

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Luiz Fernando de Sousa Lima

**SÍNTESE E MODULAÇÃO DE PROPRIEDADES TEXTURAS DE
NANOCOMPÓSITOS SÍLICA/PENTÓXIDO DE NIÓBIO**

Belo Horizonte

2020

UFMG/ICEX/DQ.1415

T. 647

Luiz Fernando de Sousa Lima

**SÍNTESE E MODULAÇÃO DE PROPRIEDADES TEXTURAIS DE
NANOCOMPÓSITOS SÍLICA/PENTÓXIDO DE NIÓBIO**

Tese 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 Doutor em Ciências – Química.

Orientadora: Profa. Dra. Nelcy Della Santana Mohallem

Belo Horizonte

2020

Ficha Catalográfica

L732s Lima, Luiz Fernando de Sousa
2020 Síntese e modulação de propriedades texturais de
T nanocompósitos sílica/pentóxido de nióbio [manuscrito]
/ Luiz Fernando de Sousa Lima. 2020.
[xiii], 98 f. : il.

Orientadora: Nelcy Della Santina Mohallem.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses. 2. Adsorção - Teses. 3. Porosidade - Teses. 4. Decomposição química - Teses. 5. Nanotecnologia - Teses. 6. Compostos de nióbio - Teses. 7. Sílica - Teses. I. Mohallem, Nelcy Della Santina, Orientadora. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Síntese e Modulação de Propriedades Texturais de Nanocompósitos Sílica/pentóxido de Nióbio"

Luiz Fernando de Sousa Lima

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Nelcy Della Santina Mohallem - Orientadora
UFMG

Profa. Maria Helena de Araujo
UFMG

Prof. Eduardo Henrique Martins Nunes
UFMG

Prof. Edison Valmir Benvenuti
UFRGS

Dra. Edésia Martins Barros de Sousa
CDTN/CNEN

Belo Horizonte, 28 de setembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por Nelcy Della Santina Mohallem, Professora do Magistério Superior, em 28/09/2020, às 20:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por Edison Valmir Benvenuti, Usuário Externo, em 28/09/2020, às 21:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por Edésia Martins Barros de Sousa, Usuário Externo, em 28/09/2020, às 21:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Helena de Araujo**, Membro de comissão, em 28/09/2020, às 21:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Henrique Martins Nunes**, Subcoordenador(a), em 29/09/2020, às 12:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



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 0274932 e o código CRC 4A232E9C.

Agradecimentos

Agradeço à Universidade Federal de Minas Gerais e ao Departamento de Química, bem como ao Programa de Pós-Graduação em Química nele sediado, pela oportunidade de desenvolver meu projeto de doutorado. À CBMM pelo fornecimento de insumos para a realização desta pesquisa. Às instituições de fomento, CAPES, CNPq e FAPEMIG, que, apesar das complicadas condições econômicas em que o país se encontrou durante a execução do projeto, conseguiram manter o auxílio financeiro diretamente pago a este aluno bolsista, indispensável para a manutenção da infraestrutura que permitiu o desenvolvimento do mesmo. Este parágrafo de agradecimento, ainda que não obrigatório, é indispensável, principalmente pelo reconhecimento do esforço da manutenção da ciência brasileira, por pessoas que muitas vezes nem mesmo conhecemos.

Dos agradecimentos mais pessoais, a primeira pessoa a quem agradeço é à minha mãe, Eunice Ataíde. Eu sempre repito e nunca me canso, acredito que se todo filho tivesse uma mãe como você, que respeita as individualidades, acredita no potencial e fornece tanto apoio (do financeiro ao emocional!), o mundo, definitivamente, não teria espaço para tanta coisa ruim, como vemos por aí. Ainda no âmbito familiar, agradeço à minha irmã, Cristiane Lima, por estar ao meu lado e me ajudar a aliviar as tensões de autocobrança que sempre me impus; e à minha avó, por me ensinar a escutar até mesmo as “bubiças” dos outros e por todo carinho! Vocês são essenciais na minha vida!

Em tempos em que tanto se discutem questões de adoecimento mental na pós-graduação, eu não poderia ser mais grato à minha orientadora, Nelcy. Não aprendi com a Nelcy apenas a ser um pesquisador, aprendi que é possível associar produtividade com tranquilidade, que a relação entre orientando e orientador pode se desenvolver sem abusos, com amizade, companheirismo e até festas, sem que o trabalho acadêmico e o científico sejam comprometidos. Inclusive, essa aproximação se demonstrou bastante benéfica. Não tenho palavras para descrever o quão grato sou por ter uma orientadora que não me adoeceu, como é o caso de muitos amigos, e que, na verdade, me motivou, e muito, a ir atrás do meu sonho de me tornar doutor.

Gostaria também de agradecer aos meus amigos mais próximos, Venan Alencar, Guilherme Augusto, Fernando Castro, Agnaldo Almeida e Luiz Gustavo, que

me ajudaram a não surtar em Belo Horizonte. Ao Rodolfo Stumpp e ao Pedro Tolentino, pelo companheirismo de podrão! À minha queridíssima amiga Adriana Vale, por ser uma companheira fiel em todas as minhas bagunças e em todas as coisas mais sem noção que já fiz e, claro, por me apresentar aos meus amigos “meio que maravilhosos” (Raquel Betty, Laís Lopes, Niura e Bella). Não poderia faltar ainda um agradecimento especial aos meus queridos amigos da Shana, companheiros de intercâmbio, que, mesmo morando longe, estão sempre presentes, Fernanda Ito, Samuel Cândido, Thalisson Torres, Raiane Pereira e Dani Maia. Às minhas amigas de Viçosa, que também não estão fisicamente próximas, mas não me abandonam nunca: Paula Salino, Sofia Azevedo, Aline Campbell, Natália Albuini e Lizandra Holanda. E ao Cristian Valverde e ao Miguel, por não me deixarem surtar durante o isolamento social!

Um agradecimento especial para meu coorientador cubano, Cappe, e para minha amiga Yodalgis. Muchísimas gracias por enseñarme que hay siempre que encontrarle lo bueno! No me olvido de ningun día en La Habana con ustedes!

Agradeço também a todas as professoras que contribuíram com a minha formação, para chegar até onde cheguei, desde os anos primários, Aparecida Mendes, Darlene, Leslie, Dorinha, Raulina, Eunice (mãe e professora!), Petrina. Do ensino fundamental: Marley, Margarete, Rosimar, Elaine, Vanda (professora e tia!), e chegando ao ensino médio, Helvécio, Alessandra, Carolina, Zema, Valéria, Marilene, Adriana. Em especial, à Marilene e à Valéria, pela amizade além da relação aluno/professor, e à Adriana, que me inspirou, como professora de Física e de Química; tanto que minha área de pesquisa é físico-química.

Aos professores de graduação, que claramente foram muito importantes, mas gostaria de agradecer especialmente a Mayura Rubinger, Marcelo Rubinger e Edilton Barcellos, por terem sido tão bons professores! Ao professor Emílio Borges, por inclusive me inspirar e me motivar à jornada de uma pós-graduação, e à professora Renata Lopes, que me orientou durante meu TCC. Na pós-graduação, agradeço aos amigos do Laboratório de Materiais Nanoestruturados, Gustavo Magalhães, Magnum Lopes, Sunday Olusegun, Ellen Denise e demais alunos, que estiveram comigo durante esses 6 anos; a todas as pessoas que trabalham na secretaria, em especial à Alessandra Dinotte (sempre com uma energia contagiante!) e à Paulete; e aos professores Ângelo e Hélio, coordenadores do Programa de meu mestrado até o fim

do doutorado. Ao professor Guilherme Dias, por ter me ensinado, ainda lá em Viçosa, como trabalhar bem em um laboratório, ao professor Luciano Montoro, por despertar meu interesse em microscopia, e, novamente, à Nelcy, por todos os seus ensinamentos na área de química coloidal. Muito obrigado a todos!

“Se a educação sozinha não transforma a sociedade, sem ela tampouco a sociedade muda.”

Paulo Freire

Resumo

Materiais porosos têm grande impacto na sociedade contemporânea. Notadamente, após o desenvolvimento de rotas de modulação de porosidade por grupos de pesquisa da empresa Mobil, na década de 1990, com a descoberta da família MCM de sílicas, os avanços no desenvolvimento de novas arquiteturas de poros se viram intensificados. Este interesse se deve ao fato de que uma grande variedade de processos químicos e físicos se inicia ou depende das propriedades de fronteira entre duas fases coexistentes em um mesmo ambiente e, portanto, é intensificado quando as áreas superficiais e a porosidade dos materiais que participam do processo são aumentadas. Neste trabalho, foi desenvolvido um método para a produção do nanocompósito sílica/pentóxido de nióbio, sem a longa etapa de adsorção de precursores, pela adição direta de um precursor de pentóxido de nióbio (oxalato amoniacal de nióbio (V)), antes da gelificação por processamento sol-gel e sua posterior decomposição no interior da matriz de sílica com a variação de temperatura. As propriedades texturais do compósito foram estudadas em temperaturas de calcinação de 500, 700, 900 e 1100 °C, demonstrando que a presença do precursor de pentóxido de nióbio é um fator de modificação da morfologia dos poros da matriz de sílica. Foi possível demonstrar também que a adição de polietilenoglicol 10000, antes da gelificação, é capaz de alterar ainda mais significativamente a estrutura porosa do nanocompósito, inclusive por decomposição espinodal, produzindo uma rede interligada de macroporos no interior de monólitos do nanocompósito. Os estudos de adsorção gasosa mostraram áreas superficiais específicas de até 785 m² g⁻¹, mas revelaram também a importância de estudos mais cautelosos em relação à adsorção gasosa, haja vista que a teoria BET apresenta limitações, muitas vezes negligenciadas durante os cálculos. Os materiais produzidos de forma monolítica, com macroporos, se apresentam como candidatos para serem utilizados como colunas em dispositivos de fluxo contínuo (como colunas cromatográficas ou reatores em fluxo) devido à rede macroporosa, que facilita o transporte de massas em seu interior, e sua capacidade de retenção, como demonstrada pela adsorção do antibiótico doxiciclina e do corante azul de metileno.

Palavras-chave: decomposição espinodal; sol-gel; materiais porosos; nanociência; adsorção gasosa.

Abstract

Porous materials have a great impact on contemporary society. Especially after the development of porosity tailoring routes by research groups at company Mobil in the 90s, (development of silica MCM family), advances in the development of new pore architectures have been intensified. The interest is due to the fact that a wide variety of chemical and physical processes start or re highly dependent on the interface properties between two coexisting phases in the same environment and, therefore, are intensified when the surface areas and porosity of the materials that participate in the process are increased. In this work a new method was developed for the production of the silica / niobium pentoxide nanocomposite, without the long precursor adsorption step, by the direct addition of a niobium pentoxide precursor (ammoniacal niobate oxalate) before gelation by sol-gel processing, and its subsequent decomposition inside the silica matrix with temperature variation. The textural properties of the nanocomposite were studied at temperatures of 500, 700, 900 and 1100 °C, revealing that the presence of the niobium pentoxide precursor changes the pore morphology of the silica matrix. It was also possible to demonstrate that the addition of polyethylene glycol 10000, before gelation, is able to alter even more significantly the porous structure of the nanocomposite, including by spinodal decomposition, leading to an interconnected network of macropores inside the composite monoliths. The gas adsorption studies revealed specific surface areas of up to 785 m² g⁻¹, but they also revealed the importance of more cautious studies in relation to gas adsorption, given that the BET theory has limitations, often neglected during calculations. The materials produced in a monolithic shape, with macropores, present themselves as candidates for use as columns in continuous flow devices (such as chromatographic columns or flow reactors) due to the macroporous network that facilitates mass transports through their bodies and their retention capacity as demonstrated by the adsorption of the antibiotic doxycycline and the dye methylene blue.

Keywords: spinodal decomposition; sol-gel; porous materials; nanoscience; gas adsorption.

Lista de Figuras

Figura 1: rugosidade (b) e tipos de poros frequentemente encontrados em sólidos: (a) poros fechados, (c) tinteiro, (d) cilíndricos, (e) rede interconectada [16].	4
Figura 2: Etapas de obtenção de monólitos por processamento sol-gel.	8
Figura 3: Número de artigos publicados com os termos: sol-gel+monolith, sol-gel+powder e sol-gel+"thin film", entre os anos 2010 e 2020, segundo os dados obtidos através da ferramenta de busca sciencedirect.	9
Figura 4: Mecanismo de formação de sílica com porosidade e morfologia de poros direcionados por micelização de surfactantes (adaptado) [38].	11
Figura 5: Estruturas auto-organizadas formadas por surfactantes e a dependência de sua geometria com a concentração da espécie (adaptado) [38].	13
Figura 6: Separação de fases através da decomposição espinodal e evolução das suspensões com o tempo (adaptado) [41].	15
Figura 7: adsorção de moléculas de gás em superfície de sólido poroso com o aumento da pressão relativa: formação de monocamada, preenchimento de poros menores e condensação capilar com formação de menisco em poros mais largos.	22
Figura 8: isotermas classificadas pela IUPAC como padrões de isotermas de adsorção gasosa por superfícies sólidas.	24
Figura 9: Histereses classificadas pela IUPAC em experimentos de adsorção gasosa [17].	26
Figura 10: Isotermas para material microporoso (B) e não poroso (A) (primeiro quadro), e seus respectivos <i>plots</i> comparativos (segundo quadro), evidenciando o desvio sofrido por uma amostra microporosa (curva B) em relação à referência, que não é sofrido por um material não poroso (curva A) [60].	32
Figura 11: experimento proposto por Scheele para determinação de gases adsorvidos por carvões, mostrando uma retorta, contendo carvão sob aquecimento, ligada a um balão para recolhimento dos gases desprendidos [62].	35
Figura 12: Diagrama de síntese de monólitos de sílica e compósitos.	39
Figura 13: Curvas de DTA/TG para oxalato amoniacal de nióbio (V) e sua estrutura química, sob atmosfera de ar sintético.	43
Figura 14: FTIR de amostras de oxalato amoniacal de nióbio (V) tratadas em diferentes temperaturas.	44

Figura 15: DRX de amostras de oxalato amoniacal de nióbio (V) tratadas em diferentes temperaturas.	45
Figura 16: microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de amostra de oxalato amoniacal de nióbio (V) calcinado a 600 °C.	46
Figura 17: a) gel precursor do monólito, b) após secagem e c) após calcinação a 500 °C	49
Figura 18: xerogéis de compósito sílica/pentóxido de nióbio, calcinados a 700 °C, com 1, 3 e 5% de PEG 10000 adicionado durante a síntese (todos pesando aproximadamente 0,50 g).....	50
Figura 19: Padrões de difração de raios X de xerogéis de sílica e xerogéis de compósito sílica/pentóxido de nióbio, tratados a 500, 700, 900 e 1100 °C.	51
Figura 20 Microscopia eletrônica de transmissão de compósito de sílica/pentóxido de nióbio tratado a 500 °C.....	53
Figura 21:Espectro de perda de energia de elétrons, em região de perdas médias, de amostra de compósito sílica/pentóxido de nióbio tratado termicamente a 500 °C. ...	54
Figura 22: Orbitais 4d desocupados do íon Nb(v) em desdobramento t_{2g} e e_g , em campo octaédrico, devido à presença do ligante O^{2-} , e possibilidades de sobreposição de orbitais sp^3 - e_g e sp^3 - t_{2g} que originam as ligações Nb - O no pentóxido de nióbio.	55
Figura 23: Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução de compósito sílica/pentóxido de nióbio tratado a 500 °C.	55
Figura 24 Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução de compósito sílica/pentóxido de nióbio tratado a 700 °C.	56
Figura 25: Micrografia eletrônica de transmissão de compósito sílica/pentóxido de nióbio tratado a 900 °C.....	57
Figura 26: Micrografia eletrônica de transmissão de compósito sílica/pentóxido de nióbio tratado a 1100 °C.....	58
Figura 27: isotermas de adsorção de sílica (a), compósito (b) e distribuição de tamanho de poros ($dV(r)$) em amostras de sílica (c) e de compósito (d) calcinados em temperaturas de 500, 700, 900 e 1100 °C.....	59
Figura 28: formação de gargalos por duas partículas fundidas que originam as estruturas de "colar de pérolas" durante o processamento sol-gel.	60

Figura 29: Isotermas de adsorção de nitrogênio de amostras de sílica e compósitos com adição de PEG durante a síntese, em diferentes concentrações e calcinadas a 700 °C.	62
Figura 30: <i>Plot</i> comparativo de isotermas de amostras PEGSi700 (referência 1PEGSi700) (a) e PEGSiNb700 (referência 1PEGSiNb700) (b).	63
Figura 31: T-plot obtidos para as amostras de a) xerogéis de sílica, b) xerogéis de compósito, utilizando-se a equação de de Boer como referência.	65
Figura 32: Distribuição de tamanho de poros obtida por BJH para amostras de PEGSi (a) e PEGSiNb (b); por DFT (c) e (d), com diferentes concentrações de polímero durante a síntese.	66
Figura 33: enovelamento de macromoléculas de polietilenoglicol (carbonos em vermelho e oxigênios em azul) em água (pontos verdes) em torno de seu raio hidrodinâmico (esfera cinza) [79]; efeito do impedimento estérico do raio hidrodinâmico na formação de poros durante transição sol-gel e purificação do material.	70
Figura 34: microscopias eletrônicas de varredura para amostras a) 1PEGSiNb, b) 5PEGSiNb e c) 3PEGSiNb com maior magnificação em d).	71
Figura 35: Microscopias eletrônicas de transmissão de alta resolução de amostra 3PEGSiNb700.	73
Figura 36: Espectro de EELS da amostra 3PEGSiNb700.	74
Figura 37: Propriedades texturais de compósitos 3PEGSiNb calcinados a 500, 700 e 900 °C: a) Isotermas de adsorção de nitrogênio, b) <i>plot</i> comparativo utilizando a amostra 3PEGSiNb500 como referência, c) t-plot utilizando a equação de de Boer, d) distribuição de tamanho de poros.	75
Figura 38: Xerogéis de compósito 3PEGSiNb após imersão em água, em solução de amônia pH 10 (24 h), em solução de amônia pH 12 (24 e 48 h) e em solução de amônia pH 12.	78
Figura 39: Isotermas de adsorção de xerogéis de 3PEGSiNb após tratamento com amônia: a) dependência do pH, b) dependência do tempo de imersão e curvas de distribuição de tamanho de poros c) dependência do pH e d) dependência do tempo de imersão. Amostras calcinadas a 700 °C após o tratamento com amônia.	79
Figura 40: estruturas químicas a) azul de metileno e b) doxiciclina.	82

Figura 41: dependência da adsorção de a) azul de metileno e b) doxiciclina em função do pH.....	83
Figura 42: Influência da concentração de NaCl na adsorção de azul de metileno e doxiciclina, em pH 9, quanto adsorvido por amostras 3PEGSiNb700.....	85
Figura 43: Espectros na região do infravermelho de amostra 3PEGSiNb700 antes e após adsorção de azul de metileno (AM) e doxiciclina (DOX).....	86
Figura 44: Isotermas de adsorção ajustadas segundo os modelos de Langmuir (a, azul de metileno e b, doxiciclina) e Freundlich (c, azul de metileno e d, doxiciclina).....	88

Lista de Tabelas

Tabela 1: Polimorfos mais comuns do Nb ₂ O ₅ e seus parâmetros de rede.	17
Tabela 2: propriedades texturais de amostras de sílica e compósito calcinadas a 500, 700, 900 e 1100 °C obtidas por BET (medidas com erro do ajuste <10%).	61
Tabela 3: resumo de área superficial específica aparente obtida por BET e DFT, e volume total de poros de amostras com PEG adicionado durante a síntese (medidas com erro do ajuste <10%).	67
Tabela 4: área superficial específica das amostras obtida por BET e DFT, volume total de poros medido a P/P ₀ = 0,99 e volume de microporos obtido por t-plot.....	76
Tabela 5: Área superficial específica obtida por BET e por DFT para amostras de 3PEGSiNb após tratamento com soluções de amônia.....	80
Tabela 6: Parâmetros de ajuste das isotermas de adsorção do nanocompósito 3PEGSiNb700 conforme os modelos de Langmuir e Freundlich para azul de metileno e doxíciclina.....	88
Tabela 7: Propriedades termodinâmicas referentes à adsorção de azul de metileno e doxíciclina pelo nanocompósito 3PEGSiNb700.....	90

Sumário

1. Introdução e objetivos	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos	3
1.2.1. Objetivos gerais	3
1.2.2. Objetivos específicos	3
2. Revisão bibliográfica	4
2.1. Materiais porosos	4
2.2. Processo sol-gel e materiais porosos	6
2.3. Sílica porosa	11
2.4. Pentóxido de Nióbio	16
2.5. Nanocompósito Sílica/Pentóxido de Nióbio	19
2.6. Considerações teóricas em adsorção gasosa	21
2.6.1. Área superficial, poros e mecanismos de preenchimento de poros	21
2.6.2. Isotermas de adsorção	23
2.6.3. Histereses	25
2.6.4. Obtenção de área superficial específica	27
2.6.5. Método BET	28
2.6.6. Métodos comparativos	31
2.6.7. Métodos computacionais	34
2.6.8. Considerações finais sobre adsorção gasosa	35
3. Metodologia	38
3.1. Caracterização da estabilidade térmica de precursor	38
3.2. Síntese dos monólitos	38
3.3. Influência de agente porogênico PEG 10000	39
3.4. Caracterização dos materiais	40
3.4.1. Difração de raios X	40
3.4.2. Espectroscopia na região do infravermelho	40

3.4.3. Termogravimetria e análise térmica diferencial.....	40
3.4.4. Adsorção gasosa	41
3.4.5. Microscopia eletrônica de transmissão	41
3.4.5. Microscopia eletrônica de varredura	42
3.5 Experimentos de adsorção	42
3.5.1 Adsorção de azul de metileno e doxiciclina	42
4. Resultados e discussão.....	43
4.1. Decomposição térmica do oxalato amoniacal de nióbio (V)	43
4.2. Síntese dos géis	47
4.2.1. Sílica	47
4.2.2. Compósitos	48
4.2.3. Monólitos com PEG 10000	49
4.3. Microestrutura dos materiais.....	51
4.3.1. Difração de raios X	51
4.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão e EELS	53
4.4.1. Sílica e compósito.....	59
4.4.2. Efeito da adição de PEG 10000.....	62
4.4.3. Mecanismo de formação de poros pela adição de PEG 10000	69
4.4.4. Influência do tratamento térmico em amostras macroporosas.....	74
4.4.5. Transição pseudomórfica.....	77
4.5. Aplicações dos xerogéis nanocompósitos em adsorção de azul de metileno e doxiciclina	82
4.5.2. Efeito do potencial iônico	84
4.5.3 Efeito da temperatura e parâmetros termodinâmicos de adsorção.....	86
4.5.4. Teste de reuso	90
6. Referências	93

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

A química de superfícies é uma área da química moderna responsável por estudar os fenômenos que acontecem nas regiões de interface entre duas fases. Sua importância se deve ao fato de que os átomos na superfície de determinada fase apresentam comportamento diferenciado dos demais que compõem o seu interior, principalmente devido à ausência de átomos vizinhos que os estabilizariam na extensão dessa fase [1, 2].

Essa diferenciação do comportamento da superfície para o material estendido tem sua importância industrial reconhecida desde, pelo menos, 1935 [3]. Dispositivos como catalisadores, sensores, detectores, adsorventes, conversores de luz solar em energia elétrica, fotocatalisadores [4], biomateriais [5] e recobrimentos anticorrosivos [6] são exemplos de aplicações altamente dependentes das propriedades de superfície dos materiais que os compõem, e que têm grande relevância econômica e tecnológica na sociedade contemporânea.

A maximização do rendimento de processos intermediados por fenômenos de superfície impulsiona, cada vez mais, o interesse da comunidade científica e da indústria por materiais de grandes áreas superficiais. Entender como modular a área superficial específica e a morfologia de sua superfície, entretanto, representa um grande desafio para a química do estado sólido e é de suma importância para conseguir materiais cada vez mais eficientes em suas aplicações [7].

O presente trabalho busca a adaptação de um método para a obtenção de um nanocompósito de alta área superficial, garantindo o controle de suas propriedades texturais, formado por sílica e pentóxido de nióbio, com a intenção de otimizar sua aplicação na recuperação de efluentes contaminados por compostos orgânicos diversos, tais como corantes têxteis e/ou antibióticos.

A importância deste nanocompósito em diferentes reações químicas foi reconhecida na década de 1990 [8]. No entanto, pouco se publicou nesta época sobre a sua formação, a sua microestrutura e as suas propriedades.

Em 1996, Yoshida *et. al* descrevem um método para formação do compósito através da adsorção de uma solução aquosa de ácido nióbico, dissolvido em ácido

oxálico, em sílica obtida por sol-gel. A calcinação do xerogel, após a adsorção e à temperatura de 773 K, levou à formação do compósito [9]. Desde então, este tem sido um dos métodos mais empregados para a produção deste material, quando aplicado em catalisadores. Entretanto, a dissolução do ácido nióbio em ácido oxálico não é trivial, tornando a rota sintética descrita inviável. Para solucionar este problema, alguns autores fizeram adaptações na rota, substituindo a fonte de nióbio por pentacloro de nióbio [10-15].

Os métodos alternativos ao descrito por Yoshida *et. al*, apesar de serem mais práticos, contam com algumas limitações. O pentacloro de nióbio, por exemplo, é uma substância altamente reativa quando em contato com o ar, originando o pentóxido de nióbio de forma não controlada. Isso faz com que este reagente tenha preço bastante elevado, dificultando sua utilização em escalas mais amplas que as de rotina em laboratórios de pesquisa.

Com o intuito de encontrar um método alternativo para a produção do compósito sílica/pentóxido de nióbio, com menor custo que a rota que utiliza pentacloro de nióbio como precursor de Nb₂O₅, e com menos etapas que o proposto por Yoshida, propõe-se, neste trabalho, um novo método de síntese baseado na decomposição térmica do oxalato amoniacal de nióbio (V) *in situ*, no interior de um xerogel monolítico de sílica como suporte, em uma única etapa de tratamento térmico.

Neste trabalho, procurou-se uma forma de garantir de maneira simples o controle da microestrutura do nanocompósito, a fim de garantir o ajuste fino de propriedades, como dispersão e cristalinidade das nanopartículas de pentóxido de nióbio; tamanho de poros; volume total de poros e distribuição do tamanho de poros; bem como sua evolução estrutural e estabilidade frente a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas.

Haja vista a importância das propriedades texturais dos materiais em sua aplicação como adsorventes, ainda buscou-se compreender como algumas teorias da adsorção gasosa, BET, t-plot, plots comparativos e NLDFT, podem levar a resultados muito diferentes entre si em um mesmo experimento. É comum o uso indiscriminado dessas teorias em situações experimentais em que o comportamento da isoterma não se enquadra nas prerrogativas físicas que baseiam o ajuste matemático, como no caso de materiais com presença de hierarquia de poros. Portanto, chama-se atenção,

aqui, para a discussão sobre a aplicabilidade de cada uma dessas teorias com um maior cuidado e observância com relação ao fenômeno físico que descrevem.

1.2. Objetivos

1.2.1. OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho tem como objetivo adaptar uma rota de síntese de nanocompósito sílica/pentóxido de nióbio, com um complexo metálico mais estável e mais acessível que os alcóxidos ou cloretos deste metal, modular suas propriedades texturais com a finalidade de potencializar sua aplicação em processos adsorptivos e explicar os processos que levaram à sua formação e mudanças texturais.

1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

i) Caracterizar a estabilidade térmica do precursor de pentóxido de nióbio adotado para a síntese do compósito.

ii) Obter nanocompósitos sílica/pentóxido de nióbio através da decomposição térmica *in situ* do precursor de pentóxido de nióbio, na forma de monólitos, e em uma única etapa de calcinação.

iii) Caracterizar a estabilidade térmica do compósito obtido (tamanho e dispersão de partículas, cristalinidade de fases e propriedades texturais).

iv) Modulação da porosidade através da adição de molde suave (polietileno glicol 10000) e tratamentos químicos pós-síntese (transformação pseudomórfica assistida por amônia).

v) Comparar o resultado obtido por diferentes teorias de determinação de propriedades texturais e sua validade frente às considerações iniciais que cada uma delas exige para sua aplicação na caracterização do nanocompósito.

vi) Aplicar o nanocompósito obtido na adsorção de azul de metileno e doxiciclina.

vii) Avaliar se a área superficial específica é a propriedade física da superfície de maior relevância na adsorção dos contaminantes, ou se existem outras propriedades que contribuem de forma significativa para o processo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais porosos

Desde a descoberta das peneiras moleculares, materiais capazes de adsorver seletivamente moléculas (como, por exemplo, pelo tamanho, ou formato) [7], o desenvolvimento de materiais com poros projetados e de alta porosidade (isto é, com grande volume de poros) se tornou objeto de interesse industrial e acadêmico.

Os poros de um material podem ser definidos como cavidades, canais ou interstícios em uma estrutura, que sejam mais profundos do que largos, como mostrado na figura 1. Eles podem ser divididos em duas categorias, de acordo com sua acessibilidade: i) poros fechados, os quais nenhum fluido consegue atingir, impedindo processos de escoamento ou percolação de substâncias, tais como gases e líquidos, mas que modificam significativamente propriedades dos materiais, como densidade, condutividade térmica e rigidez mecânica; e ii) poros abertos, que estão conectados à superfície, de alguma forma, e permitem a percolação de fluídos pelo material. Os poros abertos são importantes para aplicações que dependam de adsorção e transporte de massas, como catalisadores, sensores e filtros [16, 17].

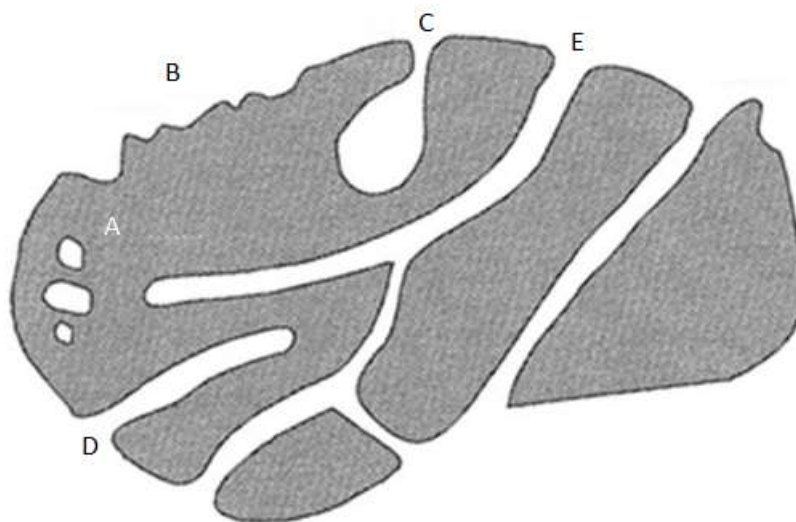


Figura 1: rugosidade (b) e tipos de poros frequentemente encontrados em sólidos: (a) poros fechados, (c) tinteiro, (d) cilíndricos, (e) rede interconectada [16].

Quanto à geometria dos poros, três modelos geométricos básicos são usados como aproximação para seu formato: i) cilíndricos; ii) tinteiro; iii) fenda. Já em relação

ao seu diâmetro: i) microporos, os poros menores que 2 nm; ii) mesoporos, os poros com tamanho entre 2 e 50 nm, iii) e macroporos, os poros maiores que 50 nm [7, 17].

A classificação dos poros por tamanho se faz importante porque em um material poroso cada população de poros com determinado tamanho desempenha um papel nas aplicações do material [7].

De forma generalizada, os microporos se mostram importante em fenômenos de adsorção seletiva, como no caso de zeólitas utilizadas para separar os gases nitrogênio e oxigênio [7]; os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas maiores, como substratos de reações orgânicas e corantes [18-20]; enquanto os macroporos desempenham um importante papel de facilitar os fenômenos de transferência de massas pelo interior do material [19].

O controle da área superficial específica, ou quantidade de área superficial por grama de material, do tamanho dos poros, e do volume total de poros de um material, não é trivial e é conhecido por controle da hierarquia de poros.

A área superficial específica é um parâmetro importante dos materiais cuja aplicação esteja pautada nos fenômenos superficiais, pois quanto maior a sua área superficial, maior será a resposta do material a estímulos que direcionam sua aplicação: por exemplo, um dispositivo catalítico de alta área superficial consegue taxas de conversões maiores que o mesmo dispositivo com baixa área superficial.

Tratando-se de materiais porosos, quanto maior o volume total de poros do material, menor será a relação massa sobre volume do material. Desta forma, maior quantidade de área superficial será obtida em pequenas frações de volume e de massa dos dispositivos construídos com tais materiais, permitindo sua miniaturização, ou mesmo potencializando sua aplicação em largas escalas com uso de massas cada vez menores para obter o mesmo rendimento, ou até mesmo rendimentos superiores.

Atualmente, as formas de obtenção de materiais com hierarquia de poros controlada são duas: durante a síntese do material (através da utilização de *templates* ou moldes), ou após a síntese (através de processos de dissolução de espécies específicas, como a dealuminação ou a dessilicação, processos que extraem átomos de alumínio ou sílica, respectivamente, da estrutura do material) [7, 21]. Vale ressaltar que existem métodos de síntese específicos para a síntese de materiais porosos, como o método sol-gel, o Pechini, entre outros, e alguns métodos de secagem ainda

permitem que materiais sejam obtidos com alta porosidade, entretanto, a modulação dos poros é que se dá conforme descrito acima.

No presente trabalho, optou-se por utilizar o controle de hierarquia de poros pelo método de templates. De forma resumida, o método consiste na estruturação de materiais sob moldes, que serão eliminados e darão origem à estrutura porosa do material. Uma discussão mais detalhada sobre os tipos de moldes e os mecanismos de estruturação do material que formam a rede de poros encontra-se mais adiante.

2.2. Processo sol-gel e materiais porosos

O processo sol-gel é um método de processamento cerâmico baseado em reações químicas de hidrólise e condensação que levam à formação de uma suspensão de partículas muito pequenas, em um solvente determinado (sol), que, em seguida, passam por um processo de estruturação, formando uma cadeia tridimensional sólida, com líquido aprisionado em seu interior (gel).

A primeira menção a um processo do tipo é atribuída a Ebelmen, que, em 1846, sintetizou um alcóxido de silício, a partir do tetracloreto de silício. Ebelmen percebeu que ao expor o composto recém-sintetizado ao ar atmosférico, ele se tornava um gel. Apesar do gel ter atraído algum interesse de químicos pesquisadores, é somente com os trabalhos de deposição de filmes finos de óxidos metálicos por Geffcken e Schroeder, na década de 1930, que o método se tornou atrativo para a indústria [22].

Por ser um método de preparo que leva à formação de partículas com uma dispersão de tamanho muito pequena, sem a formação de pó, o método começou a atrair primeiramente a atenção de mineralogistas interessados em estudos de equilíbrio de fases de sólidos polimórficos e da indústria da tecnologia nuclear, com a intenção de evitar poeira radioativa poluente no processamento de combustíveis nucleares [22].

Após a queda de interesse da indústria nuclear pelo método sol-gel, Yoldas foi o responsável pela nova motivação da comunidade científica sobre este tipo de processamento. Em 1975, Yoldas demonstra pela primeira vez a formação de um monólito de alumina, transparente, obtido pela secagem de um gel após a hidrólise de alcóxidos de alumínio [23]. O mecanismo de

formação dos óxidos pelo processo sol-gel baseia-se nas reações de hidrólise (equação 1) e condensação (equações 2 e 3) de um alcóxido metálico. Os alcóxidos metálicos são compostos químicos que possuem um ligante alcóxido, base conjugada de um álcool, coordenados a um metal.



Essas reações ocorrem simultaneamente e de forma reversível, sendo, portanto, possível controlar as propriedades finais do material durante o processo de síntese, controlando-se fatores como: pH, temperatura, alcóxido precursor, catalisadores, razão água/alcóxido (conhecida como R) e agentes quelantes que possam se ligar aos metais a fim de evitar tanto hidrólises quanto condensações.

Após sucessivas hidrólises e condensações, surgem as partículas que formam o sol, cujo crescimento se dá de duas formas: i) a hidrólise das moléculas de alcóxido não acontece instantaneamente, uma vez que as moléculas que sofrem hidrólise após a formação das primeiras partículas irão condensar na superfície das estruturas já formadas; ii) algumas partículas muito pequenas vão se dissolver no meio reacional e precipitar novamente na superfície de partículas que não se redissolveram. Esta etapa do processo é conhecida como envelhecimento, e é responsável não só pelo crescimento das partículas, mas também pela estruturação da rede tridimensional sólida. O controle do tempo de envelhecimento do gel é um fator determinante nas propriedades finais do material, principalmente na porosidade [22].

A versatilidade do processo sol-gel se dá, então, por ser um processo de várias etapas com grande controle em cada uma delas. A figura 2 ilustra, de forma resumida, as etapas descritas acima.

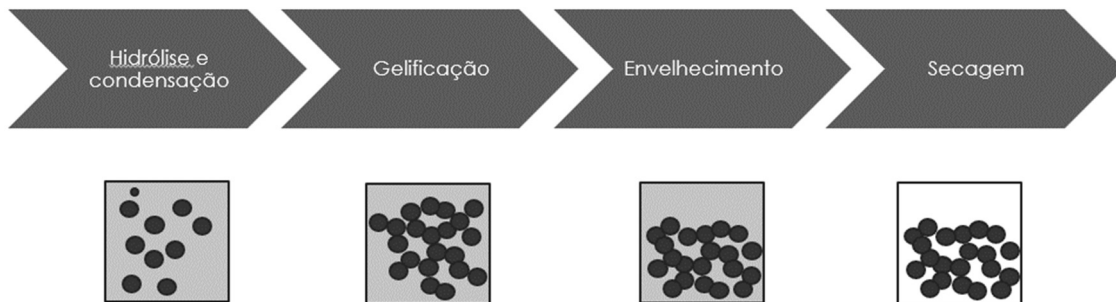


Figura 2: Etapas de obtenção de monólitos por processamento sol-gel.

Existem diferentes formas de secagem dos géis que mantêm a integridade da estrutura do esqueleto do gel. Como exemplos, podem ser citadas a secagem à temperatura controlada e sob pressão atmosférica, que resulta em um material chamado xerogel [22]; a secagem em condições supercríticas (utilizando por exemplo gás carbônico supercrítico) [24], que resulta em um aerogel; e a liofilização, que resulta em um criogel [25]

Os xerogéis costumam ter a menor área superficial dentre os três géis supracitados (entre 100 e 500 m²/g). Durante o processo de evaporação, a tensão superficial do solvente cria um gradiente de pressão no interior do sólido, responsável pelo colapso dos seus poros. Se o aumento de temperatura for demasiado brusco, ocorre inclusive a ruptura da estrutura do esqueleto sólido [22].

Os aerogéis, por sua vez, são materiais que chegam a apresentar mais de 90% de porosidade, ou seja, até mais de 90% do seu volume é composto pela fase gasosa e não pela fase sólida. Como é um processo de secagem que utiliza um fluido supercrítico para a remoção do solvente, as tensões superficiais são praticamente desprezíveis e não ocorre a formação do gradiente de pressão que colapsa a estrutura dos géis [26].

Os liogéis tampouco sofrem com gradientes de pressão durante a remoção do que seria o solvente do meio reacional. O processo de remoção consiste no congelamento do solvente a baixas temperaturas, com posterior sublimação a pressões extremamente baixas. Entretanto, este é um processo que conserva menos a estrutura original da fase sólida do gel, pois durante o processo de congelamento ocorre um rearranjo da estrutura orientado pelo solvente congelado. Isso faz com que, geralmente, a estrutura do material final seja ordenada no formato de placas.

Por permitir um controle bastante apurado em cada etapa da formação do material e, por consequência, as suas propriedades finais, o processamento sol-gel tem se tornado mais popular no meio acadêmico.

Apesar de, historicamente, o método ter sido desenvolvido para a formação de monólitos, ou sólidos inteiros, já com o formato geométrico desejado para sua aplicação final, cada vez mais os trabalhos publicados levam à formação de pós finos pela desestabilização do sol.

Uma breve busca no banco de dados Science Direct, figura 3, mostra que o número de artigos publicados com os termos “sol-gel+powder” (tradução para o inglês de sol-gel+pó, em que o símbolo + obriga a ferramenta de busca a exibir dados que contenham os dois termos no título e não apenas um deles), é muito superior ao número de artigos publicados com os termos “sol-gel+monolith” (tradução para o inglês de sol-gel+monólito), e superior ainda ao número de artigos publicados com os termos “sol-gel+”thin film” (tradução para o inglês de sol-gel+”filmes finos”), uma outra aplicação bastante recorrente do processamento sol-gel, para formação de recobrimentos que vão desde poucos nanômetros a alguns micrômetros de espessura, mas que não será discutida profundamente neste trabalho. Ainda cabe destacar que já existe, pelo menos, uma publicação para 2021 (um ano após a apresentação deste trabalho) com os termos “sol-gel+powder”.

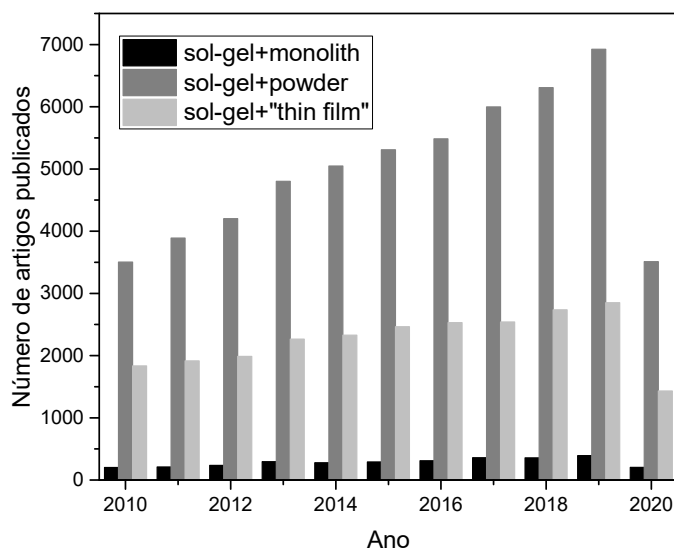


Figura 3: Número de artigos publicados com os termos: sol-gel+monolith, sol-gel+powder e sol-gel+”thin film”, entre os anos 2010 e 2020, segundo os dados obtidos através da ferramenta de busca sciencedirect.

A síntese de pós finos pela desestabilização de sóis apresenta a vantagem de ser um processo mais rápido, quando comparado ao processamento que leva aos monólitos, sem perda do controle de propriedades como tamanho de partículas, ou área superficial do material.

No entanto, para o processos de aplicação industrial, os pós finos apresentam desvantagens como a perda de material particulado em reatores, por arraste provocado pelo fluxo de matéria dos solventes, ou a necessidade de formação de pastilhas através da prensagem dos pós, que apresentam zonas de estagnação de fluxo de matéria em razão da formação de rede porosa não interconectada, o que reduz a capacidade de atividade do material [20, 27].

Os monólitos, por sua vez, apresentam sínteses mais demoradas e com mais pontos críticos para sua obtenção de forma íntegra [27], como tempos de secagem e tratamento térmico mais longos. Ainda assim, eles formam estruturas porosas mais homogêneas e interconectadas, facilitando o fluxo de massas em seu interior, principalmente após o desenvolvimento do controle hierárquico de poros, onde os fluidos percolam pelos macroporos com mais facilidade, atingindo os micro e mesoporos também com maior facilidade.

A facilidade do controle de fluxo de massas no interior dos monólitos tem sido um grande atrativo para o seu desenvolvimento nas áreas de cromatografia, por permitir eluições mais homogêneas, com tempos de retenção/fluxo de matéria controlados, e na indústria de catálise, pelo controle de rendimento e seletividade de reações através do controle de tempo de eluição da mistura reacional e produtos de reação [19, 28].

2.3. Sílica porosa

A sílica foi escolhida, neste trabalho, como suporte do compósito devido à sua estabilidade térmica, à sua estabilidade química e à sua facilidade no controle da sua estrutura de poros e área superficial específica [20].

Como exposto anteriormente, um poro de um material pode ser definido como qualquer espaço vazio em sua estrutura, que seja mais profundo do que largo [16]. Na década de 1990, foi demonstrado que é possível controlar a porosidade, a morfologia e o tamanho dos poros da sílica, durante sua síntese, através da utilização de reagentes químicos que direcionam o crescimento de poros [29-31].

A capacidade de controlar a população de poros com determinados tamanhos é chamada de controle hierárquico da porosidade, e os reagentes direcionadores do crescimento de poros são conhecidos por moldes, ou *templates* [30-36]. Um mecanismo ilustrativo da formação de materiais com porosidade controlada a partir da adição de surfactante é mostrado na figura 4.

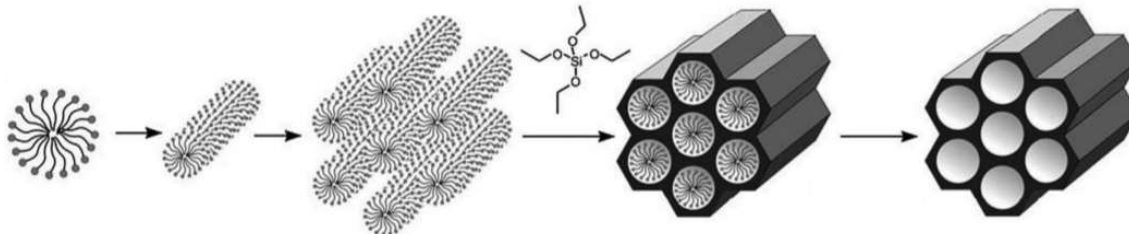


Figura 4: Mecanismo de formação de sílica com porosidade e morfologia de poros direcionados por micelização de surfactantes (adaptado) [38].

O controle da estrutura de poros é fundamentado na adição do molde, adição de uma fonte de sílica (por exemplo, alcóxidos de silício ou algum silicato como o de sódio), estruturação do material sobre o molde (por processamentos, como hidrotermal, sol-gel, precipitação, entre outros), seguido da eliminação do molde por calcinação ou extração por solvente [31, 37-39]. O método sol-gel aqui ganha destaque exatamente por originar materiais de alta porosidade, após a evaporação da fase líquida que, em conjunto com o esqueleto rígido do óxido, formam o gel.

Os moldes que originam as estruturas porosas dos materiais, ou agentes porogênicos, são frequentemente classificados em duas categorias: *hard templates* e

soft templates [40], ou moldes rígidos e moldes suaves, respectivamente, em português.

O primeiro grupo de agentes porogênicos é formado por materiais com estruturas rígidas e estáveis durante o processo de formação do esqueleto de sílica. Alguns exemplos que formam este grupo são as nanopartículas de carbonatos, microesferas de polímeros, espumas plásticas e outros materiais cerâmicos, como alumina. Apesar de garantir um controle mais apurado das estruturas finais do material poroso, esses agentes de porosidade são de difícil eliminação, dificultando sua aplicação em processos de larga escala [40].

O grupo de *soft templates*, por sua vez, é composto por materiais de estruturas não tão rígidas e com alta dependência de interações intramoleculares ou intermoleculares para se auto-organizarem, antes da formação do molde sobre o qual se estruturará o esqueleto de sílica. Os exemplos mais comuns são os surfactantes, que podem se auto-organizar para formar micelas como molde, e polímeros solúveis no meio reacional [40].

A criação de poros utilizando *soft templates* é altamente dependente das interações que possam existir entre o meio reacional e o template utilizado. Entretanto, a grande diversidade de templates disponíveis atualmente e a facilidade em removê-los tornam essa estratégia mais viável que a direcionada por *hard templates* [40].

Os surfactantes são substâncias anfífilas. Em outras palavras, parte de sua estrutura é hidrofílica e outra parte é hidrofóbica. Esta característica faz com que em determinada concentração dessas substâncias (chamada concentração micelar crítica, CMC), elas se organizem em agregados conhecidos por micelas [1]. As micelas são estruturas onde a parte hidrofóbica das moléculas se voltam para o interior do agregado, deixando exposta a parte hidrofílica, minimizando as forças repulsivas entre a parte hidrofóbica e a água, ao mesmo tempo em que é maximizada a área superficial de contato entre a parte hidrofílica e a água [1].

A estrutura das micelas, porém, é altamente dependente da concentração do surfactante em solução, como mostrado pela figura 5. Se antes da CMC, as moléculas estão individualmente solvatadas pela água, após a CMC, elas adotam estruturas esféricas ou em formato de bastão e, com o aumento de sua concentração, formam cristais líquidos.

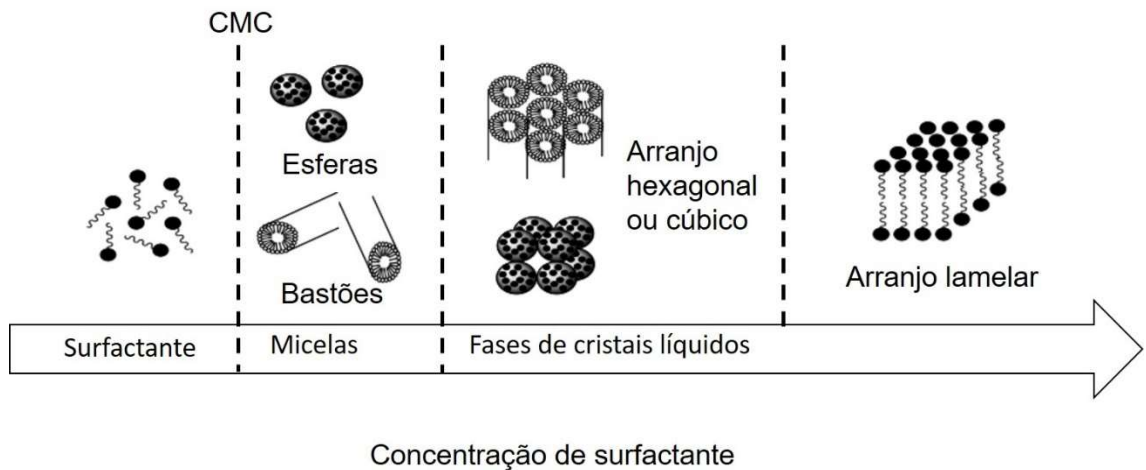


Figura 5: Estruturas auto-organizadas formadas por surfactantes e a dependência de sua geometria com a concentração da espécie (adaptado) [38].

Uma vez formadas as micelas, isoladas ou como cristal líquido, os precursores de sílica (alcóxidos ou silicatos) passam por sucessivas reações de condensação em sua superfície, formando camadas de sílica que reproduzem a forma geométrica da micela. O surfactante pode ser removido em seguida, por calcinação em temperaturas relativamente baixas, ou mesmo extração com solventes, deixando o esqueleto de sílica com os poros estruturados.

Os polímeros, por sua vez, são macromoléculas que se auto-organizam com as moléculas de sílica à medida que estas aumentam de tamanho durante a síntese, e provocam uma separação de fases, chamada decomposição espinodal [18].

A decomposição espinodal pode ser descrita termodinamicamente através da aproximação de Flory-Huggins (equações 4 e 5) [41]. Segundo esta aproximação, a energia livre de Gibbs para a mistura de dois componentes pode ser expressa por:

$$\Delta G_{mis} = \Delta H_{mis} - T\Delta S_{mis} \quad \text{Equação 4}$$

$$\Delta G_{mis} = \chi_{12}\phi_1\phi_2 + RT \left[\left(\frac{\phi_1}{P_1} \right) \ln\phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{P_2} \right) \ln\phi_2 \right] \quad \text{Equação 5}$$

Nesta equação, os termos χ_{12} , ϕ_i e P_i , representam, respectivamente, o parâmetro de interação de Flory-Huggins para os dois componentes da mistura, a fração de volume e o grau de polimerização de cada componente, enquanto que R é a constante universal dos gases e T a temperatura em escala absoluta (K).

O termo $\chi_{12}\phi_1\phi_2$ é a contribuição entálpica para o processo de mistura, enquanto que o termo $R \left[\left(\frac{\phi_1}{P_1} \right) \ln \phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{P_2} \right) \ln \phi_2 \right]$ é a contribuição entrópica. Ao iniciar-se a síntese, quando os precursores de sílica ainda não sofreram condensações, o grau de polimerização é baixo e o termo entrópico tem um valor suficientemente negativo para que a energia livre de Gibbs de mistura seja favorável.

Entretanto, à medida que as reações de condensação ocorrem e as estruturas de sílica se tornam mais complexas, o grau de polimerização aumenta e a contribuição entrópica para a variação da energia livre de Gibbs de mistura diminui. Ao mesmo tempo, quanto maiores as cadeias de sílica, menos favorável é a interação entre elas e as moléculas de água. Conseqüentemente, a contribuição de entalpia de solvatação se torna menor, e a energia livre de Gibbs de mistura fica menos negativa, até que ocorra a separação de fases, evitando que ela se torne positiva [41].

A adição de polímeros solúveis em água facilita a separação de fases, pois enfraquece as interações entre as estruturas de sílica e o solvente. As estruturas do polímero solúvel se adsorvem na sílica enquanto ela se estrutura, impedindo a solvatação da sílica pelas moléculas de água. Desta forma, à medida que os precursores de sílica passam por condensações e interagem com as cadeias do polímero solúvel, o fator entrópico reduz, e o fator entálpico é ainda menor que na situação descrita no parágrafo anterior, pois a solvatação não é suficiente, levando à separação de fases [18].

Assim que o sistema bifásico é formado, as duas fases são contínuas, sendo que uma das fases é rica em polímeros e sílica (parte escura da figura 6) e a outra rica em água (interstícios brancos na figura 6). Com o passar do tempo, a fase rica em sílica começa a formar gotas isoladas, e, portanto, é importante que o enrijecimento das estruturas de sílica ocorra simultaneamente à separação de fases, para a obtenção de um material contínuo e com rede de poros bem interconectada. Do contrário, a fase em menor quantidade pode se aglomerar em pequenas partículas suspensas na fase mais abundante, gerando um sistema descontínuo.

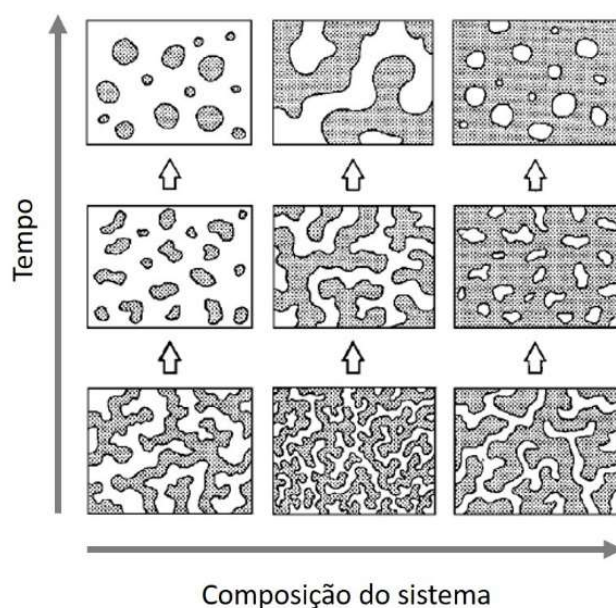


Figura 6: Separação de fases através da decomposição espínodal e evolução das suspensões com o tempo (adaptado) [41].

O gel formado com estrutura de poros controlada por decomposição espínodal apresenta poros em diferentes níveis hierárquicos (micro, meso e macroporos). A fase rica em água origina os macroporos na estrutura do material, após sua secagem. A fase que forma o esqueleto do gel, composta pela mistura de sílica e polímero, origina os micro e os mesoporos. Os micro e mesoporos originados podem ter suas populações e tamanhos controlados com posterior tratamento de enrijecimento da estrutura: a) tratamento com soluções básicas leva a misturas de meso e microporos, no qual quanto mais longo o tratamento, maior a população de mesoporos, b) tratamentos térmicos nos quais quanto mais alta a temperatura a que o material esteja submetido, menor o tamanho dos poros [19].

Uma grande vantagem da utilização da decomposição espínodal para formação de monólitos porosos é que os poros, assim formados, são interconectados. Os macroporos assim originados diminuem a resistência dos fenômenos de transporte de massa no interior das peças e as tornam viáveis para diversas aplicações que vão desde catalisadores a materiais adsorventes, como são as fases estacionárias em cromatografia, que precisam de maior precisão no controle do fluxo de matéria pelo seu interior [18-20].

2.4. Pentóxido de Nióbio

O nióbio é um metal de transição abundante em solo brasileiro. Segundo relatórios do Departamento Nacional de Produção Mineral, o Brasil possui 98,2% das reservas mundiais de exploração de nióbio. Sua exportação representa um montante de 6,3% de toda a exportação de metais do Brasil, equivalente a aproximadamente 1,6 bilhões de dólares americanos [42]. Extraído majoritariamente na forma de pirocloro $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$, apenas uma pequena parcela dos minerais passa por processos de beneficiamento (menos de 1%) antes da exportação, o que reduz o valor agregado de exportação deste produto.

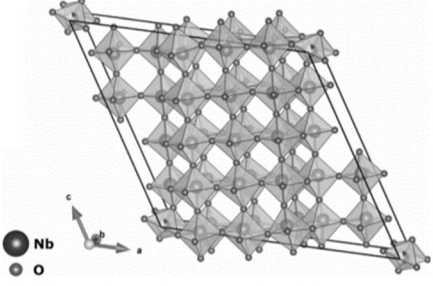
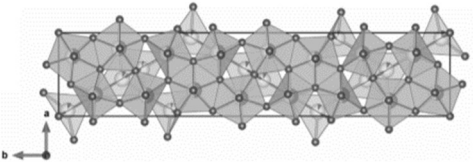
Apesar de apresentar sua importância na formação de ligas metálicas mais resistentes e na formação de dispositivos supercondutores (como a liga TiNb), grandes avanços tecnológicos têm sido obtidos com a utilização de seus óxidos [43], tais como em sensores de gás, dispositivos eletrocromáticos (que mudam de cor quando submetidos a diferença de potencial elétrico), dispositivos fotoativos (células solares, reatores fotocatalíticos) e catalisadores [8, 43, 44].

Os óxidos de nióbio são o NbO, o NbO₂ e o Nb₂O₅, nos quais o núcleo metálico apresenta número de oxidação 2+, 4+ e 5+. Ainda é possível encontrar sistemas formados entre o nióbio e o oxigênio que são não-estequiométricos, entretanto, são fases metaestáveis e, portanto, de aplicações restritas [43].

Dentre os óxidos citados anteriormente, o de maior estabilidade termodinâmica é o Nb₂O₅, ou pentóxido de nióbio, que tem sua coloração esbranquiçada, ou transparente (no caso de monocristais). Este óxido apresenta polimorfismo (diversas estruturas cristalinas) e ainda pode ser encontrado como material amorfo.

As fases cristalinas deste composto são: T (ortorrômbica); B, H, N, Z e R (monoclínicas, com diferentes grupos de simetria); M e P (tetragonais) e TT (pseudo-hexagonal) [43]. Em geral, as celas unitárias são formadas por octaedros de NbO₆, que podem se unir ou por cantos ou por arestas, conforme mostrado na tabela 1 [43, 45].

Tabela 1: Polimorfos mais comuns do Nb₂O₅ e seus parâmetros de rede.

Polimorfo	Sistema cristalino	Parâmetros de rede	Ilustração [43]
H	Monoclínico	$a = 21,15 \text{ \AA}$ $b = 3,82 \text{ \AA}$ $c = 19,35 \text{ \AA}$ $\beta = 119.80^\circ$	
T	Ortorrômico	$a = 6,18 \text{ \AA}$ $b = 29,18 \text{ \AA}$ $c = 3,93 \text{ \AA}$	

O fato dos octaedros de NbO₆ poderem compartilhar tanto cantos quanto arestas de diversas formas, mantendo uma razão de 2,5 O/Nb, é a justificativa encontrada nos estudos cristalográficos para a grande variedade de polimorfos deste óxido [45].

À parte de suas estruturas cristalinas complexas, o pentóxido de nióbio também apresenta características físico-químicas interessantes. A acidez de sua superfície é bastante explorada em processos catalíticos como esterificações, oxidações seletivas e desidratação [46, 47]. Seu *band-gap* óptico está situado entre 3,4 e 5,3 eV, sendo um material semiconductor do tipo n [48]. Como estas propriedades dependem da morfologia do óxido, ou seja, do tamanho e formato das partículas, bem como da sua fase cristalina, os métodos de síntese exercem grande influência na performance do óxido durante sua aplicação.

Dentre os possíveis métodos de obtenção do Nb₂O₅, destacam-se o processamento sol-gel, o método dos precursores poliméricos, a precipitação e os métodos hidrotérmicos [44].

Na síntese pelo processamento sol-gel, os precursores podem ser alcóxidos de nióbio (V), ou mesmo o cloreto de nióbio (V), que, dissolvido em álcool, forma o

alcóxido. Através de sucessivas reações de hidrólise e condensação, o óxido é formado e diferentes fases do polimorfo podem ser obtidas controlando-se a temperatura a que o material amorfo obtido é submetido, ou mesmo através da adição de outras substâncias que direcionem a cristalização durante a síntese [22].

O método de precursores poliméricos consiste na complexação do cátion nióbio (V) com ácido cítrico. O complexo formado é submetido a reações de esterificação com etilenoglicol (a temperaturas entre 90 e 110 °C) o que forma uma resina polimérica que, após tratamento térmico para eliminação do citrato e do etilenoglicol, origina o pentóxido de nióbio [44].

A precipitação consiste no aumento do pH de uma solução que contenha o cátion nióbio (V) diretamente como óxido, ou ainda como hidróxido de nióbio (V), que, após tratamento térmico, forma o pentóxido de nióbio.

Por último, os métodos hidrotérmicos consistem no aumento de pressão e temperatura, com o auxílio de autoclaves, de soluções do cátion nióbio (V), para que ocorra a formação do óxido, ou do hidróxido de nióbio (V), com dependência das condições de reações (tais como temperatura, pressão, presença de catalisadores) [44].

Em todos os casos de síntese citados anteriormente, comumente utilizam-se como fonte de nióbio (V) espécies como o cloreto ou o etóxido de nióbio (V). Todavia, estas espécies são de elevado custo, principalmente devido à sua alta reatividade em contato com o ar. Uma outra fonte de nióbio (V) que tem ganhado destaque no meio acadêmico devido à sua facilidade de uso, estabilidade química e preço é o oxalato amoniacal de nióbio (V) hidratado, que terá algumas de suas propriedades analisadas com maior profundidade na discussão de resultados deste trabalho.

Desta forma, tendo em vista a grande produção brasileira de fontes de nióbio e a grande versatilidade de seu pentóxido, optou-se neste trabalho por utilizar este óxido para a formação de nanocompósitos com sílica, com o intuito de aumentar o valor tecnológico deste *commodity*.

2.5. Nanocompósito Sílica/Pentóxido de Nióbio

Apesar de as propriedades catalíticas e fotoativas do pentóxido de nióbio já serem conhecidas na década de 1990 [49], Yoshida *et al.* se inspiram em um nanocompósito formado por pentóxido de vanádio e sílica para desenvolver a síntese do nanocompósito de pentóxido de nióbio e sílica [50]. O nanocompósito formado por pentóxido de vanádio e sílica apresenta fotoatividade para conversão de olefinas em aldeídos de forma seletiva, entretanto, sua fotoatividade é considerada relativamente baixa. Com o intuito de aumentar a taxa de conversão, buscando um compósito de estrutura similar, Yoshida *et al.* substituem o pentóxido de vanádio pelo pentóxido de nióbio, ambos óxidos formados por metais de uma mesma família na tabela periódica e, portanto, com estruturas eletrônicas semelhantes [50].

A primeira síntese descrita [50] consiste na imersão de uma matriz de sílica, obtida por sol-gel e com alta área superficial específica ($565 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ após calcinação a $500 \text{ }^\circ\text{C}$), em uma solução de etóxido de nióbio (V). Após a impregnação, o material é calcinado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e aplicado na foto-oxidação do propeno, com melhor performance quando comparado ao nanocompósito sílica e pentóxido de vanádio [50].

Alguns anos depois, Yoshida *et al.* reformulam a síntese adotando como estratégia a adsorção de ácido nióbico, dissolvido em uma solução de ácido oxálico, controlando a quantidade de nióbio adsorvida através do pH da solução de impregnação [9]. Apesar de ter um custo mais baixo que a primeira síntese proposta, o fato da solubilização do ácido nióbico em oxalato ser demorada e trabalhosa fez com que outros grupos adotassem soluções de pentacloreto de nióbio, ou oxalato amoniacal de nióbio (V), na fase de impregnação [15].

Uma outra estratégia de síntese adotada e que merece atenção é a rota sol-gel com hidrólise simultânea de precursores. Neste procedimento, é comum que sejam misturadas soluções de silicato de sódio ou alcóxidos de silício, com soluções de pentacloreto de nióbio [51], ou alcóxidos de nióbio (V) [12, 52]. O pentacloreto ou o alcóxido passam por hidrólises e condensações simultaneamente ao alcóxido de silício, formando o pentóxido de nióbio à medida que a sílica se forma. A vantagem dessa estratégia é a redução no número de etapas de síntese, já que não há mais a necessidade de primeiro sintetizar, purificar e calcinar a matriz de sílica para depois sujeitá-la à impregnação. Ainda é possível manipular a estrutura porosa do compósito

por *templating*, já que na hidrólise simultânea também há a formação de gel. Outra vantagem é que não ocorre a redução da área superficial do compósito devido ao entupimento de poros que a impregnação pode provocar.

As diferentes rotas sintéticas aqui descritas convergem sempre para a busca de nanocompósitos em que as nanopartículas de pentóxido de nióbio estejam bem dispersas, em uma matriz de sílica com a maior área superficial específica possível [14].

No nanocompósito, as estruturas formadas pelo nióbio fornecem acidez para catalisar reações (como esterificação, oxidações seletivas, dentre outras) e são responsáveis por fenômenos de adsorção seletiva [11, 12, 14]. O pentóxido de nióbio, dentro do compósito, assim como puro, apresenta polimorfismo. Pequenas estruturas de nióbio (V) coordenado de forma octaédrica com seis átomos de oxigênio formam uma pequena unidade de repetição, NbO_6 , essa unidade se repete compartilhando arestas ou cantos para formar as células unitárias que dão origem aos polimorfos do Nb_2O_5 [12]. Essa diversidade de formas de cristalização torna importante a escolha adequada da rota de síntese na otimização da aplicação desejada, já que diferentes rotas adotadas levarão a diferentes estruturas de pentóxido de nióbio.

É interessante notar que todos os estudos aqui descritos, são trabalhos que poderiam se aproveitar da capacidade do processamento sol-gel de gerar monólitos, ou peças únicas. Entretanto, todas as metodologias levam à obtenção de material particulado que, apesar de ser obtido de forma mais rápida, apresenta algumas desvantagens em sua aplicação, como a perda de material particulado quando aplicado sem formação de conformado prensado (como são as pastilhas), ou redução da atividade esperada quando prensado, devido à formação de zonas de estagnação de fluxos, gerada pela porosidade interna não interconectada.

2.6. Considerações teóricas em adsorção gasosa

A adsorção é um fenômeno no qual determinado componente químico (adsorbato) é retido em uma superfície (adsorvente). Dois tipos de adsorção podem ser definidos quanto à forma de interação entre o adsorvente e o adsorbato: i) adsorção química, ou quimissorção: que se dá por formação de ligações covalentes entre o adsorvente e o adsorbato; ii) adsorção física, ou fisissorção: em que as interações entre o adsorvente e o adsorbato ocorrem por interações intermoleculares.

O fenômeno da adsorção gasosa é uma importante ferramenta de caracterização de materiais [53] que se utiliza da adsorção física de gases em sua superfície para a determinação da área superficial específica, do volume parcial ou total de poros, e ainda possibilita a inferência sobre a morfologia dos poros do material, caso existam.

A técnica consiste em determinar as quantidades de gás que um material adsorve, em função do valor de pressão no interior de um sistema fechado (usualmente uma célula de vidro), menor ou igual à pressão ambiente, aqui nomeada de pressão relativa (P/P^0). Comumente, os experimentos de adsorção gasosa são conduzidos através do aumento da quantidade de gás no interior da célula que contém a amostra, de forma a aumentar continuamente o valor de P/P^0 . A representação gráfica da quantidade de gás adsorvida/dessorvida pela amostra, contra o valor de P/P^0 , a temperatura constante, origina uma isoterma, de onde são retiradas as informações para cálculo da área superficial específica e volumes de poros, sendo que seu formato fornece importantes informações a respeito da morfologia dos poros [17, 53]

2.6.1. ÁREA SUPERFICIAL, POROS E MECANISMOS DE PREENCHIMENTO DE POROS

O modelo mais simples de adsorção de gases é o que acontece em superfícies lisas, sem poros ou rugosidade. Se esta superfície for homogênea, as moléculas do gás se adsorvem diretamente à superfície, preferencialmente, até que se forme uma única camada uniforme, denominada monocamada (segundo quadro na figura 7).

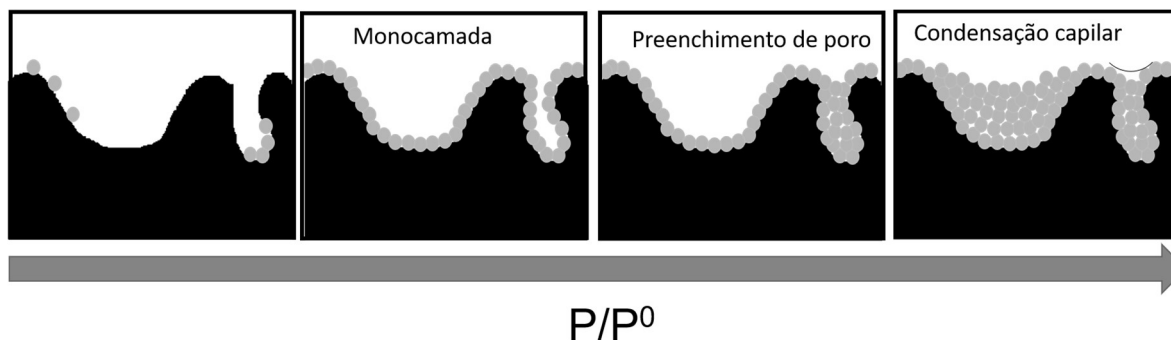


Figura 7: adsorção de moléculas de gás em superfície de sólido poroso com o aumento da pressão relativa: formação de monocamada, preenchimento de poros menores e condensação capilar com formação de menisco em poros mais largos.

Conhecendo-se a área ocupada pela molécula adsorvida, σ_m , e a quantidade de gás adsorvida na formação da monocamada (n_m^a) (em moles), é possível determinar a área superficial do material através da equação 6 abaixo, onde L é a constante de Avogadro:

$$A = n_m^a L \sigma_m \quad \text{Equação 6}$$

Superfícies reais, entretanto, podem apresentar irregularidades de relevo, denominadas rugosidade (caso a profundidade não seja maior do que a largura) ou poros (caso a profundidade seja maior que a largura). Sendo assim, é necessário definir dois conceitos: a área superficial interna (referente à área superficial dos poros) e a área superficial externa dos materiais (toda área superficial que não seja referente aos poros).

No caso de tais superfícies irregulares, não necessariamente a formação de monocamada será o mecanismo preferencial de adsorção. Os diferentes tipos de mecanismos dependem do tamanho dos poros que compõem a superfície, sendo eles: microporos (diâmetro menor que 2nm), mesoporos (diâmetros entre 2 e 50 nm) e macroporos (diâmetros maiores que 50 nm) [54].

Na presença de microporos, os gases tendem a preencher completamente o poro antes da formação da monocamada na superfície externa. Este mecanismo é chamado de preenchimento de microporos, como mostrado no terceiro quadro da figura 7 [54].

Os mesoporos, por sua vez, podem ser preenchidos primeiramente com a formação da monocamada, ou podem ser preenchidos por multicamadas antes da formação da monocamada. Quando ocorre a formação de multicamadas, o mecanismo de adsorção é chamado de condensação capilar. O gás adsorvido se comporta como uma fase líquida em equilíbrio com seu vapor, com formação de meniscos nos poros (último quadro da figura 7), e exatamente por causa desse equilíbrio, se diferencia do preenchimento de microporos [53].

Por fim, os macroporos têm sua superfície preenchida como uma superfície lisa, já que a distância entre suas paredes mais próximas não é suficiente para sobreposição de potenciais de Lennard-Jones como nos microporos [55].

Como a determinação da área superficial depende da quantidade de gás adsorvido, em caso de microporosidade, o mecanismo de preenchimento de microporos torna este valor menos preciso. Portanto, materiais compostos por poros deste tamanho só podem ter sua área superficial aparente determinada, isto é, um valor que não reflete exatamente a área superficial específica do material, mas que é característico e reproduzível para aquele material. Quando o material apresenta mesoporos e ocorre a formação de multicamadas, utiliza-se o conceito de monocamada estatística para obtenção da área superficial específica. Este conceito será melhor definido na seção 2.6.5, que trata do método BET de determinação de área superficial [53].

2.6.2. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O formato das isotermas, isto é o comportamento da quantidade de gás adsorvida contra o valor de P/P^0 , depende das características porosas do material. Elas podem ser classificadas em 6 tipos, segundo a recomendação mais recente da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), de 2015 [17]. A figura 8 mostra os padrões de isotermas classificados pela IUPAC.

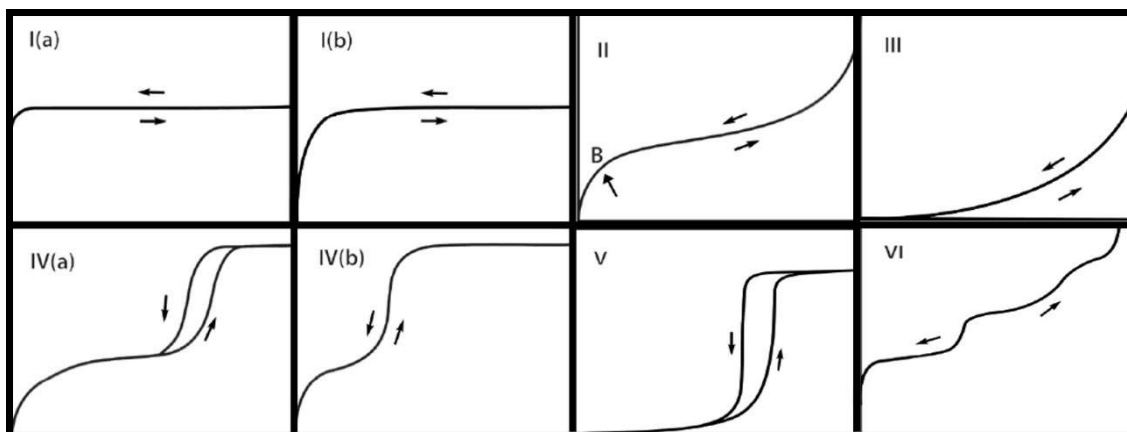


Figura 8: isothermas classificadas pela IUPAC como padrões de isothermas de adsorção gasosa por superfícies sólidas.

As isothermas do tipo I são clássicas para materiais com poros menores que 2 nm, chamados de microporos. Basicamente, são isothermas com concavidade voltada para baixo, com comportamento de adsorção assintótico a um valor específico. O que diferencia as isothermas I(a) e I(b) é a taxa de variação da quantidade de gás adsorvida, pela pressão parcial. Nas isothermas do tipo I(a), essa taxa é mais alta, pois os seus poros são mais estreitos e, portanto, são preenchidos a pressões mais baixas que nas isothermas do tipo I(b). Em ambos os casos, o platô formado pela assíntota é conhecido como saturação de microporos (tradução do autor para *micropores capacity* [54]), sendo a exata representação gráfica da formação de monocamada e que pode ser usada para determinação direta da área superficial do material.

Isothermas do tipo II são características de materiais não porosos, de superfície lisa, ou de materiais formados por macroporos. Se a isoterma apresenta a primeira curvatura bem acentuada, o ponto de acentuação é chamado de ponto B e é onde a monocamada está completa. A partir dele, a adsorção ocorre por multicamadas e de forma contínua à medida que se aumenta a pressão, originando a curvatura voltada para cima na isoterma. Isothermas do tipo II que não sejam acentuadas não permitem a distinção entre a formação de monocamada e multicamada. Entretanto, podem ter a área do material calculada usando-se o conceito de monocamada estatística, proposto por Brunauer, Emmet e Teller [53].

Interações fracas entre o adsorvente e o adsorbato, quando o adsorvente não apresenta micro ou mesoporos, geram as isothermas do tipo III. Neste caso, não é possível identificar a formação de monocamada para determinar a área superficial do material.

As isotermas do tipo IV são típicas de adsorventes mesoporosos. Inicialmente a adsorção acontece com a formação de monocamada e/ou multicamadas, até que ocorra a formação de meniscos responsáveis pela condensação capilar, região de aumento súbito na quantidade de gás adsorvido pelo material. Após a região de condensação capilar, ocorre um processo de saturação, indicando que todos os poros foram preenchidos e o material não adsorve mais gás. A diferenciação entre as isotermas IVa e IVb são as histereses, que serão discutidas mais adiante.

Quando as interações entre o adsorvente e o adsorbato são fracas, mas existem microporos ou mesoporos pequenos no material, a adsorção em baixas pressões relativas é pequena. Pode existir, porém, uma determinada pressão que leva a um aumento súbito na adsorção de gases, que pode ocorrer devido ao preenchimento de poros por condensação do gás, formando isotermas do tipo V. Neste caso também há dificuldade de se determinar a quantidade de gás necessária para a formação da monocamada e outra molécula, que tenha mais afinidade pela superfície estudada, deve ser utilizada para obtenção de área superficial específica com maior exatidão.

Isotermas do tipo VI são menos comuns e podem ser descritas como materiais cuja adsorção de gases aconteça em multicamadas, onde o preenchimento da camada seguinte apenas acontece quando a anterior esteja completamente preenchida. Sendo assim, é possível determinar facilmente em cada degrau a quantidade de gás em cada camada e relacioná-la à determinada população de poros.

Apesar das classificações da IUPAC serem úteis para o entendimento de isotermas, elas são baseadas em padrões muito específicos. Muitos materiais podem apresentar isotermas de adsorção que sejam a combinação de pelo menos duas das isotermas anteriormente descritas. Desta forma, é preciso entender os mecanismos de preenchimento de poros e a que pressões relativas os poros são preenchidos, para evitar conclusões precipitadas sobre a morfologia de poros dos materiais utilizando-se a adsorção gasosa.

2.6.3. HISTERESES

As histereses são elementos das isotermas originados de processos de adsorção que não sejam completamente reversíveis. Basicamente, elas podem ser

interpretadas como a dificuldade que o adsorbato tem de se desprender do adsorvente durante o processo de dessorção. Segundo a IUPAC, elas podem ser classificadas em 5 tipos (H1-5) e se diferenciam pelo intervalo de pressões parciais em que ocorrem e por seu formato (figura 9).

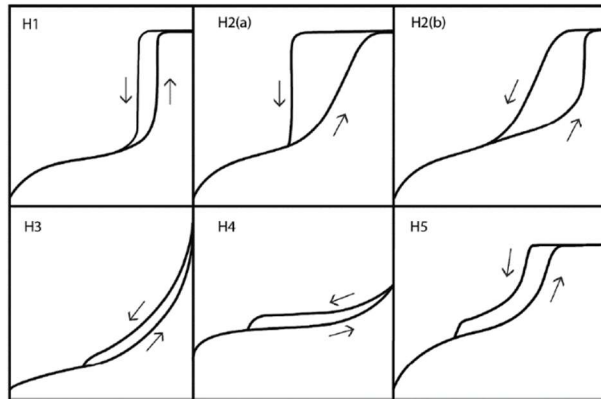


Figura 9: Histereses classificadas pela IUPAC em experimentos de adsorção gasosa [17].

Histereses do tipo H1 acontecem na região de condensação capilar dos mesoporos e se devem à formação de meniscos pela fase condensada no interior dos poros. A equação de Kelvin, equação 7, descreve como a formação desses meniscos, de raio r , leva à condensação da fase gasosa em pressões mais baixas que a pressão de saturação do vapor do adsorbato [56]:

$$\ln \frac{P}{P^0} = \frac{2\gamma V}{rRT} \quad \text{Equação 7}$$

A equação de Kelvin relaciona a redução da pressão de saturação do vapor (P/P^0) com o raio r do menisco formado pelo poro que se comporta como um capilar, a tensão superficial (γ) entre a fase líquida adsorvida e seu vapor, e o volume molar do líquido (V), sendo R a constante universal dos gases e T a temperatura em escala absoluta.

Histereses do tipo H1, especificamente, apresentam histerese em intervalos de P/P^0 curtos, e, portanto, pode-se inferir que o raio dos poros de materiais com histereses H1 apresenta distribuição de tamanhos estreita.

Histereses do tipo H2 (a e b) são encontradas em intervalos de P/P^0 maiores que os intervalos das histereses H1, mas também se originam devido à formação de meniscos. Entretanto, o largo intervalo em que a histerese está presente sugere, ainda, a contribuição de efeitos de percolação, que dificultam a saída do adsorbato do interior da matriz quando a rede porosa é altamente interligada (bloqueio por poros) (H2a), e/ou cavitação de poros durante a dessorção (H2b).

O fenômeno de evaporação induzida por cavitação nos poros ocorre em poros que sejam muito mais largos do que o seu gargalo. Esta geometria favorece a evaporação da fase líquida no interior do poro, antes da evaporação em seu gargalo [57]. Este fenômeno geralmente está associado a intervalos de P/P^0 mais baixos, entre 0,35 e 0,40.

As histereses do tipo H3 são mais estreitas e se distribuem por um intervalo grande de P/P^0 . Normalmente, são histereses que se originam por condensação de adsorbato entre partículas lamelares (formato de placas), ou macroporos, onde o efeito de condensação não é tão pronunciado e o efeito de percolação do gás é mais importante.

Histereses do tipo H4 apenas se diferenciam de histereses do tipo H3 devido à maior diferença entre gás adsorvido e dessorvido em regiões de pressões mais baixas, fenômeno que acontece devido à maior presença de poros menores no material, com acentuação de efeitos de cavitação [58].

As estruturas que originam histereses do tipo H5 são mesoporos parcialmente bloqueados ou interligados a estruturas de poros ordenados.

2.6.4. OBTENÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

A equação de Langmuir (equação 8), derivada da teoria cinética dos gases, foi uma das primeiras equações utilizadas para a determinação de áreas superficiais, partindo de experimentos de adsorção [53]. Ela relaciona a pressão do adsorbato (P) com as quantidades de adsorbato adsorvido (W) e quantidade de adsorbato na formação da monocamada (W_m), com uma constante K .

$$\frac{P}{W} = \frac{1}{KW_m} + \frac{P}{W_m} \quad \text{Equação 8}$$

A equação de Langmuir parte do pressuposto de que há formação de uma monocamada de adsorbato na superfície de um adsorvente para determinar sua área superficial. A equação, entretanto, apresenta algumas limitações. Seu uso está restrito a poucas isotermas, como as do tipo I que tenham a curvatura mais acentuada [58]. Ainda assim, como já discutido anteriormente, isotermas do tipo I não podem ser utilizadas para determinação do valor real da área superficial específica de determinado material, pois o mecanismo de preenchimento de microporos leva a incertezas na determinação do ponto de formação de monocada, e o resultado obtido é apenas a área superficial aparente [17].

2.6.5. MÉTODO BET

Brunnauer, Emmet e Teller (BET) desenvolveram uma teoria para determinar a área superficial de materiais, modificando a equação de Langmuir, para explicar equilíbrios de adsorção que aconteçam com a formação de multicamadas. A teoria BET parte do princípio de que o fenômeno de adsorção em superfícies de sólidos não necessariamente acontece de forma homogênea e em toda a extensão do sólido, como proposto por Langmuir. A geometria da superfície (como formação de degraus e quinas), assim como a presença de sítios ácidos ou básicos de Lewis, torna determinadas posições preferenciais para a adsorção e levam à formação de pilhas de adsorbato, algumas vezes, antes mesmo da formação da monocamada.

A teoria BET, então, torna possível determinar a quantidade de adsorbato necessária para formar uma monocamada, mesmo que a formação de multicamadas ocorra antes de a monocamada ter se saturado [57]. Este é o conceito de monocamada estatística. A simplicidade do método e a sua precisão tornaram a teoria bastante popular na determinação de áreas superficiais por adsorção gasosa.

A determinação de áreas superficiais utilizando a teoria BET é feita através da comparação de um modelo de regressão linear em regiões de P/P^0 (do tipo $y = ax + b$) com a equação de BET (equação 9).

$$\frac{\frac{P}{P^0}}{n_a \left(1 - \left(\frac{P}{P^0}\right)\right)} = \frac{1}{n_m C} + \left(\frac{C-1}{n_m C}\right) \left(\frac{P}{P^0}\right) \quad \text{Equação 9}$$

Na equação, o termo n_a é a quantidade de gás adsorvida e n_m , a capacidade da monocamada estatística. A quantidade C é definida como uma constante de interação entre o adsorbato e o adsorvente, e seu valor se relaciona com a energia de adsorção, na primeira camada, e com a energia de liquefação do adsorbato pela equação (10). O termo E1 representa a energia de adsorção na primeira camada e o termo EI, a energia de liquefação do adsorbato [56]:

$$C = e^{\frac{E1-EI}{RT}} \quad \text{Equação 10}$$

A partir da comparação da equação de BET com a regressão linear, é possível determinar C e n_m e, consecutivamente, a área superficial através da equação 11:

$$S = n_m \cdot a \cdot N \quad \text{Equação 11}$$

Na equação 11, S é a área superficial, a é a área do adsorbato (0,162 nm para o N₂, considerando-se um arranjo das moléculas como empacotamento hexagonal fechado), e N é o número de Avogadro.

A equação 9 é obtida através das seguintes considerações que devem ser observadas antes de sua aplicação [54]:

- i) A adsorção ocorre em superfícies uniformes e, conseqüentemente, a energia de adsorção de todas as moléculas na primeira camada é idêntica.
- ii) Cada molécula adsorvida se torna um sítio de potencial adsorção para novas moléculas, permitindo a formação de novas camadas.
- iii) Não existe impedimento estérico que limite a formação de novas camadas e, portanto, a espessura das multicamadas é ilimitada.
- iv) Apenas a energia de adsorção responsável pela formação da primeira camada é maior que a de liquefação do gás.
- v) Interações moleculares laterais entre moléculas de uma mesma camada do adsorbato são desconsideradas.

Para a aplicação da teoria BET, algumas recomendações ainda devem ser observadas. Em geral, isotermas do tipo II e IV apresentam linearidade para aplicação da teoria BET em faixas de P/P^0 que vão de 0,05 a 0,3. A constante C não deve ser menor que 30, do contrário a interação adsorbato/adsorvente é muito fraca e a monocamada não será bem definida pela equação 9. Valores de constante C maiores que 150 são indícios de que a adsorção ocorre em superfícies energéticas demais ou com poros muito estreitos [17]. Materiais que apresentem microporos também terão o valor de sua área alterado devido ao mecanismo de preenchimento de microporos, que acontece geralmente em $P/P^0 = 0,1$, e por não atenderem à especificidade da consideração iii acima descrita [54].

A teoria de BET ainda negligencia as interações laterais, que poderiam levar a erros na determinação de áreas superficiais de materiais que apresentem condensação capilar, pois em condensados as interações laterais são muito significativas e invalidam o modelo. Contudo, a condensação ocorre em valores de $P/P^0 > 0,3$, muito após a formação da monocamada na maioria dos materiais, garantindo a aplicabilidade da teoria na determinação de área superficial de materiais que apresentem condensação capilar em suas isotermas.

Apesar da especificidade das considerações de i a v e das outras restrições descritas, a equação resulta em bons ajustes para a maioria dos casos de materiais não porosos e meso/macroporosos. Por sua simplicidade, é uma das equações mais utilizadas para determinação de área superficial específica. As recomendações da IUPAC ainda determinam um protocolo para reportar o valor de áreas superficiais específicas aparentes, obtidas por BET, para casos em que haja microporosidade. Tal protocolo elimina o caráter subjetivo da escolha de intervalos de P/P^0 em que há linearidade da equação BET aplicada à isoterma, e garante a reprodutibilidade da medida, ainda que ela não forneça um valor aceito como real da grandeza [17]. São eles:

- a) A constante C deve ser sempre positiva (valores negativos de C não possuem sentido físico).
- b) O intervalo de P/P^0 onde a equação pode ser aplicada não é mais de 0,05 a 0,35, mas sim um intervalo em que o termo $n(1-P/P^0)$ aumenta continuamente com o aumento do termo P/P^0 da equação 4.

- c) A formação da monocamada, n_m , deve ocorrer em um ponto P/P^0 observável e dentro do intervalo determinado em b).

2.6.6. Métodos comparativos

Como visto anteriormente, o cálculo de áreas superficiais a partir de isotermas de adsorção é altamente dependente da determinação da monocamada de adsorbato que cobre a superfície do adsorvente, e como a presença de microporos afeta a exatidão da medida dessa monocamada em materiais, tornando a caracterização de materiais microporosos um desafio.

Apesar de também já discutidas as não homogeneidades da adsorção gasosa devido aos diferentes mecanismos de adsorção de cada população de poros e mesmo da não homogeneidade da superfície de sólidos reais, a espessura do filme de adsorbato que cobre o adsorvente é frequentemente considerada uniforme em toda sua extensão.

A aproximação de uma uniformidade do filme adsorvido na superfície do material, sempre de mesma espessura, é conhecida como espessura estatística (tradução de *statistical thickness*) e permite a elaboração de equações que descrevem o fenômeno de adsorção em sólidos não porosos hipotéticos e ideais.

Foi demonstrado por Shull [59] que, em alguns sólidos não porosos, a razão entre a massa adsorvida (W_a) e a massa da monocamada (W_m) em função de P/P^0 gera uma única curva independente do sólido e que é semelhante à isoterma do tipo II. Tal fenômeno foi observado porque a razão entre a massa adsorvida e a massa de monocamada representa exatamente a quantidade de camadas adsorvidas no material, para cada valor de P/P^0 levado em consideração.

Como o volume de gás adsorvido é dado pela área multiplicada pela espessura do filme, é possível escrever:

$$S = \frac{V}{t} \quad \text{Equação 12}$$

Essa simples ferramenta é uma solução às limitações do método BET, pois comparando uma curva teórica (t-plot), ou mesmo uma outra isoterma de um material

padrão não poroso (α -plot), é possível determinar a área superficial de um material desconhecido; simplesmente comparando o perfil da espessura específica da amostra com as referências. Essa comparação é feita por meio de um gráfico da quantidade adsorvida pela amostra, pelo valor da espessura estatística usado como referência, para cada valor de P/P^0 das isotermas.

De forma resumida, se o comportamento de adsorção do gás na amostra for parecido com a referência, uma linha reta é obtida, como a linha A no segundo quadro da figura 10. A área superficial é determinada então pela inclinação da reta vezes a área da referência. Em contrapartida, desvios da linearidade indicam preenchimentos de poros que não existiam na referência.

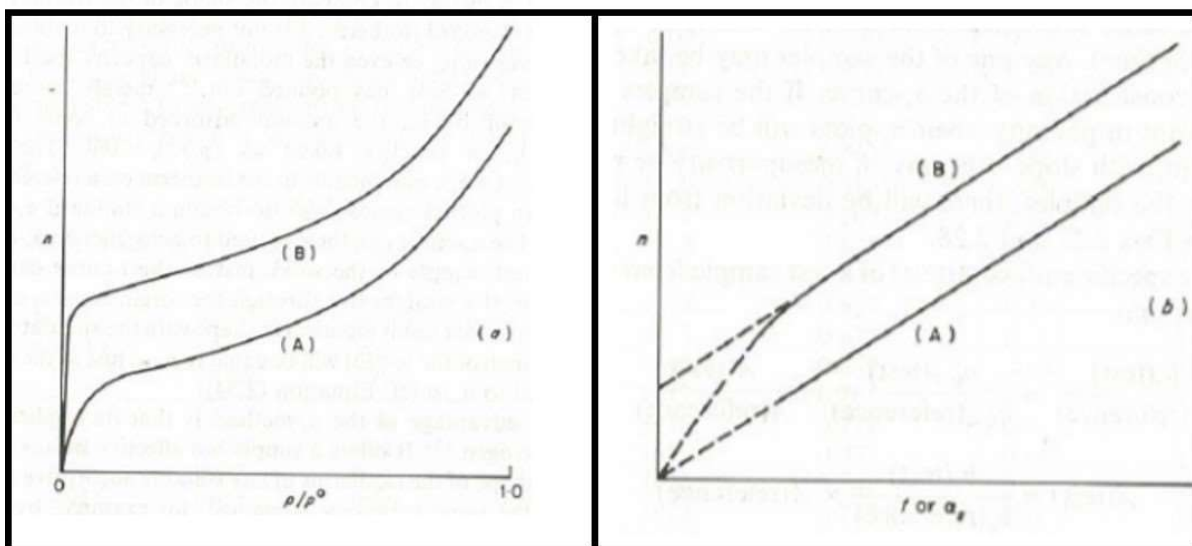


Figura 10: Isotermas para material microporoso (B) e não poroso (A) (primeiro quadro), e seus respectivos *plots* comparativos (segundo quadro), evidenciando o desvio sofrido por uma amostra microporosa (curva B) em relação à referência, que não é sofrido por um material não poroso (curva A) [60].

Este método é bastante empregado principalmente para o estudo de microporosidades dos materiais, em que a teoria BET costuma apresentar os maiores desvios, como já discutido anteriormente. A presença de microporos é usualmente marcada por uma extrapolação do gráfico comparativo para valor de $t=0$. Um intercepto acima de zero, é um indicativo de microporosidade, visto que para espessuras tendendo a zero já existe um volume de gás adsorvido.

O maior desafio para este método aparentemente simples está nas comparações entre superfícies diferentes. Em todo fenômeno de adsorção, a tensão

superficial entre o sólido e o adsorbato é um importante fator que determina como será dada o arranjo da monocamada. O método α_s tenta resolver essa limitação utilizando como referência isotermas em que a constante C do método BET seja a mais próxima possível da mesma constante obtida para a isoterma do material em investigação.

O t-plot, por sua vez, utiliza uma série de equações diferentes para cada tipo de superfície, como, por exemplo, as equações de de Boer (equação 13) para óxidos e Harkins-Jura (equação 14) para zeólitas.

$$t = \left[\frac{13,99}{\log\left(\frac{P}{P_0}\right) + 0,034} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 13}$$

$$t = 3.54 \left(\frac{5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Equação 14}$$

Experimentalmente é observado que a relação entre volume molar do nitrogênio líquido adsorvido e o volume molar do nitrogênio é igual a 15,47. Dessa forma, tem-se a equação 15 que determina a área superficial de uma amostra por t-plot, onde o termo dV/dt é a inclinação da região linear do t-plot:

$$S = 15,47 \left(\frac{dV}{dt} \right) \quad \text{Equação 15}$$

Apesar das vantagens de praticidade, as equações mais utilizadas para métodos de comparação por t-plot são alvo de controvérsias. Alguns trabalhos na literatura relatam a sua não aplicabilidade para materiais cuja porosidade apresente hierarquia, isto é, populações de poros nos diferentes domínios micro, meso e macroporoso [60]. Já as isotermas para o método α_s apresentam a dificuldade de se obter um material com superfície de propriedades similares àquelas do material investigado, mas sem porosidade. Portanto, cautela deve ser adotada na utilização desses métodos.

2.6.7. MÉTODOS COMPUTACIONAIS

A presença de microporos nos materiais reduz a exatidão na caracterização de materiais porosos justamente por seu mecanismo de preenchimento. A proximidade das paredes dos poros implica em impedimento estérico para formação de várias camadas de adsorbato, e sua proximidade física ainda é responsável por interações de curta distância entre o adsorbato e as superfícies do adsorvente que compõe o poro, levando os modelos mais clássicos a subestimarem a influência destes poros nas propriedades texturais do material como um todo [61]. Este fato levou ao desenvolvimento de métodos computacionais de modelagem do comportamento dos fluidos utilizados em experimentos de adsorção gasosa, quando confinados em estruturas tão pequenas.

As simulações mais frequentemente utilizadas se baseiam na teoria da densidade de funcionais (DFT). Quando as simulações se baseiam no equilíbrio dos potenciais de adsorção da superfície do sólido e da superfície do fluido adsorvido, em condições específicas de temperatura, ao longo de diversas pressões relativas, partindo do ensemble canônico para o sistema, tem-se o método NLDFT (non-local density functional theory). Esse método emprega um sistema em que o sólido se comporta de forma rígida e inerte, com um potencial efetivo de adsorção distribuído em sua superfície. O equilíbrio é obtido no menor valor de potencial para o sistema adsorbato-adsorbente e fornece os funcionais de distribuição do adsorbato sob a superfície, de onde podem ser extraídas as informações relevantes sobre as propriedades texturais do material [61].

Algumas limitações de aplicação do NLDFT estão na necessidade de existência de um modelo já estabelecido na literatura para sua utilização na modelagem do material estudado, já que não são cálculos triviais; e no fato de que alguns sistemas NLDFT já desenvolvidos apresentam irregularidades devido à considerações de homogeneidade e suavidade das superfícies dos sólidos em nível “molecular”, quando na verdade as superfícies apresentam defeitos, e são especialmente importantes na caracterização de ultramicroporos ($d < 2$ nm). Para a aplicação deste tipo de modelagem para as isotermas, é extremamente importante ter em conta a geometria dos poros, já que os potenciais de interação estão sujeitos à rigidez do sólido, à especificidade do adsorbato (um modelo que utilize nitrogênio não pode ser aplicado

para uma isoterma obtida por gás carbônico, por exemplo, pois as diferenças de potencial químico destas espécies implicam na necessidade de um novo potencial a ser otimizado) e à temperatura em que o experimento foi conduzido. Em contrapartida, a diversidade de modelos disponíveis atualmente e a facilidade em encontrar softwares para o tratamento de dados das isotermas com os modelos de DFT, elas tornam este tipo de ajuste uma ferramenta promissora na resolução de problemas em caracterização textural dos materiais.

2.6.8. CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE ADSORÇÃO GASOSA

Haja vista o considerado nas seções 2.1, 2.2 e 2.3, é notável que as técnicas de determinação de análise textural dos materiais são imprescindíveis para o entendimento e a otimização de fenômenos que ocorram nas fronteiras entre duas fases.

A evolução histórica da adsorção gasosa começa com um simples experimento proposto por Scheele, de liberação de gases por carvões no ano de 1737. Os gases seriam recolhidos por uma espécie de balão na ponta de uma retorta, como na figura 11 e a quantidade de matéria liberada pelos carvões poderia ser determinada, aproximadamente, pela lei dos gases ideais.

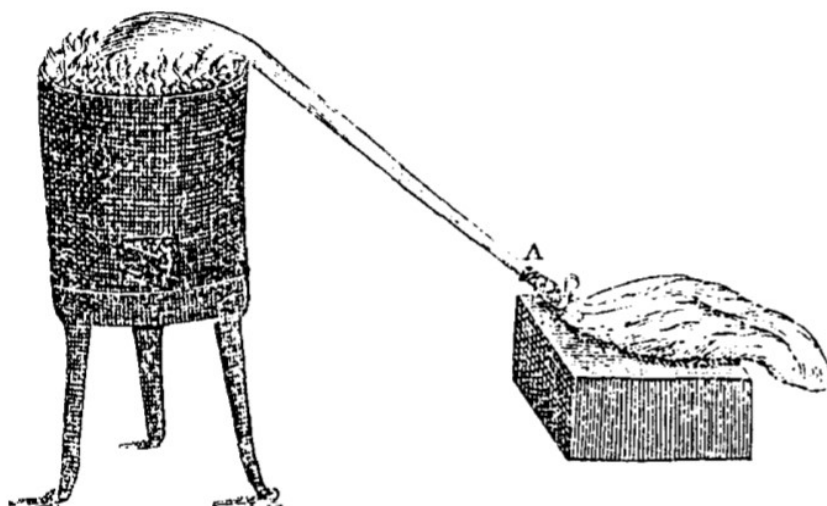


Figura 11: experimento proposto por Scheele para determinação de gases adsorvidos por carvões, mostrando uma retorta, contendo carvão sob aquecimento, ligada a um balão para recolhimento dos gases desprendidos [62].

Pouco mais de 100 anos após o experimento de Scheele, em 1885, Ostwald introduz pela primeira vez o termo “isoterma” para se referir a um gráfico que relacionasse o volume de gases desprendidos pela amostra com a pressão ao qual ela havia sido submetida, mantendo-se a temperatura constante. Em 1916, Langmuir deduz a relação que leva o seu nome, discutida anteriormente, e no final dos anos 1930 surge a proposta de sua modificação, originando a teoria BET de adsorção em multicamadas [62]. Estas duas teorias são, até hoje, as principais bases de cálculos para a determinação de área superficial na literatura.

Com base nesta pequena história, percebe-se que as teorias de adsorção gasosa são jovens e, portanto, possuem bastante espaço para discussão na comunidade científica em relação à sua aplicabilidade e seus limites de aplicação.

Um exemplo clássico dessa discussão é a aplicabilidade da teoria BET para materiais microporosos. Rouquerol dedicou um artigo em 2007 apenas para essa discussão [54]. Brunauer havia proposto que a equação desenvolvida por ele e seus colaboradores deveria ser aplicada a uma região linear da isoterma. Algumas isotermas, entretanto, apresentavam mais de uma região de linearidade. Para evitar ambiguidades ou subjetividades na escolha de intervalo de pressões, o autor propôs a utilização de uma faixa de pressão parcial sempre entre 0.05 e 0.35, isso justamente para evitar regiões de microporosidade (abaixo de 0.05) e regiões de condensação capilar (0.35). A região proposta falha para materiais microporosos, primeiro, por muitas vezes eles possuírem a formação de monocamada antes a 0.05 e, segundo, porque as pressões de 0.35 já estão saturadas e não vão ser lineares em toda a extensão do intervalo.

Para solucionar o problema, a IUPAC organizou uma comissão para determinar parâmetros objetivos e efetivos na caracterização de materiais porosos, que criou o relatório técnico de 2015 [17]. O relatório discute, dentre outros aspectos, as condições para se aplicar a teoria BET a materiais microporosos, como descrito na sessão 2.6.5, e ainda como o resultado é reprodutível, ainda que não represente a real área específica daquele material.

Com a publicação do relatório, muitos autores passaram a publicar experimentos em que são relatadas áreas superficiais maiores que $2500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, mas sem demonstrar em seus artigos como foi feita a obtenção de tal área (sem reportar faixa de pressões, valores das constantes ou mesmo o coeficiente de determinação

do ajuste utilizado). Muitas empresas que desenvolvem equipamentos de adsorção gasosa possuem softwares que tornam mais fácil o tratamento de dados, mas que não são capazes de discernir quais teorias são aplicáveis a cada isoterma. Isto se tornou um problema.

Uma aproximação que esses softwares fazem é a determinação do tamanho de partículas que compõem o material para que a amostra tenha a área superficial específica obtida experimentalmente. Uma área superficial específica de $2342 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para um carvão [63], considerando-se sua densidade real aproximadamente 1,29 [64], seria advinda de partículas com, em média, 1,99 nm de diâmetro.

Ainda que 2 nm seja um valor razoável para tamanho de partículas em materiais nanoestruturados, a ausência de informações experimentais (tais como a constante e o intervalo de pressão utilizados) e a falta de entendimento de que a área obtida não é uma área real alarmam sobre a utilização da adsorção gasosa como ferramenta de competitividade por valores de áreas superficiais cada vez mais altos, mesmo que não exista sentido físico na grandeza determinada.

Outros artigos apontam como alguns métodos menos aplicados, mas igualmente famosos, como o t-plot, não têm ampla validade frente a novos materiais como os que possuem hierarquia de poros controlada [60, 65], e como mais de uma teoria pode ser necessária para o entendimento da estrutura porosa do material.

O relatório proposto pela IUPAC, no qual as isotermas são padronizadas e que serve de referência para novas postulações de antigas teorias (já que o que importa é a citação da referência e não a viabilidade da teoria de fato), acaba se tornando um respaldo para o uso indiscriminado da técnica de adsorção gasosa. É preciso lembrar à comunidade usuária da adsorção gasosa que equações geram resultados numéricos independentemente do conjunto de números utilizados, mas que nem todo conjunto de números apresentará sentido físico se as premissas das teorias não forem obedecidas, e que a juventude da adsorção gasosa ainda permite espaço para boas discussões que não se enquadrem perfeitamente aos padrões propostos.

3. METODOLOGIA

3.1. Caracterização da estabilidade térmica de precursor

A avaliação da aplicabilidade do reagente oxalato amoniacal de nióbio (V) (NbOXA), como organometálico precursor do pentóxido de nióbio na formação do compósito sílica/pentóxido de nióbio, foi realizada através do estudo termogravimétrico (TG) e análise térmica diferencial (DTA), em atmosfera de ar sintético, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A partir deste resultado, determinou-se em quais temperaturas eventos de transformação química importantes acontecem. Para entender tais transformações, pequenas amostras de NbOXA foram calcinadas a 100, 260, 580, 790 e 900 °C, e caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX).

3.2. Síntese dos monólitos

Os materiais estudados neste trabalho foram sintetizados por um método híbrido sol-gel e decomposição térmica. Escolheu-se o método sol-gel para o desenvolvimento das matrizes de sílica com porosidade controlada, uma vez que esse método permite o controle refinado da textura final do material, controlando-se fatores durante a síntese, como a temperatura, a razão água/precursor (R), o tempo de envelhecimento do gel formado ou adicionando-se compostos que atuam como moldes para os poros (por exemplo, polímeros ou compostos que se auto-organizam em micelas).

Os monólitos de sílica pura foram preparados conforme o diagrama apresentado na figura 12 e seguindo a proporção molar 1:3:10 (tetraetilortosilicato (TEOS):etanol:água), $R_s = 10$, mantendo-se o pH sempre em 2, ajustado com ácido nítrico. Foram estudadas a gelificação e o envelhecimento dos géis em temperatura ambiente e controlada a 60 °C, com secagem do solvente a 80 °C por 12 h e a 120 °C por 48 h, em estufa, para formação de xerogéis que, posteriormente, foram tratados termicamente, por 6 h, a 500, 700, 900 e 1100 °C.

Na formação do compósito, repetiu-se o procedimento anterior, porém, com a solubilização do precursor do pentóxido de nióbio, o oxalato amoniacal de nióbio (V) (estrutura destacada na figura 8), e mistura com o TEOS, onde a proporção Si:Nb foi de 10:1. As amostras aqui obtidas foram nomeadas como Si500, Si700, Si900 e Si1100, para monólitos de sílica calcinados a temperaturas de 500, 700, 900 e 1100 °C, respectivamente. Os compósitos foram nomeados: SiNb500, SiNb700, SiNb900 e SiNb1100 °C, seguindo a mesma lógica. Os monólitos foram produzidos em duplicata para caracterização.

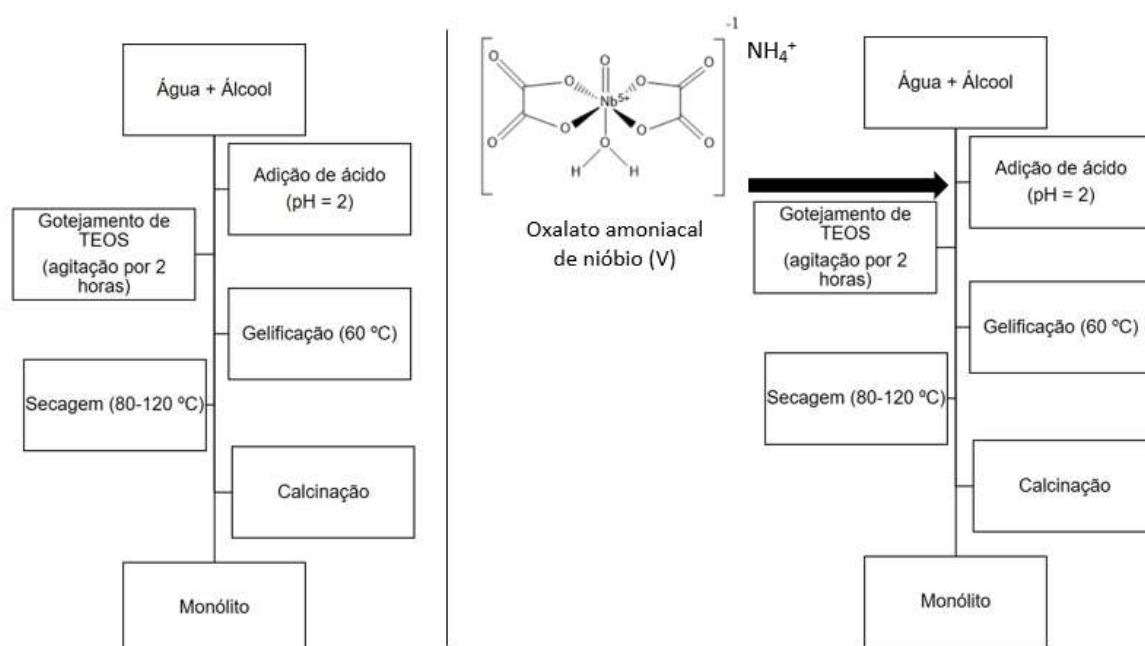


Figura 12: Diagrama de síntese de monólitos de sílica e compósitos.

3.3. Influência de agente porogênico PEG 10000

No estudo do controle da porosidade, foi adicionado PEG 10000 (1, 3 e 5% m/m) antes mesmo da solubilização do oxalato amoniacal de nióbio. As amostras aqui produzidas foram nomeadas aPEGSiXXX, aPEGSiNbXXX, em que “a” representa a concentração de polímero utilizado na síntese (1, 3 ou 5% m/m) e XXX a temperatura de calcinação (500, 700 ou 900 °C). As peças foram obtidas em duplicata para a caracterização e peças adicionais foram produzidas para a aplicação em adsorção.

Alguns monólitos de amostras 3PEGSiNb, antes de calcinadas, foram ainda submetidos a um estudo de transição pseudomórfica. O gel, após seco, foi deixado em repouso em solução de amônia (pH 10 por 24 horas e pH 12 por 24 e 48 horas). Após este tratamento, os xerogéis foram calcinados a 700 °C.

3.4. Caracterização dos materiais

3.4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os experimentos de difração de raios X para avaliar a cristalinidade dos materiais foram realizados em um difratômetro fabricado pela Shimadzu, modelo XRD-7000, utilizando como radiação Cu-K α (30 kV), em intervalos de 2θ entre 10 e 80°, com velocidade de varredura de 4° min⁻¹. A indexação dos planos cristalinos foi feita através da base de dados disponível no software *Search-Match Crystallographica*.

3.4.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Além do estudo de formação do pentóxido de nióbio através da decomposição térmica do oxalato amoniacal de nióbio (V), como citado acima, utilizou-se a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier para determinar o tempo de calcinação dos materiais sintetizados, já que com esta técnica é possível inferir sobre a presença de grupos funcionais orgânicos nas amostras testadas. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr, com leituras nas faixas de 400 a 4000 cm⁻¹.

3.4.3. TERMOGRAVIMETRIA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

Utilizou-se a termogravimetria e análise térmica diferencial para determinar as temperaturas a serem utilizadas na decomposição do oxalato amoniacal de nióbio e, conseqüentemente, as temperaturas de tratamento térmico dos materiais sintetizados. O equipamento utilizado foi fabricado pela Mettler Toledo, modelo

TGA/DSC1 – STAR^e System. A análise foi realizada em porta amostra de alumina, sob atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

3.4.4. ADSORÇÃO GASOSA

A análise textural dos materiais sintetizados foi realizada através da adsorção de gás nitrogênio a aproximadamente 77 K (-196 °C), em equipamento Autosorb, fabricado pela Quantachrome. Os materiais foram previamente desgaseificados por pelo menos 4 horas a 200 °C, em regime de vácuo dinâmico.

As isotermas foram ajustadas segundo o método de Brunauer, Emmet e Teller (BET) para a determinação de área superficial específica. A microporosidade foi determinada pelo método comparativo de isotermas, T-plot, utilizando como referência a equação de *de Boer* (equação 13), por sua similaridade com sílicas. Para fins de comparação e superar limitações conhecidas dos dois métodos anteriormente descritos, um núcleo de cálculos utilizando non-local density functional theory (NLDFT) foi ajustado sobre o ramo de adsorção das isotermas, com um modelo de sílica cujos poros se assemelham a cilindros.

3.4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A microestrutura dos materiais sintetizados foi determinada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em alta resolução com equipamento Tecnai G2-20 SuperTwin – 200 kV, no Centro de Microscopia da UFMG. O preparo de amostras deu-se pela maceração dos materiais e suspensão em isopropanol (MERCK P.A.). A suspensão foi gotejada em uma grade de cobre tipo *holey carbon* que foi secada em temperatura ambiente. O tratamento de imagens e as medidas foram efetuados com auxílio do programa GATAN Microscopy Suite.

Ainda com o auxílio do microscópio eletrônico, foram realizadas a espectroscopia de perda de energia dos elétrons (EELS) e a difração de elétrons de área selecionada (SAED), para ajudar na identificação das espécies químicas presentes no compósito.

3.4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A identificação de possíveis macro e mesoporos foi realizada por meio de microscopia de varredura eletrônica (MEV) em baixo vácuo e com fonte de emissão por campo elétrico, utilizando um equipamento FEG Quanta 200FEI, com espectrômetro de raios X por dispersão em energia (EDS) acoplado para determinação elementar das amostras.

3.5 Experimentos de adsorção

3.5.1 ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO E DOXICICLINA

Monólitos das amostras 3PEGSiNb500, 3PEGSiNb700 e 3PEGSiNb900 foram utilizados para adsorção em duplicata de azul de metileno e doxiciclina, variando-se o pH inicial da adsorção (3, 5, 7, 9 e 11), a temperatura e a força iônica do meio (através da adição de KCl). A concentração inicial das soluções de azul de metileno e doxiciclina, dissolvidos em água destilada, foi de 100 ppm, e a quantidade de nanocompósito foi de aproximadamente 0.0200 g. A redução da concentração do azul de metileno e de doxiciclina foi acompanhada por monitoramento de absorvância no UV-visível, com espectrofotômetro U-2010 Hitachi, em comprimentos de onda de 664 e 345 nm, respectivamente. O material que desempenhou melhor performance foi utilizado para reuso por três ciclos, calcinando-o a 500 °C para eliminação da matéria orgânica adsorvida e reconstituição do nanocompósito em sua forma pura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Decomposição térmica do oxalato amoniacal de nióbio (V)

As curvas de DTA/TG do oxalato amoniacal de nióbio (V), figura 13, mostram o comportamento do composto em diferentes temperaturas, quando aquecido sob atmosfera de ar sintético.

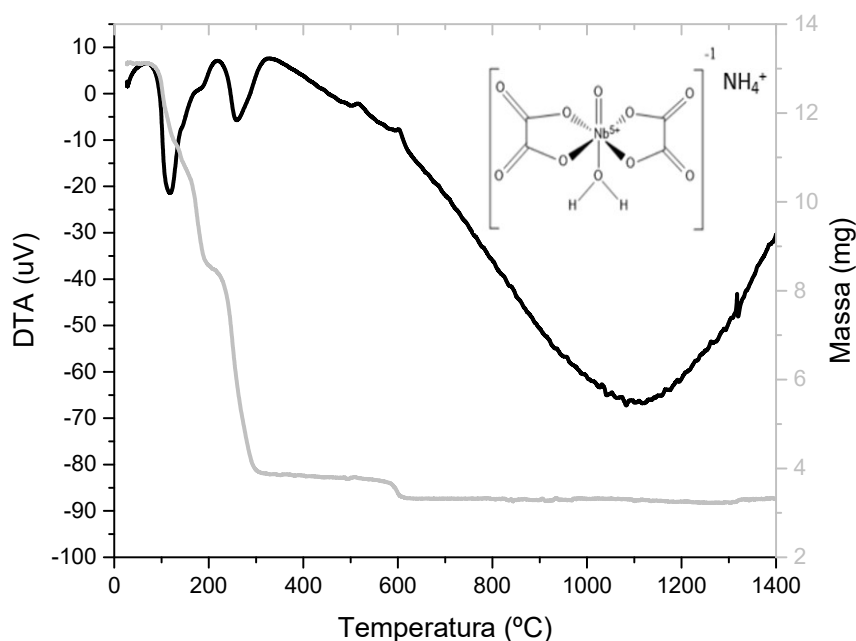


Figura 13: Curvas de DTA/TG para oxalato amoniacal de nióbio (V) e sua estrutura química, sob atmosfera de ar sintético.

Pela figura 13 é possível observar um evento endotérmico à temperatura de 120 °C, com perda de massa de 15,4% da massa de amostra original, atribuído à evaporação de água adsorvida no oxalato amoniacal de nióbio (V). Em seguida, há perda de mais 5,8% também referente a água, porém, estrutural, à 180 °C. Acima de 180 °C, ocorre a liberação de amônia, seguida da decomposição da matéria orgânica do complexo, cujos resultados são similares aos encontrados na literatura [66]. O pico exotérmico que se inicia em 580 °C não é atribuído na literatura à formação de Nb_2O_5 anidro, pela desidratação de ácido nióbio, e dessorção de CO_2 residual [66]. Cada molécula de oxalato amoniacal de nióbio (V) possui apenas um íon de nióbio (V), sendo que para a formação do pentóxido são necessários dois. Pela proporção entre

as massas molares dos dois compostos (321,00 g mol⁻¹ e 265,81 g mol⁻¹) e considerando-se a estequiometria de 2 para 1, a relação entre a quantidade final de amostra e a inicial deveria ser algo em torno de 0,41. Entretanto, este valor foi menor (cerca de 0,28), indicando que o oxalato amoniacal de nióbio decomposto, neste experimento, possui mais água de hidratação do que o esperado, justificando a secagem prévia do reagente antes da síntese dos compósitos. A provável equação de decomposição química do oxalato amoniacal de nióbio, levando-se em consideração a possível liberação de CO como um dos produtos de decomposição [67], é:



Para confirmar os eventos que ocorrem em cada temperatura, amostras do oxalato foram calcinadas nas temperaturas de 100, 400, 600, 800 e 1100 °C e caracterizadas por FTIR (figura 10) e DRX (figura 14).

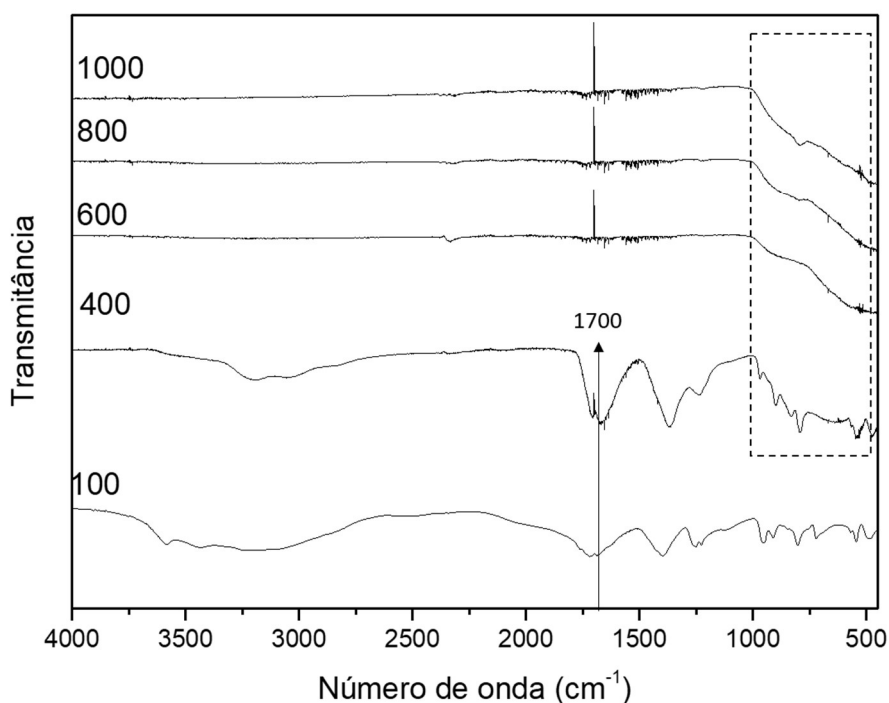


Figura 14: FTIR de amostras de oxalato amoniacal de nióbio (V) tratadas em diferentes temperaturas.

Pela evolução dos espectros de infravermelho, é possível acompanhar a formação do material cerâmico pela decomposição do complexo organometálico, à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico.

A 400 °C é possível perceber o surgimento de uma banda larga e arredondada entre 1000 e 500 cm^{-1} , destacada nos espectros pela linha tracejada, em posições onde as bandas referentes a modos vibracionais de Nb-O aparecem. Nesta temperatura, ainda há indícios de funções orgânicas referentes ao oxalato como as bandas de estiramento de grupo C=O próximo a 1700 cm^{-1} .

As amostras calcinadas à temperatura de 600 °C não apresentam as bandas referentes ao estiramento C=O, o que justifica a completa perda de grupos orgânicos do complexo organometálico, demonstrada pela curva de TG exatamente neste ponto. Ainda nesta temperatura, a banda larga e arredondada se divide em duas com mínimos de transmitância em 900 e 600 cm^{-1} , características de deformações fora do plano da ligação Nb-O e estiramento de Nb-O, respectivamente. A ausência de estiramentos O-H por volta de 3500 cm^{-1} também comprova que, a essa temperatura, o ácido nióbio já não está presente.

Os difratogramas mostrados na figura 15 também corroboraram para o entendimento da formação do pentóxido de nióbio através da decomposição do oxalato amoniacal de nióbio (V).

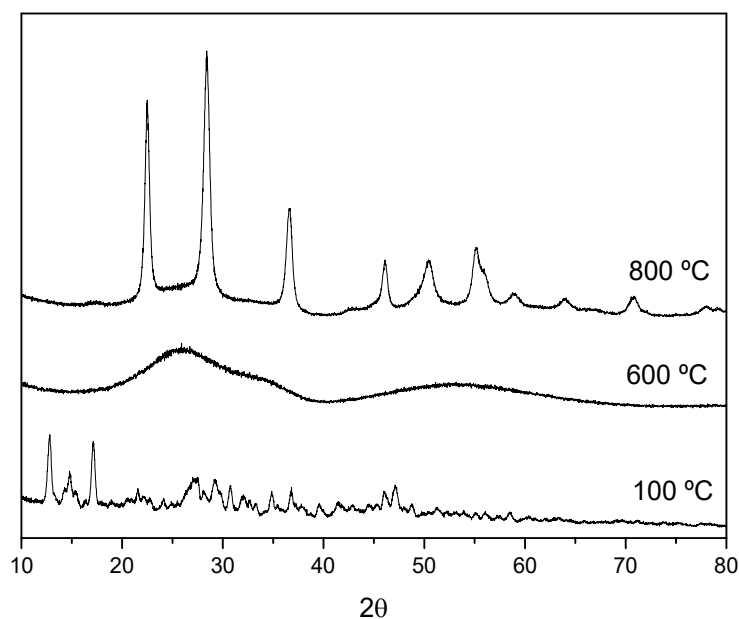


Figura 15: DRX de amostras de oxalato amoniacal de nióbio (V) tratadas em diferentes temperaturas.

Os difratogramas mostram que a 100 °C o oxalato ainda tem sua estrutura preservada, onde não há mudanças nas posições ou intensidades dos picos referentes aos planos de difração deste composto (cartão de referência número 83-1993). Este dado corrobora a hipótese de que a perda de massa observada até 100 °C é de água apenas adsorvida e não estrutural. A partir de 600 °C, o pentóxido de nióbio começa a se estruturar e, a 800 °C, alcança a fase ortorrômbica deste óxido (cartão de referência número 30-873).

O difratograma referente à temperatura de 600 °C chama a atenção por apresentar picos muito alargados e que se sobrepõem. Para investigar se o material se encontra como amorfo ou nanocristalino fez-se um estudo de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução desta amostra, mostrada na figura 16.

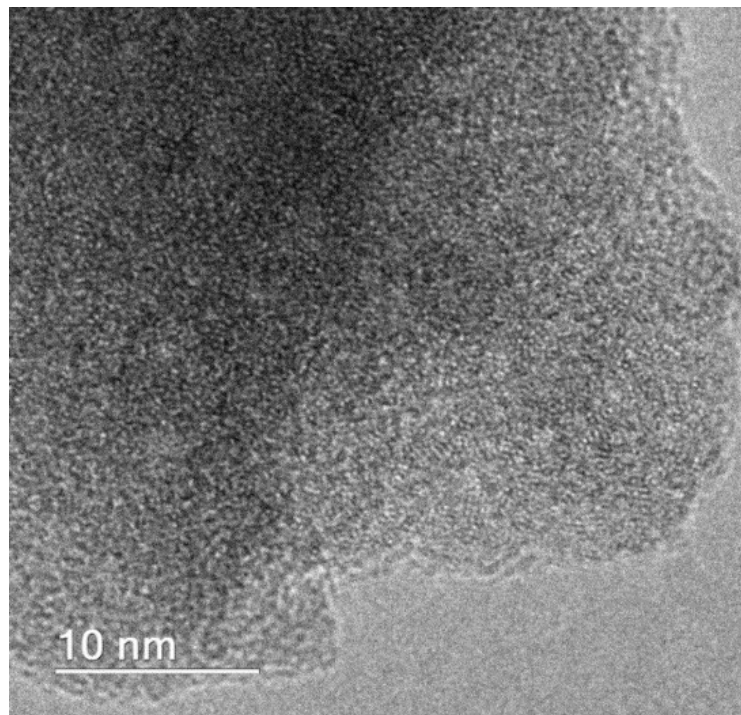


Figura 16: microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de amostra de oxalato amoniacal de nióbio (V) calcinado a 600 °C.

Pela microscopia, não foi possível encontrar cristalitos em condições ótimas para difração de elétrons que permitissem a identificação de fase cristalina do material. Entretanto, a imagem mostra pequenas regiões onde há padrões de orientação, demonstrando que o material não é completamente amorfo, mas possivelmente nanocristalino.

Os experimentos demonstram, então, que à medida que se aumenta a temperatura de calcinação do oxalato amoniacal de nióbio, este complexo organometálico perde gradativamente água, amônia e, por último, o oxalato, perdendo sua estrutura cristalina e formando o pentóxido de nióbio. O óxido resultante é um material de baixa ordenação à temperatura de 600 °C, mas que se estrutura gradativamente na fase ortorrômbica do pentóxido de nióbio com o aumento da temperatura.

4.2. Síntese dos géis

4.2.1. SÍLICA

A rota sol-gel consiste em reações de hidrólise e condensação simultâneas para formar um sol que, posteriormente, gelificará. As reações ocorrem, basicamente, segundo mecanismos de substituição nucleofílica bimoleculares (S_n2) e unimoleculares (S_n1). Sabe-se que o pH do sistema é uma variável importante no controle das velocidades dessas reações e, conseqüentemente, na estrutura final do produto [22]. Entretanto, neste trabalho não se fez um estudo da correlação entre a propriedade final da sílica e o pH do meio reacional, pois o precursor do pentóxido de nióbio, oxalato amoniacal de nióbio (V), não é estável em pH maior que 4. Portanto, estabeleceu-se a síntese em pH 2 para evitar a precipitação indesejada do óxido antes da gelificação, que poderia levar a um compósito com baixo grau de dispersão.

A literatura sugere que um fator $R = 10$ é suficiente para formação de peças inteiras, monólitos, e, por isso, a proporção de reação 1:3:10 (TEOS:etanol:água) foi adotada. O estudo do tempo de gelificação natural dos sistemas demonstrou uma necessidade de mais de 48 horas para formação dos géis. Entretanto, um tempo tão grande levou à formação de um sólido branco no fundo dos géis obtidos. Para acelerar a formação dos géis e manter a homogeneidade dos nanocompósitos, após duas horas de reação sob agitação vigorosa, os sóis obtidos foram vedados e aquecidos a 60 °C em estufa. Nesta temperatura, os sóis gelificam após 2 horas.

Uma vez que o gel foi formado, os frascos usados no envelhecimento foram abertos na estufa para evaporação do solvente. A fim de evitar trincas nos monólitos finais, durante a secagem de líquidos no interior dos géis manteve-se a temperatura

da estufa em 60 °C por dois dias. Subiu-se lentamente a temperatura da estufa até 120 °C e manteve-se a temperatura neste valor por mais 24 horas. Foi observado que taxas de aquecimento maiores que 4 °C min⁻¹ geram monólitos trincados. Após a secagem, os monólitos saíram inteiros dos frascos que os continham, apresentando redução de volume devido ao encolhimento de poros do material e se apresentavam completamente transparentes.

É bem descrito na literatura que géis amorfos tendem a reduzir sua área superficial à medida que são submetidos a temperaturas mais altas, sobretudo géis obtidos em meio ácido, [22]. Assim sendo, os monólitos foram tratados termicamente a 500, 700, 900 e 1100 °C por duas horas para determinar a magnitude dessa redução.

As temperaturas foram assim escolhidas por serem importantes na estruturação cristalina do pentóxido de nióbio, como mostrado pelo estudo anterior da decomposição térmica do oxalato amoniacal de nióbio (V).

4.2.2. COMPÓSITOS

Os compósitos de sílica com pentóxido de nióbio foram sintetizados seguindo o mesmo procedimento das sílicas.

O fenômeno de sinérese – ou expulsão do solvente da matriz sólida de um gel –, devido às interações de Van der Waals entre as cadeias poliméricas de sílica, responsável pela contração do gel durante o envelhecimento [22], provoca também a expulsão de parte do oxalato amoniacal de nióbio (V). Após 24 horas de envelhecimento dos géis, o solvente expulso do interior da matriz sólida adquire cor leitosa e rica em oxalato amoniacal de nióbio (V).

Para evitar monólitos não homogêneos e perda de precursor de nióbio, estabeleceu-se um período de envelhecimento de duas horas para todos os monólitos sintetizados, minimizando os efeitos de sinérese, mas garantindo a estruturação do gel.

É interessante notar que a quantidade de monólitos, com oxalato amoniacal de nióbio (V) em sua composição, que apresentaram defeitos visuais (como trincas) após a secagem, é menor que a quantidade de monólitos de sílica pura que apresentaram os mesmos defeitos. Isto é um indício de que a matriz de sílica se torna mais resistente

quando misturada com outra substância. Os monólitos aqui obtidos apresentam coloração branca leitosa.

Os monólitos tratados nas temperaturas de 500, 700, 900 e 1100 °C (para induzir a formação e a cristalização do pentóxido de nióbio no interior da matriz de sílica) tiveram seu volume geométrico (considerando-se aproximadamente um cilindro) reduzido em até 75%. Após o tratamento térmico, os compósitos se apresentaram semitransparentes com leve cor esbranquiçada, como na figura 17.

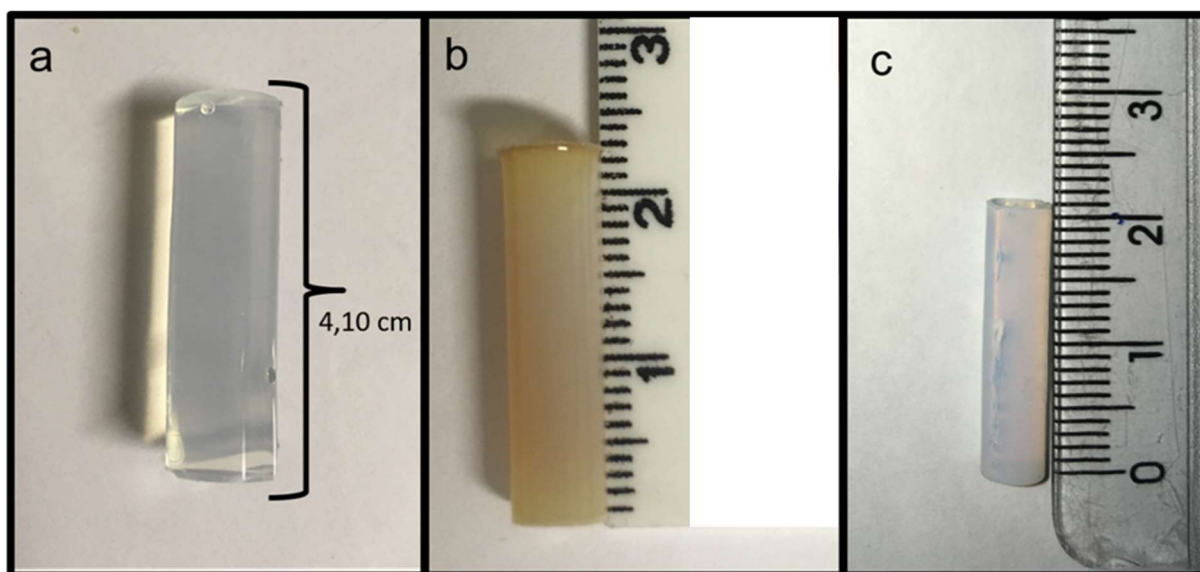


Figura 17: a) gel precursor do monólito, b) após secagem e c) após calcinação a 500 °C

4.2.3. MONÓLITOS COM PEG 10000

A adição de polímeros solúveis em água pode provocar a decomposição espinodal antes da gelificação do sol [18, 41]. Como a decomposição espinodal é altamente dependente da concentração dos polímeros no sistema coloidal [41], estudou-se a variação de concentração de polietilenoglicol utilizando-se o polímero de massa molar 10000 g mol⁻¹ (PEG 10000). As concentrações utilizadas foram de 1, 3 e 5% em relação à massa total de gel precursor.

Os géis obtidos com concentração de PEG 10000 de 1 e 5% são quase transparentes (figura 18), apresentam redução em até 60% de seu volume após a secagem e se tornam mais opacos. Porém, com o tratamento térmico ou quando encharcados com água novamente voltam a ser transparentes.

Em concentração de 3% de PEG, o gel se torna completamente branco e opaco. Após a secagem do gel, a redução do volume é de apenas 12% e, durante o tratamento térmico, os xerogéis não apresentam redução de volume significativa, mantendo seu aspecto branco.

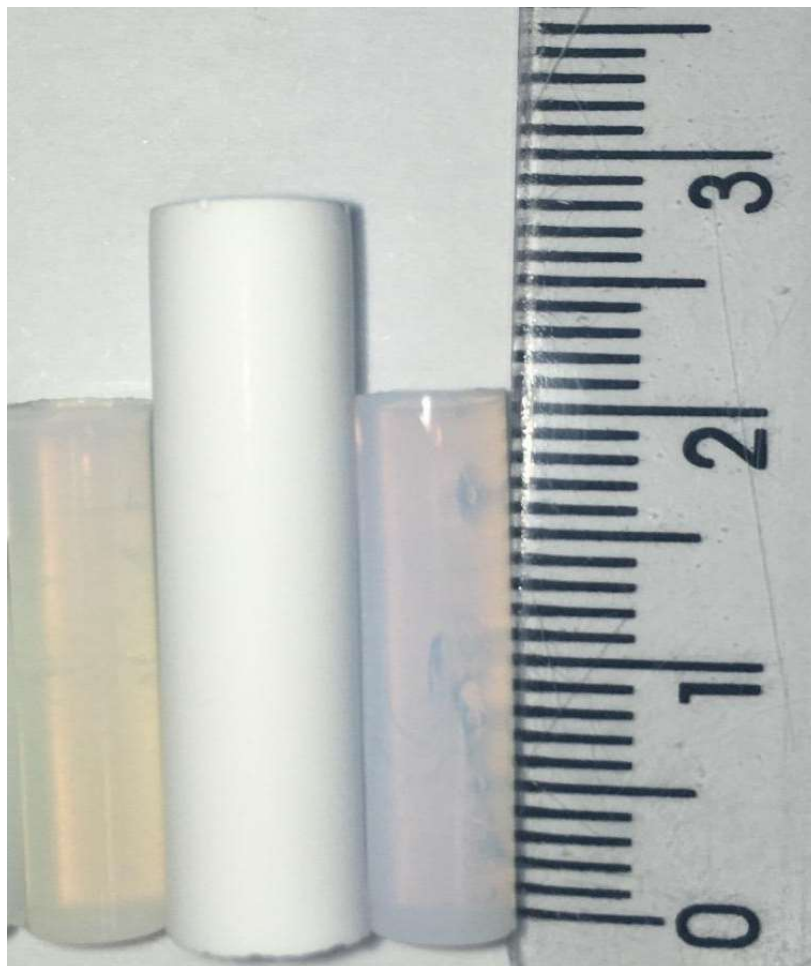


Figura 18: xerogéis de composto sílica/pentóxido de nióbio, calcinados a 700 °C, com 1, 3 e 5% (da esquerda para a direita) de PEG 10000 adicionado durante a síntese (todos pesando aproximadamente 0,50 g).

4.3. Microestrutura dos materiais

4.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Como verificado, o oxalato amoniacal de nióbio (V), quando submetido a temperaturas mais altas de que 500 °C, se decompõe em pentóxido de nióbio. O óxido formado apresenta diferentes polimorfos, conforme já discutido previamente, e cada polimorfo é obtido em condições diferentes de síntese e tratamento térmico [43, 44].

Os géis secos foram submetidos a temperaturas de 500, 700, 900 e 1100 °C para formação do pentóxido de nióbio no interior da matriz de sílica. Foi realizado um estudo das análises de difração de raios X nas amostras tratadas termicamente, para a determinação de possíveis fases do pentóxido de nióbio nos compósitos. O mesmo estudo nos xerogéis de sílica foi realizado para determinar se a sílica passa por processos de cristalização em alguma dessas temperaturas. O difratograma comparativo é mostrado na figura 19.

SiO_2 : ♦ Cristobalita / Nb_2O_5 : • Ortorrômbico (T) / * Monoclínico (H)

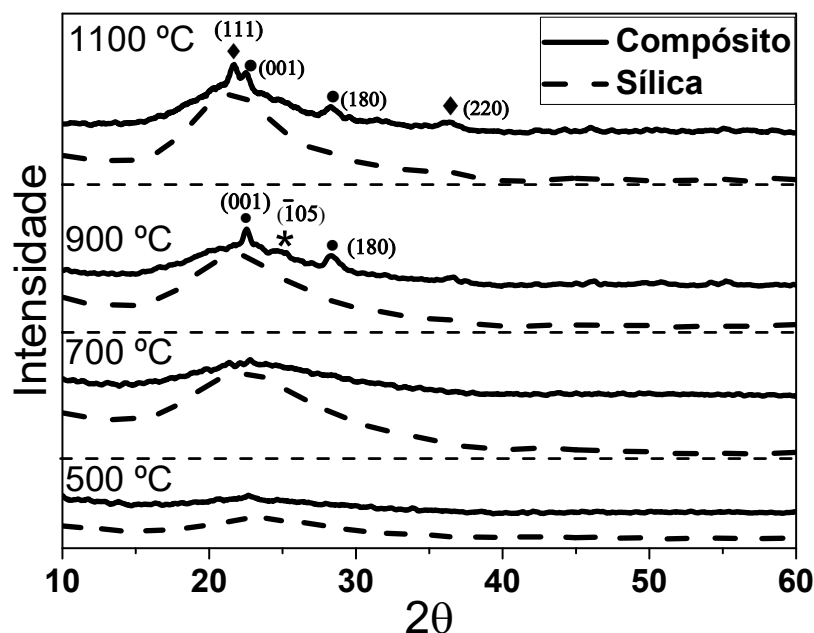


Figura 19: Padrões de difração de raios X de xerogéis de sílica e xerogéis de compósito sílica/pentóxido de nióbio, tratados a 500, 700, 900 e 1100 °C.

As amostras de sílica não apresentaram picos de difração nem mesmo a 1100 °C, embora ocorra um início de organização estrutural do material, observado pelo

aumento e estreitamento da intensidade do pico em torno de 22° . De acordo com a literatura, sílicas obtidas por processamento sol-gel apenas através da hidrólise de TEOS são amorfas até a temperatura de 1500°C , quando podem se cristalizar na forma de cristobalita [68].

Os xerogéis do compósito, no entanto, apresentaram picos de difração referentes ao pentóxido de nióbio nas temperaturas de 900°C e 1100°C . A 900°C podem ser identificadas duas fases cristalinas, a ortorrômbica (cartão de referência número 30-873) e a monoclinica (cartão de referência número 30-871). A 1100°C apenas a fase ortorrômbica do pentóxido de nióbio pode ser identificada, e ocorre a cristalização da sílica como cristobalita nesta temperatura.

Existe uma grande dificuldade em encontrar estudos cristalográficos do compósito aqui obtido. Um dos trabalhos dedicados a esse tipo de estudo [12] mostra que quando obtido por sol-gel, via hidrólise de TEOS e NbCl_5 , o compósito não apresenta fases cristalinas em temperaturas menores que 800°C . A 1000°C , o pentóxido está cristalizado na fase ortorrômbica (T) e, a 1200°C , é obtida uma mistura de fases ortorrômbica (T) e monoclinica (H). A síntese proposta neste trabalho não leva aos mesmos resultados, uma vez que à temperatura de 900°C obtém-se a mistura de fases e a 1100°C somente uma das fases é encontrada (ortorrômbica).

A interação entre o pentóxido de nióbio e a sílica, que resulta na cristalização da sílica em temperaturas mais baixas que 1500°C , não é descrita na literatura. Possivelmente, o mecanismo de cristalização se dá através do crescimento topotaxial de partículas de cristobalita sobre cristalitos de pentóxido de nióbio bem estruturados, que têm a função de pontos de nucleação e direcionam o crescimento dos cristais de cristobalita.

Os agentes direcionadores de poros não modificaram a estrutura cristalina dos xerogéis. Os compósitos sintetizados com a adição destes compostos apresentaram difratogramas semelhantes aos do compósito sem os agentes.

4.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão e EELS

Uma das características desejáveis dos compósitos sílica/pentóxido de nióbio é que as partículas de pentóxido de nióbio sejam bem dispersas na matriz de sílica, a fim de otimizar a exposição da superfície do pentóxido de nióbio [12, 14]. Para avaliar a dispersão das partículas, bem como o seu tamanho, foram realizadas microscopias eletrônicas de transmissão convencional e alta resolução nas amostras do compósito tratadas a diferentes temperaturas.

Ainda que não apresentasse evidências da formação do pentóxido de nióbio, o compósito a 500 °C foi analisado por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, cuja imagem é mostrada na figura 20.

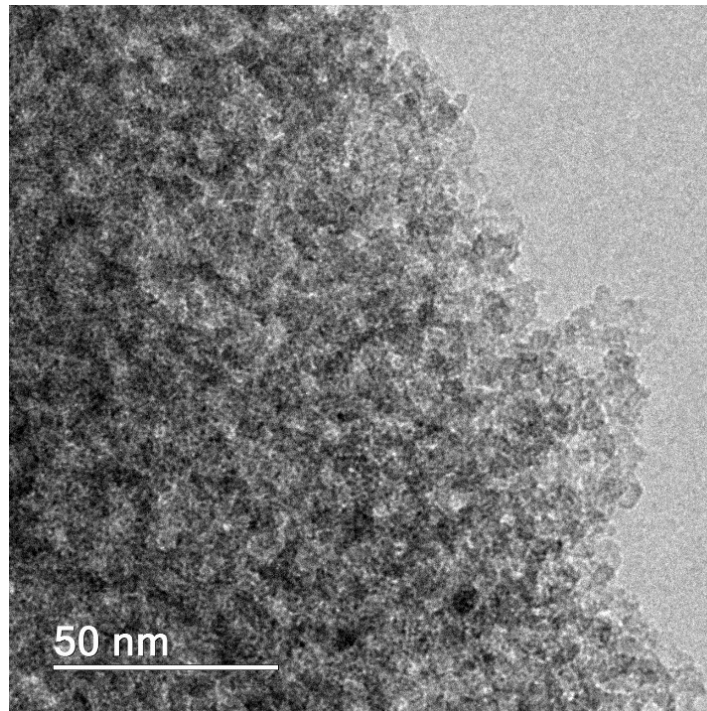


Figura 20 Microscopia eletrônica de transmissão de compósito de sílica/pentóxido de nióbio tratado a 500 °C.

As imagens obtidas mostram um material homogêneo, sem indícios de partículas cristalinas ou mais densas de Nb_2O_5 . Para assegurar a existência de nióbio, bem como determinar seu ambiente químico na amostra, obteve-se na mesma região da imagem um espectro de perda de energia de elétrons, mostrado na figura 21. Não foi utilizada espectroscopia de raios X por dispersão de energia, pois o espectro não

apresentou sinal significativo de Nb, e a técnica não informa o ambiente químico do mesmo.

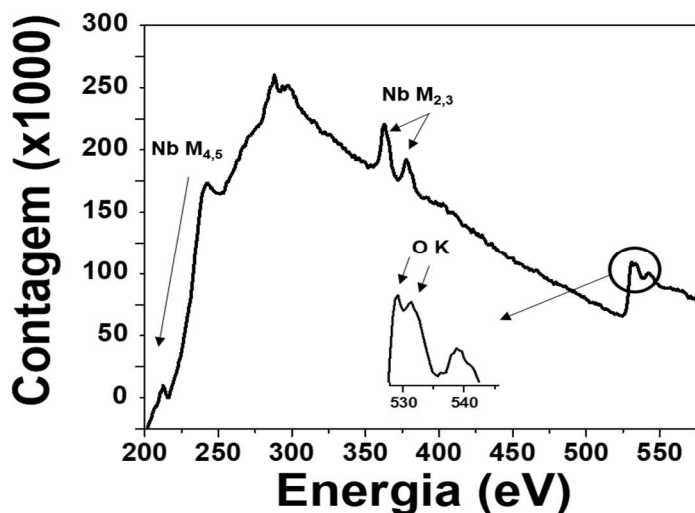


Figura 21: Espectro de perda de energia de elétrons, em região de perdas médias, de amostra de compósito sílica/pentóxido de nióbio tratado termicamente a 500 °C.

No espectro de EELS da figura 21, é possível ver as bordas referentes às transições Nb M_{4,5} (205 eV), Nb M_{2,3} (duplete em 363 e 378 eV) e O K (duplete em 525 eV). Essas bordas são características do pentóxido de nióbio, sobretudo pelo fato de a borda K do oxigênio, normalmente singleto em 525 eV, se desdobrar em um duplete. A presença do duplete pode ser explicada pela teoria do campo ligante, os orbitais p do oxigênio perdem a degenerescência ao se hibridizarem com orbitais 4d do nióbio, e originam orbitais t_{2g} (primeiro pico) e e_g (segundo pico) [69], conforme figura 22, na qual optou-se por mostrar os orbitais p já hibridizados ao orbital 2s, para atender à geometria tetraédrica do átomo de oxigênio. As bandas referentes à transição Nb M_{4,5} são associadas a transições eletrônicas de orbitais 3d para 4f e 5p, já as bandas da transição Nb M_{2,3} são referentes a excitações de elétrons dos orbitais 3p para orbitais 4d e 5s desocupados [70]. Desta forma, estima-se que os centros metálicos de nióbio V estejam coordenados em octaedros por átomos de oxigênio.

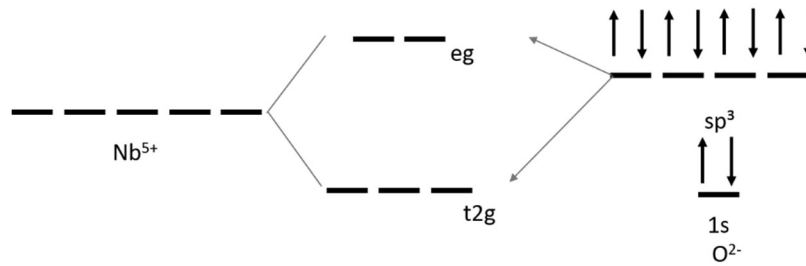


Figura 22: Orbitais 4d desocupados do íon Nb(v) em desdobramento t_{2g} e e_g, em campo octaédrico, devido à presença do ligante O²⁻, e possibilidades de sobreposição de orbitais sp³-e_g e sp³-t_{2g} que originam as ligações Nb - O no pentóxido de nióbio.

A partir da evidência de formação de pentóxido de nióbio, maiores magnificações foram obtidas na mesma região com o intuito de encontrar possíveis cristalitos do pentóxido de nióbio. A figura 23 mostra uma das partículas encontradas.

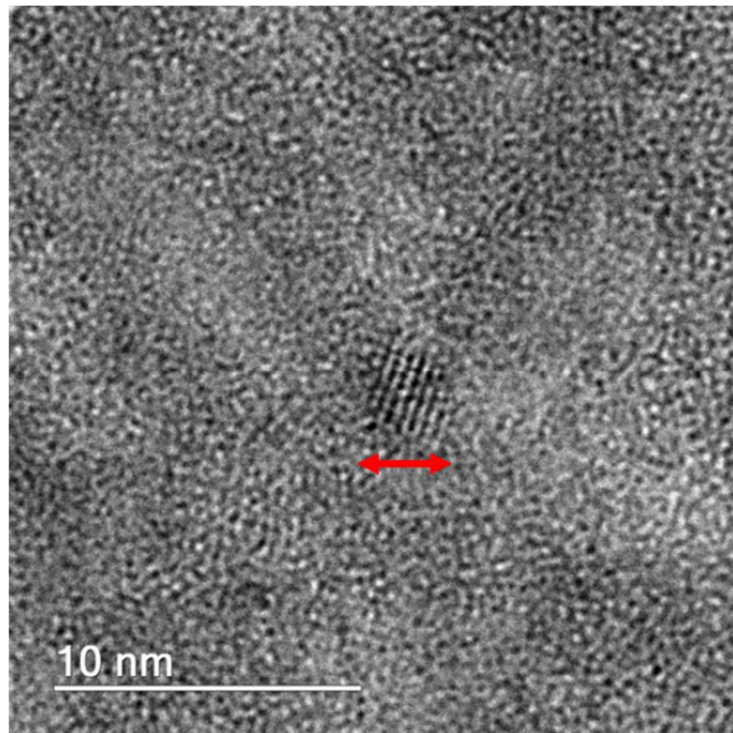


Figura 23: Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução de composto sílica/pentóxido de nióbio tratado a 500 °C.

A micrografia mostra um cristalito de 3 nm de diâmetro e com um espaçamento interplanar de 3.90 Å, provavelmente correspondente ao plano (001) da fase ortorrômbica do pentóxido de nióbio (cartão de referência 30-873). Partículas semelhantes não geram picos de difração no experimento de difração de raios X

devido à sensibilidade da técnica [12]. Poucas partículas como a detalhada na figura foram encontradas, um indício de que a maior parte do Nb_2O_5 formado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ se encontra como material amorfo.

Nos compósitos tratados a $700\text{ }^\circ\text{C}$, é possível observar mais partículas cristalinas dispersas na matriz amorfa de sílica, como mostrado na figura 24.

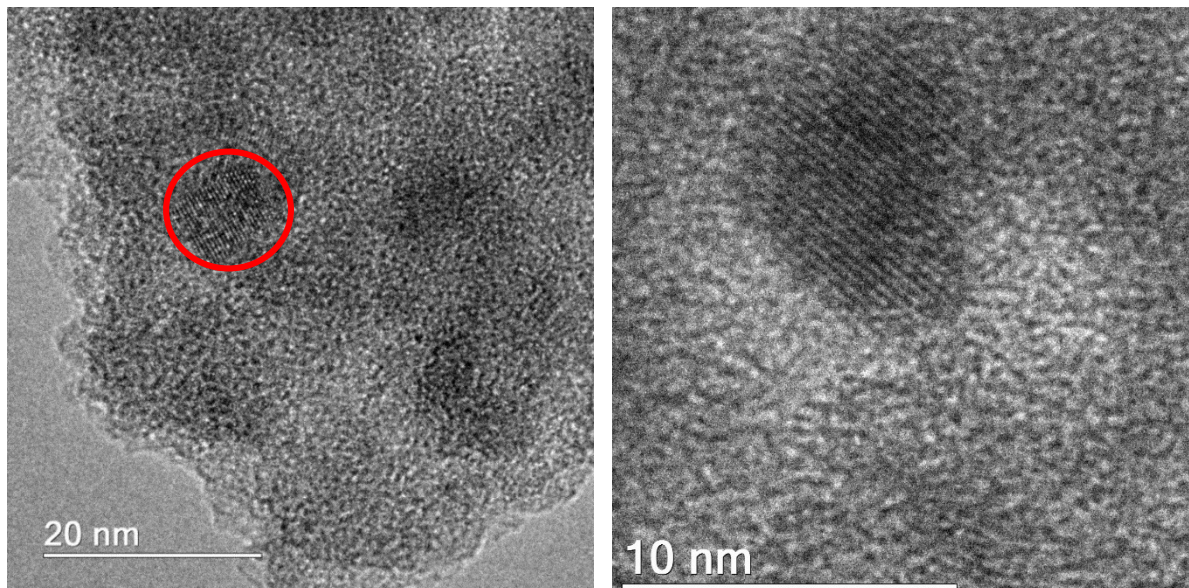


Figura 24 Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução de compósito sílica/pentóxido de nióbio tratado a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Na amostra tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$, o pentóxido de nióbio cristalino já é mais evidente, o maior cristalito encontrado tem diâmetro de 10 nm , e o tamanho médio dos cristalitos é de $6 \pm 2\text{ nm}$ (foram medidas 63 partículas), em 32 imagens de diferentes regiões. Para determinação de fase cristalina do pentóxido de nióbio, tentou-se utilizar a difração de elétrons em área selecionada (SAED). No entanto, a quantidade de matéria amorfa impossibilitou o contraste dos possíveis anéis de difração. Utilizou-se, então, a transformada de Fourier das imagens com cristalitos em condição de difração para determinar os espaçamentos interplanares. Foram observados planos referentes à fase monoclinica (110), com espaçamento interplanar $3,76\text{ \AA}$ (cartão de referência 30-871), e ortorrômbica, com espaçamento interplanar de $3,90\text{ \AA}$, referente aos planos (001) (cartão de referência 30-873). O exemplo de cristalito mostrado na figura 24 é, provavelmente, de estrutura ortorrômbica, pois seu espaçamento interplanar determinado foi de $3,89\text{ \AA}$. O espectro EELS para essa amostra, aqui suprimido, é semelhante ao obtido para a amostra de $500\text{ }^\circ\text{C}$.

As microscopias a 120 kV das amostras a 900 °C (figura 25) mostram que as partículas de pentóxido de nióbio apresentam tamanho de 16 ± 5 nm e mostram ainda que o óxido está bem disperso na matriz mesoporosa de sílica.

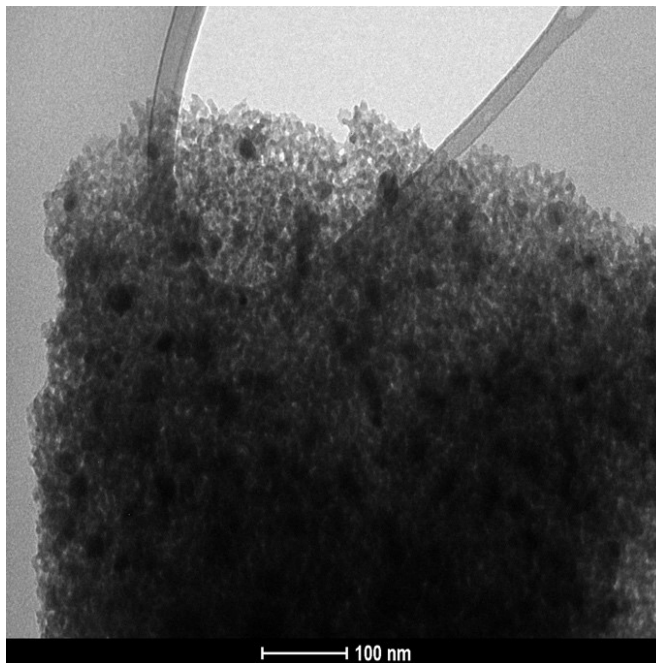


Figura 25: Micrografia eletrônica de transmissão de compósito sílica/pentóxido de nióbio tratado a 900 °C

Já as amostras tratadas a 1100 °C não mostraram evidências de nanopartículas de pentóxido de nióbio. Na figura 26, as partículas de cristobalita são tão abundantes que os padrões de difração de elétrons causam interferência, sendo impossível distinguir as fases de Nb₂O₅. Os espaçamentos interplanares determinados são de 4,15 e 2,07 Å, coincidentes com planos (111) e (222) da cristobalita, respectivamente (distâncias obtidas por transformada de Fourier de todo o quadro da imagem).

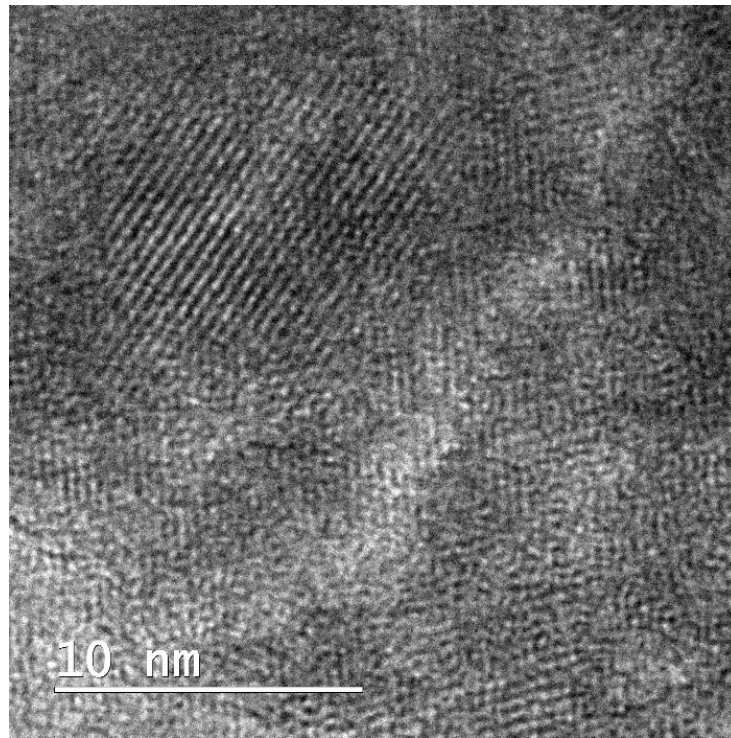


Figura 26: Micrografia eletrônica de transmissão de composto sílica/pentóxido de nióbio tratado a 1100 °C.

4.4. Propriedades texturais

4.4.1. SÍLICA E COMPÓSITO

As isotermas e a distribuição de tamanho de poros das amostras Si e SiNb em diferentes temperaturas estão dispostas na figura 27.

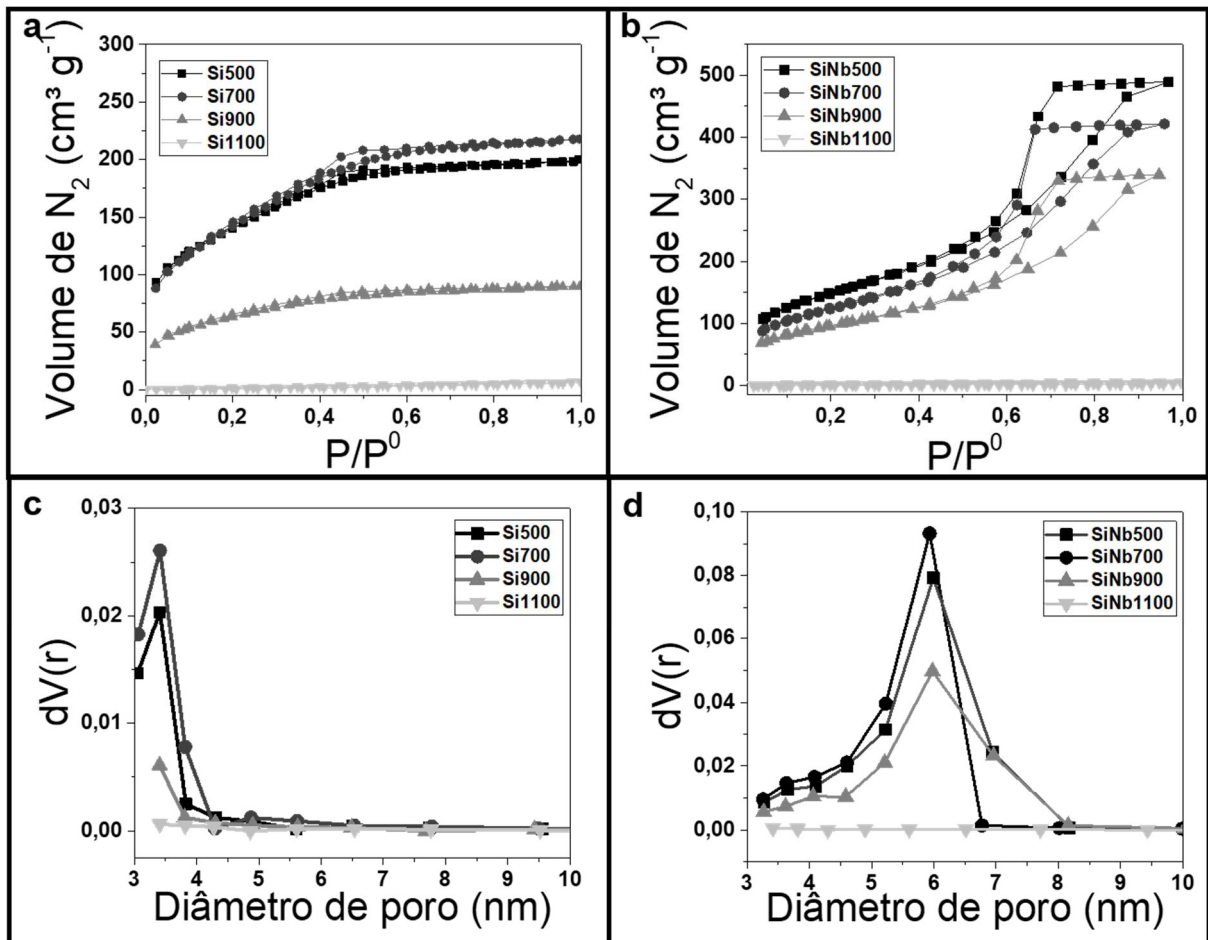


Figura 27: isotermas de adsorção de sílica (a), compósito (b) e distribuição de tamanho de poros (dV(r)) em amostras de sílica (c) e de compósito (d) calcinados em temperaturas de 500, 700, 900 e 1100 °C

A sílica pura apresenta isotermas híbridas do tipo I e IV para as temperaturas de 500 e 700 °C. Este formato se deve à presença de microporos e mesoporos estreitos. Ocorre uma pequena histerese em pressões relativas médias ($0,3 < P/P^0 < 0,6$) devido ao mecanismo de cavitação que o estreitamento dos poros provoca [71], revelando poros formados por partículas que se fundem, originando estruturas conhecidas como gargalos.

O processamento sol-gel é conhecido por formar essas estruturas: as sucessivas reações de hidrólise e condensação originam pequenas partículas que se agrupam partículas maiores, formando o sol. Em seguida, as interações físicas entre essas partículas formam um esqueleto rígido (policondensação) que mantém o solvente em seu interior, originando o gel. A partir daí os gradientes de pressão devido à evaporação do solvente no interior desses géis são responsáveis por um processo de sinterização parcial do material, seguido do processo de sinterização viscoso do material pelo tratamento térmico [22]. As partículas que estão em contato umas com as outras se fundem através da formação dos pescoços, como mostrado na figura 28, e dão forma ao que comumente é chamado de “colar de pérolas” (tradução livre para “*strings of pearls*”) [72]. Essa estrutura é a responsável pelas isotermas obtidas para a sílica pura tratada a 500 e 700 °C [72].

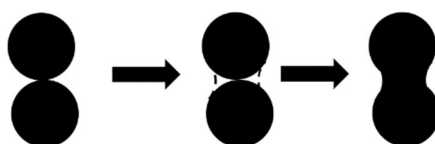


Figura 28: formação de gargalos por duas partículas fundidas que originam as estruturas de "colar de pérolas" durante o processamento sol-gel.

A 900 °C, a sílica se densifica ainda mais, com isoterma característica de material microporoso. A pequena histerese na mesma região que a das amostras tratadas a 500 e 700 °C também é devida ao processo de cavitação durante a dessorção. A 1100 °C, a sílica se densifica completamente, e a isoterma mostra que não há adsorção de nitrogênio.

As amostras de compósito, por sua vez, apresentaram isotermas características de materiais mesoporosos (tipo IV), com histereses largas e altas em valores de pressão relativa mais altos (entre 0,6 e 0,9), relativas à condensação capilar no interior dos poros. A amostra calcinada a 1100 °C também não apresentou interação significativa com o nitrogênio, evidenciando sua sinterização nesta temperatura.

A tabela 2 apresenta um breve resumo das propriedades texturais das amostras Si e SiNb em diferentes temperaturas, obtidas pelo método BET e pelo volume total de poros em pressão relativa de 0,95.

Tabela 2: propriedades texturais de amostras de sílica e compósito calcinadas a 500, 700, 900 e 1100 °C obtidas por BET (medidas com erro do ajuste <10%).

Amostra/ Temperatura (°C)	SSA (m² g⁻¹)	C	r²	Diâmetro médio de poros (nm)	Volume total de poros (cm³ g⁻¹)	
Si/	500	489	240	0,9995	2.6	0,35
	700	511	96	0,9998	2.6	0,34
	900	223	153	0,9995	1.3	0,14
	1100	0	<0	0,8637	-	-
SiNb/	500	530	118	0,9999	6.0	0,76
	700	445	96	0,9999	6.0	0,75
	900	344	111	0,9999	5.8	0,65
	1100	3	4	0,8272	-	-

De forma geral, o comportamento de redução de área superficial e o volume total de poros se devem ao efeito de sinterização viscoelástica parcial da matriz de sílica [22]. É conhecido na literatura que matrizes amorfas de sílica tendem a reduzir seu coeficiente de viscosidade com o aumento da temperatura, permitindo o escoamento de matéria para reduzir as tensões superficiais das partículas e produzindo efeitos de sinterização que resultam em colapso de poros [22].

A magnitude da redução da área superficial do material, ao ser submetido a determinada temperatura, depende da competição entre os fenômenos de balanço de energia e de massa. Em outras palavras, a redução da área superficial é dependente do quão menos viscosa é a matriz de sílica, permitindo deslocamento de matéria e reestruturação de partículas, promovendo sua densificação para dissipar energia livre de superfície do material. [22].

Nos compósitos, a matriz de sílica tem sua densificação retardada quando o oxalato amoniacal de nióbio (V) forma o pentóxido de nióbio. Nos géis de sílica obtidos por processamento sol-gel, os processos de densificação são acelerados tanto por sua alta área superficial quanto pelas reações de condensação de grupos silanóis na superfície, que ocorrem em temperaturas próximas a 500 °C [22]. A presença do pentóxido de nióbio, como fase adsorvida na matriz, evita a redução da área superficial específica da matriz porosa de sílica, pois impede a reticulação de cadeias de sílica

que antes eram adjacentes, que é um dos principais fenômenos responsáveis pela drástica redução da área superficial dos xerogéis quando submetidos a tratamentos térmicos [22, 73].

Em relação à morfologia dos poros, o próprio oxalato amoniacal de nióbio (V) pode ser considerado um agente direcionador de porosidade, já que a sua presença durante a síntese torna a sílica que é micro e mesoporosa, com tamanho médio de poros em 2,6 nm de diâmetro, em mesoporosa com poros de 6 nm de diâmetro.

Como o comportamento das isotermas para estas amostras é monótono e as isotermas possuem formatos muito fiéis aos propostos pelas classificações da IUPAC, não se investigaram os materiais até aqui descritos por *plots* comparativos ou DFT.

4.4.2. Efeito da adição de PEG 10000

As isotermas dos materiais sintetizados com adição de PEG 10000 em concentrações de 1, 3 e 5% e calcinados a 700 °C, mostradas na figura 29, evidenciam que o polímero é capaz de modificar as propriedades texturais dos materiais.

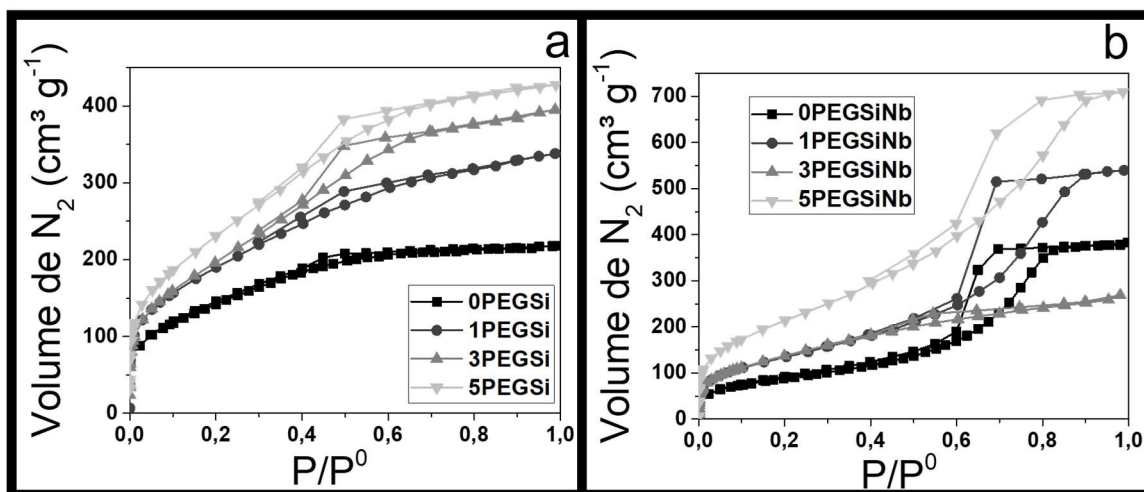


Figura 29: Isotermas de adsorção de nitrogênio de amostras de sílica e compósitos com adição de PEG durante a síntese, em diferentes concentrações e calcinadas a 700 °C.

Comparando as isotermas das amostras de sílica com adição de polímero e sem a adição de polímero, é possível notar uma variação em seu formato de isoterma do tipo I para um híbrido dos tipos I e IV. O aparecimento de histereses em zonas médias de pressão novamente é atribuído ao fenômeno de cavitação, que se torna

mais acentuado à medida que se aumenta, também, a concentração do polímero. Outro fenômeno apontado pela isoterma é o incremento na quantidade de gás adsorvido pelas amostras, ao passo que se aumenta a concentração do polímero.

As isoterma dos compósitos, mesmo com a adição de PEG, se mantêm do mesmo tipo, IV, com uma larga histerese devido à condensação capilar. De forma similar ao que acontece com a sílica, aumentam progressivamente o volume de nitrogênio adsorvido/tamanho da histerese à medida que se aumenta a quantidade de polímero adicionado à síntese. A amostra 3PEGSiNb, entretanto, é uma exceção que tem um volume de gás adsorvido a altas pressões parciais ($\sim 0,99$) mais baixo até mesmo do que a amostra sem adição qualquer de polímero (0PEGSiNb).

Para investigar o diferente comportamento da amostra 3PEGSiNb700, foram feitos *plots* comparativos entre as amostras com adição de polímero, utilizando-se como referência as isoterma do material com adição de 1% de polímero (1PEGSi700 e 1PEGSiNb700), e traçando-se para um mesmo valor de P/P^0 os valores de gases adsorvidos pelas amostras, contra o valor de gás adsorvido pela referência, conforme mostrado na figura 30.

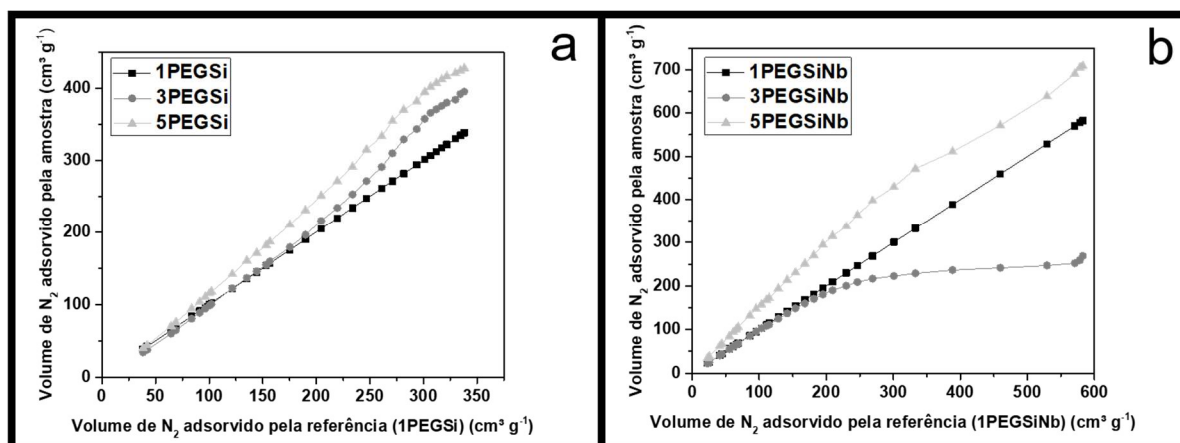


Figura 30: *Plot* comparativo de isoterma de amostras PEGSi700 (referência 1PEGSi700) (a) e PEGSiNb700 (referência 1PEGSiNb700) (b).

Obviamente as referências fornecem uma linha reta, já que o valor de gás adsorvido foi traçado contra si próprio para as amostras de referência. Porém, foram mantidos nos gráficos como forma de nortear o entendimento do comportamento de adsorção das demais amostras. Analogamente ao t-plot, linhas retas nesta situação representam um comportamento de adsorção similar ao da referência, mudanças de

inclinações representam comportamento de poros diferenciados. Ainda por analogia, as regiões de maior volume de adsorção correspondem às mesmas regiões de altas pressões das isotermas originais.

Desta forma, é possível perceber para as amostras de sílica que a adição de polímero provoca um incremento na adsorção em regiões de baixas pressões, mas com mesmo comportamento linear, indicativo de mudança na quantidade de poros, mas sem alteração de morfologia de tais poros. Já na região de altas pressões, aproximadamente por volta de $250 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (correspondente a $P/P^0 \sim 0,4$ nas isotermas originais), há uma pequena mudança na inclinação, indicativo do surgimento de poros com morfologia diferente das observadas no material de referência.

No plot comparativo para os compósitos, é possível observar que a amostra com 5% de polímero apresenta comportamento de adsorção similar à do material de referência, evidenciado pela região linear. A inclinação da região linear indica que a adição de polímero aumentou a população de poros que adsorvem em baixas pressões, mas manteve sua morfologia. Para regiões de alta pressão, observa-se que este aumento não se mantém na mesma taxa, indicando que os poros maiores, que adsorvem nas regiões de maior pressão, não tiveram um aumento de sua população de forma proporcional como os demais poros. Já o gráfico para a amostra 3PEGSiNb apresenta um comportamento assintótico, abaixo da curva de referência, evidenciando que esta amostra não possui determinados poros que a referência possui.

A equação de de Boer (equação 13) foi utilizada para comparação das isotermas dos xerogéis a fim de investigar a possibilidade de microporosidade nos materiais. Os *plots* comparativos utilizando t-plot podem ser observados na figura 31.

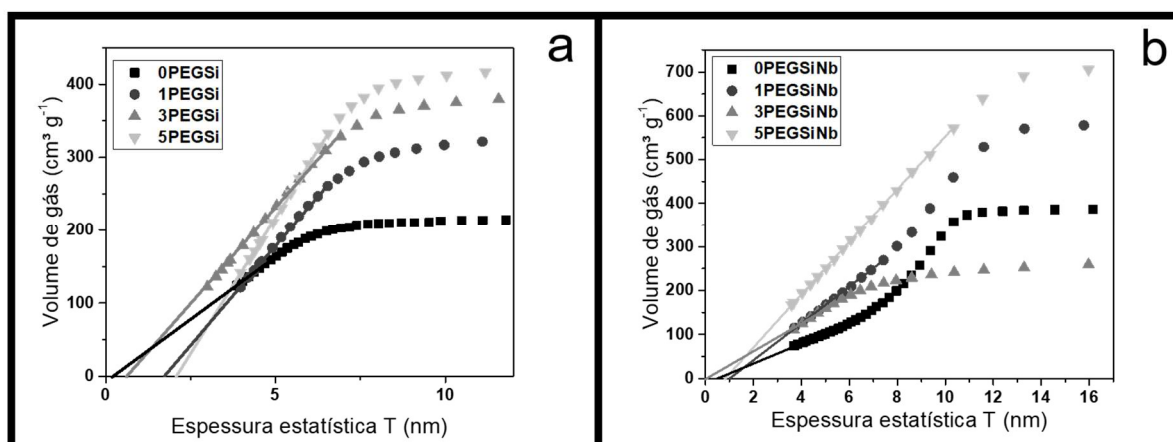


Figura 31: T-plot obtidos para as amostras de a) xerogéis de sílica, b) xerogéis de compósito, utilizando-se a equação de de Boer como referência.

As isotermas comparativas da figura 31 mostram que os xerogéis de sílica apresentam, todos eles, o mesmo comportamento de adsorção gasosa, com uma região linear a baixas espessuras estatísticas, cujo intercepto se refere ao volume de microporos, e uma região linear a altas espessuras, após um regime de preenchimento dos mesoporos. É possível notar pelo gráfico 31 a), que o intercepto de todas as curvas se localiza abaixo de zero, indicando que, segundo a equação de de Boer, as amostras não apresentam volume de nitrogênio adsorvido em possíveis microporos. De fato, uma regressão linear destas regiões gera equações cujo intercepto estão abaixo de zero (a saber, equações do tipo $y=ax+b$ foram ajustadas como: $y=33,22x-3,27$ para amostra 0PEGSi; $y=54,98x-95,46$ para amostra 1PEGSi; $y=53,04x-33,59$ para amostra 3PEGSi; $y=75,37x-159,68$ para amostra 5PEGSi. Todas as equações com $r^2 > 0,9900$)

As amostras dos compósitos também apresentaram interceptos negativos, indicando ausência de microporosidade. Para este conjunto de amostras, entretanto, o comportamento das curvas de t-plot não é o mesmo (figura 31 b). Em espessuras entre 8 e 10 para as amostras 0PEGSiNb, 1PEGSiNb e 5PEGSiNb há uma inclinação súbita, que evidencia a condensação capilar típica de mesoporos maiores, ausente na amostra 3PEGSiNb, cuja isoterma comparativa evidencia um comportamento mais similar às amostras de xerogéis de sílica.

Para investigar o comportamento destes materiais nos plots comparativos, a distribuição de tamanho de poros por BJH (a e b) e por DFT (c e d) foi calculada e está representada na figura 32.

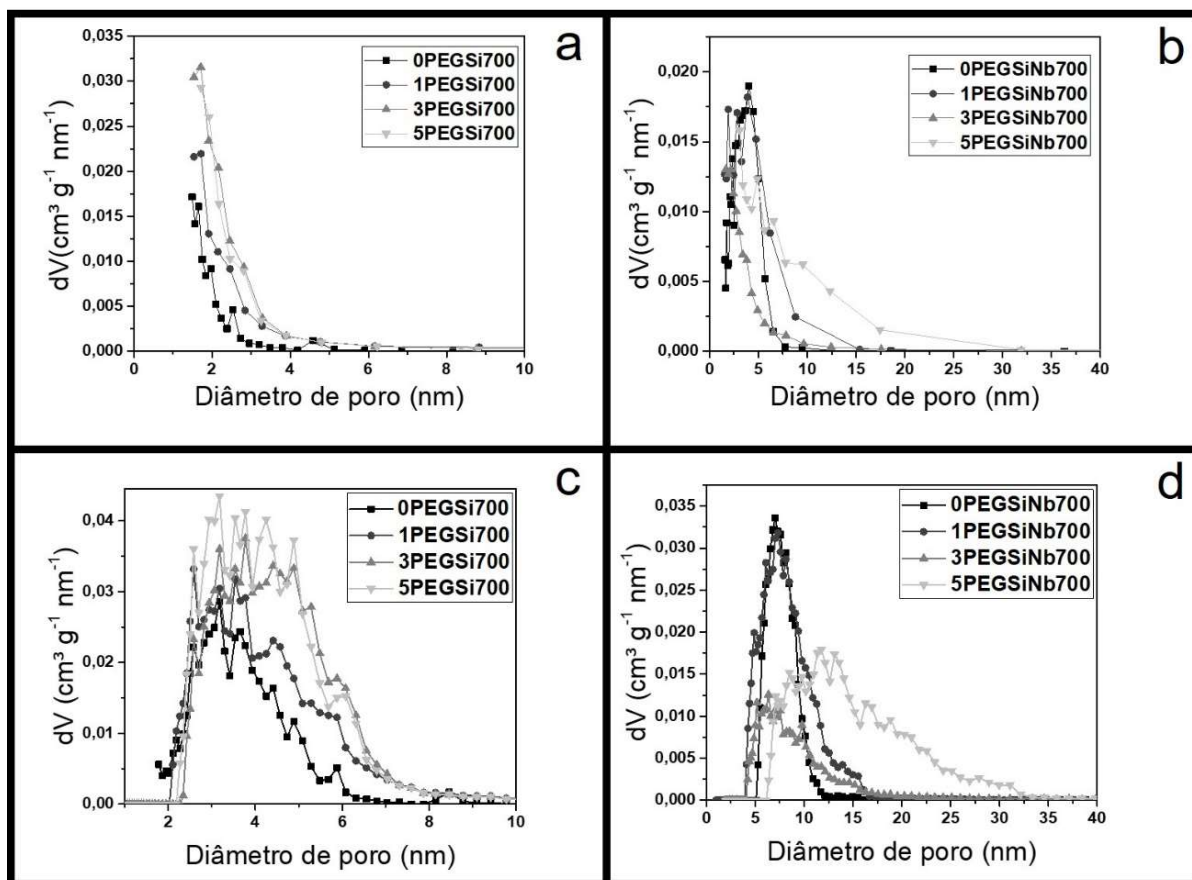


Figura 32: Distribuição de tamanho de poros obtida por BJH para amostras de PEGSi (a) e PEGSiNb (b); por DFT (c) e (d), com diferentes concentrações de polímero durante a síntese.

Quando comparadas dentro de um mesmo conjunto de amostras (xerogéis de sílica ou xerogéis do compósito), elas diferenciam-se entre si por uma limitação da técnica de BJH. Enquanto a técnica de DFT mostra distribuição de tamanho de poros que se assemelham a gaussianas, a técnica de BJH não evidencia pontos máximos em suas curvas, já começando com grandes populações de poros em 2 nm. A técnica de BJH é um modelo computacional que foi desenvolvido para cálculo de tamanhos de poros levando-se em consideração a equação de Kelvin (equação 7) [74], que explica o comportamento adsorptivo em mesoporos e, portanto, falha ao calcular tamanhos de poros quando estes se aproximam do tamanho de microporos, sendo uma estimativa menos precisa para a determinação de tamanho de poros em materiais cujos poros estejam na fronteira dos domínios de micro e mesoporos.

Entretanto, ambas as distribuições de tamanho de poros (obtidas por DFT e por BJH – figura 32) corroboram a hipótese levantada pelos plots comparativos de que o

polímero atua nas amostras de sílica aumentando a quantidade de poros do material e o tamanho máximo dos poros, criando populações de mesoporos cada vez mais significativas, o que explica a deformação dos plots comparativos em regiões de alta pressão.

Para as curvas do compósito, novamente o polímero alarga a distribuição de tamanho de poros de forma significativa, mas quando observamos a curva para a amostra 3PEGSiNb, é possível verificar que a distribuição de tamanho de poros apresenta valores sempre menores que as outras da mesma série, incluindo a amostra produzida sem adição de polímero.

Foram calculadas as áreas superficiais específicas aparente por BET e por DFT destas amostras, e os valores estão resumidos na tabela 3, junto ao volume total de poros medido à pressão relativa de 0,98.

Tabela 3: resumo de área superficial específica aparente obtida por BET e DFT, e volume total de poros de amostras com PEG adicionado durante a síntese (medidas com erro do ajuste <10%).

Amostra	A _s BET (m ² g ⁻¹)	A _s DFT	V _p (cm ³ g ⁻¹)	Razão BET/DFT
SiPEG0	519	412	0.34	1,26
SiPEG1	693	542	0.52	1,28
SiPEG3	739	555	0.61	1,33
SiPEG5	863	631	0.66	1,37
NbSiPEG0	317	303	0.59	1,04
NbSiPEG1	496	425	0.84	1,17
NbSiPEG3	509	371	0.42	1,37
NbSiPEG5	789	637	1.10	1,23

É possível observar pela tabela 3 que o volume total de poros para os xerogéis de sílica aumenta progressivamente com o aumento da quantidade de polímero. As áreas obtidas por BET das mesmas amostras também apresentam um crescimento proporcional ao aumento da quantidade de polímero, mas são valores até 37% maiores que os obtidos por NLDFIT (amostra SiPEG5).

Para os compósitos com adição de PEG, os valores obtidos por BET e por DFT são um pouco mais próximos, com a maior alteração na amostra 3PEGSiNb (área BET 37% maior que área DFT). É possível notar ainda que o valor de área superficial

das amostras 1PEGSiNb e 3PEGSiNb é aproximadamente o mesmo quando comparado por BET, mas por DFT o valor da área para a amostra 3PEGSiNb é ainda menor. O volume dito “total de poros” para a amostra 3PEGSiNb é muito menor do que das amostras da mesma série, contrário ao que acontece no experimento dos xerogéis de sílica, o que será discutido mais à frente.

A diferença nas áreas superficiais obtidas por BET e por DFT precisa aqui ser destacada, pois é recorrente na literatura a aplicação de BET em todos os materiais cuja aplicação ou desenvolvimento tenha como interesse grandes valores de áreas superficiais, mesmo em casos em que a teoria não é aplicável. Os valores de razão BET/DFT para amostras de sílica são sempre muito parecidos, variando de 26 a 37% e se tornam maiores à medida que se aumenta o volume de poros. Isto pode ser um indício de que o formato muito semelhante das isotermas e das distribuições de tamanho de poros implica em um erro de mesma origem, e que este erro terá maior importância ao passo que a quantidade de gás adsorvido pela amostra se torna maior. No caso das amostras do compósito, nota-se que quanto mais parecida à isoterma do tipo IV, menor a diferença entre o valor encontrado por DFT e por BET, sendo a isoterma da amostra 3PEGSiNb a de maior erro, por ser um híbrido de isotermas dos tipos I e IV. Apesar de mais experimentos serem necessários para a comprovação deste argumento, uma das hipóteses que pode explicar a teoria BET superestimando estas áreas superficiais é a consideração de que não há impedimento estérico para limitar a adsorção de multicamadas do adsorvente [54]. Os materiais descritos aqui apresentam grandes populações de poros em regiões de 2 nm, limítrofe da separação dos domínios de meso e microporos, que podem ser responsáveis por tornar inviável a aproximação, ocasionando em erro na determinação do ponto de formação da monocamada estatística.

Os valores de área superficial aqui alcançados são mais altos do que os reportados por outros grupos na literatura, em trabalhos onde há processos de calcinação envolvidos ou cristalinidade das amostras caracterizada, com áreas superficiais na ordem de $310 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [12], e $269 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [14], valores mais comuns para xerogéis do compósito sintetizados por impregnação ou com a utilização de NbCl_5 ou mesmo alcóxidos de nióbio (V) em hidrólise simultânea.

4.4.3. Mecanismo de formação de poros pela adição de PEG 10000

Os experimentos de adição de polímero durante a síntese mostram que a adição de um polímero com massa molar tão alta quanto 10000 g mol^{-1} , em média, foi capaz de modificar as propriedades texturais do xerogel de sílica e dos compósitos.

Como já discutido na seção 4.4.1, substâncias adicionadas à síntese antes da formação dos géis alteram os processos de densificação das matrizes de sílica, seja por impedimento estérico durante o envelhecimento e a secagem, reduzindo a taxa de compressão dos géis por forças de van der Waals, ou durante a calcinação, evitando que silanóis vicinais se condensem. No caso particular do polímero, que se decompõe em temperaturas acima de 427 °C [75], sua influência na formação de poros do material deve estar associada principalmente ao impedimento estérico durante os processos de envelhecimento e secagem.

Polímeros solúveis em água, como no caso do PEG, não se comportam como esferas rígidas. Os efeitos de solvatação e hidratação proporcionados pelo solvente fazem com que as subunidades das macromoléculas do polímero estejam em constante movimento, alterando o seu tamanho médio. Define-se, então, o raio hidrodinâmico, uma propriedade das macromoléculas do polímero que reflete o tamanho aparente da macromolécula em solução. O raio hidrodinâmico em água do polímero é relatado na literatura entre $2,00$ [76, 77] a $3,31 \text{ nm}$ [78]. Esses tamanhos explicam a alta influência do polímero na construção de canais mesoporosos dos xerogéis de sílica e dos compósitos: quanto mais macromoléculas do polímero estiverem presentes no conteúdo do gel, maior o impedimento estérico proporcionado por pequenos agregados dessas macromoléculas, originando poros com tamanhos na ordem de grandeza da cadeia polimérica, conforme mostrado na figura 33. O surgimento de poros de 4 a 10 nm pode ser explicado por aglomerados de cadeias poliméricas enoveladas entre si, que, após a decomposição a 700 °C , se torna um espaço vazio na estrutura rígida do gel de sílica.

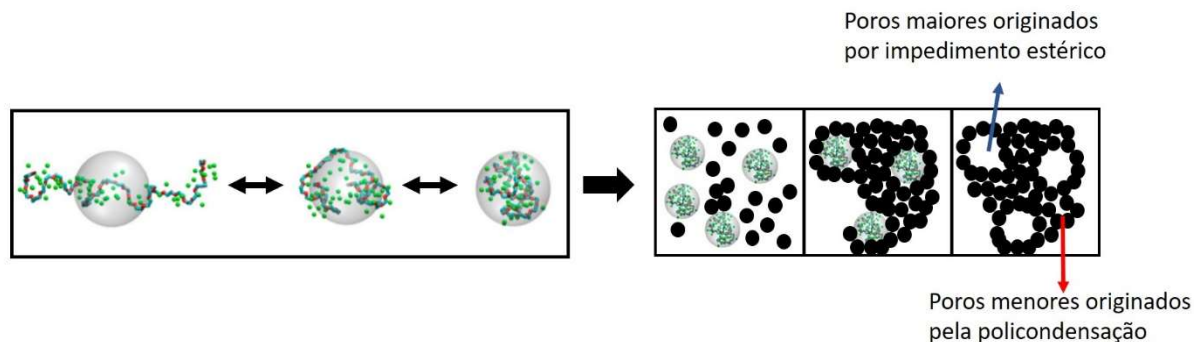


Figura 33: enovelamento de macromoléculas de polietilenoglicol (carbonos em vermelho e oxigênios em azul) em água (pontos verdes) em torno de seu raio hidrodinâmico (esfera cinza) [79]; efeito do impedimento estérico do raio hidrodinâmico na formação de poros durante transição sol-gel e purificação do material.

A amostra 3PEGSiNb, porém, não apresenta comportamento condizente com esta hipótese, a de que quanto maior a quantidade de polímero, maior a quantidade de partículas de 2 a 3 nm disponíveis para criar espaços vazios na estrutura do gel. Ao contrário, nessa amostra, a quantidade de poros na região de mesoporos é ainda menor que a encontrada para a amostra 0PEGSiNb, que não tem polímero adicionada. Isso se deve ao fato de que, nesta amostra, o sistema coloidal formado durante a síntese passa por um processo chamado decomposição espinodal. A decomposição espinodal é conhecida na literatura por formar materiais macroporosos, através da desestabilização do sistema coloidal água-cadeias poliméricas de sílica pela adição de um polímero solúvel [18, 28, 41].

A presença dos macroporos na amostra 3PEGSiNb é evidenciada já pelo aspecto físico do monólito obtido após a calcinação. Enquanto os xerogéis de compósito 0PEGSiNb700, 1PEGSiNb700 e 5PEGSiNb700 são translúcidos, a amostra 3PEGSiNb700 é completamente opaca. Sua opacidade se deve ao fato de que poros maiores que o comprimento de onda da luz são capazes de espalhá-la efetivamente, não permitindo que ela atravesse todo o material [80]. A amostra 3PEGSiNb700 é a que apresenta o menor encolhimento entre as amostras da mesma série, como discutido na sessão 4.2.3, o que também se deve ao fato de que os macroporos são poros menos suscetíveis ao encolhimento, pois as paredes que o constituem estão mais afastadas, prevenindo os efeitos de condensação de silanóis vicinais em toda a sua extensão [81]. O volume total de poros, obtido a $P/P^0 = 0,98$ nas isotermas de adsorção, não é capaz de explicar a presença dos macroporos na

amostra 3PEGSiNb, pois a técnica de adsorção gasosa está limitada a poros com tamanhos na fronteira de meso e macroporos, em valores de $P/P^0 = 1$. Para provar a existência da macroporosidade do material sem a técnica de porosimetria de mercúrio por intrusão e extrusão, foram feitas microscopias eletrônicas de varredura nas amostras, dispostas na figura 34.

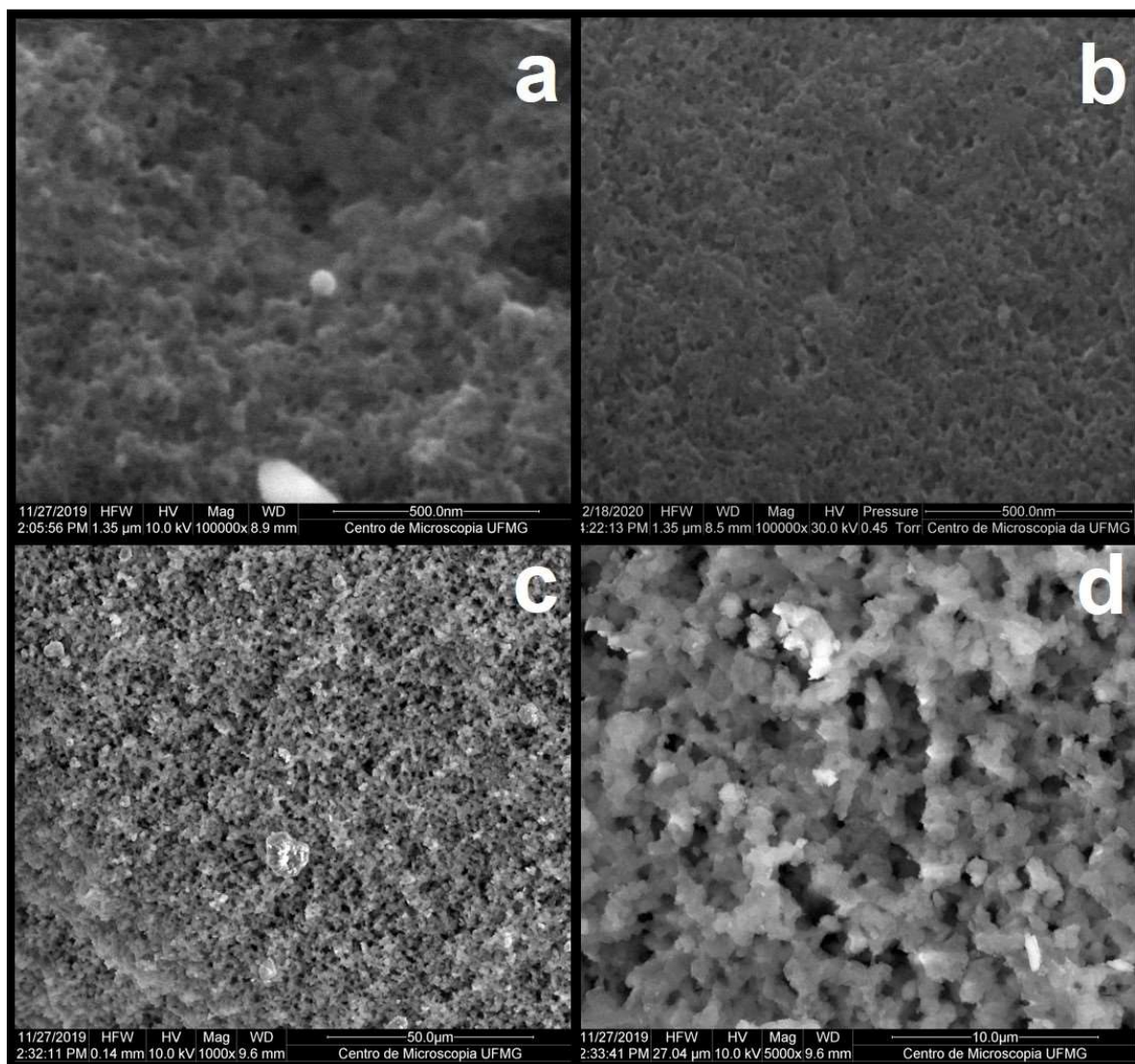


Figura 34: microscopias eletrônicas de varredura para amostras a) 1PEGSiNb, b) 5PEGSiNb e c) 3PEGSiNb com maior magnificação em d).

As amostras 1PEGSiNb700 e 5PEGSiNb700 não apresentaram macroporos. Os maiores poros determináveis por MEV aparecem em magnificações de 10000x e são da ordem 30 ± 3 nm e 29 ± 10 nm, respectivamente (foram utilizadas 2 imagens e 30 poros em cada imagem, totalizando 60 poros medidos em cada amostra para a

obtenção da média e do desvio dos diâmetros, considerados aproximadamente circulares). Para a amostra 3PEGSiNb700, foram encontrados os maiores poros, com tamanhos de $3 \pm 1 \mu\text{m}$, em aumentos de 1000 e 5000x, cujas medidas foram tiradas em mais de uma direção, já que a aproximação de poros como círculos seria muito grosseira. Este tamanho é próximo ao encontrado por outros autores, utilizando o mesmo polímero para provocar a decomposição espinodal em xerogéis de sílica pura a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ [18]. A imagem obtida por microscopia de varredura mostra a interconectividade dos macroporos desta amostra, muito semelhante a outros trabalhos em que ocorre a decomposição espinodal durante a transição sol-gel [18, 19].

Em um breve resumo, foram identificados dois mecanismos fundamentais de ação do polímero na modulação de porosidade dos xerogéis: a ação por impedimento estérico das macromoléculas do polímero e a decomposição espinodal. Entretanto, a decomposição espinodal ocorre apenas em uma concentração específica do compósito. Nos xerogéis de sílica ela é inexistente.

Este fato pode ser explicado devido à presença do oxalato amoniacal de nióbio durante a síntese, que é utilizado como precursor das partículas de pentóxido de nióbio que formam o compósito.

A presença de sais de amônio em um meio onde haja o polímero provoca a redução da sua solubilidade, *salting-out*, resultando em uma separação de fases que formam os conhecidos sistemas aquosos bifásicos (SAB) [82, 83]. Essa redução de solubilidade, somada à interação entre as estruturas de sílica e do polímero que aumentam a sua hidrofobicidade [84], pode ser a força motriz da separação de fases. Isso ainda explica o fato da amostra 5PEGSiNb não passar pela formação de macroporos por decomposição espinodal: uma maior quantidade de polímero precisa de maior concentração de sal no meio para induzir a formação de sistemas aquosos bifásicos e, de forma análoga, uma maior concentração de sal seria necessária para induzir a decomposição espinodal durante a transição sol-gel.

Durante a formação dos sistemas aquosos bifásicos, uma das fases é rica em sal e água, e a outra, em polímero [82]. Para averiguar se essa separação de fases afetaria a homogeneidade da dispersão de nanopartículas de pentóxido de nióbio, foram feitas microscopias eletrônicas de alta resolução. As micrografias da amostra 3PEGSiNb 700 estão dispostas na figura 35, na qual foram feitas as identificações de

domínios cristalinos na matriz amorfa de sílica, com obtenção do distanciamento interplanar por transformada de Fourier da imagem.

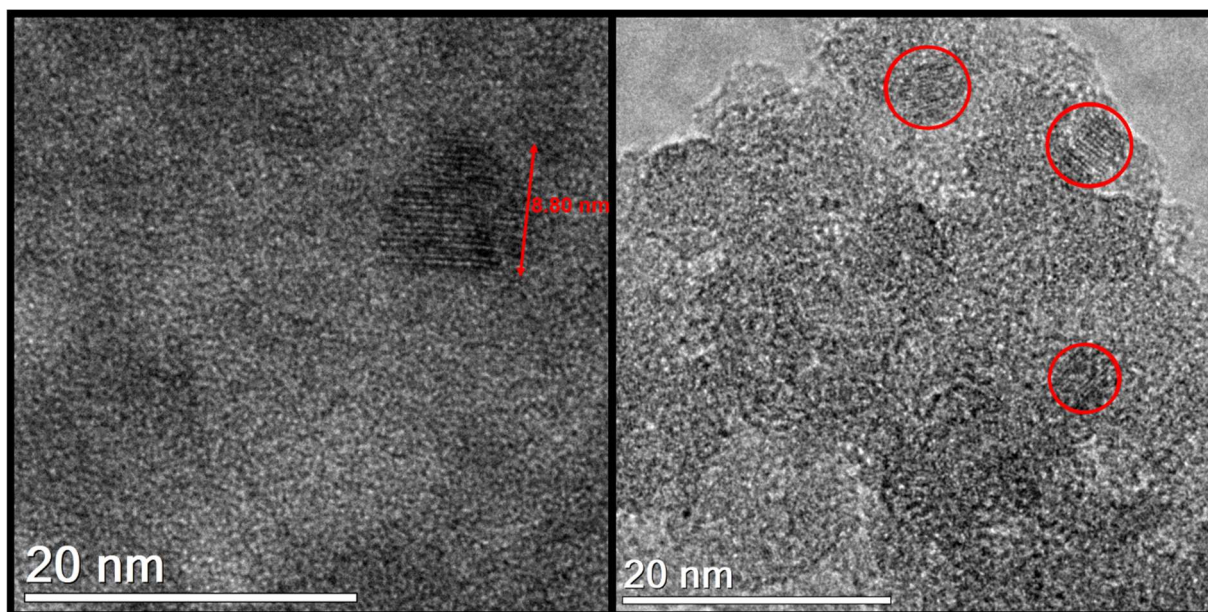


Figura 35: Microscopias eletrônicas de transmissão de alta resolução de amostra 3PEGSiNb700.

As micrografias mostram cristalitos de 8 ± 2 nm bem dispersos na matriz de sílica amorfa. A dificuldade em focar os cristalitos na matriz e os efeitos de deslocamento da amostra durante altas magnificações (*drift*) impediram a possibilidade de medir mais do que 33 partículas em um total de 16 imagens adquiridas. Foram identificados espaçamentos interplanares de 3,59 Å – família de planos (111) –, resultado muito similar ao de trabalho já publicado [85], evidenciando que a decomposição espinodal não altera a dispersão de partículas de pentóxido de nióbio na matriz de sílica.

Ainda foi obtido um espectro de EELS, mostrado na figura 36, para averiguar a composição química das partículas encontradas e que, de fato, apresenta as bordas $M_{2,3}$ para o nióbio e um duplete da borda K do oxigênio, com distanciamento de aproximadamente 4,5 eV

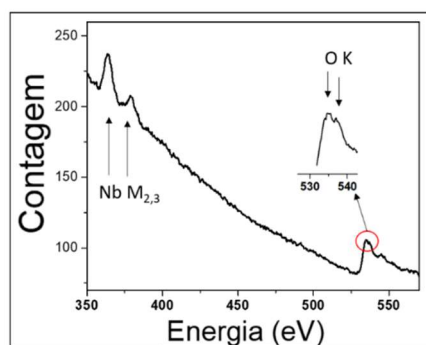


Figura 36: Espectro de EELS da amostra 3PEGSiNb700.

4.4.4. INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO EM AMOSTRAS MACROPOROSAS

O comportamento de densificação das propriedades texturais de xerogéis mesoporosos foi discutido na seção 4.4.1. Porém, a amostra 3PEGSiNb tem sua estrutura porosa formada através da decomposição espinodal e não puramente pela ação de efeitos estéricos proporcionados pelo oxalato amoniacal de nióbio ou das macromoléculas do polímero PEG 10000.

Para entender o comportamento de densificação desta amostra que se diferencia das demais, os xerogéis produzidos por decomposição espinodal foram calcinados a 500, 700 e 900 °C. As isothermas, o plot comparativo, o t-plot e as curvas de distribuição de tamanho de poros podem ser observados na figura 37.

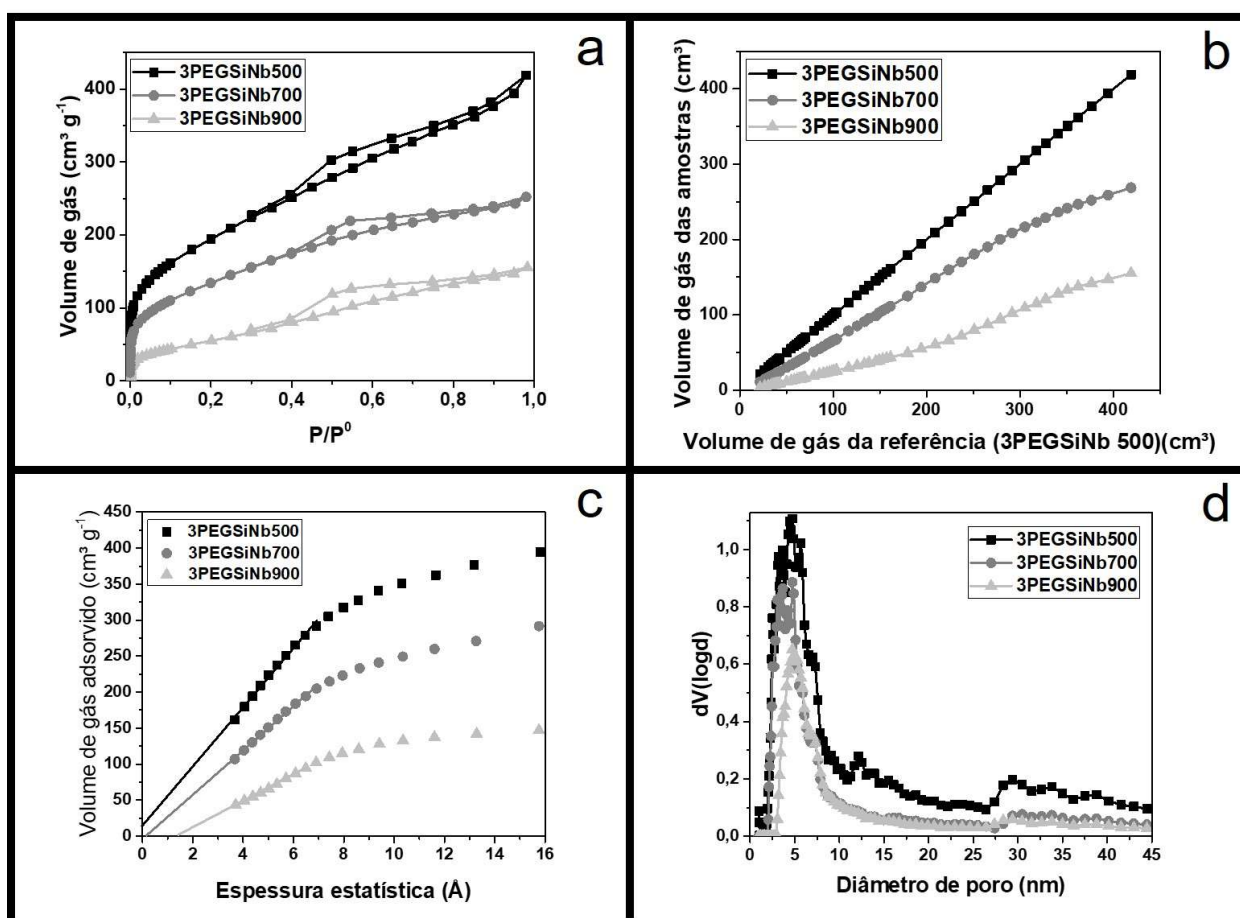


Figura 37: Propriedades texturais de compósitos 3PEGSiNb calcinados a 500, 700 e 900 °C: a) Isotermas de adsorção de nitrogênio, b) plot comparativo, utilizando a amostra 3PEGSiNb500 como referência, c) t-plot utilizando a equação de de Boer, d) distribuição de tamanho de poros.

As isotermas de todas as amostras são bem parecidas em formato e tipo de histerese, com exceção de uma pequena curvatura para cima na isoterma da amostra 3PEGSiNb500, indicativa de adsorção de mesoporos grandes. Existe uma redução progressiva no volume de gás adsorvido pelas amostras, evidenciando um processo de densificação do material à medida que se aumenta a temperatura de calcinação. As histereses, como já discutido anteriormente, se devem principalmente ao fenômeno de cavitação, no qual os poros apresentam estreita abertura, cujo gás em seu interior evapora antes da evaporação do gás no gargalo.

Os plots comparativos mostram que a amostra 3PEGSiNb500 sempre adsorve mais gás do que as demais. A redução na adsorção de gás pelas amostras 3PEGSiNb700 e 3PEGSiNb900 é mais acentuada em valores de alto volume, também correspondente a altas pressões, indicando uma possível extinção de poros mais largos nestas amostras.

Os *t-plots* mostram dois regimes lineares para todas as amostras, um a baixas pressões e um a altas pressões, evidência de porosidade da amostra. A amostra 3PEGSiNb500 tem o intercepto da região linear em baixas pressões por volta de $17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, indicando a presença de microporosidade (a saber, as equações obtidas foram $Y=16,71+40t$ para amostra 3PEGSiNb500; $Y=-2,48+30,45t$ para amostra 3PEGSiNb700; e $Y=-25,36+18,39t$ para amostra 3PEGSiNb900; todas as regressões lineares com $r^2 > 0,9900$).

A distribuição de tamanho de poros obtida por NLDFT corrobora as hipóteses levantadas pelo *p/ot* comparativo das amostras. Existe uma população de poros limítrofes entre o domínio de mesoporos e o de macroporos (poros com tamanhos maiores que 40 nm) que diminui drasticamente com o aumento da temperatura de calcinação dos xerogéis. Pela distribuição de tamanho de poros ainda é possível perceber que o volume de microporos na amostra 3PEGSiNb500 é muito pequeno quando comparado com o de mesoporos do material, e que esta população de poros se extingue por completo com o aumento da temperatura.

As áreas superficiais dos materiais, obtidas por BET e por DFT, o volume total de poros e o volume de microporos estão dispostos na tabela 4.

Tabela 4: área superficial específica das amostras obtida por BET e DFT, volume total de poros medido a $P/P_0 = 0,99$ e volume de microporos obtido por *t*-plot

Amostra	A_s BET ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	A_s DFT ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
3PEGSiNb500	705	609	0,65	0,03
3PEGSiNb700	509	371	0,42	0
3PEGSiNb900	211	161	0,24	0

A área superficial específica das amostras diminui progressivamente com o aumento da temperatura, bem como o volume total de poros.

De 500 para 700 °C, a redução é de 27% na área BET e de 39% na área DFT. O volume total de poros é reduzido em 35%, e o volume total de microporos é reduzido em 100%. De 500 para 900 °C, a redução é de 70% na área BET e de 73% na área DFT. O volume total de poros é reduzido em 63%, e o volume de microporos também é reduzido em 100%. A redução da área superficial e do volume total de poros é muito mais significativa para as amostras produzidas por decomposição espinodal, do que para as amostras do compósito produzidas sem adição de polímero (cuja redução máxima antes da completa sinterização a 1100 °C ocorre para a amostra calcinada a 900 °C, com perda de 35% da área superficial e 14% de redução no volume total de poros).

Não se considera aqui o desaparecimento da população de microporos como sendo fator importante para explicar essa redução na área superficial e no volume total de poros, pois o volume de microporos é muito pequeno quando comparado ao volume total de poros. O efeito de densificação pronunciado ocorre, então, majoritariamente, por causa do alto valor de área superficial obtido para a amostra calcinada a 500 °C. A taxa de sinterização de matrizes amorfas está diretamente relacionada à tensão superficial interna no material, que é maior quanto maior for sua área superficial [22].

4.4.5. TRANSIÇÃO PSEUDOMÓRFICA

O tratamento de materiais macroporosos com soluções de amônia podem levar à transição pseudomórfica da estrutura porosa dos materiais à base de sílica [18, 19, 28]. Este método consiste em sintetizar um material macroporoso de sílica em pH ácido, já que ele favorece à formação de cadeias longas de sílica menos ramificadas, capazes de interagir com polímeros solúveis levando à decomposição espinodal, e modificar sua estrutura com amônia após a formação do gel, na presença de surfactantes catiônicos, para aumentar a população de mesoporos no material.

Na tentativa de induzir a transição pseudomórfica nos xerogéis da amostra 3PEGSiNb, os géis foram submetidos a diferentes tratamentos químicos. Uma

amostra controle foi imersa em água destilada, e outros xerogéis foram submetidos a i) solução de amônia em pH 10 por 24 horas; ii) solução de amônia em pH 12 por 24 horas; e iii) solução de amônia em pH 12 por 48 horas. Os xerogéis secos após este tratamento estão mostrados na figura 38.



Figura 38: Xerogéis de compósito 3PEGSiNb após imersão em água, em solução de amônia pH 10 (24 h), em solução de amônia pH 12 (24 e 48 h) e em solução de amônia pH 12 (da esquerda para a direita).

As isotermas de adsorção de nitrogênio para as amostras tratadas com amônia por 24 horas (pH 10 e 12) e a dependência das propriedades texturais do material com o tempo, em solução de amônia pH 12, são mostradas na figura 39.

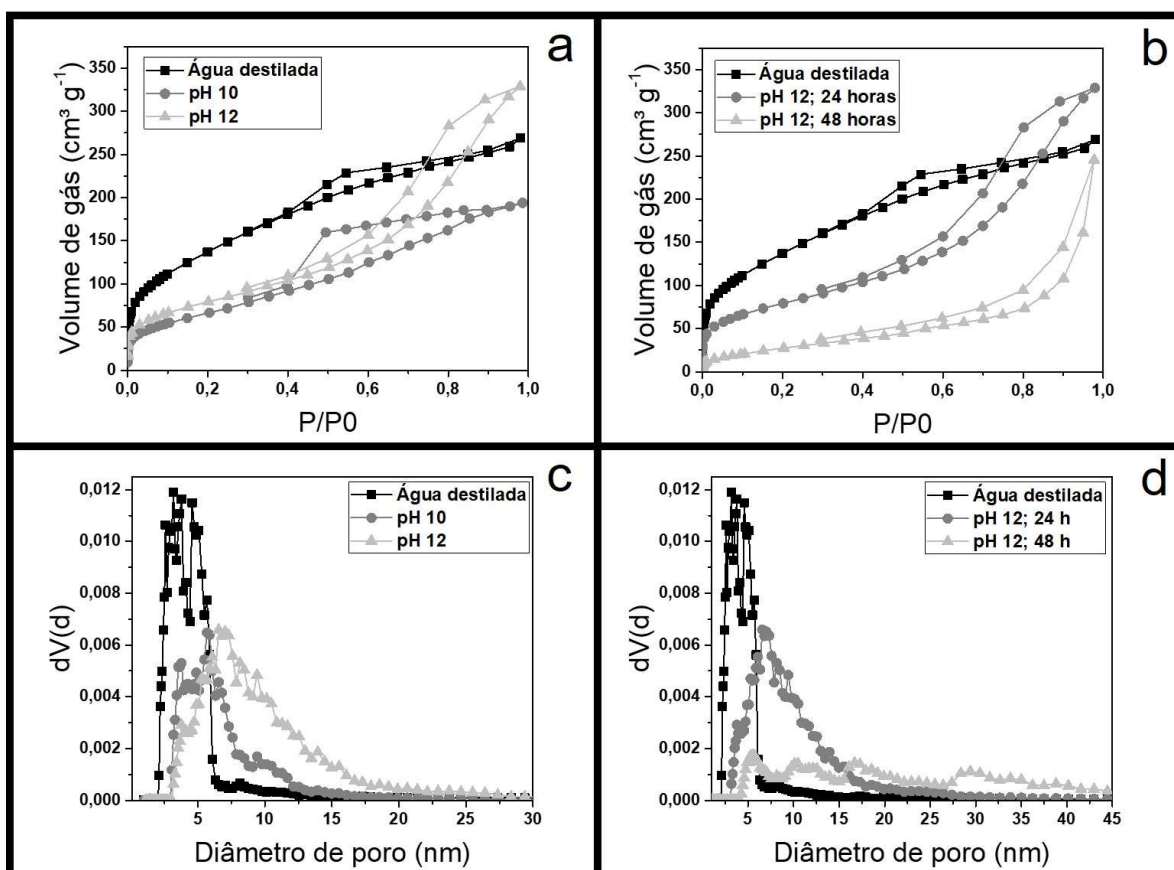


Figura 39: Isotermas de adsorção de xerogéis de 3PEGSiNb após tratamento com amônia: a) dependência do pH, b) dependência do tempo de imersão e curvas de distribuição de tamanho de poros c) dependência do pH e d) dependência do tempo de imersão. Amostras calcinadas a 700 °C após o tratamento com amônia.

A isoterma do material tratado como referência, utilizando-se água destilada como fluido para imersão, não apresenta mudanças em relação ao material já descrito na seção 4.4.4. O tratamento com amônia em pH 10 provoca uma drástica redução do volume de gás adsorvido pela amostra e um aumento expressivo da largura da histerese, indicativo do surgimento de mais mesoporos. Em pH 12, a isoterma muda completamente seu formato e também apresenta uma drástica redução do volume de gás adsorvido a baixas pressões, evidenciando uma redução da área superficial específica do material, ainda que o volume de gás adsorvido em $P/P^0 \sim 1$ seja superior ao da referência, o que indica um aumento na população total de mesoporos. Após 48 horas de contato com a solução de amônia (figura 39 b), ocorre uma mudança ainda mais significativa na estrutura de poros, sendo que a isoterma ganha um formato mais parecido ao de um material não poroso, com adsorção ainda menor em pressões mais baixas e com histerese típica de condensação de poros formados por aglomerados de grandes partículas.

As curvas de distribuição de tamanho mostram que o tratamento dos xerogéis com amônia reduz a população de poros menores (em diâmetros próximos a 5 nm), mas cria poros com diâmetros maiores. A figura 39 c) mostra que quanto maior o pH, maior a alteração na distribuição de poros. Já na figura 39 d), nota-se que quanto maior o tempo de contato com a solução de amônia, poros cada vez maiores aparecem, mas com uma drástica redução da população de poros menores.

As áreas superficiais BET e DFT (NLDFT, isoterma de adsorção de nitrogênio em superfícies de sílica com poros em formato cilíndrico) e o volume total de poros foram calculados e estão dispostos na tabela 5.

Tabela 5: Área superficial específica obtida por BET e por DFT para amostras de 3PEGSiNb após tratamento com soluções de amônia

Amostra	A_s BET ($m^2 g^{-1}$)	A_s DFT ($m^2 g^{-1}$)	Volume total de poros ($cm^3 g^{-1}$)
Referência	502	372	0,41
pH10; 24 h	247	213	0,30
pH12; 24 h	285	260	0,50
pH 12; 48 h	109	94	0,38

Pela tabela, é possível perceber que o tratamento com amônia reduz a área superficial do material de forma geral (tanto por BET quanto por DFT). Já o volume total de poros apresenta um pequeno aumento para amostras tratadas com solução em pH 12 por 24 horas.

O fenômeno da redução da área superficial, bem como o surgimento de mesoporos cada vez maiores, se dá por um mecanismo de amadurecimento de Ostwald [18, 19, 28]. O amadurecimento de Ostwald consiste na redissolução de partículas menores (para sílica, em pH abaixo de 2 e acima de 10 [22]), com subsequente precipitação em partículas maiores. Este fenômeno se deve ao fato de que as partículas menores possuem menor estabilidade devido à sua alta tensão superficial, o que as torna mais suscetíveis à solvatação e, conseqüentemente, mais solúveis na fase contínua do coloide. Ao encontrar uma superfície mais estável, como a de partículas maiores, ocorre sua precipitação nesta superfície que, agora, com menor tensão superficial devido à uma menor razão área/volume, não se solubiliza novamente com tanta facilidade.

Durante o processo de precipitação das partículas que haviam se dissolvido nas superfícies das partículas maiores, ocorre o preenchimento de poros pequenos com redução de área superficial interna do material, justamente para minimizar as tensões superficiais provocadas pela alta porosidade, justificando não só a redução das populações de poros com tamanho menores, como da área superficial específica do material de forma generalizada. O fato do efeito ser mais pronunciado em pH 12 é explicado pela mais alta solubilidade da sílica neste pH [22].

4.5. Aplicações dos xerogéis nanocompósitos em adsorção de azul de metileno e doxiciclina

Dentre as amostras estudadas, as mais promissoras em aplicações tecnológicas foram os monólitos macroporos do conjunto de amostras 3PEGSiNb, pois os canais com macroporos interligados e o diâmetro de aproximadamente 3 μm facilitam o transporte de massa, uma importante variável na construção de membranas, filtros ou reatores [28].

As amostras 3PEGSiNb calcinadas a diferentes temperaturas foram testadas para adsorção de azul de metileno (corante catiônico figura 40 a)), utilizado no tingimento de tecidos à base de algodão, e da substância doxiciclina (antibiótico anfótero, figura 40 b), considerada contaminante emergente em virtude de sua possível atividade mutagênica em ecossistemas de algas e bactérias que habitam efluentes formados por rejeitos aquosos domiciliares.

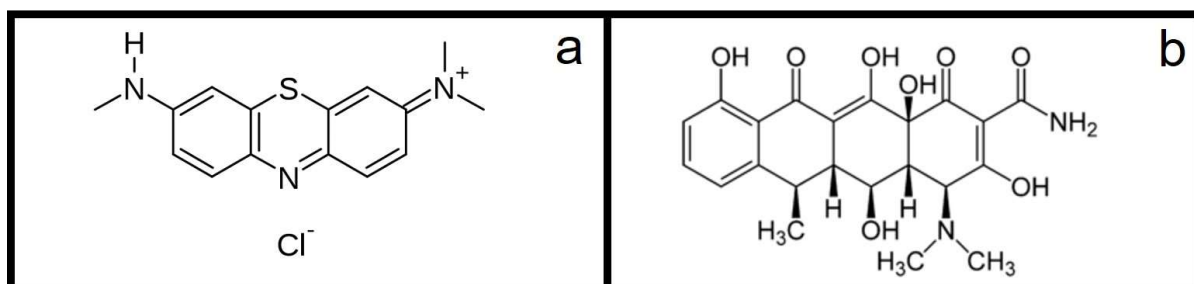


Figura 40: estruturas químicas a) azul de metileno e b) doxiciclina.

4.5.1. Efeito do pH

O efeito do pH na adsorção de ambas as substâncias, azul de metileno e doxiciclina, foi testado no intervalo entre 3 e 11, pois em valores de pH fora destes extremos a sílica tende a se solubilizar no meio [22], degradando o compósito. Os resultados estão dispostos na figura 41 a) e b).

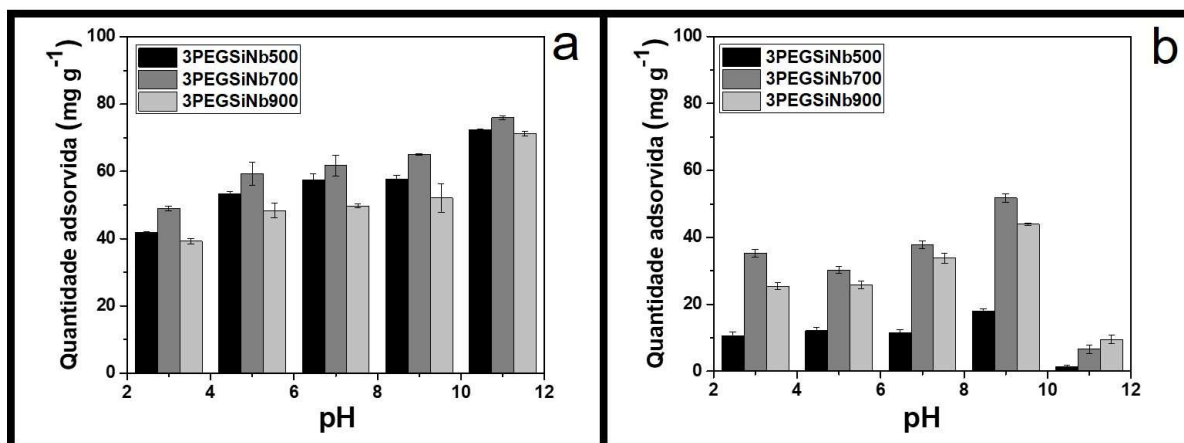


Figura 41: dependência da adsorção de a) azul de metileno e b) doxiciclina em função do pH.

É possível perceber pelos gráficos que existe variação na quantidade de substância adsorvida por cada um dos compósitos em função do pH. Analisando individualmente o comportamento do azul de metileno, a quantidade adsorvida deste corante aumenta progressivamente à medida que se aumenta o pH e alcança o seu máximo de adsorção em pH 11. Os valores máximos de adsorção foram 71 mg g⁻¹, para a amostra 3PEGSiNb500, 75 mg g⁻¹, para a amostra 3PEGSiNb700, e 72 mg g⁻¹, para a amostra 3PEGSiNb900.

A quantidade adsorvida do corante demonstra este comportamento monótono de aumento em função do pH, pois sua estrutura química não varia em função do pH. A superfície do sólido, entretanto, deve ficar mais negativa à medida em que o pH aumenta, em função da ionização de grupos silanóis presentes na superfície das sílicas [22], aumentando a interação eletrostática entre as moléculas do corante e a superfície de adsorção [86].

A quantidade adsorvida de doxiciclina, por sua vez, não apresenta alterações significativas em pH entre 3 e 7, mas tem um aumento significativo em pH 9 para todas as amostras, com uma queda na adsorção para o seu menor valor em pH 11. Os valores encontrados para adsorção máxima foram 17 mg g⁻¹, 52 mg g⁻¹ e 44 mg g⁻¹, para amostras calcinadas a 500, 700 e 900 °C, respectivamente.

A doxiciclina não apresenta comportamento de adsorção monótono como o azul de metileno, pois seus grupos funcionais (aminas, enóis, hidroxilas...) sofrem ionização em diferentes valores de pH [87]. Até pH 9, a doxiciclina em água se encontra como *zwitterion* (tem em sua estrutura carga positivas, amina protonada, e

negativa, em diferentes pontos da molécula, hidroxilas com insaturações adjacentes ao carbono, mas com carga total igual a zero), e a adsorção do antibiótico é explicada em função da carga da superfície do compósito [87]. Em pH 11, a molécula é carregada negativamente, criando repulsão entre a molécula e a superfície, também carregada negativamente, explicando a baixa adsorção neste pH.

Em ambos os casos, não existe uma relação óbvia entre a área superficial específica dos materiais e a quantidade de adsorvente que eles retiveram. As amostras com maior área superficial aparente específica (calcinadas a 500 °C) apresentam capacidade de adsorção mais baixa que as amostras calcinadas a 700 °C. Este fenômeno pode estar associado à microestrutura do pentóxido de nióbio nos compósitos a 500 °C.

As fases cristalinas do pentóxido de nióbio identificadas neste trabalho (ortorrômbica -H e monoclinica -T) apresentam grandes dimensões de células unitárias (chegando a 2,2 nm na direção a, no caso do monoclinico, e 2,9 nm para a direção b do sistema ortorrômbico, conforme mostrado na tabela 1 da revisão bibliográfica sobre o pentóxido de nióbio, aqui apresentada na página 18). A 500 °C não foi possível encontrar de forma significativa partículas de pentóxido de nióbio com mais do que 3 nm, indicando estruturas com pouco mais de uma célula unitária. Ao crescer até os 6 nm a 700 °C, o pentóxido de nióbio tem estrutura um pouco mais definida sem redução drástica da área superficial do compósito, como ocorre a 900 °C, quando, às vezes, é possível identificar com facilidade o sistema cristalino das nanopartículas de Nb₂O₅, mas a reduzida área superficial do compósito compromete o processo de adsorção.

4.5.2. EFEITO DO POTENCIAL IÔNICO

O efeito do potencial iônico na adsorção das espécies é uma ferramenta para investigar a importância das interações eletrostáticas entre o adsorbato e o adsorvente. De forma geral, o aumento do potencial iônico da solução em que se encontra o adsorbato provoca a redução de sua adsorção por um processo

competitivo entre os cátions pequenos dos eletrólitos presentes em solução e o adsorbato de interesse [88].

Os gráficos da figura 42 mostram a adsorção de azul de metileno e doxiciclina pelas amostras 3PEGSiNb700, em pH 11,0 para azul de metileno e 9,0 para doxiciclina, na presença de cloreto de sódio em concentrações de 0 a 1 mol L⁻¹.

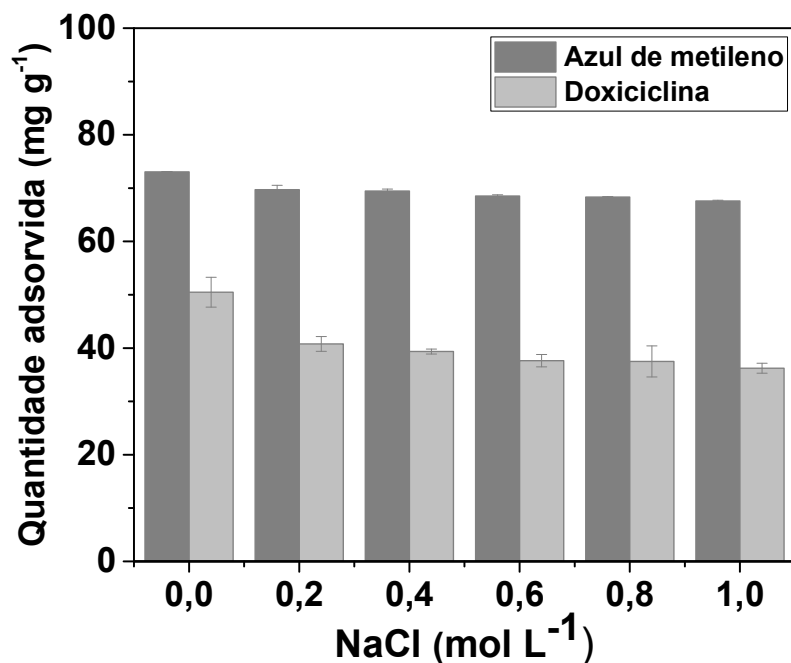


Figura 42: Influência da concentração de NaCl na adsorção de azul de metileno e doxiciclina, em pH 9, quanto adsorvido por amostras 3PEGSiNb700.

A presença de íons do eletrólito apresentou efeitos de redução na adsorção de azul de metileno e doxiciclina pelo compósito, indicando que interações eletrostáticas são pelo menos um dos mecanismos de adsorção dos compostos pelo compósito, e que essas interações são suprimidas a partir do momento em que os íons Na⁺ se adsorvem em sítios ativos de adsorção do compósito.

Para verificar outros possíveis mecanismos que envolvessem a formação de novas ligações químicas, foram adquiridos espectros na região do infravermelho antes e após a adsorção de azul de metileno e doxiciclina, mostrados na figura 43.

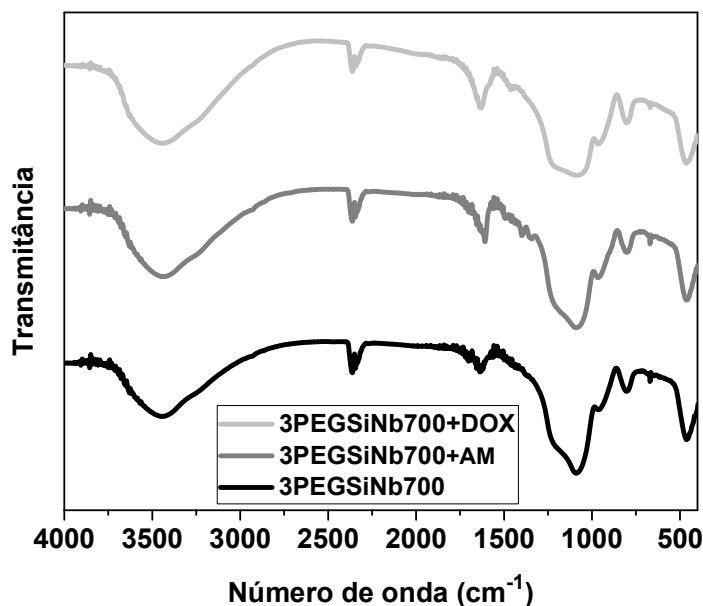


Figura 43: Espectros na região do infravermelho de amostra 3PEGSiNb700 antes e após adsorção de azul de metileno (AM) e doxiciclina (DOX).

Pelo espectro de infravermelho é possível perceber que não há alterações significativas nas bandas de absorção na região entre 3750 e 3000, estiramento de OH. Poucas bandas próximas à região de 1500 aparecem após a adsorção, mas são bandas características das substâncias orgânicas adsorvidas, e não aportaram muito mais informações. As poucas mudanças no espectro de infravermelho do compósito são um forte indicativo de que a adsorção tanto de azul de metileno quanto de doxiciclina tem como principal mecanismo a atração eletrostática entre as espécies, excluindo-se interações mais fortes, como ligações de hidrogênio.

4.5.3 EFEITO DA TEMPERATURA E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ADSORÇÃO

Para a determinação de parâmetros termodinâmicos da adsorção de azul de metileno e doxiciclina pelo compósito 3PEGSiNb700, que apresentou melhor capacidade de adsorção, fez-se um estudo de isotermas de adsorção em quatro diferentes temperaturas (30, 40, 50 e 60 °C). As isotermas foram ajustadas segundo os modelos de Langmuir (equação 16 – adsorção por formação de monocamada em superfície homogênea) e Freundlich (equação 17 – adsorção por formação de

monocamada incompleta, admitindo-se formação de multicamadas, mas de superfície heterogênea, com distribuição exponencial dos sítios ativos de adsorção).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_l} + \frac{1}{K_l} C_e \quad 16$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad 17$$

Nas equações, C_e significa a concentração de adsorbato em solução no equilíbrio, Q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente, K são as constantes de adsorção (l de Langmuir e f de Freundlich), Q_m é uma constante relacionada à energia de adsorção e n é o expoente de Freundlich, adimensional. Os parâmetros dos ajustes são mostrados na tabela 6, e as isotermas ajustadas, segundo os modelos adotados, na figura 44.

Tabela 6: Parâmetros de ajuste das isotermas de adsorção do nanocompósito 3PEGSiNb700 conforme os modelos de Langmuir e Freundlich para azul de metileno e doxiciclina.

	Azul de metileno				Doxiciclina			
Temperatura (K)	303	313	323	333	303	313	323	333
Langmuir								
q_{\max} (mg g ⁻¹)	123	119	114	113	63	70	74	77
K_L (L mg ⁻¹)	0.21	0.15	0.23	0.15	0.036	0.055	0.05	0.064
R^2_{ajustado}	0.965	0.981	0.974	0.993	0.974	0.983	0.971	0.981
Desvio (mg g ⁻¹)	8.38	5.65	6.63	3.25	3.13	2.72	4.07	3.52
Freundlich								
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/nF})	45.6	43.56	45.88	43.45	14.91	21.03	20.55	25.95
n	5.04	5.19	5.55	5.51	4.1	5.01	4.49	5.23
R^2_{ajustado}	0.958	0.927	0.947	0.921	0.939	0.935	0.933	0.916
Desvio (mg g ⁻¹)	9.16	11.26	9.45	11.1	4.79	5.44	6.18	7.32

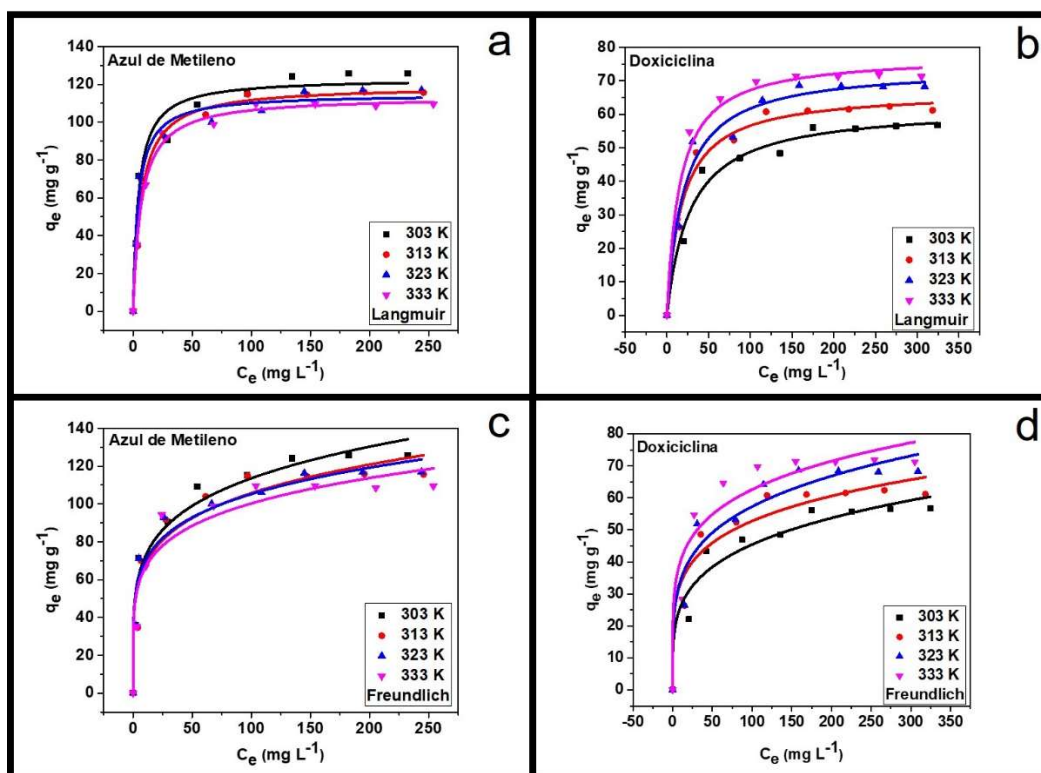


Figura 44: Isotermas de adsorção ajustadas segundo os modelos de Langmuir (a, azul de metileno e b, doxiciclina) e Freundlich (c, azul de metileno e d, doxiciclina).

Os ajustes das isotermas segundo o modelo de Langmuir apresentam melhores fatores de linearidade, com coeficientes de determinação R^2 mais próximos de 1 e menores valores de desvio padrão da medida. Este resultado sugere que ambos os compostos se adsorvem ao nanocompósito preferencialmente em monocamada e com distribuição regular.

Os resultados mostram que a capacidade máxima de adsorção de azul de metileno tende a se reduzir com o aumento da temperatura, enquanto que a doxíciclina aumenta sua adsorção na superfície à medida que a temperatura também aumenta.

Os valores de capacidade máxima de adsorção para o compósito são satisfatórios para ambos os compostos analisados. Na literatura, é possível encontrar capacidades máximas de adsorção de 140 mg g^{-1} de azul de metileno em esferas de vidro mesoporoso [89], contra 123 mg g^{-1} obtidos pelo presente trabalho e 110 mg g^{-1} de capacidade de adsorção máxima de doxíciclina empregando grafeno [90], contra 77 mg g^{-1} alcançados pelo compósito. Salienta-se ainda que o compósito obtido neste trabalho foi macerado, para fins de comparação com a literatura, em processos de adsorção por batelada em reatores estacionários. Entretanto, a obtenção do compósito em forma de monólito macroporoso apresenta grande vantagem por sua possibilidade em aplicação de sistemas que utilizem reatores em fluxo.

Segundo a relação de Van't Hoff, é possível determinar os valores de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs de adsorção utilizando-se as seguintes relações [91]:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (18)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T} \quad (19)$$

A partir de uma curva $\ln K$ por $1/T$, considerando-se de forma grosseira a atividade dos compostos a serem adsorvidos como aproximadamente 1, é possível determinar, através do intercepto, a entropia de adsorção e da inclinação a entalpia de adsorção. Os resultados estão dispostos na tabela 7.

Tabela 7: Propriedades termodinâmicas referentes à adsorção de azul de metileno e doxiciclina pelo nanocompósito 3PEGSiNb700.

Adsorbato	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)		
			303 K	323 K	333 K
Azul de metileno	-4.84	75.97	-27.86	-28.62	-29.38
Doxiciclina	13.77	126.61	-24.59	-25.85	-27.12

Os valores de variação de energia livre de Gibbs, sempre menores que zero, confirmam a espontaneidade dos processos de adsorção de azul de metileno e doxiciclina pelo compósito. O processo de adsorção de azul de metileno, aparentemente, é exotérmico, enquanto o de adsorção de doxiciclina é endotérmico. Este fator pode ser responsável, inclusive, por explicar a menor retenção de doxiciclina do que de azul de metileno na superfície do compósito, já que para ambos os casos a entropia de adsorção é positiva. Ainda assim, é válido ressaltar que os cálculos aqui aplicados são uma aproximação, e estudos calorimétricos devem ser conduzidos para sua confirmação, ou mesmo maior exatidão.

4.5.4. TESTE DE REUSO

Um teste prático de reuso do material para demonstrar sua viabilidade econômica de aplicação foi aplicado através da calcinação do compósito a 500 °C, após a adsorção, para eliminação da matéria orgânica retida e desocupação de sítios ativos para que possam adsorver novamente. O compósito 3PEGSiNb700 foi utilizado por até três vezes, sendo que a remoção de azul de metileno no primeiro ensaio alcançou até 92±1 %, reduzindo-se para 85±3%, na segunda utilização, e atingindo 79±2%, na terceira utilização. A doxiciclina, por sua vez, foi retida em 66±1% na primeira utilização, 50±2%, na segunda e 46±1%, no último teste. A redução, apesar de considerável, mostra que o compósito ainda pode ser reutilizado na remoção de ambos contaminantes e provavelmente ocorre devido à perda de área superficial do compósito quando calcinado a 500 °C. Entretanto, novos experimentos devem ser conduzidos a fim de confirmar esta hipótese.

5. Conclusão

O presente trabalho investigou a produção de monólitos do compósito sílica e pentóxido de nióbio, bem como a sua estabilidade térmica em temperaturas de 500, 700, 900 e 1100 °C. As partículas do pentóxido de nióbio apresentaram dependência de tamanho com a temperatura de tratamento térmico das amostras, crescendo de 3 nm, à temperatura de 500 °C, para 6 nm, à temperatura de 700 °C, e 16 nm, à temperatura de 900 °C. A presença de partículas cristalinas de pentóxido de nióbio ainda facilitam a cristalização da sílica em cristobalita à temperatura de 1100 °C, e reduzem a taxa de densificação da matriz porosa nas demais temperaturas por oferecerem impedimento estérico nos poros, o que dificulta a condensação de grupos silanóis vicinais durante a sinterização viscoelástica da matriz.

Pôde-se determinar que o nióbio está coordenado de forma octaédrica por átomos de oxigênio nas partículas, colaborando para a confirmação da formação de pentóxido de nióbio cristalino.

Pôde-se descrever, então, a formação do pentóxido de nióbio no interior da matriz de sílica em três processos: i) decomposição térmica do oxalato em atmosfera com oxigênio, formando o pentóxido de nióbio amorfo na superfície da sílica; ii) difusão térmica do pentóxido amorfo pela rede mesoporosa de sílica e iii) cristalização e crescimento das nanopartículas de pentóxido de nióbio no interior dos poros da sílica.

A adição de PEG 10000 à síntese dos compósitos demonstrou a capacidade do polímero em criar mesoporos, na ordem de grandeza do seu raio de giro hidrodinâmico (2 nm), aumentando a área superficial específica dos xerogéis produzidos, por oferecer impedimento estérico durante o estágio de envelhecimento dos géis, o que reduz o encolhimento dos géis por forças de van der Waals. À concentração de 3% e na presença do precursor do pentóxido de nióbio, o polímero tem sua solubilidade reduzida e é induzido a separar as fases do coloide que formariam o gel, processo conhecido como decomposição espinodal, gerando macroporos interconectados com tamanho de aproximadamente 3 µm.

As matrizes macroporosas obtidas pela adição de PEG 10000 a 3% ainda tiveram sua população de poros modificada por tratamento com amônia, criando maiores populações de mesoporos, mas às custas da perda de área superficial, por causa de um amadurecimento de Ostwald, responsável pelo preenchimento de poros

menores pelo próprio processo de redissolução de pequenas partículas, que se precipitam novamente na superfície de partículas maiores.

Foi demonstrado, além disso, como é importante para o entendimento das propriedades texturais dos materiais a aplicação de mais de uma teoria para a sua caracterização. Os resultados da teoria BET apresentaram desvios significativos visto que outras populações de poros, como micro ou macroporos, contribuem significativamente para os fenômenos de adsorção.

A eficiente adsorção de doxiciclina e azul de metileno pelos xerogéis, associada à rede macroporosa do material, ainda mostra sua possível aplicação em processos de fluxo, como filtragem, cromatografia ou reatores em fluxo, possibilitando a reutilização dos mesmos, ainda que sejam submetidos a calcinação como forma de desocupação de sítios ativos de adsorção.

6. REFERÊNCIAS

- [1] D.J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 4 ed., Elsevier, Grã Bretanha, 1992.
- [2] B.L. Hendriksen, M.D. Ackermann, R. van Rijn, D. Stoltz, I. Popa, O. Balmes, A. Resta, D. Wermeille, R. Felici, S. Ferrer, J.W. Frenken, The role of steps in surface catalysis and reaction oscillations, *Nature chemistry* 2(9) (2010) 730-4.
- [3] Surface Chemistry and its Industrial Applications, *Nature* 135 (1935) 1084.
- [4] B. Liu, X. Zhao, C. Terashima, A. Fujishima, K. Nakata, Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems, *Phys Chem Chem Phys* (16) (2014) 8751-8760.
- [5] D.G. Castner, Biomedical surface analysis: Evolution and future directions (Review), *Biointerphases* 12(2) (2017) 02C301.
- [6] D. Zhang, L. Wang, H. Qian, X. Li, Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions, *Journal of Coatings Technology and Research* 13(1) (2015) 11-29.
- [7] Z. Alothman, A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials, *Materials* 5(12) (2012) 2874-2902.
- [8] K. Tanabea, S. Okazakib, Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials, *Applied Catalysis A: General* 21(2) (1995).
- [9] H. Yoshida, T. Tanaka, T. Yoshida, T. Funabiki, S. Yoshida, Control of the structure of niobium oxide species on silica by the equilibrium adsorption method, *Catalysis Today* 28 (1996).
- [10] V.S. Braga, I.C.L. Barros, F.A.C. Garcia, S.C.L. Dias, J.A. Dias, Esterification of acetic acid with alcohols using supported niobium pentoxide on silica–alumina catalysts, *Catalysis Today* 133-135 (2008) 106-112.
- [11] Á. Silva, K. Wilson, A.F. Lee, V.C. dos Santos, A.C. Cons Bacilla, K.M. Mantovani, S. Nakagaki, Nb₂O₅/SBA-15 catalyzed propanoic acid esterification, *Applied Catalysis B: Environmental* 205 (2017) 498-504.
- [12] M.S.P. Francisco, Y. Gushikem, Synthesis and characterization of SiO₂–Nb₂O₅ systems prepared by the sol–gel method: structural stability studies, *J. Mater. Chem.* 12(8) (2002) 2552-2558.
- [13] M. Anilkumar, W.F. Hoelderich, Gas phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ε-caprolactam over mesoporous, microporous and amorphous Nb₂O₅/silica catalysts: A comparative study, *Catalysis Today* 198(1) (2012) 289-299.
- [14] X. Gao, I.E. Wachs, M.S. Wong, J.Y. Ying, Structural and Reactivity Properties of Nb · MCM-41: Comparison with That of Highly Dispersed Nb₂O₅/SiO₂ Catalysts, *Journal of Catalysis* 203(1) (2001) 18-24.
- [15] J. He, Q.-J. Li, Y.-N. Fan, Dispersion states and acid properties of SiO₂-supported Nb₂O₅, *Journal of Solid State Chemistry* 202 (2013) 121-127.
- [16] J. ROUQUEROL, D. AVNIR, C.W. FAIRBRIDGE, D.H. EVERETT, J.H. HAYNES, N. PERNICONE, J.D.F. RAMSAY, K.S.W. SING, K.K. UNGER, RECOMMENDATIONS FOR THE CHARACTERIZATION OF POROUS SOLIDS, IUPAC, Grã Bretanha, 1994.
- [17] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 87(9-10) (2015).

- [18] J. Babin, J. Iapichella, B. Lefèvre, C. Biolley, J.-P. Bellat, F. Fajula, A. Galarneau, MCM-41 silica monoliths with independent control of meso- and macroporosity, *New Journal of Chemistry* 31(11) (2007) 1907-1917.
- [19] A. Galarneau, J. Iapichella, D. Brunel, F. Fajula, Z. Bayram-Hahn, K. Unger, G. Puy, C. Demesmay, J.-L. Rocca, Spherical ordered mesoporous silicas and silica monoliths as stationary phases for liquid chromatography, *Journal of Separation Science* 29(6) (2006) 844-855.
- [20] A. Sachse, A. Galarneau, B. Coq, F. Fajula, Monolithic flow microreactors improve fine chemicals synthesis, *New Journal of Chemistry* 35(2) (2011) 259.
- [21] X. Li, M. Sun, J.C. Rooke, L. Chen, B.-L. Su, Synthesis and applications of hierarchically porous catalysts, *Chinese Journal of Catalysis* 34(1) (2013) 22-47.
- [22] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, CA, 1990.
- [23] B.E. Yoldas, Alumina gels that form porous transparent Al₂O₃, *Journal of Materials Science* 10 (1975).
- [24] J.E. Amonette, J. Matyáš, Functionalized silica aerogels for gas-phase purification, sensing, and catalysis: A review, *Microporous and Mesoporous Materials* 250 (2017) 100-119.
- [25] A.S. Picco, L.F. Ferreira, M.S. Liberato, G.B. Mondo, M.B. Cardoso, Freeze-drying of silica nanoparticles: redispersibility toward nanomedicine applications, *Nanomedicine (London, England)* 13(2) (2018) 179-190.
- [26] A. Du, B. Zhou, Z. Zhang, J. Shen, A Special Material or a New State of Matter: A Review and Reconsideration of the Aerogel, *Materials* 6(3) (2013) 941-968.
- [27] T. Boger, A.K. Heibel, C.M. Sorensen, Monolithic Catalysts for the Chemical Industry, *Ind. Eng. Chem. Res.* (43) (2004).
- [28] A. Galarneau, A. Sachse, B. Said, C.-H. Pelisson, P. Boscaro, N. Brun, L. Courtheoux, N. Olivi-Tran, B. Coasne, F. Fajula, Hierarchical porous silica monoliths: A novel class of microreactors for process intensification in catalysis and adsorption, *Comptes Rendus Chimie* 19(1) (2016) 231-247.
- [29] T. Yanagisawa, T. Schimizu, K. Kiroda, C. Kato, The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and their Conversion to Mesoporous Materials, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990).
- [30] B. Sun, G. Zhou, H. Zhang, Synthesis, functionalization, and applications of morphology-controllable silica-based nanostructures: A review, *Progress in Solid State Chemistry* 44(1) (2016) 1-19.
- [31] R. Yu, G. Li, W. Huang, K. Tauer, Hierarchically porous silica composites via a colloidal reaction sequence, *Polymer* 128 (2017) 40-46.
- [32] Y. Han, J. Choi, M. Tong, H. Kim, Synthesis and characterization of high-surface-area millimeter-sized silica beads with hierarchical multi-modal pore structure by the addition of agar, *Materials Characterization* 90 (2014) 31-39.
- [33] I. Ong-on, B. Embley, Y. Chisti, N. Hansupalak, Prediction of pore properties of hierarchical porous silica templated on natural rubber, *Microporous and Mesoporous Materials* 233 (2016) 1-9.
- [34] W. Wang, T. Li, K. Ye, H.B. Long, X. Wang, H. Ru, Preparation of hierarchically mesoporous silica microspheres with ordered mesochannels and ultra-large intraparticulate pores, *Microporous and Mesoporous Materials* 234 (2016) 267-276.
- [35] J. Pang, X. Li, G. Zhou, B. Sun, Y. Wei, Fabrication of mesoporous silica nanospheres with radially oriented mesochannels by microemulsion templating for adsorption and controlled release of aspirin, *RSC Adv.* 5(9) (2015) 6599-6606.

- [36] W. Wang, K. Ye, H. Long, H. Ru, Facile preparation of hierarchically meso-mesoporous silicas with ultra-large pores and pore volumes via partitioned cooperative self-assembly process, *Materials Letters* 167 (2016) 54-57.
- [37] P.N.E. Diagboya, E.D. Dikio, Silica-based mesoporous materials; emerging designer adsorbents for aqueous pollutants removal and water treatment, *Microporous and Mesoporous Materials* 266 (2018) 252-267.
- [38] C. Gerardin, J. Reboul, M. Bonne, B. Lebeau, Ecodesign of ordered mesoporous silica materials, *Chemical Society reviews* 42(9) (2013) 4217-55.
- [39] S.P. Naik, W. Fan, T. Yokoi, T. Okubo, Synthesis of a Three-Dimensional Cubic Mesoporous Silica Monolith Employing an Organic Additive through an Evaporation-Induced Self-Assembly Process, *Langmuir* 22 (2006) 6.
- [40] Y. Xie, D. Kocaeffe, C. Chen, Y. Kocaeffe, Review of Research on Template Methods in Preparation of Nanomaterials, *Journal of Nanomaterials* 2016 (2016) 10.
- [41] K. Nakanishi, Pore Structure Control of Silica Gels Based on Phase Separation, *Journal of Porous Materials* 4 (1997) 46.
- [42] R.F.P. Junior, Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas, Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília, 2016, p. 40.
- [43] C. Nico, T. Monteiro, M.P.F. Graça, Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects, *Progress in Materials Science* 80 (2016) 1-37.
- [44] O.F. Lopes, V.R.d. Mendonça, F.B.F. Silva, E.C. Paris, C. Ribeiro, NIOBIUM OXIDES: AN OVERVIEW OF THE SYNTHESIS OF Nb₂O₅ AND ITS APPLICATION IN HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS, *Química Nova* (2014).
- [45] H. Schäfer, R. Gruehn, F. Schulte, The Modifications of Niobium Pentoxide, *Angew. Chem. Internat.* (1966).
- [46] M. Ziolk, I. Sobczak, The role of niobium component in heterogeneous catalysts, *Catalysis Today* 285 (2017) 211-225.
- [47] R. Turco, A. Aronne, P. Carniti, A. Gervasini, L. Minieri, P. Pernice, R. Tesser, R. Vitiello, M. Di Serio, Influence of preparation methods and structure of niobium oxide-based catalysts in the epoxidation reaction, *Catalysis Today* 254 (2015) 99-103.
- [48] M.R.N. Soares, S. Leite, C. Nico, M. Peres, A.J.S. Fernandes, M.P.F. Graça, M. Matos, R. Monteiro, T. Monteiro, F.M. Costa, Effect of processing method on physical properties of Nb₂O₅, *Journal of the European Ceramic Society* 31(4) (2011) 501-506.
- [49] K. Tanabe, Application of niobium oxides as catalysts, *Catalysis Today* 8(1) (1990) 1-11.
- [50] S. Yoshida, Y. Nishimura, T. Tanaka, H. Kanai, T. Funabiki, The local structures and photo-catalytic activity of supported niobium oxide catalysts, *Catalysis Today* 8(1) (1990) 67-75.
- [51] S. Vetrivel, A. Pandurangan, Oxidative property of Nb-containing MCM-41 molecular sieves for vapor phase oxidation of m-toluidine, *Catalysis Letters* 99(3) (2005) 141-150.
- [52] C.S. Umpierrez, L.D. Prola, M.A. Adebayo, E.C. Lima, G.S. Dos Reis, D.D. Kunzler, G.L. Dotto, L.T. Arenas, E.V. Benvenuti, Mesoporous Nb₂O₅/SiO₂ material obtained by sol-gel method and applied as adsorbent of crystal violet dye, *Environmental technology* 38(5) (2017) 566-578.
- [53] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60(2) (1938).
- [54] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, Is the bet equation applicable to microporous adsorbents?, in: P.L. Llewellyn, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, N. Seaton (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 2007, pp. 49-56.

- [55] P. Pendleton, A.C. Zettlemoyer, A study of the mechanism of micropore filling: II. Pore filling of a microporous silica, *J Colloid Interface Sci* 98(2) (1984) 439-446.
- [56] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area, Porosity*, 2 ed., Academic Press INC, San Diego, CA, 1997.
- [57] M. Thommes, *Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials*, *Chemie Ingenieur Technik* 82(7) (2010) 1059-1073.
- [58] S. Lowell, E.S. Joan, *Powder surface area and porosity*, Chapman & Hall, London, 1991.
- [59] C.G. Shull, P.B. Elkin, L.C. Roess, *Physical Studies of Gel Microstructure*, *Journal of the American Chemical Society* 70(4) (1948) 1410-1414.
- [60] A. Galarneau, F. Villemot, J. Rodriguez, F. Fajula, B. Coasne, *Validity of the t-plot Method to Assess Microporosity in Hierarchical Micro/Mesoporous Materials*, *Langmuir* 30(44) (2014) 13266-13274.
- [61] J. Landers, G.Y. Gor, A.V. Neimark, *Density functional theory methods for characterization of porous materials*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 437 (2013) 3-32.
- [62] E. Robens, *Some intriguing items in the history of adsorption*, in: J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 1994, pp. 109-118.
- [63] J. Li, Y. Gao, K. Han, J. Qi, M. Li, Z. Teng, *High performance hierarchical porous carbon derived from distinctive plant tissue for supercapacitor*, *Scientific Reports* 9(1) (2019) 17270.
- [64] R.M. Flores, *Chapter 1 - Introduction and Principles*, in: R.M. Flores (Ed.), *Coal and Coalbed Gas*, Elsevier, Boston, 2014, pp. 1-40.
- [65] A. Galarneau, D. Mehlhorn, F. Guenneau, B. Coasne, F. Villemot, D. Minoux, C. Aquino, J.-P. Dath, *Specific Surface Area Determination for Microporous/Mesoporous Materials: The Case of Mesoporous FAU-Y Zeolites*, *Langmuir* 34(47) (2018) 14134-14142.
- [66] T.T. Su, Y.C. Zhai, H. Jiang, H. Gong, *Studies on the thermal decomposition kinetics and mechanism of ammonium niobium oxalate*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 98(2) (2009) 449.
- [67] F.F.P. Medeiros, M.F.V. Moura, A.G.P.d. Silva, C.P. Souza, K.K.P. Gomes, U.U. Gomes, *The thermal decomposition of monohydrated ammonium oxotris (oxalate) niobate*, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 23 (2006) 531-538.
- [68] J. Huang, P. Zhang, X. Wang, L. Luo, J. Gao, C. Peng, X. Liu, *Crystallization of inorganic silica based on interaction between polyimide and silica by sol-gel method*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 66(2) (2013) 193-198.
- [69] D. Bach, H. Störmer, R. Schneider, D. Gerthsen, J. Verbeeck, *EELS Investigations of Different Niobium Oxide Phases*, *Microscopy and Microanalysis* 12(5) (2006) 416-423.
- [70] D. Bach, R. Schneider, D. Gerthsen, J. Verbeeck, W. Sigle, *EELS of Niobium and Stoichiometric Niobium-Oxide Phases—Part I: Plasmon and Near-Edges Fine Structure*, *Microscopy and Microanalysis* 15(6) (2009) 505-523.
- [71] Y. Zeng, C. Fan, D.D. Do, D. Nicholson, *Evaporation from an Ink-Bottle Pore: Mechanisms of Adsorption and Desorption*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53(40) (2014) 15467-15474.
- [72] C.J. Gommers, S. Blacher, J.-P. Pirard, *Nitrogen Adsorption on Silica Xerogels or the Odd Look of a t Plot*, *Langmuir* 21(5) (2005) 1703-1705.

- [73] E.M.B. de Sousa, A.O. Porto, P.J. Schilling, M.C.M. Alves, N.D.S. Mohallem, Study of the structural evolution of copper-doped porous silica gels, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61(6) (2000) 853-861.
- [74] E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73(1) (1951).
- [75] Y. Kou, S. Wang, J. Luo, K. Sun, J. Zhang, Z. Tan, Q. Shi, Thermal analysis and heat capacity study of polyethylene glycol (PEG) phase change materials for thermal energy storage applications, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 128 (2019) 259-274.
- [76] S. Chibowski, M. Paszkiewicz, Studies of Some Properties and the Structure of Polyethylene Glycol (PEG) Macromolecules Adsorbed on a TiO₂ Surface, *Adsorption Science & Technology* 19(5) (2001) 397-407.
- [77] X. Dong, A. Al-Jumaily, I.C. Escobar, Investigation of the Use of a Bio-Derived Solvent for Non-Solvent-Induced Phase Separation (NIPS) Fabrication of Polysulfone Membranes, *Membranes (Basel)* 8(2) (2018) 23.
- [78] K. Ling, H. Jiang, Q. Zhang, A colorimetric method for the molecular weight determination of polyethylene glycol using gold nanoparticles, *Nanoscale Res Lett* 8(1) (2013) 538-538.
- [79] H. Lee, R.M. Venable, A.D. MacKerell, R.W. Pastor, Molecular Dynamics Studies of Polyethylene Oxide and Polyethylene Glycol: Hydrodynamic Radius and Shape Anisotropy, *Biophysical Journal* 95(4) (2008) 1590-1599.
- [80] J.G.J. Peelen, R. Metselaar, Light scattering by pores in polycrystalline materials: Transmission properties of alumina, *Journal of Applied Physics* 45(1) (1974) 216-220.
- [81] A.G. EVANS, C.H. HSUEH, Behavior of Large Pores During Sintering and Hot Isostatic Pressing, *Journal of the American Ceramic Society* 69(6) (1986) 444-448.
- [82] G.F. Murari, J.A. Penido, P.A.L. Machado, L.R.d. Lemos, N.H.T. Lemes, L.S. Virtuoso, G.D. Rodrigues, A.B. Mageste, Phase diagrams of aqueous two-phase systems formed by polyethylene glycol+ammonium sulfate+water: equilibrium data and thermodynamic modeling, *Fluid Phase Equilibria* 406 (2015) 61-69.
- [83] S. Raja, V.R. Murty, Development and Evaluation of Environmentally Benign Aqueous Two Phase Systems for the Recovery of Proteins from Tannery Waste Water, *ISRN Chemical Engineering* 2012 (2012) 290471.
- [84] N. Kazuki, K. Hiroshi, T. Ryoji, S. Naohiro, Phase Separation in Silica Sol-Gel System Containing Poly(ethylene oxide). I. Phase Relation and Gel Morphology, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 67(5) (1994) 1327-1335.
- [85] L.F.d.S. Lima, C.R. Coelho, G.H.M. Gomes, N.D.S. Mohallem, Nb₂O₅/SiO₂ mesoporous monoliths synthesized by sol-gel process using ammonium niobate oxalate hydrate as porogenic agent, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 93(1) (2020) 168-174.
- [86] S.J. Olusegun, E.T.F. Freitas, L.R.S. Lara, N.D.S. Mohallem, Synergistic effect of a spinel ferrite on the adsorption capacity of nano bio-silica for the removal of methylene blue, *Environmental technology* (2019) 1-14.
- [87] J. Li, D.H.L. Ng, R. Ma, M. Zuo, P. Song, Eggshell membrane-derived MgFe₂O₄ for pharmaceutical antibiotics removal and recovery from water, *Chemical Engineering Research and Design* 126 (2017) 123-133.
- [88] Y.S. Al-Degs, M.I. El-Barghouthi, A.H. El-Sheikh, G.M. Walker, Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes and Pigments* 77(1) (2008) 16-23.

- [89] S. Liu, X. Chen, W. Ai, C. Wei, A new method to prepare mesoporous silica from coal gasification fine slag and its application in methylene blue adsorption, *Journal of Cleaner Production* 212 (2019) 1062-1071.
- [90] R. Rostamian, H. Behnejad, Insights into doxycycline adsorption onto graphene nanosheet: a combined quantum mechanics, thermodynamics, and kinetic study, *Environmental science and pollution research international* 25(3) (2018) 2528-2537.
- [91] F.M. Kasperiski, E.C. Lima, C.S. Umpierres, G.S. dos Reis, P.S. Thue, D.R. Lima, S.L.P. Dias, C. Saucier, J.B. da Costa, Production of porous activated carbons from *Caesalpinia ferrea* seed pod wastes: Highly efficient removal of captopril from aqueous solutions, *Journal of Cleaner Production* 197 (2018) 919-929.