventos para o estudo cinético do oxicarbonato de nióbio, onde o evento 1 corresponde à (a), evento 2 à (b) e o evento 3 à (c).

O primeiro evento estudado foi na faixa de 200 a 360°C. O segundo evento estudado foi na faixa de 360 a 420°C. E o terceiro evento estudado foi na faixa de 560 a 590°C. Os dados experimentais convertidos para $\alpha(T)$ para cada evento podem ser vistos na figura 20.

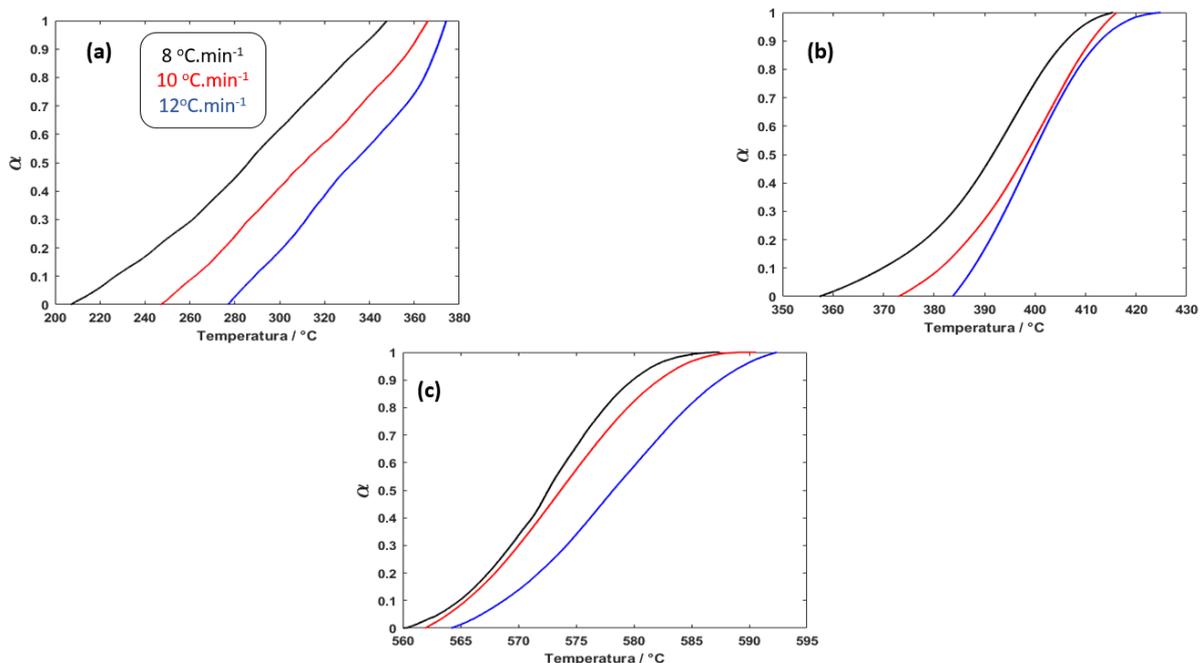


Figura 20. Curvas do grau de conversão em relação a temperatura para as três taxas de aquecimento constante 8,10 e 12 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para (a) evento 1, (b) evento 2, (c) evento 3.

Os três eventos foram tratados pelo método KAS para a obtenção dos valores de E_{α} e k_0 para diferentes valores de α , como pode ser observado na figura 21. Os coeficientes para a equação do tipo $y = a + bx$ com suas respectivas raízes dos erros quadráticos médios, RMSE, para cada valor de conversão α encontra-se na tabela 2 onde podemos observar que o ajuste linear é coerente dentro do domínio estudado.

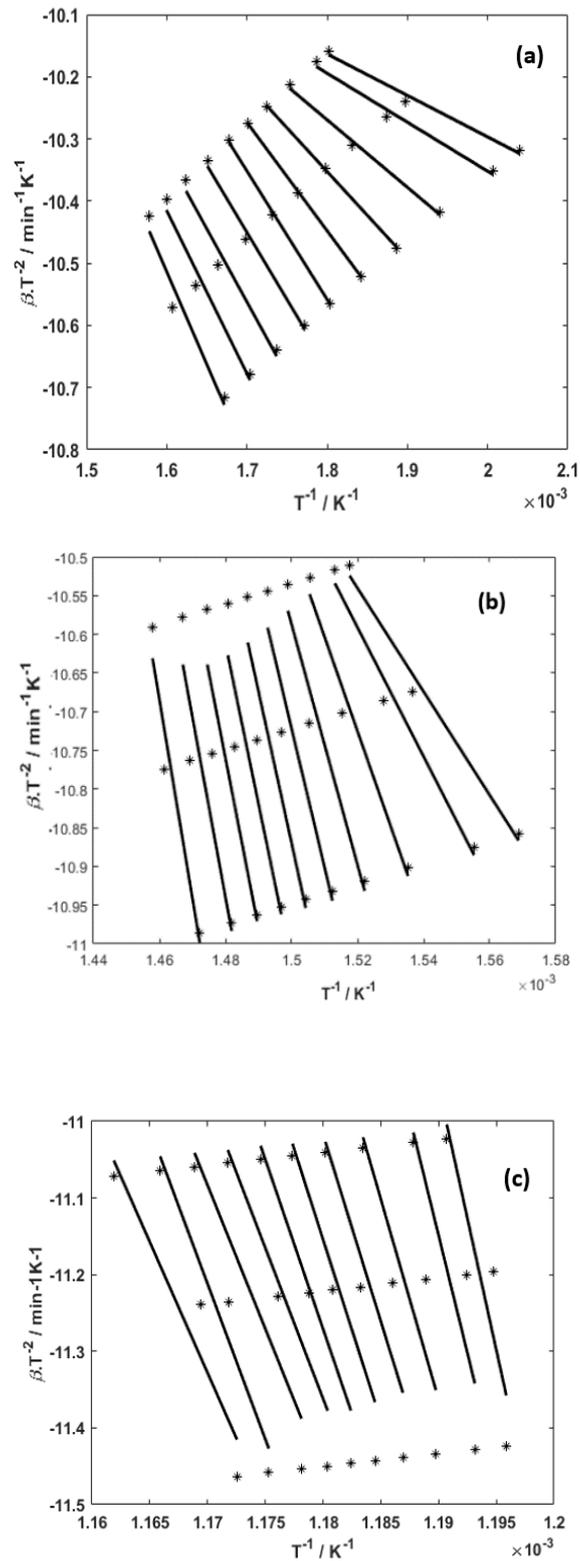


Figura 21. Ajustes obtidos pelo método KAS utilizando os dados experimentais das três taxas de aquecimento para (a) evento 1, (b) evento 2, (c) evento 3.

Tabela 2: Coeficientes para a linearização dos dados experimentais pelo método KAS

α	Evento 1			Evento 2			Evento 3		
	a	b	RMSE	a	b	RMSE	a	b	RMSE
0.05	-8.9630	-670.1184	0.0127	-0.3835	-6682.1922	0.0266	70.7612	-68669.0094	0.109
0.1	-8.7953	-784.0755	0.0140	2.0753	-8333.3820	0.0336	62.0237	-61489.2780	0.132
0.2	-8.3859	-1059.6100	0.0033	7.8495	-12220.4074	0.0400	50.8414	-52272.3349	0.129
0.3	-7.8537	-1407.5835	0.0110	12.7530	-15560.0468	0.0594	46.5900	-48819.2091	0.130
0.4	-7.48233	-1672.56550	0.00537	16.1960	-17945.0659	0.0782	44.5237	-47184.4330	0.121
0.5	-7.35968	-1802.32289	0.00184	18.4719	-19561.0108	0.0920	40.9052	-44216.8191	0.112
0.6	-7.3549	-1868.2396	0.0104	19.9738	-20666.5143	0.102	35.0464	-39328.8495	0.116
0.7	-7.1514	-2052.0546	0.0088	21.7154	-21943.1394	0.107	32.7407	-37456.2812	0.108
0.8	-6.6174	-2441.6604	0.0212	23.4623	-23244.8139	0.0945	36.2079	-40529.6962	0.0623
0.9	-5.3971	-3264.5822	0.0414	26.8157	-25685.2526	0.0676	28.6332	-34154.9296	0.0856

A tabela 3 apresenta os valores de Ea e k_0 obtidos para todos os eventos. Para o evento 1 e 2, é observado um crescimento dos valores, o que implica que o processo é desfavorecido ao longo de α . Já para o evento 3, o decréscimo dos valores de energia de ativação, mostra que este é um processo favorecido à medida que ele acontece. Estes resultados indicam assim que as reações de decomposição com a liberação de H_2O e CO_2 são desfavorecidas ao longo do processo, enquanto a cristalização da fase T- Nb_2O_5 é favorecida.

Tabela 3: Valores de energia de ativação e fator pré exponencial para os três eventos, obtidos do ajuste pelo método KAS.

α	Evento 1		Evento 2		Evento 3	
	Ea $Kj.mol^{-1}$	k_0 min^{-1}	Ea $Kj.mol^{-1}$	k_0 min^{-1}	Ea $Kj.mol^{-1}$	k_0 min^{-1}
0.05	5.5714	0.0044	55.5557	2.3355e02	57.0914	1.8969e34
0.1	6.5188	0.0125	69.2837	6.9955e03	51.1222	5.5981e30
0.2	8.8101	0.0539	101.6004	6.9930e06	43.4592	1.4029e26
0.3	11.7026	0.1949	129.3662	1.9180e09	40.5883	2.9831e24
0.4	13.9057	0.4809	149.1952	9.9102e10	39.2291	5.2297e23
0.5	14.9845	0.7950	162.6302	1.4271e12	36.7619	1.7837e22
0.6	15.5325	1.0946	171.8214	8.9505e12	32.6980	5.9874e19
0.7	17.0608	1.9363	182.4352	7.1256e13	31.1412	7.4685e18
0.8	20.2999	5.2532	193.2573	5.7886e14	33.6964	3.4623e20
0.9	27.1417	34.049	213.5471	2.6171e16	28.3964	2.1426e17

Para o evento 1, a E_a variou de 5,5 a 27,1 kJ.mol⁻¹, o que representa uma variação de 152,61% em relação ao valor médio de E_a (14,16 kJ.mol⁻¹). No evento 2, a E_a variou de 55.6 a 213.5 kJ.mol⁻¹, tendo uma variação de 157,9% (em relação ao valor médio $E_a = 142,86$ kJ.mol⁻¹) e para o último evento a E_a variou de 57,1 a 28,40 kJ.mol⁻¹, sendo a sua variação de 72,82% (em relação em seu valor médio 39,41 kJ.mol⁻¹).

Como observado na seção 1.5, caso a diferença entre o máximo e mínimo de energia de ativação seja maior que 20% da $E_{a, média}$ não podemos considerar que a energia de ativação seja constante ao longo do processo. Logo os três eventos apresentam uma cinética complexa. Entretanto, fica claro que os eventos 1 e 2 são os que apresentam a maior complexidade, devido a maior variação de E_{α} .

A Figura 22 mostra gráficos de $\alpha \times E_a$, o que indica claramente que estas energias não são constantes ao longo dos eventos; e nos eventos 1 e 2 ocorre um aumento da energia de ativação, enquanto no evento 3 há um decréscimo.

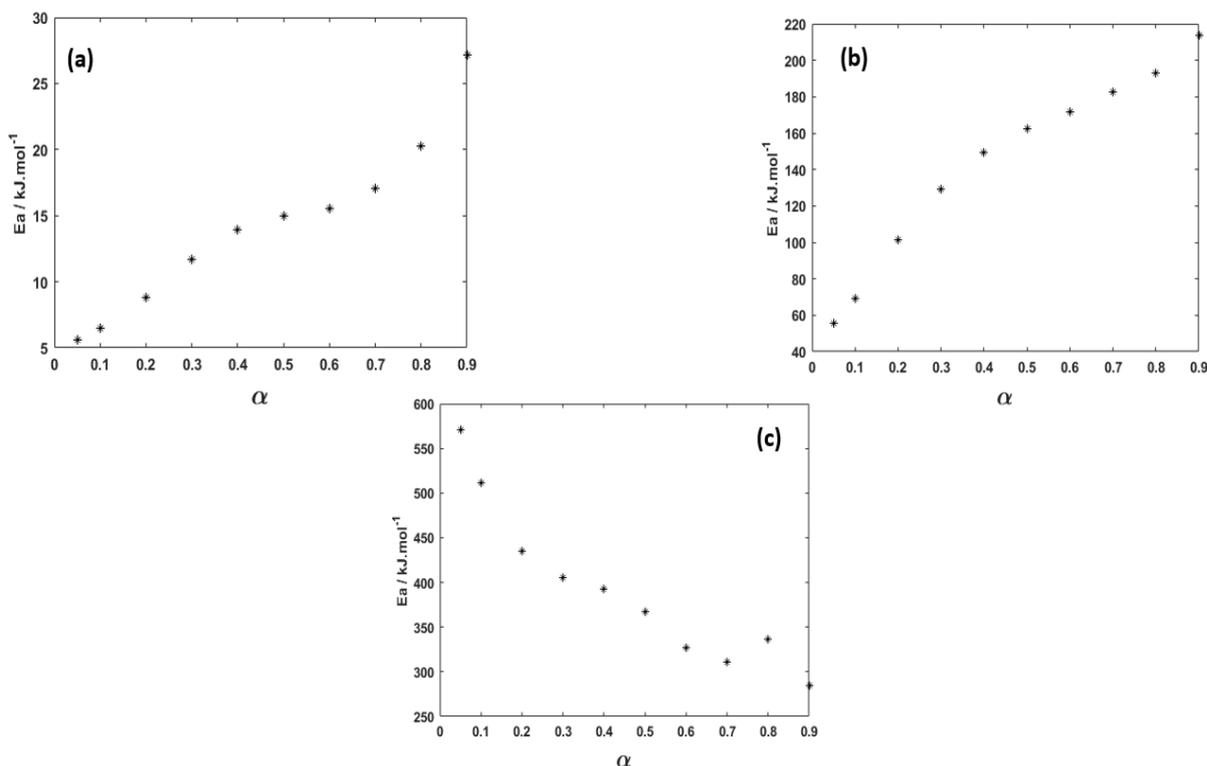


Figura 22. :Variação da energia de ativação ao longo do processo de decomposição do evento 1 (a), evento 2 (b) e o evento (3) segundo a metodologia KAS.

Na Figura 23 são mostrados os gráficos de $\ln k_0 \times E_a$, que representam o chamado efeito de compensação cinética. Estes gráficos indicam uma boa correção linear entre estes parâmetros; como se observa ainda na Tabela 4, com os ajustes de linearização para estas curvas. Isso indica que estes 3 eventos podem ser realmente tratados de maneira separada, podendo ser utilizados para um mesmo conjunto de dados com um mínimo erro experimental.^[24,51] A complexidade da cinética destes eventos se deve aos mecanismos de reação, que podem ser abordados e tratados pelo método de rede MLP através de diferentes modelos cinéticos de ajuste.

Tabela 4: Efeito de compensação cinética dos eventos.

	<i>Equação</i>	<i>r</i>²
<i>Evento 1</i>	$\ln k_0 = 0.4105.Ea - 6.7484$	0.962
<i>Evento 2</i>	$\ln k_0 = 0.2039.Ea - 5.3023$	0.999
<i>Evento 3</i>	$\ln k_0 = 0.1361.Ea + 1.17361$	1

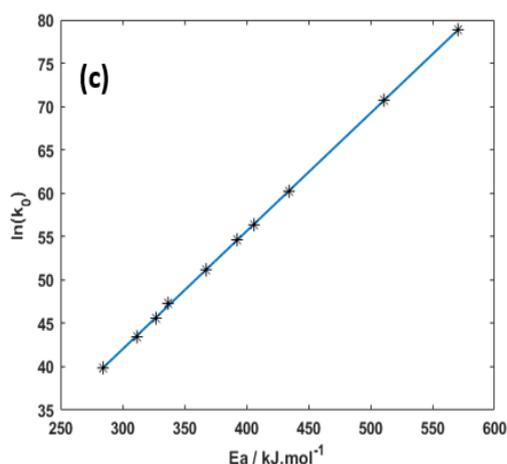
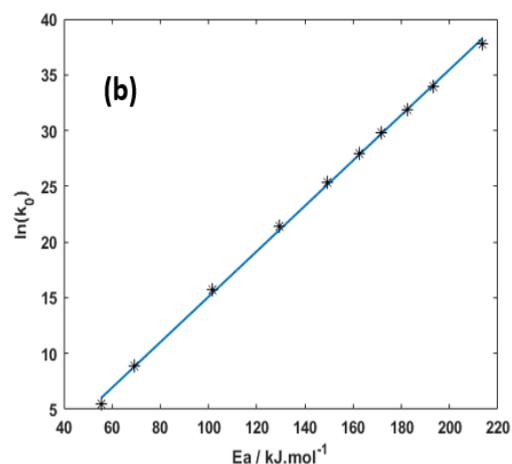
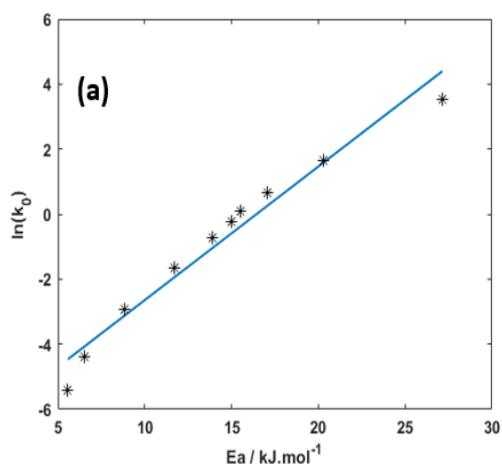


Figura 23. Relação linear entre $\ln(k_0)$ e E_a para o evento 1(a), evento (b) e o evento 3 (c).

Para descrever o processo, os dados experimentais foram ajustados com os modelos de reação isolados utilizando a aproximação de Senum e Yang como mostrado na equação 26. Também foi feito o ajuste na forma de contribuição utilizando a rede neural MLP, onde todos os erros são mostrados na tabela 5. Para todos os eventos e em todas as taxas de aquecimento (β_1 , β_2 e β_3), a rede apresentou o menor erro de ajuste.

As figuras 24,25 e 26 mostram os resultados de menor erro obtidos para cada um dos eventos que correspondem aos modelos individuais D4, D2 e R3, respectivamente para os eventos 1, 2 e 3. As diferentes cores nas curvas se referem as diferentes taxas de aquecimento. As Figuras mostram ainda os resultados do ajuste

obtido pela rede MLP para cada um dos eventos. Nota-se assim a superioridade da rede neural MLP em obter um melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais.

Tabela 5: Erros de ajuste para os modelos isolados e pela rede MLP. Variação de E/RT de cada evento para o cálculo da aproximação Senum e Yang

	Evento 1			Evento 2			Evento 3		
$\Delta E/RT$	1.2 – 5			10 – 37.5			82 – 40		
Modelo	β_1	β_2	β_3	β_1	β_2	β_3	β_1	β_2	β_3
D1	0.5410	0.5273	0.5442	0.1072	0.0775	0.1303	0.0631	0.0853	0.0663
D2	0.2414	0.2320	0.2441	0.0226	0.0185	0.0254	0.1471	0.0997	0.1279
D3	1.3839	1.3613	1.3893	0.5647	0.4880	0.6204	0.2749	0.4088	0.3174
D4	0.2090	0.2047	0.2641	0.4452	0.5141	0.3660	0.9843	0.7167	0.8741
R1	1.7238	1.7018	1.7296	0.8558	0.7608	0.9213	0.5128	0.6895	0.5693
R2	1.0232	0.9990	1.0284	0.2465	0.1921	0.2903	0.0383	0.1131	0.0603
R3	0.5861	0.5665	0.5893	0.0537	0.0370	0.0715	0.0238	0.0038	0.0119
A4	2.8400	2.8382	2.8408	2.5955	2.5288	2.6282	2.4392	2.5745	2.4816
A2	2.6246	2.6120	2.6289	1.9903	1.8930	2.0501	1.6915	1.8837	1.7523
Au	0.7263	0.7240	0.7275	0.6525	0.6447	0.6575	0.6603	0.6657	0.6606
F1	1.8084	1.7902	1.8129	1.0911	1.0120	1.1453	0.7988	0.9482	0.8471
Rede	1.751e – 05	7.7906e – 05	2.8061e – 05	1.1333e – 04	0.00235	0.00187	0.0044	0.0063	3.827e – 04

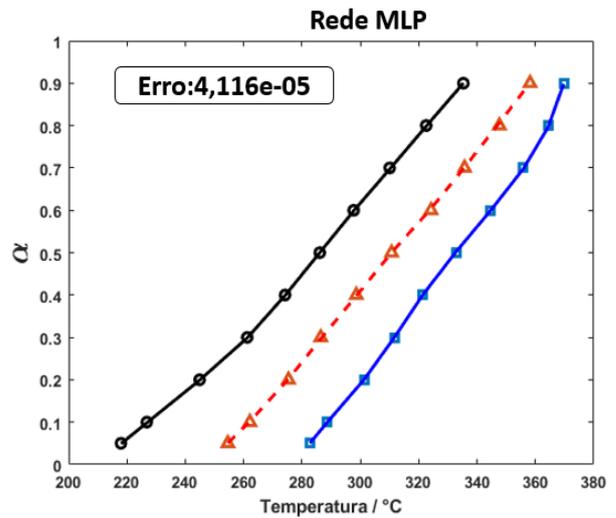
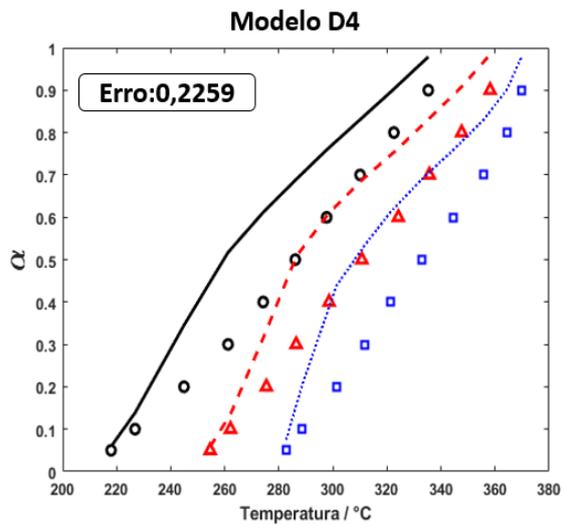


Figura 24. Ajustes do modelo com menor erro de ajuste (D4) para o evento 1 e à direita, ajuste com rede MLP para as três taxas de aquecimento: 8 °C. min⁻¹(preto), 10 °C.min⁻¹(vermelho) e 12 °C.min⁻¹(azul).

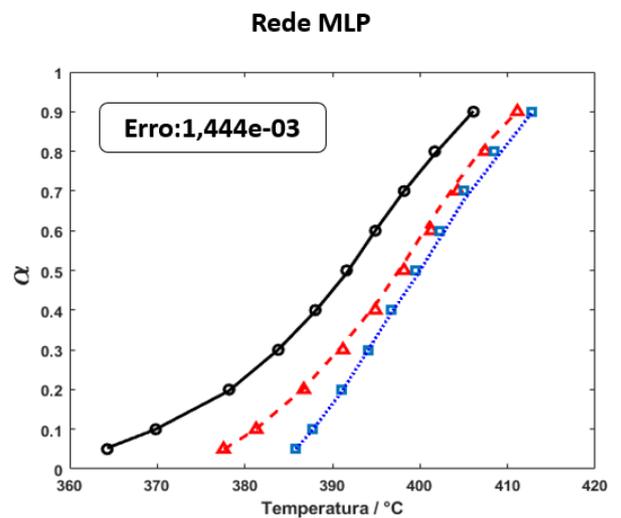
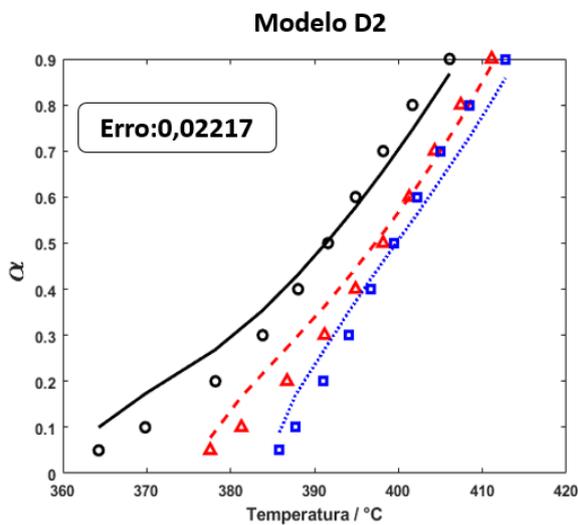


Figura 25. Ajustes do modelo com menor erro de ajuste(D2) para o evento 2 e à direita, ajuste com rede MLP para as três taxas de aquecimento: 8 °C. min⁻¹(preto), 10 °C.min⁻¹(vermelho) e 12 °C.min⁻¹(azul).

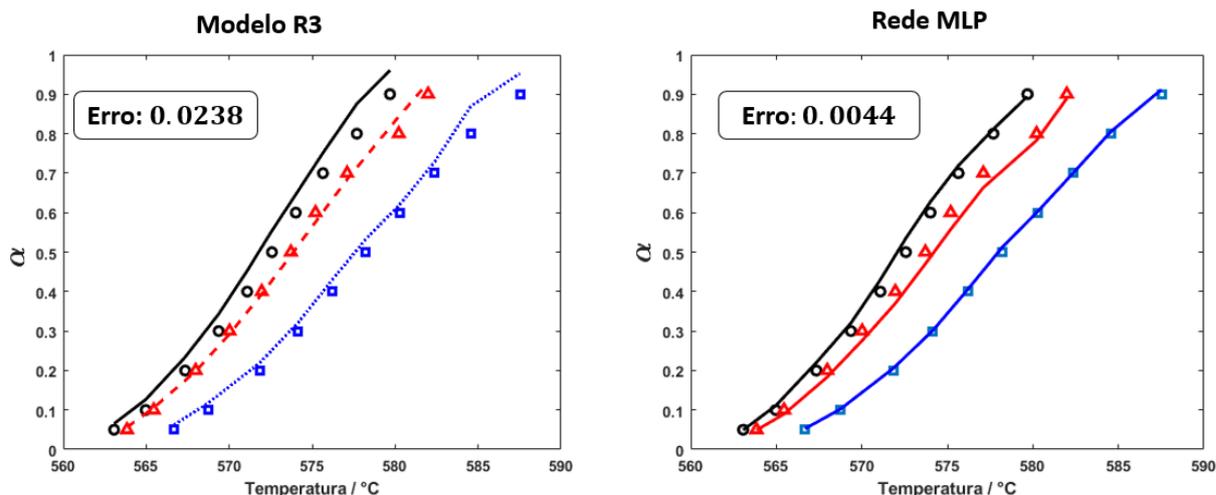


Figura 4. Ajustes do modelo com menor erro de ajuste(R3) para o evento 3 e à direita, ajuste com rede MLP para as três taxas de aquecimento: 8 °C. min⁻¹(preto), 10 °C.min⁻¹(vermelho) e 12 °C.min⁻¹(azul).

Considerando-se então os ajustes obtidos pela rede neural MLP, pode-se representar as contribuições de cada um dos modelos utilizados neste ajuste nos eventos analisados. Estas contribuições determinadas para os eventos 1, 2 e 3, são mostradas nas Figura 27, 28 e 29, respectivamente. O modelo F1 refere-se a reações com cinética de primeira ordem onde a velocidade de reação depende de apenas um dos reagentes, o que corrobora que o material é puro. Os modelos D_n são referentes a processos de difusão ao longo do sistema. O caso D₃ envolve difusão isotrópica (tridimensional) e ocorre tipicamente em sistemas heterogêneos e em reações de estado sólido com mobilidade de espécies na estrutura cristalina do material. Os modelos R_n são modelos de contração que assumem que a nucleação ocorre de maneira rápida na superfície do material.

Para o evento 1, as principais contribuições para o ajuste com a rede neural foram dos modelos D3, R1 e F1. Um aspecto a se analisar inicialmente neste evento são os baixos valores de energia de ativação observados, com valor médio de 14 kJ.mol⁻¹. Estes valores sugerem a ocorrência de processos de dessorção de gases da superfície do material e/ou a decomposição de subprodutos residuais relativamente voláteis. Estes baixos valores de energia de ativação não indicam, todavia, que este evento apresenta uma rápida cinética; uma vez que os fatores pré-exponenciais

observados são relativamente baixos ($\sim 10^{-2} - 10^2 \text{ min}^{-1}$). A mobilidade destes gases, resultantes de dessorção gasosa de H_2O e CO_2 em temperaturas abaixo de 200°C , é descrita através do mecanismo D3, e a decomposição do sólido acontece com a contração do sistema por mecanismos R_n . Além disso há uma contribuição do modelo F1, indicando a ocorrência de reação de primeira ordem. Estes são eventos esperados nesta faixa de temperatura e estão em acordo com as propostas anteriores envolvendo a decomposição de subprodutos residuais e liberação de água e moléculas adsorvidas.

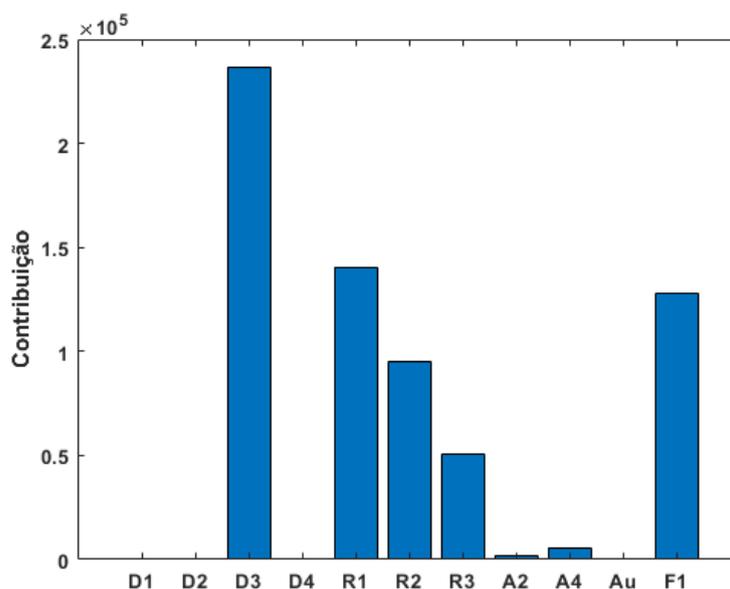


Figura 27. Contribuição de modelos cinéticos para o ajuste dos dados experimentais para o evento 1, obtido pelo método de rede neural MLP.

Para o evento 2, a principal contribuição para o ajuste indica a ocorrência de um evento descrito por um mecanismo de decomposição F1. Neste evento temos a liberação de H_2O , CO e CO_2 . A decomposição dos grupos carbonato e liberação da água estrutural ocorrem em processos endotérmicos, com uma transição de fase e formação de um material amorfo. Devido ao maior volume das fases amorfas, os modelos R_n não menos relevantes neste evento. Mesmo com perda de gases na forma de CO e CO_2 não há uma contração significativa. Este evento apresenta a maior energia de ativação entre os processos estudados, com um valor médio de 143 kJ.mol^{-1} . Isso está em acordo com a ocorrência de decomposição do grupo carbonato nesta etapa, uma vez que está associado a entalpias tipicamente da ordem de $100 - 250 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Mas mesmo com energias de ativação mais elevadas, sua cinética de

decomposição é claramente muito rápida, uma vez que se observam fatores pré-exponenciais da ordem de $\sim 10^2 - 10^{16} \text{ min}^{-1}$. Outro aspecto em relação a este evento é que mesmo com um aumento considerável da energia de energia ao longo da taxa de conversão α (de 56 para 213 kJ.mol^{-1}), uma redução da velocidade de decomposição não deve ocorrer, uma vez que o fator pré-exponencial aumenta de $\sim 10^2$ para 10^{16} min^{-1} .

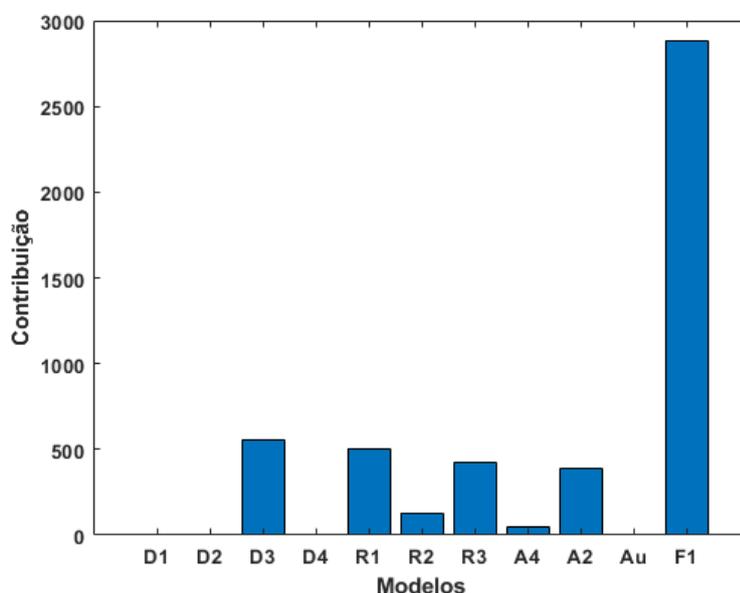


Figura 28. Contribuição de modelos cinéticos para o ajuste dos dados experimentais para o evento 2, obtido pelo método de rede neural MLP.

No evento 3 há uma grande predominância do modelo de difusão D3, com reação de primeira ordem F1, acompanhados de contração, descritos por Rn. Pode-se perceber que as energias de ativação são relativamente baixas, com um valor médio de 39 kJ.mol^{-1} . Estas baixas energia de ativação, combinadas aos elevados valores dos fatores pré-exponenciais observados (de $\sim 10^{34} - 10^{17} \text{ min}^{-1}$) certamente conferem a este evento uma rápida cinética de conversão. Outro aspecto importante a ser considerado é a redução nos valores de E_a de 57 para 28 kJ.mol^{-1} . Esta mudança reforça a ocorrência do processo de nucleação e crescimento da fase $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ como o processo predominante nesta etapa. Um valor inicial mais elevado sugere a existência

de barreiras energéticas maiores durante a nucleação, levando de maneira favorável termodinamicamente ao crescimento da fase T, com a consequente redução de E_a .

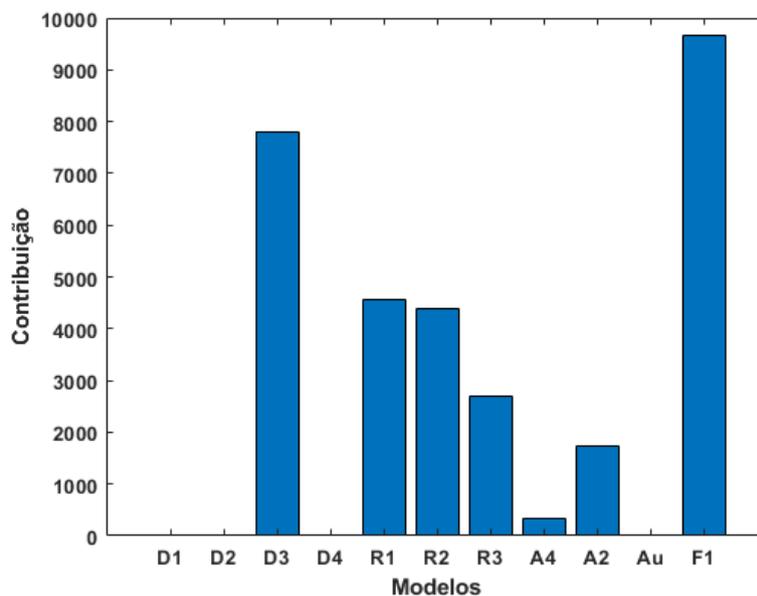


Figura 29. Contribuição de modelos cinéticos para o ajuste dos dados experimentais para o evento 3, obtido pelo método de rede neural MLP.

Este resultado indica que o processo de liberação do CO_2 não foi descrito neste modelamento. O modelo D3 pode ser assim associado ao processo de cristalização do material, uma vez que a liberação do CO_2 e formação da fase T estão associados a eventos de transporte/difusão iônica ao longo da estrutura, de modo a promover sua organização estrutural. A cinética deste processo pode ser descrita pelo modelo F1, como sendo de primeira ordem e dependente das concentrações dos reagentes envolvidos.

5. CONCLUSÕES

O estudo cinético do comportamento térmico do oxicarbonato de nióbio $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, um material inédito obtido por síntese solvotérmica assistida por micro-ondas, foi desenvolvido neste trabalho a partir da construção de uma rede neural multicamadas (MLP) utilizando de dados isoconversionais adquiridos pela metodologia de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).

Os dados experimentais obtidos por análise termogravimétrica apresentaram três eventos distintos, que foram separadamente ajustados a diferentes modelos cinéticos de reação para a obtenção dos valores de energia de ativação e fator pré exponencial.

Para todos os três eventos foi observado a redução no erro residual de forma significativa quando comparados com os modelos individuais. Estes valores confirmam a superioridade da rede neural MLP proposta para o estudo do comportamento do oxicarbonato de nióbio, o que possibilitou o estudo físico detalhado do processo para os eventos.

Para o evento 1, os valores de energia de ativação obtidos indicam se tratar de um processo de dessorção de gases na superfície do material, que ocorre através de um mecanismo D3 (difusão 3D) em uma cinética de primeira ordem (modelo F1). Para o evento 2, a maior contribuição para o ajuste indica um mecanismo de decomposição em uma cinética de primeira ordem (F1). A redução da contribuição dos modelos de difusão e contração é justificada pela pelo maior volume da fase amorfa formada e pela absorção de CO_2 nesta etapa da decomposição. Os elevados valores de energia de ativação observados reforçam a ocorrência do processo de decomposição térmica nesta etapa, com a liberação de CO_2 , CO e H_2O , e formação da fase amorfa contendo CO_2 absorvido.

No evento 3, com a temperatura mais elevada, há então a ocorrência do processo de nucleação e crescimento da fase $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$. A análise dos valores de energia de ativação para este evento reforça este fato. A cristalização desta fase ocorre

assim através de um processo de difusão/transporte iônico ao longo da estrutura, descrito pelo modelo de difusão D3 envolvido. A contribuição dos mecanismos Rn indicam a contração do sistema com a formação da fase cristalina T-Nb₂O₅. Do mesmo modo, esta transformação do sistema pode ser descrita por uma cinética de primeira ordem (F1).

6. REFERÊNCIAS

1. CHAPMAN, A. et al. **Study on Critical Raw Materials at EU Level**. OAKDENE HOLLINS: BUCKINGHAMSHIRE, U. 2013.
2. BRASIL. **Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral** Brasília. 36: 141 p. 2016.
3. CBMM. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Disponível em: [https:// https://cbmm.com/pt/niobio](https://cbmm.com/pt/niobio). Acesso em: 02/08/2021.
4. SCHULZ, K. J. et al. **Critical Mineral Resources of the United States— Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply**. Virginia: U.S.: Geological Survey, 2017. ISBN 2330-7102.
5. Silva, C. **Desenvolvimento e caracterização microestrutural de nanocompósitos de matriz de alumínio reforçadas com pentóxido de nióbio nanoestruturado processados por deformação plástica severa utilizando torção sob alta pressão – HPT**. 2020. Tese-Departamento de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas-UFMG, Belo Horizonte, 2020.
6. Barreto, R. C. **Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos $AlNb_2O_5$ processados por High Pressure Torsion**. 2019. Dissertação- Departamento de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas-UFMG, Belo Horizonte, 2019.
7. LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, p. 106-117, 2015. ISSN0100-4042.
8. Nióbio-Recursos Minerais de Minas Gerais.2014. Disponível em http://recursomineralmg.codemge.com.br/substanciasminerais/niobio/#Peira_Jr_2014. Acesso em 02/08/2021.
9. SCHLEWITZ, J. H. Niobium and Niobium Compounds. In: (Ed.). **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**: Wiley, 2000. p.133-147.

10. ZHAO, Y. et al. Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. **Nano Reviews**, v. 3, n. 1, p. 17631, 2012/01/01 2012. ISSN null.
11. LI, S. et al. Comparison of amorphous, pseudo-hexagonal and orthorhombic Nb₂O₅ for high-rate lithium ion insertion. **CrystEngComm**, v. 18, n. 14, p. 2532-2540, 2016.
12. NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1-37, 2016/07/01/ 2016. ISSN 0079-6425.
13. KODAMA, H.; KIKUCHI, T.; GOTO, M. Relative stabilities of several forms of niobium pentoxide. **Journal of the Less Common Metals**, v. 29, n. 4, p. 415-421, 1972/12/01/ 1972. ISSN 0022-5088.
14. HU, W., LIU, Z., TIAN, D. ET AL. Morphological Evolution of Nb₂O₅ in a Solvothermal Reaction: From Nb₂O₅ Grains to Nb₂O₅ Nanorods and Hexagonal Nb₂O₅ Nanoplatelets. **Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.**, p. 240: 245, 2009. ISSN 1993-0437.
15. KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 27-36, 1990/10/25/ 1990. ISSN 0920-5861.
16. SCHÄFER, H.; GRUEHN, R.; SCHULTE, F. The Modifications of Niobium Pentoxide. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 5, n. 1, p. 40- 52, 1966/01/01 1966. ISSN 0570-0833.
17. KODAMA, H.; KIKUCHI, T.; GOTO, M. Relative stabilities of several forms of niobium pentoxide. **Journal of the Less Common Metals**, v. 29, n. 4, p. 415-421, 1972/12/01/ 1972. ISSN 0022-5088.
18. MERTIN, W.; ANDERSSON, S.; GRUEHN, R. Über die Kristallstruktur von M Nb₂O₅. **Journal of Solid-State Chemistry**, v. 1, n. 3, p. 419-424, 1970/04/01/1970. ISSN 0022-4596.
19. LAVES, F.; PETTER, W.; WULF, H. Die Kristallstruktur von ζ-Nb₂O₅. **Naturwissenschaften**, v. 51, n. 24, 1964.

20. BRAUER, G. Die Oxyde des Niobs. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 248, n. 1, p. 1-31, 1941.
21. FREVEL, L. K.; RINN, H. W. Powder Diffraction Standards for Niobium Pentoxide and Tantalum Pentoxide. **Analytical Chemistry**, v. 27, n. 8, p. 1329-1330, 1955/08/01 1955. ISSN 0003-2700.
22. MARTINS, D. A. A. **Síntese e Caracterização de Compostos de Nióbio Nanoestruturados por Metodologia de Síntese Solvotérmica Assistida Por Micro-ondas**. 2019. Dissertação – Departamento de Química- ICEX, UFMG, Belo Horizonte, 2019
23. TSENG, A.; SEET, J.; PHILLIPS, E J. The evolution of three decades of antiretroviral therapy: challenges, triumphs and the promise of the future. **British Journal of Clinical Pharmacology**. v.79, n.02, p.182-194, 2014.
24. Jiang G, Wei L. Analysis of Pyrolysis Kinetic Model for Processing of Thermogravimetric Analysis Data. **Phase Chang. Mater. Their Appl.**, InTech; 2018, p. 143. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79226>.
25. GALWEY, A.K. Solid state reaction kinetics, mechanisms and catalysis: a retrospective rational review. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**. v.114, n.01, p.1-29,2014.
26. BURNHAM, A. K.; ZHOU, X.; BROADBELT, L. J. Critical review of the global chemical kinetics of cellulose thermal decomposition. *Energy and Fuels*, v. 29, n. 5, p.2906–2918, 2015.
27. VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v.520, n.1-2, p.1-19, 2011. doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.
28. ARAUJO, N.R.S. **ESTUDO DA CINÉTICA DE MATERIAIS COMPLEXOS: Modelos de reação e de distribuição de energia de ativação através de redes neurais de Hopfield** 2021.Dissertação – Departamento de Química- ICEX, Belo Horizonte, 2021.
29. KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702–1706, 1957.

30. SEBASTIÃO, R. C. O.; BRAGA, J. P.; YOSHIDA, M. I. Artificial neural network applied to solid state thermal decomposition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**.v.74, n.03, p.811-818, 2003.
31. GALWEY, Andrew K. Is the science of thermal analysis kinetics based on solid foundations? A literature appraisal. **Thermochimica Acta**, [S. l.], v. 413, n. 1–2, p.139–183, 2004. DOI: 10.1016/j.tca.2003.10.013.
32. GALWEY, A. K.; BROWN, M. E. Solid-state Decompositions — Stagnation or Progress? **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S. l.], v. 60, n. 3, p. 863–877, 2000. DOI: 10.1023/A:1010107724523. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1010107724523>.
33. SCHICK, C.; VYAZOVKIN, S.; KOGA, N. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. [S.l: s.n.], 2008. v. 5.
34. AVRAMI, Melvin. Kinetics of Phase Change. I General Theory. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 7, n. 12, p. 1103–1112, 1939. DOI:10.1063/1.1750380.Disponível em:<https://doi.org/10.1063/1.1750380>.
35. YEREMIM, E. N. **The Foundations of Chemical Kinetics**. Moscow: MIR Publishers,1980.
36. SEBASTIÃO, R. C. O.; BRAGA, J. P.; YOSHIDA, M. I. Competition between kinetic models in thermal decomposition: analysis by artificial neural network. **Thermochimica Acta**.v.412, n.01-02, p.107-111, 2004.
37. VYAZOVKIN, S.; DOLLIMORE, D. Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reactions in Solids. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, v. 36, n. 1, p. 42–45,24 jan. 1996. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ci950062m>>.
38. FERREIRA, Luiza de Lazari; MEDEIROS, Felipe S.; ARAUJO, Bárbara C. R.; GOMES, Milton S.; ROCCO, Maria Luiza M.; SEBASTIÃO, Rita C. O.; CALADO, Hállen D. R. Kinetic study of MWCNT and MWCNT@P3HT hybrid thermal decomposition under isothermal and non-isothermal conditions using the artificial neural network and isoconversional methods. **Thermochimica Acta**, [S.l.], v.676p.145- 154,2019.

39. VYAZOVKIN, S. *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 689, n. May, p. 178597, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178597>>.
40. Senum GI, Yang RT. Rational approximations of the integral of the Arrhenius function. **J Therm Anal** 1977;11:445–7. <https://doi.org/10.1007/BF01903696>.
41. XU, H. An SVD-like matrix decomposition and its applications. **Linear Algebra and its Applications**. v.368, p.1-24, 2003.
42. BRAGA, A. P.; CARVALHO, A. C. P. L. F.; LUDERMIR, T. B. **Redes Neurais Artificiais: Teoria e Aplicações**. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 260p.
43. HAYKIN, S. **Neural Networks - A Comprehensive Foundation**. New Jersey: Prentice-Hall PRT, 1997. 768p.
44. FERREIRA, B. D. L. **Problemas Diretos e Inversos em Cinética Química e Ressonância Magnética Nuclear**. Belo Horizonte, 2012. Dissertação, Departamento de Química – ICEX, UFMG, 2012.
45. WILDE, P. **Neural Network Models: Theory and Projects**. London: Springer Verlag, 1997. 174p.
46. HAGAN, M. T.; DEMUTH, H. B.; BEALE, M. **Neural Network Design**. Boston: PWS Publishing Co, 1996. 1012p.
47. RUMELHART, D. E.; MCCLELLAND, J. L.; **CORPORATE PDP Research Group**. Parallel Distributed Processing: Explorations in the Microstructure of Cognition, vol. 1: Foundations. **MIT Press, 1986. 547p.**
48. BEZJAK, J. ion of Ba₄Nb₂O₉-based oxycarbonates. **Journal of Solid-State Chemistry**, v. 183, n. 8, p. 1823-1828, 2010/08/01/ 2010. ISSN 0022-4596.
49. IMANAKA, N. et al. Synthesis of crystalline yttrium oxycarbonate in a single phase. **Journal of Solid-State Chemistry**, v. 178, n. 11, p. 3601-3603, 2005/11/01/ 2005. ISSN 0022-4596.
50. DURÁN, P. et al. On the formation of an oxycarbonate intermediate phase in the synthesis of BaTiO₃ from (Ba,Ti)-polymeric organic

precursors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 6, p. 797-807, 2002/06/01/ 2002. ISSN 0955-2219.

51. Czajka K, Kisiela A, Moroń W, Ferens W, Rybak W. Pyrolysis of solid fuels: Thermochemical behaviour, kinetics and compensation effect. **Fuel Process Technol** 2016;142:42–53. .
52. ALESHINA, L. A. et al. The short-range order of anodic amorphous oxide films of Ta and Nb. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 87, n. 3, p. 350-360, 1986/11/01/1986. ISSN 0022-3093.
53. WEISSMAN, J. G. et al. High-resolution electron microscopy and image simulation of TT-, T-, and H-niobia and model silica-supported niobium surface oxides. **Chemistry of Materials**, v. 1, n. 2, p. 187-193, 1989/03/01 1989. ISSN 0897-4756.