



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $M^{2+}Nb_2O_6$ ($M^{2+} = Mg, Ca, Sr, Ba$)
COM ESTRUTURA TIPO PEROVSKITA, OBTIDOS POR MOAGEM DE
ALTA ENERGIA E COM POTENCIAL PARA APLICAÇÃO COMO
ELETRÓLITO SÓLIDO EM DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO
DE ENERGIA E SENSORES ELETROQUÍMICOS**

José Fábio de Lima Nascimento

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: João Nazareno Nonato Quaresma

Francisco Xavier Nobre

Belém – PA


Outubro de 2025

“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $M^{2+}Nb_2O_6$ ($M^{2+} = Mg, Ca, Sr, Ba$) COM ESTRUTURA TIPO PEROVSKITA, OBTIDOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E COM POTENCIAL PARA APLICAÇÃO COMO ELETRÓLITO SÓLIDO EM DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA E SENSORES ELETROQUÍMICOS”


José Fábio de Lima Nascimento

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PRODERNA/ITEC/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.


Aprovada por:

Documento assinado digitalmente
 **JOAO NAZARENO NONATO QUARESMA**
Data: 08/10/2025 17:45:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma (Presidente)

Documento assinado digitalmente
 **FRANCISCO XAVIER NOBRE**
Data: 07/10/2025 16:27:43-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Francisco Xavier Nobre (Coorientador)

Documento assinado digitalmente
 **EMANUEL NEGRAO MACEDO**
Data: 08/10/2025 14:42:56-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo (Membro Interno)

Documento assinado digitalmente
 **JOSE ANTONIO DA SILVA SOUZA**
Data: 07/10/2025 19:52:42-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. José Antonio da Silva Souza (Membro Externo)

Documento assinado digitalmente
 **BRUNO MARQUES VIEGAS**
Data: 07/10/2025 18:15:41-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Bruno Marques Viegas (Membro Externo)

Documento assinado digitalmente
 **WALTER RICARDO BRITO**
Data: 06/10/2025 12:41:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Walter Ricardo Brito (Membro Externo)

Documento assinado digitalmente
 **JOSE ANGLADA RIVERA**
Data: 06/10/2025 23:24:56-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. José Anglada Rivera (Membro Externo)

Belém, PA - Brasil
Outubro de 2025

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

N244s Nascimento, José Fábio de Lima.
Síntese e Caracterização de $M_2+Nb_2O_6$ ($M_2+ = Mg, Ca, Sr, Ba$) com Estrutura Tipo Perovskita, Obtidos por Moagem de Alta Energia e com Potencial para Aplicação como Eletrólito Sólido em Dispositivos de Armazenamento de Energia e Sensores Eletroquímicos / José Fábio de Lima Nascimento. — 2025.
xxxii, 258 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma
Coorientador(a): Prof. Dr. Francisco Xavier Nobre
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais na Amazônia, Belém, 2025.

1. Perovskita. 2. Niobatos. 3. Eletrólito sólido. I. Título.

CDD 620.14

Este trabalho é dedicado aos amigos e colegas que sempre apoiaram, incentivaram e de alguma forma contribuíram para a elaboração deste. Em particular aos meus pais, Arlindo (in memoriam) e Gilda, esposa, Tacilla, filhos, Nivaldo Neto, Vinícius, Yasmim e Pierre, e irmãos, Franklin e Gessyca.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado saúde e disposição, e ter colocado em minha vida amigos e colegas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Aos Professores João Nazareno Nonato Quaresma e Francisco Xavier Nobre, pela amizade, orientação e confiança em mim depositada no decorrer deste trabalho.

Aos meus pais, pelo exemplo de honestidade e coragem, e pelo apoio em todos os momentos da minha vida.

A minha esposa, pelo companheirismo e dedicação, e pelo apoio, solidariedade e estímulo durante a elaboração do meu trabalho de tese.

Aos responsáveis e técnicos do LSCN (INOVA/IFAM), LPQ (CMC/IFAM), Central Analítica (CMC/IFAM), FentonLab (UEA-EST), LIMAV (UFPI), Laboratório de Microscopia (INPA) e MATCAM (UFPA), pela disponibilidade da infraestrutura e equipamentos para realização das técnicas de caracterização das amostras por Difração de Raios X, Espectroscopia Ramam, Espectroscopia UV-vis, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS), Termogravimetria (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Voltametria cíclica, Espectroscopia da impedância eletroquímica potenciostática e Voltametria de onda quadrada.

Aos demais, professores e funcionários do IFAM e UFPA, que, de alguma forma, contribuíram para a elevação de meu conhecimento, neste período de solidificação para minha titulação.

Aos colegas do Grupo de Recursos Energéticos e Nanomateriais (GREEN GROUP/IFAM), Laboratório de Processos Químicos – LPQ (Campus Manaus Centro - CMC/IFAM), Polo de Inovação Manaus (INOVA/IFAM) e Discentes do Programa DINTER IFAM/PRODERNA/UFPA 2022, pela amizade, colaborações e momentos de descontração que foram essenciais para elaboração deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (Dr. Eng.)

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $M^{2+}Nb_2O_6$ ($M^{2+} = Mg, Ca, Sr, Ba$)
COM ESTRUTURA TIPO PEROVSKITA, OBTIDOS POR MOAGEM DE
ALTA ENERGIA E COM POTENCIAL PARA APLICAÇÃO COMO
ELETRÓLITO SÓLIDO EM DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO
DE ENERGIA E SENSORES ELETROQUÍMICOS**

José Fábio de Lima Nascimento
Outubro / 2025

Orientadores: João Nazareno Nonato Quaresma
Francisco Xavier Nobre

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

A demanda energética e os impactos ambientais do petróleo impulsionam a busca por alternativas economicamente e ecologicamente viáveis, mas que dependem de sistemas de armazenamento eficazes. Baterias e supercapacitores têm se destacado nesse contexto, sobretudo em regiões remotas como comunidades ribeirinhas do Amazonas. O eletrólito são elementos fundamentais neste tipo de dispositivos. Eletrólitos sólidos têm ganhado destaque por sua segurança e estabilidade, embora ainda enfrentem desafios relacionados à condutividade iônica, fabricação e custo. Nesse cenário, estruturas tipo perovskita, especialmente à base de nióbio, mostram-se promissoras, embora pouco exploradas para essa finalidade. Este estudo apresenta a síntese de niobatos de metais alcalinos terrosos ($MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $SrNb_2O_6$ e $BaNb_2O_6$) por moagem de alta energia, com potencial aplicação como eletrólitos sólidos. Análises por difração de raios X, refinamento de Rietveld e espectroscopia Raman, confirmam a predominância da fase cristalina desejada nas amostras após 3 horas de síntese. A análise estrutural e eletroquímicas revelaram tamanho de cristalito entre 11 e 47nm, *bandgaps* óptico entre 2,71 e 3,45eV e condutividade iônica entre $1,96 \times 10^{-6}$ e $2,84 \times 10^{-5}$ S/cm. A morfologia revela a obtenção de aglomerados de partículas irregulares que variam entre as escalas sub-micrométrica e micrométrica. Técnicas termogravimétricas revelaram uma faixa de temperatura de recristalização das amostras entre 400 e 700°C, com estabilidade estrutural. A abordagem adotada demonstrou ser eficiente para a obtenção dos niobatos com potencial para aplicação como eletrólitos em baterias, supercapacitores e sensores eletroquímicos. Neste trabalho, os niobatos sintetizados são explorados especificamente como sensores para a detecção dos íons de chumbo (Pb^{2+}) e cádmio (Cd^{2+}).

Abstract of the Thesis presented to PRODERNA / UFPA as part fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resource Engineering (D. Eng.)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $M^{2+}Nb_2O_6$ ($M^{2+} = Mg, Ca, Sr, Ba$) WITH PEROVSKITE-TYPE STRUCTURE OBTAINED BY HIGH-ENERGY BALL MILLING AND WITH POTENTIAL APPLICATION AS A SOLID ELECTROLYTE IN ENERGY STORAGE DEVICES AND ELECTROCHEMICAL SENSORS

José Fábio de Lima Nascimento
October / 2025

Advisors: João Nazareno Nonato Quaresma
Francisco Xavier Nobre

Research Area: Use and Transformation of Natural Resources

The growing energy demand and the environmental impacts of petroleum are driving the search for economically and environmentally viable alternatives, which, however, depend on efficient energy storage systems. Batteries and supercapacitors have stood out in this context. Electrolytes are fundamental components in these types of devices. Solid electrolytes have gained attention due to their safety and stability, although they still face challenges related to ionic conductivity, manufacturing, and cost. In this scenario, perovskite-type structures, particularly those based on niobium, appear promising, although they are still underexplored for this application. This study presents the synthesis of alkaline earth metal niobates ($MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $SrNb_2O_6$ and $BaNb_2O_6$) via high-energy ball milling, with potential application as solid electrolytes. X-ray diffraction, Rietveld refinement, and Raman spectroscopy analyses confirmed the predominant formation of the desired crystalline phase after 3 hours of synthesis. Structural and electrochemical analyses revealed crystallite sizes ranging from 11 to 47 nm, optical bandgaps between 2.71 and 3.45 eV, and ionic conductivity ranging from 1.96×10^{-6} to 2.8×10^{-5} S/cm. Morphological analysis showed the formation of irregular particle agglomerates ranging from submicron to micron scale. Thermogravimetric analyses revealed a recrystallization temperature range between 400 and 700°C, with structural stability. The adopted approach proved effective for obtaining niobates with potential for application as electrolytes in batteries, supercapacitors, and electrochemical sensors. In this work, the synthesized niobates are specifically explored as sensors for detecting lead (Pb^{2+}) and cadmium (Cd^{2+}) ions.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	01
1.1- MOTIVAÇÃO	04
1.2- OBJETIVOS	07
1.2.1- Objetivo geral.....	07
1.2.2- Objetivos específicos.....	07
1.3- ORGANIZAÇÃO DA TESE	08
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1- COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E IMPACTOS AMBIENTAIS	12
2.1.1- Combustíveis fósseis: Impactos ambientais, sociais e econômicos	12
2.1.2- Perspectivas futuras	16
2.2- SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA.....	17
2.2.1- Sistemas de armazenamento de energia térmica.....	18
2.2.2- Sistemas de armazenamento de energia mecânica.....	19
2.2.3- Sistemas de armazenamento de energia química.....	19
2.2.4- Sistemas de armazenamento de energia eletroquímica	19
2.2.4.1- Sistemas de armazenamento de energia em baterias.....	20
2.2.4.1.1- Baterias de chumbo-ácido.....	20
2.2.4.1.2- Baterias de íon-lítio.....	21
2.2.4.1.3- Baterias de níquel-cádmio.....	22
2.2.4.1.4- Baterias de sódio-enxofre.....	23
2.2.4.1.5- Baterias de íon-sódio.....	24
2.2.4.1.6- Baterias de metal-ar.....	24
2.2.4.1.7- Baterias de estado sólido.....	25
2.2.4.2- Sistema de armazenamento de energia em baterias de fluxo.....	27
2.2.5- Sistemas de armazenamento de energia elétrica.....	28
2.2.5.1- Capacitores.....	29
2.2.5.2- Supercapacitores.....	29
2.2.5.3- Sistemas de armazenamento de energia magnética supercondutora.....	31
2.2.6- Sistemas de armazenamento de energia híbridos.....	32
2.2.7- Principais eletrólitos de estado sólido.....	38

2.2.7.1- Mecanismo de transporte de íons em eletrólitos sólidos do tipo perovskita.....	43
2.2.7.2- Condutividade em eletrólitos sólidos.....	44
2.2.7.3- Estabilidade térmica e química dos eletrólitos sólidos.....	46
2.3- SENSORES ELETROQUIMICOS PARA DETECÇÃO DE METAIS PESADOS.....	47
2.3.1- Princípio de detecção eletroquímica de metais pesados.....	50
2.3.2- Detecção eletroquímica baseado em óxidos metálicos.....	52
2.4- ÓXIDO DE NIÓBIO E NIOBATOS DE METAIS ALCALINOS	53
2.4.1- Óxido de nióbio	58
2.4.1.1- Monóxido de nióbio (NbO)	58
2.4.1.2- Dióxido de nióbio (NbO ₂)	59
2.4.1.3- Pentóxido de nióbio (Nb ₂ O ₅)	61
2.4.2- Niobatos	70
2.4.2.1- Niobatos de metais alcalinos	72
2.4.2.2- Niobatos de metais alcalinos terrosos	73
2.4.2.3- Niobatos bimetálicos	78
2.5- MÉTODOS DE SÍNTESE	80
2.5.1- Síntese por sol-gel	80
2.5.2- Hidrotermal convencional e micro-ondas hidrotérmico	85
2.5.2.1- Método hidrotermal convencional	86
2.5.2.2- Método hidrotérmico com micro-ondas	89
2.5.3- Sonoquímica	91
2.5.4- Síntese de estado sólido	95
2.5.5- Síntese por moagem de alta energia	97
2.6- APLICAÇÕES DE NIOBATOS DE METAIS ALCALINOS E METAIS ALCALINOS TERROSOS.....	102
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA	105
3.1- SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NIOBATOS DE METAIS ALCALINOS TERROSOS.....	105
3.1.1- Materiais utilizados na síntese dos niobatos de metais alcalinos terrosos.....	105
3.1.2- Equipamentos utilizados na síntese dos niobatos de metais alcalinos terrosos.....	106

3.1.3- Caracterização dos niobatos de metais alcalinos terrosos.....	107
3.1.3.1- Difração de raios X (DRX).....	107
3.1.3.2- Refinamento de Rietveld.....	110
3.1.3.3- Espectroscopia Raman.....	111
3.1.3.4- Espectroscopia UV-vis.....	112
3.1.3.5- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS).....	114
3.1.3.6- Termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)..	115
3.1.4- Fluxograma do processo da síntese e caracterização dos niobatos de metais alcalinos terrosos.....	118
3.2- TÉCNICA DE VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	119
3.2.1- Componentes da célula eletroquímica.....	121
3.2.2- Voltamograma das curvas de voltametria cíclica.....	124
3.2.3- Janela de potencial da voltametria cíclica.....	127
3.2.4- Taxa de varredura na voltametria cíclica.....	127
3.3- ESPECTROSCOPIA DA IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA POTENCIOSTÁTICA (EIEP).....	128
3.4- VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA (VOC)	133
CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÕES DA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS NIOBATOS SINTETIZADOS...	136
4.1- DIFRAÇÃO RAIOS X (DRX) DAS AMOSTRAS DE MgNb ₂ O ₆ , CaNb ₂ O ₆ , BaNb ₂ O ₆ E SrNb ₂ O ₆	136
4.2- REFINAMENTO DE RIETVELD DAS AMOSTRAS DE MgNb ₂ O ₆ , CaNb ₂ O ₆ , BaNb ₂ O ₆ E SrNb ₂ O ₆	140
4.3- ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS DE MgNb ₂ O ₆ , CaNb ₂ O ₆ , BaNb ₂ O ₆ E SrNb ₂ O ₆	149
4.4- ESPECTROSCOPIA UV-VIS DAS AMOSTRAS DE MgNb ₂ O ₆ , CaNb ₂ O ₆ , BaNb ₂ O ₆ E SrNb ₂ O ₆	153
4.5- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS) DAS AMOSTRAS DE MgNb ₂ O ₆ , CaNb ₂ O ₆ , BaNb ₂ O ₆ e SrNb ₂ O ₆	157
4.6- ANÁLISE DA ESTABILIDADE TÉRMICA DAS AMOSTRAS DE MgNb ₂ O ₆ , CaNb ₂ O ₆ , BaNb ₂ O ₆ e SrNb ₂ O ₆	161

4.6.1- Termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras de MgNb ₂ O ₆ , CaNb ₂ O ₆ , BaNb ₂ O ₆ e SrNb ₂ O ₆	161
4.6.2- Difração de raio X (DRX) após a exposição das amostras em diferentes temperatura.....	167
CAPÍTULO 5- RESULTADOS E DISCUSSÕES DA CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS MODIFICADOS COM OS NIOBATOS SINTETIZADOS.....	170
5.1- TÉCNICA DE VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA AVALIAÇÃO DOS ELETRODOS MODIFICADOS POR MgNb ₂ O ₆ , CaNb ₂ O ₆ , BaNb ₂ O ₆ e SrNb ₂ O ₆	170
5.1.1- Janela de potencial da voltametria cíclica para eletrodos modificados.....	170
5.1.2- Reversibilidade e área de atividade dos eletrodos.....	172
5.2- TÉCNICA DA ESPECTROSCOPIA DA IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA POTENCIOSTÁTICA PARA AVALIAÇÃO DOS ELETRODOS MODIFICADOS POR MgNb ₂ O ₆ , CaNb ₂ O ₆ , BaNb ₂ O ₆ e SrNb ₂ O ₆	181
5.3 – TÉCNICA DA VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA (VOQ) PARA DETECÇÃO DOS METAIS PESADOS Pb ²⁺ E Cd ²⁺ EM MEIO AQUOSO.....	187
5.3.1- Estudo comparativo entre os eletrodos de trabalho modificados com os niobatos sintetizados (MgNb ₂ O ₆ , CaNb ₂ O ₆ , BaNb ₂ O ₆ e SrNb ₂ O ₆)	187
5.3.2- Otimização das condições dos ensaios para detecção e quantificação dos íons de Pb ²⁺ em meio aquoso	191
5.3.2.1- Otimização do potencial de deposição	191
5.3.2.2- Otimização do tempo de deposição	193
5.3.2.3- Otimização da frequência	194
5.3.2.4- Otimização da amplitude de modulação	195
5.3.2.5- Otimização do pH do eletrólito de suporte	197
5.3.3- Quantificação dos íons de Pb ²⁺ em meio aquoso	198
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	200
6.1- CONCLUSÕES.....	200
6.2- SUGESTÕES.....	206
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	208
ANEXOS	238

Anexo 1 – Pedido Nacional de Invenção Depositado no INPI: Síntese inédita, técnica da moagem de alta energia, sem tratamento térmico posterior, para obtenção do niobato de cálcio com estrutura semelhante a Rinersonita.....	239
Anexo 2 – Artigo Publicado em Revista: Synthesis of CaNb_2O_6 with a Rynersonite-like Structure: Morphology, Rietveld Refinement, Optical, and Vibrational Properties.....	244
Anexo 3 – Pedido Nacional de Invenção Depositado no INPI: Obtenção do BaNb_2O_6 , através da técnica da moagem de alta energia em temperatura ambiente, com propriedades que permitem sua utilização como eletrólito de estado sólido para armazenamento de energia e sensor eletroquímico	246
Anexo 4 – Artigo Publicado em Revista: BaNb_2O_6 at Room Temperature by Ball Milling Method: Structural, Optical, Morphology, and Electrochemistry Properties.....	251
Anexo 5 – Pedido Nacional de Invenção Depositado no INPI: Sensor eletroquímico à base de niobatos de metais alcalino terrosos, obtidos por moagem de alta energia, para detecção de íons Pb^{2+} e Cd^{2+} em soluções aquosas.....	253

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Emissões globais de gases de efeito estufa relacionadas à energia entre os anos de 2000 e 2022. Fonte: (IEA, 2023a).....	11
Figura 2.2 – Evolução do número de artigos publicados envolvendo os termos (a) <i>petroleum</i> , (b) <i>fossil fuel</i> , (c) <i>fuel oil</i> e (d) <i>diesel oil</i> na base de dados Scopus no dia 13 de fevereiro de 2023). Fonte: (ANP, 2021).....	13
Figura 2.3 – Reservas comprovadas de petróleo nas regiões geográficas em 2020 (bilhões de barris). Fonte: Adaptado de ZOU et al. (2018).....	15
Figura 2.4 – Roteiro do desenvolvimento tecnológico mundial e da revolução energética. Fonte: Adaptado de ZOU et al. (2018).....	15
Figura 2.5 – Consumo mundial de energia primária no período de 2000 a 2021. (a) Consumo mundial de energia primária estratificada por tipo de fonte energética em Exajoule [EJ], (b) Contribuição de cada tipo de fonte para atendimento consumo mundial de energia primária em porcentagem [%]. Fonte: Adaptado de BP (2022).....	16
Figura 2.6 – Classificação dos principais sistemas de armazenamento de energia. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).....	18
Figura 2.7 – Principais componentes de uma bateria de chumbo-ácido. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).....	21
Figura 2.8 – Principais componentes e operação de uma bateria de íon-lítio. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).....	22
Figura 2.9 – Principais componentes de uma bateria de níquel-cádmio. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).....	22
Figura 2.10 – Principais componentes e operação de uma bateria de sódio-enxofre. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).....	23
Figura 2.11 – Princípio de funcionamento de uma bateria de íon-sódio. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).....	24
Figura 2.12 – Principais componentes de uma bateria de metal-ar. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).....	25
Figura 2.13 – Diagrama esquemático de bateria líquida convencional e bateria de estado sólido. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).....	26

Figura 2.14 – Diagrama esquemático do sistema de armazenamento de energia em baterias de fluxo. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022)...	28
Figura 2.15 – Diagrama esquemático e princípio de funcionamento de um supercapacitor. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).....	30
Figura 2.16 – Diagrama esquemático de um sistema de armazenamento de energia magnética supercondutora. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).....	31
Figura 2.17 – Evolução do número de artigos publicados na base de dados Scopus no dia 16 de dezembro de 2024: (a) Envolvendo o termo <i>Battery</i> e (b) envolvendo o termo <i>supercapacitor or ultracapacitor</i> . Fonte: Autoria própria.....	34
Figura 2.18 – Evolução do número de artigos publicados envolvendo o termo <i>electrolyte and solid and state</i> na base de dados Scopus no dia 16 de dezembro de 2024. Fonte: Autoria própria.....	35
Figura 2.19 – Evolução do número de artigos publicados envolvendo o termo <i>electrolyte and solid and perovskite</i> na base de dados Scopus no dia 20 de dezembro de 2024. Fonte: Autoria própria.....	41
Figura 2.20 – Representação esquemática do modelo 3D (a) do eixo c (b) e a migração de íons de lítio no eletrólito sólido $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$. Fonte: Adaptado de Lu; Li (2021) e Stramare; Thangadurai; Weppner (2003).....	44
Figura 2.21 – Evolução do número de artigos publicados envolvendo o termo <i>sensor and heavy and metals</i> na base de dados Scopus no dia 04 de março de 2025. Fonte: Autoria própria.....	48
Figura 2.22 – Representação esquemática da espectroscopia de impedância eletroquímica. Fonte: Adaptado de Sulthana et al. (2024).....	50
Figura 2.23 – Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) do nióbio. Fonte: Adaptado de (Nico; Monteiro; Graça, 2016).....	55
Figura 2.24 – (a) Evolução do número de artigos publicados envolvendo o termo <i>niobium and electrolyte</i> , na base de dados Scopus no dia 05 de março de 2025. Fonte: Autoria própria, (b) Evolução do número de artigos publicados envolvendo o termo <i>oxide niobium and electrolyte</i> , na base de dados Scopus no dia 05 de março de 2025. Fonte: Autoria própria.....	56
Figura 2.25 – Estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) do NbO. Fonte: Adaptado de (Nico; Monteiro; Graça, 2016).....	58

Figura 2.26 – Estrutura do NbO ₂ (a) tetragonal e (b) rutilo. Fonte: Adaptado de Nico; Monteiro; Graça (2016).....	60
Figura 2.27 – Estrutura das cadeias (a) dupla do tipo RO ₃ , (b) de rutilo e (c) perovskita. Fonte: Bizeto et al. (2003).....	62
Figura 2.28 – Estrutura monoclinica da fase H-Nb ₂ O ₅ . Fonte: Nico; Monteiro; Graça (2016).....	64
Figura 2.29 – Estrutura monoclinica da fase B-Nb ₂ O ₅ . Fonte: Nico; Monteiro; Graça (2016).....	64
Figura 2.30 – Estrutura monoclinica da fase N-Nb ₂ O ₅ . Fonte: Nico; Monteiro; Graça (2016).....	65
Figura 2.31 – Estrutura tetragonal da fase M-Nb ₂ O ₅ . Fonte: Nico; Monteiro; Graça (2016).....	66
Figura 2.32 – Estrutura tetragonal da fase P-Nb ₂ O ₅ . Fonte: Nico; Monteiro; Graça (2016).....	67
Figura 2.33 – Estrutura monoclinica fase R-Nb ₂ O ₅ . Fonte: Nico; Monteiro; Graça (2016).....	67
Figura 2.34 – Estrutura monoclinica da fase Z-Nb ₂ O ₅ . Fonte: Nico; Monteiro; Graça (2016).....	67
Figura 2.35 – Estrutura ortorrômbica da fase T-Nb ₂ O ₅ . Fonte: Nico; Monteiro; Graça (2016).....	68
Figura 2.36 – Representação esquemática da estrutura perovskita (ABO ₃) cúbica. ●: sítio A; ○ (superfície cinza): sítio B; ○: íons de oxigênio. Fonte: Grabowska (2016).....	70
Figura 2.37 – Representação esquemática da estrutura cristalina típica do niobato alcalino. Fonte: Nico; Monteiro; Graça (2016).....	73
Figura 2.38 – Representação esquemática da estrutura cristalina ortorrômbica do niobato de cálcio ($a = 14,187 \text{ \AA}$, $b = 5,700 \text{ \AA}$, $c = 5,033 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 407,028 \text{ \AA}^3$). Fonte: Autoria própria - Por meio do software <i>Visualization Electronic and Structural Analysis</i> (VESTA), baseado nas informações do <i>American Mineralogist Crystal Structure Database</i> (AMCSD) - Card n° 9012222.....	74
Figura 2.39 – Representação esquemática da estrutura cristalina ortorrômbica do niobato de cálcio ($a = 14,926 \text{ \AA}$, $b = 5,752 \text{ \AA}$, $c = 5,204 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma =$	

90°; $V = 446,786 \text{ \AA}^3$). Fonte: Autoria própria - Por meio do software <i>Visualization Electronic and Structural Analysis</i> (VESTA), baseado nas informações do <i>American Mineralogist Crystal Structure Database</i> (AMCSD) - Card nº 9000191.....	75
Figura 2.40 – Representação esquemática da estrutura cristalina monoclinica do niobato de estrôncio ($a = 10,986 \text{ \AA}$, $b = 7,722 \text{ \AA}$, $c = 5,594 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90,37^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 446,78 \text{ \AA}^3$). Fonte: Autoria própria - Por meio do software <i>Visualization Electronic and Structural Analysis</i> (VESTA), baseado nas informações do AMCSD Card nº 0018962.....	76
Figura 2.41 – Árvore de simetria da estrutura duplos octaedros do óxido de nióbio. Fonte: BECK (2013).....	77
Figura 2.42 – Representação esquemática das estruturas cristalinas dos (a) niobato de estrôncio (SrNb_2O_6) e (b) niobato de bário (BaNb_2O_6). Fonte: Autoria própria - Por meio do software <i>Visualization Electronic and Structural Analysis</i> (VESTA), baseado nas informações dos cartões (a) AMCSD Card nº 0018962 e (b) <i>Materials Project</i> Card nº mp-555050.....	77
Figura 2.43 – Árvore de simetria da estrutura do tipo ortorrômbica do BaNb_2O_6 . Fonte: Beck (2013).....	78
Figura 2.44 – Representação esquemática da síntese por sol-gel. Fonte: Adaptado de Navas et al. (2021).....	80
Figura 2.45 – Resumo das etapas das sínteses tação esquemática da síntese por sol-gel tradicional e Pechini. Fonte: Adaptado de Navas et al. (2021).....	84
Figura 2.46 – Reator típico do método hidrotérmico. Fonte: Adaptado de Yang; Park (2019).....	86
Figura 2.47 – Etapas gerais para preparação hidrotérmica. Fonte: Adaptado de (Singh; Dhar; Paul, 2021; Yang; Park, 2019).....	87
Figura 2.48 – Etapas gerais do método hidrotérmico com micro-ondas. Fonte: Autoria própria.....	90
Figura 2.49 – Representação esquemática da formação de bolhas de cavitação e seu crescimento no processo de sonoquímica. Fonte: Adaptado de Qi et al. (2022).....	92
Figura 2.50 – Etapas gerais do método sonoquímica. Fonte: Autoria própria.....	93

Figura 2.51 – Instrumentos para síntese sonoquímica: (a) Banhos ultrassônicos; (b) Sonda ultrassônica; (c) Reator com solda ultrassônica; (d) Reator com solda longitudinal. Fonte: Adaptado de Głowniak et al. (2023).....	94
Figura 2.52 – Esquema da difusão de partículas de reação no estado sólido. Fonte: Adaptado de Athayde et al. (2016).....	96
Figura 2.53 – (a) Moinho de bolas por atrito; (b) Componentes do moinho de bolas por atrito. Fonte: Adaptado de Sherif El-Eskandarany et al. (2021).....	98
Figura 2.54 – Método de moagem de bolas planetário para redução do tamanho das partículas de pó. Fonte: Adaptado de Wei et al. (2023).....	99
Figura 2.55 – Trajetória moinho vibratório. Fonte: Adaptado de SPEX SAMPLE PREP.....	100
Figura 3.1 – Fluxograma do processo, desde os precursores (Nb_2O_5 e CaCO_3), passando pelo método de síntese e caracterização do niobato de magnésio (CaNb_2O_6)	118
Figura 3.2 – Diagrama esquemático do processo de fabricação dos eletrodos.....	122
Figura 3.3 – Diagrama esquemático da célula eletroquímica com sistema convencional de três eletrodos. Fonte: Adaptado de Ferreira (2021).....	123
Figura 3.4 – Representação típica de um voltamograma cíclico: (a) Curva com padrão retangular (semelhantes a capacitores quase ideal), (b) Curvas com padrão quase retangular (pseudocapacitores) e (c) Curvas que apresentam picos redox bem definidos (semelhantes a baterias). Fonte: Adaptado de Mohamad (2025).....	124
Figura 3.5 – (a) Diagrama da reversibilidade no gráfico I_p de Randles–Sevcík versus $v^{1/2}$. Fonte: Adaptado de (Yamada et al., 2022). (b) Comportamento da separação entre os picos anódico e catódico (ΔE_p) em função da velocidade de varredura (v): Processos reversíveis - ΔE_p permanece constante em torno de 59 mV, mesmo com aumento de v ; Processos quase-reversíveis - ΔE_p aumenta gradualmente com a varredura, sinalizando perda de equilíbrio entre transferência eletrônica e difusão; Processos irreversíveis - ΔE_p cresce rapidamente, indicando que a cinética da reação não acompanha a variação de potencial.....	126
Figura 3.6 – Espectro idealizado por Middlemiss et al. (2020) para um sistema e armazenamento de energia, junto a um circuito elétrico equivalente.....	131

Figura 3.7 – Circuito elétrico equivalente ajustado aos espectros de impedância eletroquímica potenciostática obtidos nos ensaios com eletrodos contendo como material ativo os niobatos $MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ e $SrNb_2O_6$	131
Figura 3.8 – (a) Forma de onda do potencial versus tempo da técnica da Voltametria Cíclica; (b) Ciclo do potencial na voltametria de onda quadrada; (c) Modulação do potencial em voltametria de onda quadrada; (d) Voltamograma típico de onda quadrada.....	134
Figura 4.1 – Padrão de difração das amostras de $MgO + Nb_2O_5$ em diferentes tempos de moagem.....	137
Figura 4.2 – Padrão de difração das amostras de $CaCO_3 + Nb_2O_5$ em diferentes tempos de moagem.....	138
Figura 4.3 – Padrão de difração das amostras de $BaCO_3 + Nb_2O_5$ em diferentes tempos de moagem.....	139
Figura 4.4 – Padrão de difração das amostras de $SrCO_3 + Nb_2O_5$ em diferentes tempos de moagem.....	140
Figura 4.5 – (a) Padrão de difração das amostras de $MgO + Nb_2O_5$ sob diferentes tempos de moagem, (b, c) gráficos para o refinamento de Rietveld realizado para as amostras de 3 e 4 horas, e (d) representação da célula unitária do niobato de magnésio obtido.....	141
Figura 4.6 – (a) Padrão de difração das amostras de $CaCO_3 + Nb_2O_5$ sob diferentes tempos de moagem, (b, c) gráficos para o refinamento de Rietveld realizado para as amostras de 3 e 4 horas, e (d) representação da célula unitária do niobato de cálcio obtido.....	142
Figura 4.7 – (a) Padrão de difração das amostras de $BaCO_3 + Nb_2O_5$ sob diferentes tempos de moagem, (b, c) gráficos para o refinamento de Rietveld realizado para as amostras de 3 e 4 horas, e (d) representação da célula unitária do niobato de bário obtido.....	143
Figura 4.8 – (a) Padrão de difração das amostras de $SrCO_3 + Nb_2O_5$ sob diferentes tempos de moagem, (b, c) gráficos para o refinamento de Rietveld realizado para as amostras de 3 e 4 horas, e (d) representação da célula unitária do niobato de estrôncio obtido.....	144
Figura 4.9 – Comparação dos modos vibracionais do espectro Raman do pó de $MgNb_2O_6$ (Santos et al., 2007), de Nb_2O_5 (Camargo; Longo; Leite, 2000), de	

MgO (Kim; Kim, 2009) versus o espectro Raman da amostra de MgNb ₂ O ₆ sintetizado.....	151
Figura 4.10 – Espectro Raman teórico de CaTa ₂ O ₆ , disponível em https://ruff.info/Rynersonite/R080064 versus o espectro Raman da amostra de CaNb ₂ O ₆ sintetizado.....	151
Figura 4.11 – Modo vibracional do espectro Raman de um filme fino de BaNb ₂ O ₆ com estrutura ortorrômbica (Kim et al., 2004) versus o espectro Raman da amostra de BaNb ₂ O ₆ sintetizado.....	152
Figura 4.12 – Modos vibracionais do Espectro Raman do pó de SrNb ₂ O ₆ sintetizado pela técnica hidrotermal (Cho et al., 2010a) versus o espectro Raman da amostra de SrNb ₂ O ₆ sintetizado.....	153
Figura 4.13 – (a) Espectros UV-vis da amostra de MgNb ₂ O ₆ com tempo de moagem de 0,5, 1, 2, 3 e 4h; <i>Bandgaps</i> ópticos (E_g) com tempo de moagem de (b) 1h, (c) 3h e (d) 4h.....	154
Figura 4.14 – (a) Espectros UV-vis da amostra de CaNb ₂ O ₆ com tempo de moagem de 0,5, 1, 2, 3 e 4h; <i>Bandgaps</i> ópticos (E_g) com tempo de moagem de (b) 1h, (c) 3h e (d) 4h.....	155
Figura 4.15 – (a) Espectros UV-vis da amostra de BaNb ₂ O ₆ com tempo de moagem de 0,5, 1, 2, 3 e 4h; <i>Bandgaps</i> ópticos (E_g) com tempo de moagem de (b) 1h, (c) 3h e (d) 4h.....	155
Figura 4.16 – (a) Espectros UV-vis da amostra de SrNb ₂ O ₆ com tempo de moagem de 0,5, 1, 2, 3 e 4h; <i>Bandgaps</i> ópticos (E_g) com tempo de moagem de (b) 1h, (c) 3h e (d) 4h.....	157
Figura 4.17 – (a) MEV com ampliação de 5 kX, (b) MEV com ampliação de 50 kX, (c) Mapeamento das camadas do EDS e (d) Espectro do EDS da amostra de MgNb ₂ O ₆ com tempo de moagem de 3h.....	159
Figura 4.18 – (a) MEV com ampliação de 9,98 kX, (b) MEV com ampliação de 51,50 kX, (c) Mapeamento das camadas do EDS e (d) Espectro do EDS da amostra de CaNb ₂ O ₆ com tempo de moagem de 3h.....	159
Figura 4.19 – (a) MEV com ampliação de 8,05 kX, (b) MEV com ampliação de 40,40 kX, (c) Mapeamento das camadas do EDS e (d) Espectro do EDS da amostra de BaNb ₂ O ₆ com tempo de moagem de 3h.....	160

Figura 4.20 – (a) MEV com ampliação de 10,5 kX, (b) MEV com ampliação de 53,00 kX, (c) Mapeamento das camadas do EDS e (d) Espectro do EDS da amostra de SrNb ₂ O ₆ com tempo de moagem de 3h.....	160
Figura 4.21 – (a) Curvas TGA e dTGA e (b) Curvas TGA e DSC da amostra de MgNb ₂ O ₆ com tempo de moagem de 3h.....	163
Figura 4.22 – (a) Curvas TGA e dTGA e (b) Curvas TGA e DSC da amostra de CaNb ₂ O ₆ com tempo de moagem de 3h.....	164
Figura 4.23 – (a) Curvas TGA e dTGA e (b) Curvas TGA e DSC da amostra de BaNb ₂ O ₆ com tempo de moagem de 3h.....	165
Figura 4.24 – (a) Curvas TGA e dTGA e (b) Curvas TGA e DSC da amostra de SrNb ₂ O ₆ com tempo de moagem de 3h.....	166
Figura 4.25 – (a) Difração de raios X do MgNb ₂ O ₆ , sintetizado por 3h utilizando a técnica de moagem de alta energia à temperatura ambiente, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C, (b) Comparação entre os espectros da difração de raios X do MgNb ₂ O ₆ sintetizado sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 800°C..	167
Figura 4.26 – (a) Difração de raios X do CaNb ₂ O ₆ , sintetizado por 3h utilizando a técnica de moagem de alta energia à temperatura ambiente, 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C, (b) Comparação entre os espectros da difração de raios X do CaNb ₂ O ₆ sintetizado sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 700 °C..	167
Figura 4.27 – (a) Difração de raios X do BaNb ₂ O ₆ , sintetizado por 3h utilizando a técnica de moagem de alta energia à temperatura ambiente, 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C, (b) Comparação entre os espectros da difração de raios X do BaNb ₂ O ₆ sintetizado sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 700 °C..	168
Figura 4.28 – (a) Difração de raios X do SrNb ₂ O ₆ , sintetizado por 3h utilizando a técnica de moagem de alta energia à temperatura ambiente, 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C, (b) Comparação entre os espectros da difração de raios X do SrNb ₂ O ₆ sintetizado sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 700 °C.....	168
Figura 5.1 – Voltamograma cíclico dos eletrodos com material ativo composto por (a) MgNb ₂ O ₆ , (b) CaNb ₂ O ₆ , (c) BaNb ₂ O ₆ e (d)SrNb ₂ O ₆ em solução aquosa contendo 5x10 ⁻³ mol/L de K ₃ Fe(CN) ₆ /K ₃ Fe(CN) ₆ .3H ₂ O em eletrólito suporte de KCl 0,1 mol/L, utilizando uma velocidade de varredura de 100 mV/s.....	171
Figura 5.2 – Voltamograma cíclico dos eletrodos com material ativo de: (a) MgNb ₂ O ₆ , (b) CaNb ₂ O ₆ , (c) BaNb ₂ O ₆ e (d) SrNb ₂ O ₆	172

Figura 5.3 – Intensidade de corrente versus quadrado da taxa de varredura durante o ensaio eletroquímico dos eletrodos com material ativo de: (a) $MgNb_2O_6$, (b) $CaNb_2O_6$, (c) $BaNb_2O_6$ e (d) $SrNb_2O_6$	173
Figura 5.4 – Variações da diferença de potencial entre os picos anódico e catódico (ΔE_p) em função da velocidade de varredura (v) durante o ensaio eletroquímico dos eletrodos com material ativo de: (a) $MgNb_2O_6$, (b) $CaNb_2O_6$, (c) $BaNb_2O_6$ e (d) $SrNb_2O_6$	175
Figura 5.5 – Logaritmo da corrente de pico anódico (I_{PA}) ou catódico (I_{PC}) em função do logaritmo da velocidade de varredura (v) durante o ensaio eletroquímico dos eletrodos com material ativo de: (a) $MgNb_2O_6$, (b) $CaNb_2O_6$, (c) $BaNb_2O_6$ e (d) $SrNb_2O_6$	176
Figura 5.6 – Contribuição das correntes capacitiva e difusiva do eletrodo com material ativo de $MgNb_2O_6$ nas seguintes velocidades de varredura: (a) 1 mV/s, (b) 50 mV/s (c) 100 mV/s e (d) variação de 1 a 100 mV/s.....	177
Figura 5.7 – Contribuição das correntes capacitiva e difusiva do eletrodo com material ativo de $CaNb_2O_6$ nas seguintes velocidades de varredura: (a) 1 mV/s, (b) 50 mV/s (c) 100 mV/s e (d) variação de 1 a 100 mV/s.....	178
Figura 5.8 – Contribuição das correntes capacitiva e difusiva do eletrodo com material ativo de $BaNb_2O_6$ nas seguintes velocidades de varredura: (a) 1 mV/s, (b) 50 mV/s (c) 100 mV/s e (d) variação de 1 a 100 mV/s.....	179
Figura 5.9 – Contribuição das correntes capacitiva e difusiva do eletrodo com material ativo de $SrNb_2O_6$ nas seguintes velocidades de varredura: (a) 1 mV/s, (b) 50 mV/s (c) 100 mV/s e (d) variação de 1 a 100 mV/s.....	180
Figura 5.10 – Diagramas de Nyquist dos eletrodos com material ativo de $MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ e $SrNb_2O_6$, com medições realizadas na faixa de 10 mHz a 1 MHz.....	182
Figura 5.11 – Diagramas de Nyquist com deconvolução das curvas compostas por dois arcos semicirculares, indicando a ocorrência de múltiplos processos relacionais característicos de sistemas eletroquímicos heterogêneos nos eletrodos com material ativo de (a) $MgNb_2O_6$, (b) $CaNb_2O_6$, (c) $BaNb_2O_6$ e (d) $SrNb_2O_6$, com medições realizadas na faixa de 10mHz a 1 MHz.....	183
Figura 5.12 – Voltamogramas de onda quadradas correspondentes aos picos de oxidação das espécies: (a) Chumbo (Pb^{2+}) a 0,5 mg/L e (c) Cádmiio (Cd^{2+}) a 0,2	

mg/L, bem como os gráficos de intensidade de corrente com seus respectivos desvios-padrão para as espécies (b) Pb^{2+} (0,5 mg/L) e (d) Cd^{2+} (0,2 mg/L), obtidos nas superfícies dos eletrodos modificados com carbono *black* (CB), CB + $MgNb_2O_6$, CB + $CaNb_2O_6$, CB + $BaNb_2O_6$ e CB + $SrNb_2O_6$, em solução de KCl 0,1 mol/L. Condições experimentais: tempo de deposição de 300s; potencial inicial: -0,2V; potencial final: -1,0V; frequência: 15Hz; amplitude de modulação: 40mV; incremento de potencial (ΔE): 5mV; e potencial de deposição: -1,2V; pH do eletrólito de suporte: 5,5..... 189

Figura 5.13 – Voltamogramas de onda quadradas correspondentes: (a) picos de oxidação dos íons de chumbo (Pb^{2+}) a 0,5 mg/L e (b) intensidade de corrente com seus respectivos desvios-padrão, obtidos nas superfícies dos eletrodos modificados com carbono *black* (CB)+ $SrNb_2O_6$, em solução de KCl 0,1 mol/L, para diferentes potenciais de deposição. Condições experimentais: tempo de deposição de 300s; potencial inicial: -0,2V; potencial final: -1,0V; frequência: 15Hz; amplitude de modulação: 40mV; incremento de potencial (ΔE): 5mV, pH do eletrólito de suporte: 5,5..... 192

Figura 5.14 – Voltamogramas de onda quadradas correspondentes: (a) picos de oxidação dos íons de chumbo (Pb^{2+}) a 0,5 mg/L e (b) intensidade de corrente com seus respectivos desvios-padrão, obtidos nas superfícies dos eletrodos modificados com carbono *black* (CB)+ $SrNb_2O_6$, em solução de KCl 0,1 mol/L, para diferentes tempos de deposição. Condições experimentais: potencial de deposição de -0,8V; potencial inicial: -0,2V; potencial final: -1,0V; frequência: 15Hz; amplitude de modulação: 40mV; incremento de potencial (ΔE): 5mV; pH do eletrólito de suporte: 5,5..... 194

Figura 5.15 – Voltamogramas de onda quadradas correspondentes: (a) picos de oxidação dos íons de chumbo (Pb^{2+}) a 0,5 mg/L e (b) intensidade de corrente com seus respectivos desvios-padrão, obtidos nas superfícies dos eletrodos modificados com carbono *black* (CB)+ $SrNb_2O_6$, em solução de KCl 0,1 mol/L, para diferentes frequências. Condições experimentais: potencial de deposição de -0,8V; tempo de deposição de 300s; potencial inicial: -0,2V; potencial final: -1,0V; amplitude de modulação: 40mV; incremento de potencial (ΔE): 5mV; pH do eletrólito de suporte: 5,5..... 195

Figura 5.16 – Voltamogramas de onda quadradas correspondentes: (a) picos de oxidação dos íons de chumbo (Pb^{2+}) a 0,5 mg/L e (b) intensidade de corrente com seus respectivos desvios-padrão, obtidos nas superfícies dos eletrodos modificados com carbono *black* (CB) + $SrNb_2O_6$, em solução de KCl 0,1 molL⁻¹, para diferentes amplitudes de modulação. Condições experimentais: potencial de deposição de -0,8V; tempo de deposição de 300s; potencial inicial: -0,2V; potencial final: -1,0V; frequência: 15Hz; incremento de potencial (ΔE): 5mV pH do eletrólito de suporte: 5,5..... 196

Figura 5.17 – Voltamogramas de onda quadradas correspondentes: (a) picos de oxidação dos íons de chumbo (Pb^{2+}) a 0,5 mg/L e (b) intensidade de corrente com seus respectivos desvios-padrão, obtidos nas superfícies dos eletrodos modificados com carbono *black* (CB)+ $SrNb_2O_6$, em solução de KCl 0,1 mol/L, para diferentes pH do eletrólito de suporte. Condições experimentais: potencial de deposição de -0,8V; tempo de deposição de 300s; potencial inicial: -0,2V; potencial final: -1,0V; frequência: 15Hz; amplitude de modulação: 40mV; incremento de potencial (ΔE): 5mV..... 197

Figura 5.18 – Curvas analíticas do processo de oxidação do íon Pb^{2+} na superfície do eletrodo modificado com niobato de estrôncio, com condições experimentais otimizadas da técnica VOQ (Tabela 5.4) 199

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Vantagens e desvantagens da utilização das baterias de estado sólido em relação as baterias com eletrólito líquido. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).....	27
Tabela 2.2: Característica principal dos métodos de síntese por sol-gel. Fonte: Adaptado de Navas et al. (2021).....	84
Tabela 3.1: Precursores utilizados na síntese do niobatos.....	106
Tabela 3.2: Característica exotérmica ou endotérmica dos picos DSC, de acordo com sua origem física ou química. Fonte: Adaptado de Gordon (1963)....	117
Tabela 4.1: Resultados dos refinamentos pelo método de Rietveld para as amostras $MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ e $SrNb_2O_6$	145
Tabela 4.2: Resultados de refinamento de Rietveld obtidos para padrão de difração experimental do $CaNb_2O_6$ e parâmetros cristalográficos do cartão ICSD 24091.....	146
Tabela 4.3: Resultados de refinamento de Rietveld obtidos para padrão de difração experimental do $BaNb_2O_6$ e parâmetros cristalográficos do cartão ICSD 39320.....	146
Tabela 4.4: Resultados de refinamento de Rietveld obtidos para padrão de difração experimental do $SrNb_2O_6$ e parâmetros cristalográficos do cartão ICSD 60782.....	147
Tabela 4.5: Resultados de refinamento de Rietveld obtidos para padrão de difração experimental do $MgNb_2O_6$ e parâmetros cristalográficos do cartão ICSD 85008.....	147
Tabela 4.6: Tamanhos dos cristalitos, estimados pela equação de Scherrer, das amostras de DRX experimental de $MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ e $SrNb_2O_6$ refinadas pelo método de Rietveld.....	148
Tabela 5.1: Parâmetros estimados por meio da ferramenta <i>Electrochemical Circle Fit</i> (Nova 2.1.8) e ajustados a partir da espectroscopia da impedância eletroquímica potenciostática, para eletrodos contendo ativos $MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ e $SrNb_2O_6$	182

Tabela 5.2: Condutividade iónica total estimada para células eletroquímicas com eletrodos de trabalho contendo os materiais ativos $MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ e $SrNb_2O_6$	184
Tabela 5.3: Comparação de condutividades iônica entre diferentes tipos de eletrólitos sólidos utilizados em baterias de lítio.....	185
Tabela 5.4: Parâmetros otimizados para técnica de VOQ, LD e LQ para o processo detecção e quantificação do íon de Pb^{2+} , utilizando eletrodos modificados com carbono <i>black</i> (CB)+ $SrNb_2O_6$, em solução de KCl 0,1mol/L.....	199

NOMENCLATURA

3D	3(três) dimensões
A	Área do eletrólito sólido
A _e	Área do eletrodo de trabalho
a, b, c	Comprimento dos eixos da célula unitária
ABO ₃ ou AB ₂ O ₆	Estrutura da perovskitas
AC	Carbono ativado
AMCSD	<i>American Mineralogist Crystal Structure Database</i>
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ARF	Analizador de resposta em frequência
As ²⁺	Íon de arsênio
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
B	Coefficiente angular da curva de calibração dos sensores eletroquímicos
BaCO ₃	Carbonato de bário
(Ba,Sr) ₂ (Nb,Ti) ₂ (O,OH) ₇	Bariopirocloro
(Ba,Sr) ₂ (Nb,Ti,Ta) ₂ (O,OH,F) ₇	Pandaíta
BaNb ₂ O ₆	Niobato de bário
BaSO ₄	Sulfato de bário
BaTiO ₃	Titanato de bário
BaZrO ₃	Zirconato de bário
BiFeO ₃	Ferrita de bismuto
B _{iso}	Fator térmico isotrópico
B-Nb ₂ O ₅	Fase <i>Blatter</i> do pentóxido de nióbio
<i>c</i>	Velocidade da luz
C _o	Concentração do eletrólito de suporte
CA	Corrente alternada
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CaNb ₂ O ₆	Niobato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
Cap	Capacitância

CaTiO ₃	Titanato de cálcio
CaZrO ₃	Zirconato de cálcio
CB	Carbono <i>Black</i>
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CC	Corrente contínua
CCC	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
C _D	Coefficiente de difusão dos íons
Cd ²⁺	Íon de cádmio
CE	Contra eletrodo
(Ce,Na,Ca) ₂ (Ti,Nb) ₂ O ₆	Loparita
CFC	Estrutura cristalina cúbica de face centrada
CIF	<i>Crystallographic Information Framework</i>
CMC	Campus Manaus Centro
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Covid-19	Corona vírus disease – 2019
Cu ²⁺	Íon de cobre
C(x)	Componente Cauchyiano
d	Espessura do eletrólito sólido
<i>D</i>	Tamanho do cristalito
DC	Diferença de potencial contínuo
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
dTGA	Derivada da curva de termogravimetria
E _{BC}	Posição potencial da banda de condução
E _{BV}	Posição potencial da banda de valência
ECL	Eletroquimiluminescência
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia
EDTA	Ácido etilenodiamino tetraacético
E _e	Energia de elétrons livres na escala do hidrogênio (aproximadamente igual a 4,5 eV)

EFC	Elemento de fase constante
E_g	<i>Bandgap</i> óptico de um semiconductor
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ET	Eletrodo de trabalho
Er^{3+}	Íon de Érbio
EUA	Estados Unidos da América
F	Constante de Faraday
$f(R)$	Função de Kubelka-Munk
FTO	Dióxido de estanho dopado com flúor
FWHM	Largura a meia altura do pico de difração
G(x)	Componente Gaussiano
GEE	Gases de efeito estufa
GLP	Gás liquefeito de petróleo
G_oF	Fator de qualidade do ajuste por refinamento Rietveld
Gr	Grafeno
h	Constante de Planck
H_2	Gás Hidrogênio
H_2O	Molécula da Água
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
HC	Hidrocarbonetos
HCl	Ácido clorídrico
HCOOH	Ácido fórmico
Hg^{2+}	Íon de mercúrio
$H-Nb_2O_5$	Fase <i>Hoch</i> do pentóxido de nióbio
HNO_3	Ácido nítrico
H_3PO_4	Ácido fosfórico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
I	Intensidade de corrente elétrica
I_0	Intensidades experimentais da amostra no processo de refinamento de Rietveld
I_{pa}	Intensidade da corrente de pico anódico
I_c	Intensidades calculadas da amostra no processo de refinamento de Rietveld

I_{pc}	Intensidade da corrente de pico catódico
I_p	Intensidade da corrente elétrica de pico
I_{nt}	Fator de escala da função de pseudo-Voigt
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IFAM	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas
INOVA	Polo de Inovação Manaus
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
k	Constante de Scherrer = 0,91
$K_2Al_2O_4$	Óxido de alumínio de potássio
$K_3Fe(CN)_6$	Ferricianeto de potássio anidro
$K_3Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	Ferricianeto de potássio tri-hidratado
KCl	Cloreto de potássio
KOH	Hidróxido de potássio
$KNbO_3$	Niobato de potássio
LD	Limite de detecção
$LiClO_4$	Perclorato de lítio
$LiNbO_3$	Niobato de lítio
LIPON	Fosfato de alumínio lítio
LiTFSI	Sal de lítio
LPQ	Laboratório de Processos Químicos
LQ	Limite de quantificação
LSCN	Laboratório de Sinterização e Caracterização de Nanomateriais
M	Peso atômico do elemento químico
MAE	Moagem de alta energia
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MgO	Óxido de Magnésio
$MgNb_2O_6$	Niobato de Magnésio
MOF's	<i>Metal-Organic Frameworks</i>
M^+	Cátion monovalente (exemplo: Li^+ , Na^+ , K^+)
M^{2+}	Cátion divalente (exemplo: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})

M^+NbO_3 , ($M^+ = Li^+, Na^+, K^+$)	Niobatos de metais alcalinos
$M^{2+}NbO_3$, ($M^{2+} = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$)	Niobatos de metais alcalinos terrosos
M-Nb ₂ O ₅	Fase <i>Medium</i> do pentóxido de nióbio
MRD	Módulo de reflectância difusa
n_T	Expoente de Tauc
N	Número de observações experimentais
N ₂	Gás nitrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio
(Na ₃ ,Ca) ₂ (Nb,Ti)(O,F) ₇	Pirocloro
NaNbO ₃	Niobato de sódio
NaOMe	Metóxido de sódio
NASICON	Condutores superiônicos com estrutura de fosfato de titânio de sódio
NbCl ₅	Pentacloroeto de nióbio
NbO	Monóxido de nióbio
NbO ₂	Dióxido de nióbio
NbO ₃ ²⁻	Niobatos
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de nióbio
Nb ₂ O ₆ ²⁻	Niobatos
NMP	N-metil-2-pirrolidona
N-Nb ₂ O ₅	Fase <i>Nadeln</i> do pentóxido de nióbio
NDC	Contribuição Nacionalmente Determinada
n_e	Número de elétrons
Nox	Óxido de nitrogênio
O _{cc}	Ocupação
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização da Nações Unidas
P	Número de parâmetros de ajuste no processo de refinamento de Rietveld
Pb ²⁺	Íon de chumbo
PbTiO ₃	Titanato de chumbo
PbZO ₃	Zirconato de chumbo

PVDF	Fluoreto de polivinilideno
PEG	Polietilenoglicol
PEO	Polietileno óxido
PPAC	Pedra do Pescada Argentino Calcinada
Q	Carga elétrica transferida durante uma reação eletroquímica
RE	Eletrodo de referência
R_{exp}	Erro esperado no processo de refinamento
R_{HF}	Resistência ôhmica do analito
R-Nb ₂ O ₅	Fase <i>Prismen</i> do pentóxido de nióbio
R_{wp}	Erro residual ponderado do processo de refinamento
S	Coefficiente de dispersão
Sb	Desvio padrão
SN	Succinonitrila
SO ₄	Sulfato
SrCO ₃	Carbonato de estrôncio
SrNb ₂ O ₆	Niobato de estrôncio
SrTiO ₃	Titanato de estrôncio
SrZrO ₃	Zirconato de estrôncio
TGA	Termogravimetria
TiO	Óxido de Titânio
TiO ₂	Dióxido de Titânio
T-Nb ₂ O ₅	Fase <i>Tief</i> do pentóxido de nióbio
TT-Nb ₂ O ₅	Fase <i>Tief-Tief</i> do pentóxido de nióbio
U	Potencial de polarização
u.a.	Unidade arbitrária
UFPA	Universidade Federal do Pará
UV	Ultravioleta visível
UV-vis	Espectroscopia no ultravioleta visível
ν	Frequência da onda na espectroscopia UV-vis
V	Volume da célula unitária
V ^{x+}	Íon de vanádio
VC	Voltametria cíclica

VESTA	<i>Visualization Electronic and Structural Analysis</i>
VOQ	Voltametria de onda quadrada
Yb ³⁺	Íon de itérbio
Y _{cal}	Intensidade da difração de raios X das amostras, refinado pelo método de Rietveld
Y _{obs}	Intensidade da difração de raios X das amostrações
W	Impedância de Warburg
Z	Módulo da Impedância
Z'	Parte real da impedância
Z''	Parte imaginária da impedância
Z _{EQ}	Número de elementos químicos para uma única célula unitária
Zr	Zircônio

Símbolos - Letras Gregas

α, β, γ	Ângulos entre os eixos da célula unitária
λ	Comprimento de onda
α_λ	Coeficiente de absorção como uma função do comprimento de onda $\alpha(\lambda)$
σ	Condutividade do eletrólito sólido
σ_e	Condutividade eletrônica
θ	Ângulo do feixe de difração
Φ	Deslocamento de fase entre o potencial e corrente elétrica
$\rho V(x)$	Função pseudo-Voigt
η	função dos parâmetros de Lorentz, Gaussiano e FWHM.
ω	Frequência angular
ω_i	Fatores de peso relacionados a I ₀ e I _c
ν	Velocidade de varredura
χ	Eletronegatividade

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Apesar dos riscos atuais de degradação ao meio ambiente fornecidos nas etapas de extração, transporte e processamento das fontes de energia primária, o fornecimento de energia contínuo é necessário para o crescimento e desenvolvimento da sociedade mundial (Sandaka; Kumar, 2023). Para lidar com a crescente demanda, é necessário considerar a busca por sinergia entre as fontes de energia convencionais não renováveis (combustíveis fósseis e materiais nucleares) e as não convencionais, fontes de energia renováveis, como solar, eólica, hidrelétrica, geotérmica, bioquímica e fontes de energia das marés). Para tanto, torna-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para conversão de energia e/ou otimização dos processos de extração (Sandaka; Kumar, 2023).

Além disso, devem ser levados em consideração: o fato do gás carbônico (CO₂) ser o principal composto, gerado pela queima dos combustíveis fósseis, e que contribui com a formação de gases de efeito estufa (GEE) (Yadav; Deppenkemper; Pischinger, 2023); que as emissões totais de GEE relacionadas à energia aumentaram em torno de 1% em 2022, com uma alta histórica de 41,3 Gt CO₂-eq; e que as emissões de CO₂ da queima de combustíveis fósseis utilizada para geração de energia, processos de combustão nas industriais, edifícios comerciais, residenciais e transporte (rodoviário, ferroviário, naval e aéreo), representaram 78% das emissões globais de GEE relacionadas à energia em 2022 (Yadav; Deppenkemper; Pischinger, 2023). Em 2022, o setor de transporte contribuiu em 22% das emissões globais de GEE (Yadav; Deppenkemper; Pischinger, 2023).

A atual demanda energética, assim como, os impactos ecológicos ocasionados pelos derivados do petróleo, têm impulsionado estudos na busca pela substituição parcial ou total desses produtos na cadeia econômica. No entanto, as características intermitentes e imprevisíveis dessas novas fontes tornam a geração de energia competitiva apenas quando acompanhada do desenvolvimento paralelo de sistemas de armazenamento eficientes e eficazes (Dutta et al., 2023). Além disso, o armazenamento é crucial para atender às demandas de energia em horários específicos e para garantir o fornecimento em áreas remotas, como é o caso das comunidades ribeirinhas do estado do Amazonas.

Entre as diversas tecnologias eletroquímicas disponíveis atualmente, baterias e supercapacitores têm dominado o campo do armazenamento de energia, tornando-se indispensáveis no setor energético (Fukuhara et al., 2024; K et al., 2024; Li et al., 2024b;

Mutić et al., 2024; Zahra et al., 2024; Zhao et al., 2024a). Esses dispositivos são de grande interesse tanto por suas amplas aplicações quanto pelo potencial de revelar novos conhecimentos científicos através de pesquisas e desenvolvimento. Ao longo do tempo, esses campos evoluíram consideravelmente em termos de design e eficiência. Atualmente, a indústria de transportes tem enfatizado a necessidade de equilibrar densidade de energia e potência em sistemas de armazenamento, especialmente com a introdução de veículos elétricos híbridos e totalmente elétricos. Baterias e supercapacitores são fundamentais nesse contexto, liderando o armazenamento de energia em diversas aplicações. É evidente que a pesquisa e o desenvolvimento no campo das baterias e supercapacitores são extensos e diversificados (Dutta et al., 2023). Contudo, o eletrólito é um componente essencial tanto em baterias quanto em supercapacitores, pois facilita a movimentação de íons entre o ânodo e o cátodo nas baterias e entre os eletrodos nos supercapacitores. Atualmente, há um interesse crescente em pesquisas sobre eletrólitos de estado sólido, devido às suas vantagens, como maior segurança, densidade de energia, estabilidade térmica e vida útil, além de serem menos tóxicos que os eletrólitos líquidos. No entanto, desafios como aumentar a condutividade iônica, melhorar a facilidade de fabricação e reduzir os custos, características presentes nos eletrólitos líquidos, ainda precisam ser superados.

Shao et al. (2020) desenvolveram um novo eletrólito de óxido sólido com a composição nominal de $\text{Li}_{29}\text{Zr}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}$ (LZNO) e LZNO dopado com alumínio, utilizando o método sol-gel. As condutividades iônicas dos materiais foram investigadas e comparadas pela primeira vez. Todos os compostos sintetizados exibiram uma estrutura ortorrômbica. O LZNO puro exibe uma condutividade iônica total de $5,90 \times 10^{-5}$ S/cm a 25°C , com uma baixa energia de ativação para condução, com valor de 0,20 eV. A dopagem com alumínio aumentou significativamente a condutividade iônica total, alcançando $2,41 \times 10^{-4}$ S/cm à temperatura ambiente.

Vicentini et al. (2021) investigaram o comportamento físico-químico do material compósito composto por nanopartículas de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) decorado com grafeno (Gr) e suas promissoras propriedades eletroquímicas em supercapacitores. O compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{Gr}$ apresentou desempenho notável, com o grafeno contribuindo para a estabilidade eletroquímica e transporte eletrônico ultrarrápido, enquanto o Nb_2O_5 proporciona reações redox de superfície rápidas e reversíveis. O eletrodo compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{Gr}$ aumentou significativamente as densidades de energia e potência, de 4 para $18 \mu\text{Wh}/\text{cm}^3$ e de 0,5 para $2 \mu\text{W}/\text{cm}^3$, respectivamente. Além disso, a diferença de potencial

da célula subiu de 0,4 para 0,6 V, enquanto a capacitância areal passou de 27,5 para 150 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, e a resistência equivalente foi reduzida em três vezes.

Harikumar; Batabyal (2024) desenvolveram eletrólitos poliméricos finos, transparentes e flexíveis utilizando pectina, polietilenoglicol (PEG) e cloreto de cálcio (CaCl_2), com CaCl_2 atuando como agente de reticulação para a formação do filme. Análises estruturais confirmaram a formação da matriz polimérica de pectina/ CaCl_2 (PeO) e de PEG/pectina/ CaCl_2 (PPe) e suas propriedades térmicas e eletroquímicas dos eletrólitos foram avaliadas. Supercapacitores simétricos foram fabricados utilizando carbono ativado (AC) como material de eletrodo, fibra de carbono funcionalizada como substrato condutor, e os filmes de pectina (PeO e PPe) como eletrólitos. O dispositivo com AC como eletrodo e PPe como eletrólito [AC/PPe/AC] apresentou uma capacitância específica de 879 mF/cm^2 a 15 mA/cm^2 , valor significativamente maior do que o obtido com PeO como eletrólito [AC/PeO/AC]. A estabilidade cíclica do supercapacitor [AC/PPe/AC] foi de 83% após 5000 ciclos. Três supercapacitores conectados em série foram capazes de acender 5 LEDs, indicando que os eletrólitos de PPe são promissores para dispositivos de armazenamento de energia flexíveis, portáteis e biocompatíveis.

Vijaya; Usha Rani (2024) desenvolveram um eletrólito polimérico sólido como separador para baterias de íon-lítio, utilizando uma mistura de polímeros sintéticos [poli (cloreto de vinilideno-co-acrilonitrila) e polietilenoglicol] com perclorato de lítio (LiClO_4) e diferentes concentrações de plastificante (carbonato de propileno). O eletrólito apresentou uma condutividade iônica de até 10^{-4} S/cm e uma estabilidade eletroquímica de 4,5 V em temperatura ambiente. Além disso, inibiu o crescimento de dendritos de lítio e mostrou melhora na resistência à tração e nas propriedades dielétricas. Esses resultados indicam que a membrana polimérica é uma opção promissora como separador em baterias de íon-lítio.

Lakshmanan et al. (2024) desenvolveram um eletrólito com estrutura do tipo perovskita $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO) usando a técnica sol-gel, visando melhorar a mobilidade dos íons de lítio e a condutividade iônica. O LLTO densificado (em forma de pellet) apresentou condutividade significativamente maior em comparação com o LLTO em pó, devido ao seu arranjo compacto de íons, que facilita a movimentação dos íons. Um dispositivo de estado sólido com $\text{LiFePO}_4/\text{LLTO}/\text{AC}$ foi construído, mostrando uma densidade de energia de 2,42 Wh/kg, densidade de potência de 192 W/kg e excelente estabilidade cíclica, com uma retenção de 92% após 10.000 ciclos. O estudo demonstra o grande potencial do LLTO como eletrólito sólido para baterias de alta performance.

1.1 - MOTIVAÇÃO

Embora os combustíveis fósseis, ainda concentrem a principal matriz na pirâmide energética atual, diversas outras fontes renováveis de energia têm sido investigadas com o intuito de substituí-los gradualmente ao longo das próximas décadas (Malode et al., 2021). Conseqüentemente, fontes de energia alternativas foram surgindo para tentar amenizar os efeitos climáticos acumulados desde o século passado, assim como, incluir produtos de baixo valor econômico na matriz energética (Ramos et al., 2019). No entanto, as características intermitentes e imprevisíveis dessas fontes tornam o armazenamento de energia uma necessidade crucial para que sejam competitivas, exigindo o desenvolvimento paralelo de sistemas de armazenamento eficientes e eficazes, sendo assim, a crescente demanda global por energia e as preocupações com o esgotamento dos combustíveis fósseis têm impulsionado o desenvolvimento de novas tecnologias de armazenamento de energia (Dutta et al., 2023). Baterias e supercapacitores dominam esse campo, sendo amplamente utilizados em diversas aplicações, desde eletrônicos portáteis até redes elétricas complexas.

Nenhuma dessas tecnologias atende a todas as necessidades isoladamente, as baterias possuem a propriedade de alta densidade de energia, enquanto os supercapacitores apresentam uma maior densidade de potência. Sistemas híbridos, que combinam diferentes tipos de armazenamento, têm atraído atenção por sua flexibilidade e eficiência. Células de combustível, por exemplo, têm alta densidade de energia, mas exigem dispositivos complementares, como baterias e supercapacitores, para compensar a lenta dinâmica de resposta (Dutta et al., 2023). O avanço dessas tecnologias tem sido estimulado pelas metas de sustentabilidade global, como as previstas nos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). A busca por novos materiais e maior eficiência em sistemas de armazenamento de energia tem levado a uma pesquisa intensiva em baterias de próxima geração (Dutta et al., 2023). As baterias de íon de lítio destacam-se nesse contexto devido à sua alta eficiência energética, elevada densidade de potência e compatibilidade ambiental. Em 2018, entre as diversas tecnologias de armazenamento de energia, as baterias de íon de lítio representaram 90% da capacidade instalada global, seguidas pelas baterias de chumbo-ácido com 8,6%, as baterias de fluxo com 1% e as baterias à base de sódio com 0,4% (Fan et al., 2020).

A crescente demanda por baterias de íon de lítio resultará em um consumo significativo de recursos naturais, como lítio e cobalto, que atualmente apresentam uma reserva mundial limitada. Esse aumento, impulsionado principalmente pela expansão dos veículos elétricos, ressalta a importância do desenvolvimento de baterias de nova geração

que possam atender às necessidades globais e facilitar a reciclagem ao final de sua vida útil, reduzindo os impactos ambientais.

Atualmente, as baterias de íon de lítio contêm metais pesados e eletrólitos tóxicos, representando riscos tanto ao meio ambiente quanto à saúde humana (Fan et al., 2020), ou seja, embora as tecnologias de armazenamento de energia sejam essenciais para atender à crescente demanda energética, seu impacto ambiental muitas vezes se traduz na geração de resíduos, contribuindo para a poluição e a degradação do meio ambiente. Grandes volumes de efluentes ricos em metais pesados, como chumbo (Pb^{2+}), cádmio (Cd^{2+}) e cobre (Cu^{2+}), são gerados por diversas indústrias, incluindo a de baterias. A absorção desses contaminantes pelas plantas não apenas compromete sua produtividade, mas também favorece sua bioacumulação ao longo da cadeia alimentar, representando um risco à saúde humana (Wang et al., 2025). A acumulação de Pb^{2+} nos ossos e no sangue pode causar sérios danos ao sistema nervoso, enquanto a ingestão de água ou alimentos contaminados com Cd^{2+} representa um risco significativo ao sistema cardiovascular. Da mesma forma, a absorção excessiva de Cu^{2+} pode comprometer a integridade estrutural das proteínas no organismo humano (Wang et al., 2025). Diante desses impactos, o controle de corpos aquáticos contaminados por metais pesados tornou-se uma prioridade urgente para a preservação da saúde e do meio ambiente.

Atualmente, técnicas tradicionais como espectroscopia são altamente sensíveis para detectar metais pesados, mas apresentam limitações devido ao alto custo e complexidade operacional. Assim, há uma crescente demanda por métodos mais simples e rápidos. Nesse contexto, sensores baseados em novos materiais, incluindo dispositivos ópticos, sensores de fluorescência e eletroquímicos, vêm sendo desenvolvidos. Dentre eles, os sensores eletroquímicos se destacam pela alta sensibilidade, eficiência e facilidade de preparo, tornando-se uma alternativa promissora (Sha et al., 2025).

Para que as baterias de íon de lítio alcancem seu pleno potencial, é necessário resolver questões críticas relacionadas ao uso de eletrólitos líquidos, que, apesar das vantagens, apresentam limitações como alta inflamabilidade, baixa estabilidade térmica e impacto ambiental negativo, contribuindo para a poluição e a degradação do meio ambiente. Uma alternativa promissora é a adoção de eletrólitos sólidos inorgânicos, que proporcionam maior segurança e ampliam a faixa de operação das baterias em altas temperaturas. Além disso, o desenvolvimento de sensores eletroquímicos eficientes e de baixo custo permitirá o monitoramento preciso de metais pesados em ecossistemas aquáticos globais, contribuindo para a preservação ambiental.

O desenvolvimento de novos materiais a base de óxidos sólidos e tecnologias associadas é essencial para enfrentar esses desafios e viabilizar novos designs de baterias mais eficientes e seguras (Zheng et al., 2024). Desta forma, eletrólitos de estado sólido e sensores eletroquímicos foram extensamente estudados nas últimas décadas, principalmente as estruturas do tipo LIPON (Fosfato de Alumínio Lítio) (Martinez et al., 2024), Granada (*Garnet*) (Selvam et al., 2024; Zhang et al., 2024a), NASICON (Condutores Superiônicos com Estrutura de Fosfato de Titânio de Sódio) (Zhang et al., 2019b; Zhao et al., 2024b), e Perovskita (Basavaraju et al., 2021; Wu et al., 2024). As propriedades exibidas pelas perovskita compostas por niobatos (NbO_3^{2-}) têm sido extensamente estudadas para diversas finalidades. Portanto, uma vez que o Brasil é detentor da maior reserva ativa mundial de columbita, ou seja, o mineral, o qual o nióbio é extraído, estudos que viabilizam a sua aplicação para finalidades tecnológicas diversas são de grande interesse para a sociedade brasileira, que além de agregar valor, proporciona a divulgação desses materiais à comunidade científica.

As propriedades estruturais, morfológicas, texturais e termodinâmicas dos materiais utilizados como eletrólitos e sensores eletroquímicos estão diretamente relacionadas ao seu desempenho em aplicações específicas. As perovskitas destacam-se por suas propriedades singulares em comparação a outras classes de materiais, possibilitando aplicações em dispositivos fotovoltaicos (Wu et al., 2021), armazenamento e conversão de energia (Narayanan et al., 2021) e processos catalíticos (Wang et al., 2021). Dentre essas, os niobatos de metais alcalinos M^+NbO_3 , ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) e alcalinos terrosos $\text{M}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$, ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) têm atraído atenção crescente em estudos científicos e tecnológicos (Nico; Monteiro; Graça, 2016). Entretanto, o uso desses materiais como eletrólitos em sistemas de armazenamento de energia e sensores eletroquímicos ainda é pouco explorado na literatura.

Portanto, o presente estudo reveste-se de grande interesse para as finalidades descritas no parágrafo anterior, reforçado pela importância do Brasil no cenário mundial o qual ocupa primeiro lugar no ranking de países que detém reservas ativas do mineral columbita. Mineral este, fonte de nióbio e seus óxidos derivados.

Este trabalho também tem como motivação o auxílio no cumprimento dos itens 7.2, 7.a, 9.4 e 12.4 dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentáveis (ODS), definidos na Agenda 2030 pela Organização da Nações Unidas (ONU) em 2015. Nesses itens estão previstos:

7.2 - Até 2030, aumentar substancialmente a participação de energias renováveis na matriz energética global;

7.a - Até 2030, reforçar a cooperação internacional para facilitar o acesso a pesquisa e tecnologias de energia limpa, incluindo energias renováveis, eficiência energética e tecnologias de combustíveis fósseis avançadas e mais limpas, e promover o investimento em infraestrutura de energia e em tecnologias de energia limpa;

9.4 - Até 2030, modernizar a infraestrutura e reabilitar as indústrias para torná-las sustentáveis, com eficiência aumentada no uso de recursos e maior adoção de tecnologias e processos industriais limpos e ambientalmente corretos; com todos os países atuando de acordo com suas respectivas capacidades.

12.4 - Até 2020, alcançar o manejo ambientalmente saudável dos produtos químicos e todos os resíduos, ao longo de todo o ciclo de vida destes, de acordo com os marcos internacionais acordados, e reduzir significativamente a liberação destes para o ar, água e solo, para minimizar seus impactos negativos sobre a saúde humana e o meio ambiente.

1.2 – OBJETIVOS

1.2.1 - Objetivo geral

Nesse contexto, o trabalho se propõe à OBTENÇÃO DE NIOBATOS DE METAIS ALCALINO-TERROSOS (CaNb_2O_6 , SrNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e MgNb_2O_6) para aplicação em sistemas de armazenamento de energia e sensores eletroquímicos.

1.2.2 – Objetivos específicos

Mais especificamente, neste trabalho objetiva-se:

- Sintetizar os niobatos partindo dos óxidos precursores usando o método de moagem de alta energia;
- Caracterizar estruturalmente os materiais obtidos por difração de raios X (DRX) e refinamento de Rietveld;
- Determinar os modos vibracionais das estruturas sintetizadas por meio de espectroscopia Raman;
- Obter *bandgap* óptico dos niobatos sintetizados e estudar as suas propriedades semicondutoras através da técnica de caracterização por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis);

- Realizar a caracterização morfológica dos niobatos sintetizados utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS);
- Estudar a estabilidade térmica dos niobatos sintetizados pelas técnicas de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC);
- Caracterizar o comportamento eletroquímico dos niobatos sintetizados utilizando voltametria cíclica (VC) para avaliar a reversibilidade das reações redox, a capacidade de armazenamento de carga e a estabilidade dos materiais em eletrólitos de estado sólido para aplicações em baterias e supercapacitores;
- Determinar a resistência à transferência de carga e a condutividade iônica dos niobatos por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), analisando a influência da interface eletrodo/eletrólito e os mecanismos de transporte de íons para otimização do desempenho dos materiais em dispositivos de armazenamento de energia;
- Investigar a sensibilidade e seletividade dos niobatos como sensores eletroquímicos para a detecção de metais pesados utilizando voltametria de onda quadrada (VOQ), identificando os potenciais de oxidação/redução e para o chumbo (Pb) e o cádmio (Cd);
- Construir curvas analíticas, por meio do método de adição de padrões, na faixa de concentração de 0,25 mg/L a 2,5 mg/L de chumbo (Pb), com o objetivo de estimar os valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) da célula eletroquímica formada pelos sensores eletroquímicos propostos neste trabalho;
- Correlacionar os parâmetros eletroquímicos obtidos pelas três técnicas (VC, EIS e VOQ) para compreender a influência da composição e estrutura dos niobatos no desempenho como materiais ativos em dispositivos de armazenamento de energia e sensores eletroquímicos.

1.3 - ORGANIZAÇÃO DA TESE

No presente capítulo buscou-se enfatizar as motivações e objetivos que levaram ao estudo da síntese dos niobatos de metais alcalinos e sua aplicação como eletrólito em sistemas de armazenamento de energia e sensores eletroquímicos, bem como os objetivos pretendidos no presente trabalho.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura e o estado da arte sobre os impactos ecológicos e econômicos decorrentes do uso de combustíveis fósseis, além das perspectivas futuras para a transição desse tipo de energia para fontes renováveis. Também é apresentada uma abordagem sobre as formas de sínteses, matéria prima e eletrólitos de estado sólido utilizados em sistemas de armazenamento de energia. Enfatiza-se ainda, uma abordagem sobre as técnicas de síntese para obtenção de eletrólitos a base de niobatos de metais alcalinos e niobatos de metais alcalinos terrosos.

O Capítulo 3, tratará dos materiais e das metodologias experimentais utilizadas para a síntese, caracterização e ensaios eletroquímicos realizados nos niobatos de metais alcalinos terrosos (CaNb_2O_6 , SrNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e MgNb_2O_6).

A análise e discussão dos resultados são apresentadas nos Capítulos 4 e 5. O Capítulo 4 aborda a caracterização estrutural e morfológica dos niobatos sintetizados, enquanto o Capítulo 5 trata da caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados com esses materiais.

Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões e sugestões para a continuação do trabalho em etapas posteriores.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Ainda que exista perigos ambientais presentes na extração, transporte e processamento das fontes de energia primária, é essencial garantir um fornecimento contínuo de energia para possibilitar o crescimento e desenvolvimento global da sociedade (Sandaka; Kumar, 2023). Em 2022, foi observado que a demanda mundial de eletricidade permaneceu em desenvolvimento, atingindo uma taxa de crescimento de aproximadamente 2%, valor próximo a taxa média anual de crescimento que foi de 2,4%, observada no período entre 2015 e 2019 (IEA, 2023c). Esse crescimento é notado mesmo em meio à crise global de energia, desencadeada pela invasão russa a Ucrânia e pelo período de recuperação dos impactos do Covid-19, fatores esses que ajudaram a elevação do preço da energia a patamares recordes. A desaceleração econômica e os altos preços da eletricidade sufocaram a possibilidade de um crescimento ainda maior da demanda por eletricidade na maioria das regiões do mundo (IEA, 2023c).

Ao mesmo tempo que é observado um crescimento constante do consumo de energia no mundo, nota-se que as emissões globais de CO₂, relacionadas à geração de energia, cresceram 0,9% em 2022. Após dois anos de oscilações no uso de energia e emissões de gases de efeito estufa (GEE), causadas em parte pela pandemia de Covid-19, o crescimento em 2022 foi muito mais lento que a recuperação de 2021, que neste ano atingiu um crescimento aproximado a 6% na taxa de emissões globais de CO₂ (IEA, 2023a).

A Figura 2.1 demonstra a evolução das emissões globais de gases de efeito estufa relacionadas à energia entre os anos de 2000 e 2022, onde pode-se concluir que os combustíveis fósseis são responsáveis pela emissão de grandes quantidades de poluentes na atmosfera, incluindo os GEE. Os combustíveis fósseis, como o petróleo, o carvão e o gás natural, são fontes de energia importantes para a economia global, mas seu uso tem impactos significativos ao meio ambiente. A queima desses combustíveis libera GEE na atmosfera, tem contribuído para o aquecimento global e as mudanças climáticas. Além disso, a extração, transporte e processamento de combustíveis fósseis podem causar danos ambientais locais e globais.

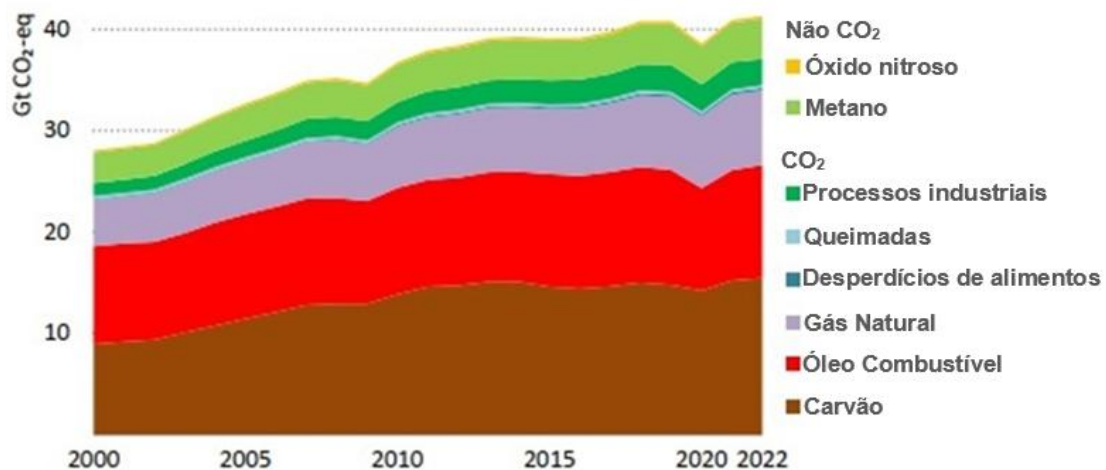


Figura 2.1 - Emissões globais de gases de efeito estufa relacionadas à energia entre os anos de 2000 e 2022. Fonte: (IEA, 2023a).

A seguir, estão listados alguns dos impactos ambientais mais significativos dos combustíveis fósseis:

- Efeito estufa e mudanças climáticas: A queima de combustíveis fósseis é responsável pela emissão de dióxido de carbono (CO₂) e outros gases de efeito estufa na atmosfera, que contribuem para o aquecimento global e as mudanças climáticas;

- Poluição do ar: A queima de combustíveis fósseis em veículos, usinas de energia e indústrias é uma das principais fontes de poluição do ar em todo o mundo. Isso pode levar a problemas respiratórios, doenças cardíacas, câncer e mortes prematuras;

- Derramamentos de petróleo: A extração e o transporte de petróleo podem levar a derramamentos acidentais que causam danos ambientais significativos, incluindo a morte de animais e a destruição de habitats marinhos e terrestres;

- Escassez de água: A produção de combustíveis fósseis requer grandes quantidades de água para a extração, processamento e geração de energia. Isso pode levar à escassez de água em áreas onde a disponibilidade é limitada;

- Destruição de habitats naturais: A extração de combustíveis fósseis pode levar à destruição de habitats naturais, incluindo florestas, pântanos e terras agrícolas, resultando em perda de biodiversidade e impactos negativos na vida selvagem.

Para mitigar esses impactos ambientais, é importante buscar alternativas de energia limpa e renovável, bem como, adotar práticas de conservação e eficiência energética para reduzir a dependência de combustíveis fósseis. Neste contexto, é importante que governos, empresas e sociedade civil trabalhem juntos para reduzir o uso de combustíveis fósseis e reduzir os impactos negativos no meio ambiente e na saúde humana.

2.1 - COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E IMPACTOS AMBIENTAIS

Os combustíveis fósseis, como o petróleo, o carvão e o gás natural, são fontes de energia importantes para a economia global, mas seu uso tem impactos significativos no meio ambiente. A queima desses combustíveis libera gases de efeito estufa na atmosfera, contribuindo para o aquecimento global e as mudanças climáticas. Além disso, a extração, transporte e processamento de combustíveis fósseis podem causar danos ambientais locais e globais.

Para mitigar esses impactos ambientais, é importante buscar alternativas de energia limpa e renovável, bem como adotar práticas de conservação e eficiência energética para reduzir a dependência de combustíveis fósseis. Também é importante que governos, empresas e indivíduos trabalhem juntos para reduzir o uso de combustíveis fósseis e mitigar os impactos negativos no meio ambiente e na saúde humana.

2.1.1. Combustíveis fósseis: Impactos ambientais, sociais e econômicos

Nas últimas décadas o interesse em pesquisas que vissem a substituição de combustíveis fósseis e seus derivados têm sido reforçado devido aos impactos ecológicos e na qualidade de vida das gerações futuras.

Na Figura 2.2 é apresentado o resultado para a evolução do número de artigos publicados e disponíveis na base de dados Scopus, introduzindo os termos *petroleum*, *fossil fuel*, *fuel oil* e *diesel oil*, que significam respectivamente petróleo, combustível fóssil, óleo combustível e óleo diesel. Neste caso, foi registrado o número total de artigos publicados até o momento envolvendo essas palavras-chaves, contudo, foi apresentado graficamente os resultados registrados nos últimos dez anos, ou seja, o intervalo entre 2013 e 2023. Portanto, é possível facilmente notar que o volume de publicações científicas envolvendo a palavra-chave “*petroleum*,” foi expressivamente maior que os demais, resultando em 163.168 artigos que continham a palavra introduzida na busca em seu título ou resumo do manuscrito. O segundo maior número de artigos publicados foi obtido para a palavra-chave “*fossil fuel*” que resultou em 64.317 artigos científicos, seguido da palavra-chave “*fuel oil*” e “*diesel oil*”, alcançando a marca de 45.027 e 19.782 artigos, respectivamente. Contudo, pode-se observar um perfil exponencial para evolução dos artigos publicados para a palavra-chave “*fossil fuel*”, indicando o relevante interesse ao longo da última década deste tema abordado por parte da comunidade científica.

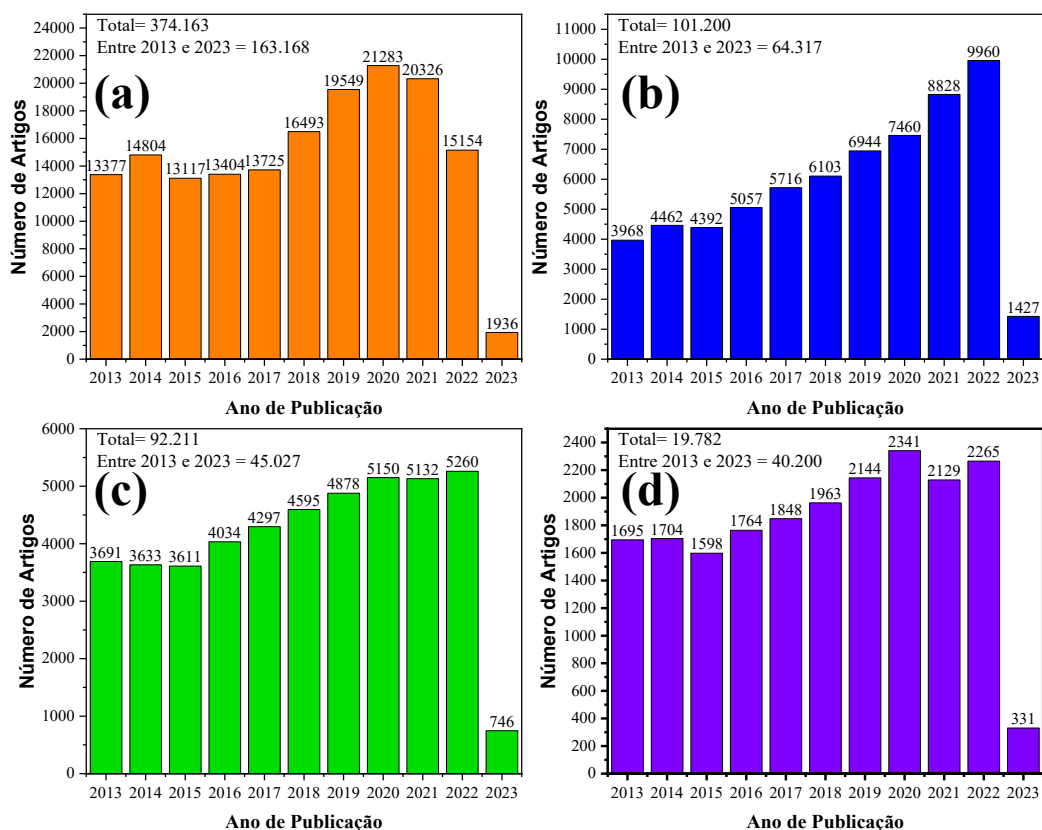


Figura 2.2 - Evolução do número de artigos publicados envolvendo os termos (a) *petroleum*, (b) *fossil fuel*, (c) *fuel oil* e (d) *diesel oil* na base de dados Scopus no dia 13 de fevereiro de 2023. Fonte: Autoria própria.

Como isso em mente, pode-se observar que as pesquisas mostram constantemente que as temperaturas globais estão aumentando e que a taxa de mudança de temperatura está acelerada devido ao aumento nas emissões de gases com efeito estufa (GEE). O derretimento de geleiras e calotas polares, clima mais extremo em muitas partes do mundo, piores secas, maiores ciclones tropicais, chuvas mais fortes, mais incêndios florestais, são registrados desde a década de 1970, e mudanças na acidez dos oceanos, causadas pelas emissões de dióxido de carbono (CO₂), são relatadas desde 2004. O CO₂ é o principal elemento, gerado pela queima dos combustíveis fósseis, que contribui com a formação dos gases com efeito estufa, correspondendo 78% de contribuição. Atualmente, o setor de transporte corresponde por 22% das emissões globais de GEE (Yadav; Deppenkemper; Pischinger, 2023).

À medida que a crise climática se torna cada vez mais grave, espera-se que países e regiões aumentem suas ambições climáticas e estabeleçam um cronograma para a “neutralidade do carbono”. Como medida de gestão de mitigação climática, a “neutralidade carbônica” pode efetivamente mitigar o efeito estufa global (Dou et al., 2022).

No final do ano de 2020, a União Europeia propôs reduzir as emissões de GEE, através do anúncio de uma Contribuição Nacionalmente Determinada (NDC), também conhecida como *EU Green Deal*, estabelecendo metas de redução de emissões em pelo menos 55% até 2030 (75% do total de emissões de gases com efeito estufa da União Europeia), em comparação com os níveis de 1990, e tornar-se neutro em termos climáticos até 2050. Portanto, foi necessário acelerar a transição da produção de energia através combustíveis fósseis para combustíveis renováveis, razão pela qual foi estabelecida uma meta de participação de fontes de energia renováveis no consumo total de eletricidade de pelo menos 32% até 2030 (Janota; Surovezhko; Igissenov, 2022; Yadav; Deppenkemper; Pischinger, 2023).

Uma evidência observada do impacto positivo da política energética da União Europeia foi analisada no relatório da Comissão Europeia sobre o progresso climático até 2020, as emissões de gases de efeito estufa da União Europeia caíram 24% entre 1990 e 2019, enquanto a economia cresceu cerca de 60% no mesmo período (Janota; Surovezhko; Igissenov, 2022).

Do ponto de vista socioeconômico, inicialmente, existe um paradoxo entre a crescente demanda de energia e o fato de que essas fontes são finitas, o que significa que, mais cedo ou mais tarde, elas terão que ser substituídas (Londoño-Pulgarin et al., 2021). KREPS (2020) alerta em seus estudos, que à medida que o petróleo e o gás convencional se esgotam e a forma de extração não convencional, de difícil operacionalidade, se torna a maior parte do suprimento de combustíveis fósseis, o fornecimento de energia para manter a economia global se tornará mais caras, levando a um retorno do investimento do setor de energia a menores patamares.

Um outro ponto é que as reservas mundiais de petróleo estão distribuídas de maneira estreitamente irregular. Apenas algumas áreas reúnem características geológicas excepcionais que permitem a extração e o acúmulo de quantidades significativas de petróleo (Figura 2.3). O Oriente Médio concentra cerca de 48% das reservas mundiais, enquanto as Américas Central e do Sul respondem por 19%, a América do Norte 14%, a Europa e Comunidade dos Estados Independentes 9%, a África 7% e a Ásia e Pacífico 3%.

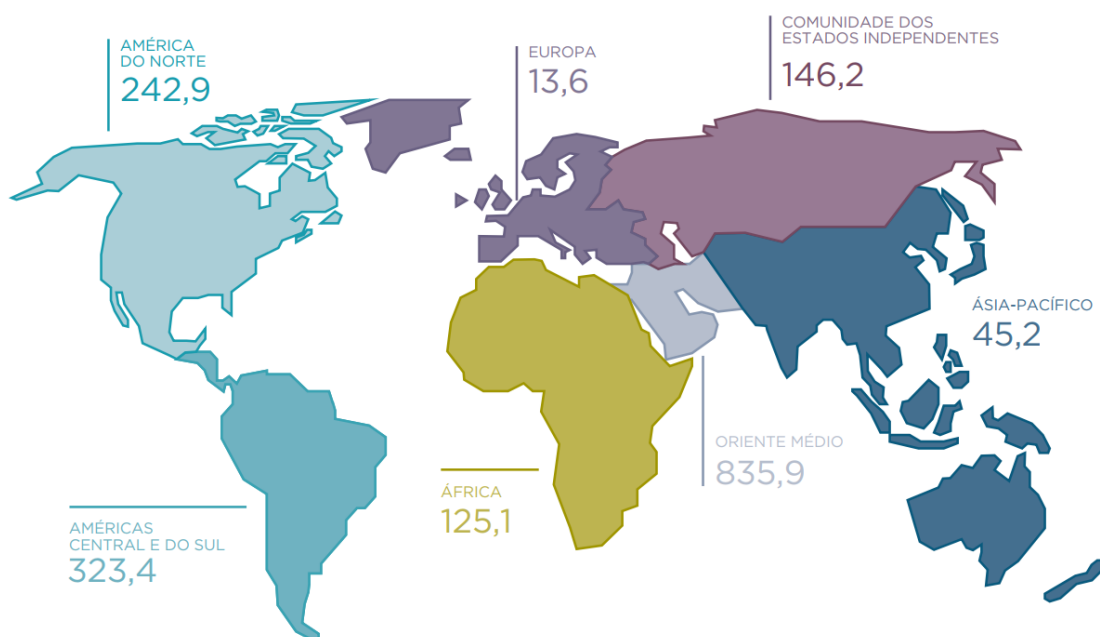


Figura 2.3 – Reservas comprovadas de petróleo nas regiões geográficas em 2020 (bilhões de barris). Fonte: (ANP, 2021).

Como contribuição para a redução das emissões de gases de efeito estufa, o uso de novas fontes de energia surgiu como uma alternativa viável para a transição rumo a um mundo mais sustentável, sem a necessidade de mudanças significativas nas indústrias e nos transportes. A Figura 2.4 apresenta o desenvolvimento tecnológico global e a revolução energética nas últimas décadas, destacando a previsão de um declínio no consumo mundial de combustíveis fósseis e a crescente demanda por novas fontes de energia.

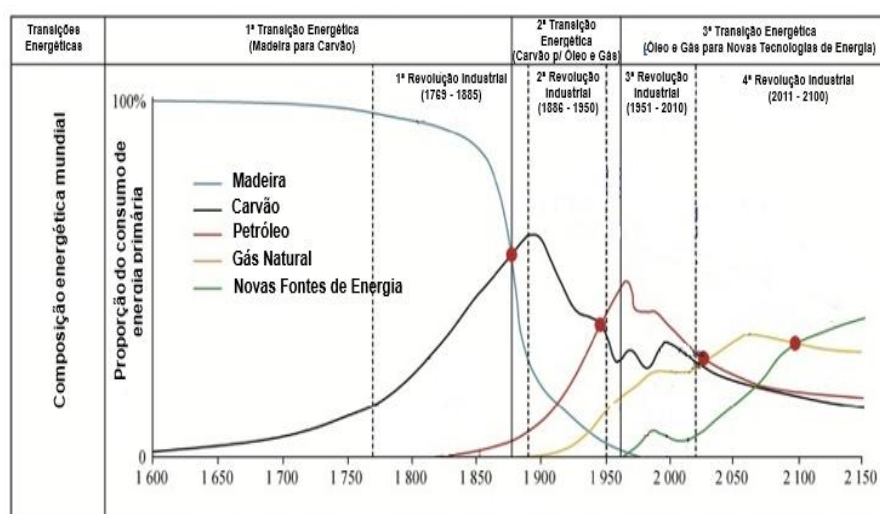


Figura 2.4 – Roteiro do desenvolvimento tecnológico mundial e da revolução energética. Fonte: Adaptado de Zou et al. (2018).

Após a transição ter sido basicamente concluída de madeira para carvão, e carvão para petróleo e gás, o desenvolvimento energético mundial experimentará a terceira maior transição de petróleo e gás para novas fontes de energia (Figura 2.4) (Zou et al., 2018), fato que é comprovado na Figura 2.5.

Na Figura 2.5 é demonstrada a estratificação do consumo mundial de energia primária no período de 2000 a 2021, onde pode-se observar a decadência do consumo do óleo combustível fóssil e do carvão em detrimento ao aumento do consumo do gás natural e das energias renováveis, conforme previsto para o período na Figura 2.4.

O desenvolvimento da civilização leva a produção de energia a se desenvolver em uma direção limpa e eficiente. O progresso da ciência e da tecnologia deverá impulsionar as mudanças para possibilitar o desenvolvimento equilibrado da civilização humana e da demanda energética (Zou et al., 2018).

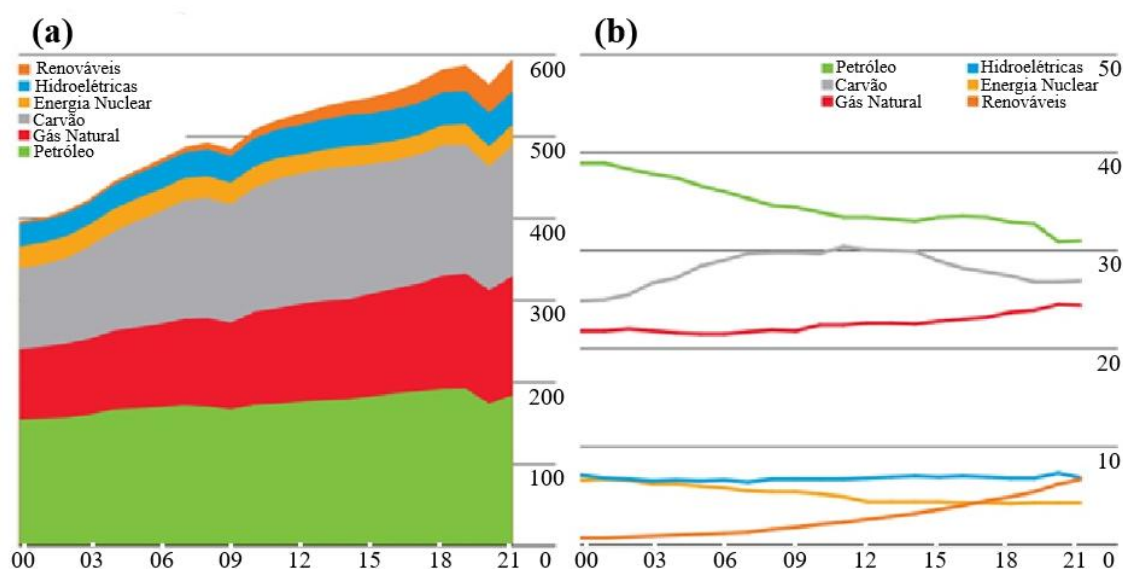


Figura 2.5 – Consumo mundial de energia primária no período de 2000 a 2021. (a) Consumo mundial de energia primária estratificada por tipo de fonte energética em Exajoule [EJ]¹, (b) Contribuição de cada tipo de fonte para atendimento consumo mundial de energia primária em porcentagem [%]. Fonte: Adaptado de BP (2022)

2.1.2. Perspectivas futuras

Na atualidade, tornou-se essencial o desenvolvimento de novas tecnologias que incluam o consumo de combustíveis renováveis neutros ou reduzidos em volume de CO₂,

¹ 1 Exajoule [EJ] = 1 x 10¹⁸ Joules [J]

visando reduzir a dependência da matriz energética tradicional composta pelos combustíveis fósseis. No setor de transporte, a eletrificação dos motores é a solução ideal para veículos de curto alcance (Yadav; Deppenkemper; Pischinger, 2023). No entanto, os longos tempos de carregamento e a falta de infraestrutura de recarga os tornam inadequados para longas distâncias (Boer et al., 2013), principalmente em países emergentes como o Brasil. Para o transporte de longa distância, uma solução favorável para atual frota de veículos é o uso de combustíveis renováveis que atendam aos padrões de emissão (Mahmudul et al., 2017). Neste contexto, o hidrogênio (H₂) e os biocombustíveis são alternativas promissoras para substituir total ou parcialmente o diesel fóssil em motores à combustão interna (Anderson, 2015; Bae; Kim, 2017). Portanto, os combustíveis renováveis fornecem uma alternativa neutra ou reduzida em carbono, o que é necessário para minimizar os impactos ecológicos (Yadav; Deppenkemper; Pischinger, 2023).

Além da eletrificação do setor de transportes para veículos de curto alcance, a eletricidade neutra em carbono, gerada a partir de fontes renováveis, como solar, eólica e hidrelétrica são consideradas as soluções mais promissoras para instalações residenciais, comerciais e industriais (Fan et al., 2020). No entanto, as características intermitentes dessas fontes tornam o armazenamento de energia essencial para garantir competitividade, impulsionando o desenvolvimento de sistemas de armazenamento eficientes.

2.2 – SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Como pode ser observado no item 2.1, os sistemas de armazenamento de energia têm sido recentemente pesquisados, pois são amplamente considerados a solução mais prática e eficiente para lidar com as intermitências e garantir o equilíbrio entre a geração e a demanda mundial de energia. Eles possuem grande potencial para otimizar o gerenciamento de energia e minimizar desperdícios, assegurando um uso mais eficiente dos recursos energéticos renováveis. Os sistemas de armazenamento de energia são projetados para capturar energia de diversas fontes, transformá-la e armazená-la conforme necessário, garantindo seu uso eficiente em diversas aplicações. (Mitali; Dhinakaran; Mohamad, 2022).

Existem diversas técnicas de armazenamento de energia, incluindo os sistemas de armazenamento de energia elétrica, mecânica, eletroquímica, química, térmica e híbrida, que é uma combinação de duas formas separadas, conforme mostrado na Figura 2.6.

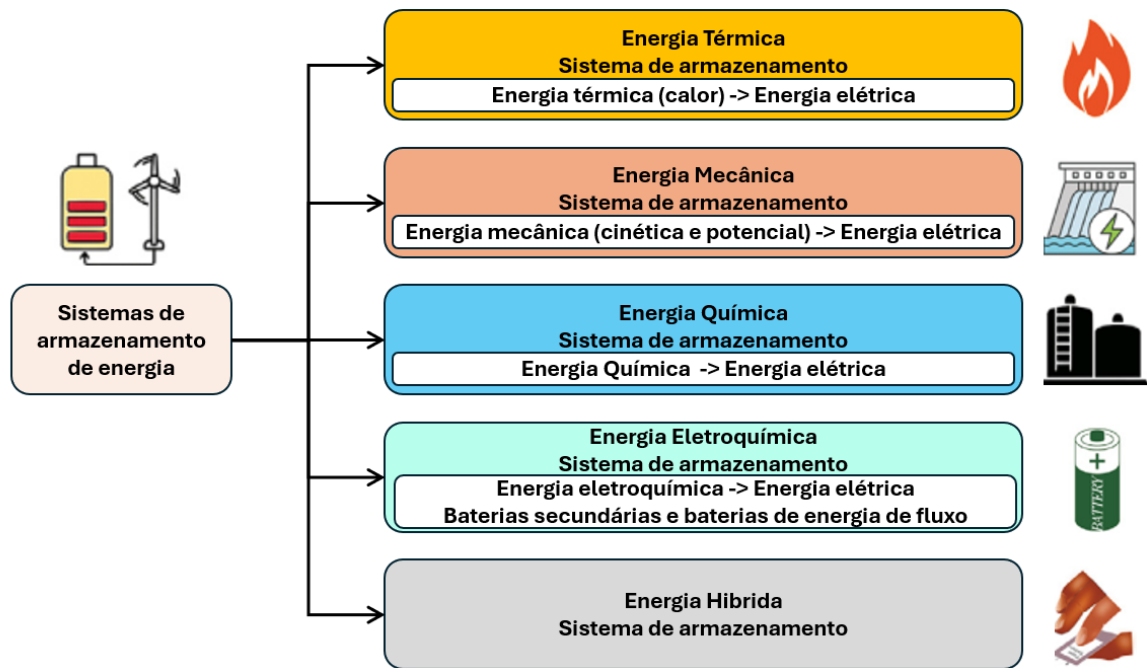


Figura 2.6 – Classificação dos principais sistemas de armazenamento de energia. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).

2.2.1 - Sistemas de armazenamento de energia térmica

Os sistemas de armazenamento de energia térmica são desenvolvidos para armazenar calor por meio de processos como resfriamento, aquecimento, fusão, condensação ou vaporização de substâncias. Dependendo da temperatura de operação, os materiais são mantidos em reservatórios isolados em condições de alta ou baixa temperatura, e a energia armazenada é posteriormente recuperada para ser usada em diversas aplicações industriais e residenciais, como climatização, produção de água quente ou geração de eletricidade. Os sistemas de armazenamento de energia térmica podem ser aplicados em uma variedade de contextos, como resfriamento industrial abaixo de -18°C , climatização de edifícios entre 0 e 12°C , aquecimento de espaços entre 25 e 50°C , além de armazenamento de calor em processos industriais acima de 175°C (Chen et al., 2009). Esses sistemas são categorizados em armazenamento de energia de baixa temperatura e de alta temperatura, com base na temperatura de operação do material de armazenamento em relação à temperatura ambiente (Akinyele; Rayudu, 2014; Chen et al., 2009).

2.2.2 - Sistemas de armazenamento de energia mecânica

No sistema de armazenamento de energia mecânica, a energia é armazenada por meio da conversão entre formas mecânicas e elétricas (Nadeem et al., 2019). Durante períodos de baixa demanda, a energia elétrica fornecida pela rede ou a energia fluvial de rios caudalosos é transformada em energia mecânica, armazenada como energia potencial ou cinética. Nos horários de pico, essa energia mecânica é convertida em eletricidade. Os sistemas de armazenamento de energia mecânica são divididos em quatro principais categorias: armazenamento de energia hidroelétrica, armazenamento de energia gravitacional, armazenamento de energia por ar comprimido e armazenamento de energia por volante de inércia. Nos 3(três) primeiros sistemas, a energia é armazenada na forma de energia potencial, enquanto no último sistema a energia cinética é armazenada (Hossain et al., 2020). A grande vantagem dos sistemas de armazenamento de energia mecânica é a capacidade de converter e liberar a energia mecânica armazenada de forma rápida e eficiente (Guney; Tepe, 2017).

2.2.3 - Sistemas de armazenamento de energia química

Os sistemas de armazenamento de energia química são ideais para o armazenamento de longo prazo, onde a energia é mantida nas ligações químicas entre os átomos e moléculas dos materiais, sendo liberada durante as reações químicas. Nesse processo, a composição dos materiais é alterada, pois as ligações químicas se rompem e novas são formadas (Revankar, 2019). Atualmente, os combustíveis químicos desempenham um papel dominante na geração de eletricidade e na indústria de transporte global. Combustíveis como carvão, gasolina, diesel, gás natural, gás liquefeito de petróleo (GLP), propano, butano, etanol e hidrogênio são amplamente utilizados. Esses combustíveis são convertidos primeiramente em energia mecânica e, em seguida, em eletricidade para a geração de energia (Mitali; Dhinakaran; Mohamad, 2022).

2.2.4 - Sistemas de armazenamento de energia eletroquímica

O sistema de armazenamento de energia eletroquímica é classificado em duas categorias: (a) sistemas de armazenamento de energia em baterias, onde a carga é armazenada diretamente nos eletrodos, e (b) sistemas de armazenamento em baterias de

fluxo, onde a carga é primeiramente armazenada em um combustível e depois transferida para a superfície dos eletrodos (Gür, 2018). Além dessas tecnologias tradicionais, há uma intensa pesquisa em andamento para aprimorar as capacidades de armazenamento eletroquímico, visando atender à crescente demanda por dispositivos eletrônicos mais leves, compactos e flexíveis (Mitali; Dhinakaran; Mohamad, 2022).

2.2.4.1 - Sistemas de armazenamento de energia em baterias

As baterias são dispositivos eletroquímicos que transformam energia química em energia elétrica e são compostas por várias células, cada uma contendo três componentes principais: dois eletrodos (um ânodo e um cátodo) e um eletrólito. As baterias são geralmente divididas em dois grupos: primárias e secundárias (Mitali; Dhinakaran; Mohamad, 2022). As baterias primárias são dispositivos de uso único, incapazes de serem recarregadas após o esgotamento de sua energia química. Em contraste, as baterias secundárias são projetadas para permitir múltiplos ciclos de carga e descarga. Esses dispositivos recarregáveis podem ser classificados em diversas categorias, incluindo baterias de chumbo-ácido, íon-lítio, níquel-cádmio, sódio-enxofre, íon-sódio e ar-metálico, dependendo dos materiais utilizados nos eletrodos e no eletrólito (Mitali; Dhinakaran; Mohamad, 2022).

2.2.4.1.1 - Baterias de chumbo-ácido

As baterias de chumbo-ácido são compostas por dois eletrodos: um ânodo de chumbo metálico esponjoso e um cátodo de dióxido de chumbo, imersos em um eletrólito constituído por 37% de ácido sulfúrico e 63% de água, conforme ilustrado na Figura 2.7. Um separador poroso é utilizado para evitar o contato direto entre os eletrodos, impedindo o fluxo de elétrons diretamente do ânodo para o cátodo. Durante o processo de descarga, ambos os eletrodos são revestidos com sulfato de chumbo, enquanto o eletrólito se transforma parcialmente em água. No ciclo de recarga, os eletrodos retornam à sua composição original, restaurando a capacidade da bateria (Mitali; Dhinakaran; Mohamad, 2022).

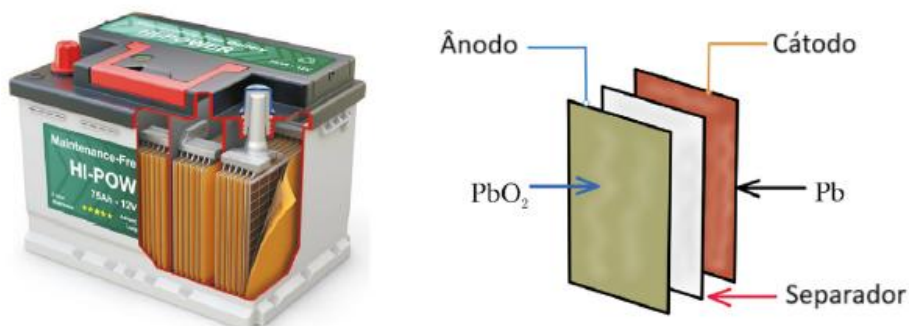


Figura 2.7 – Principais componentes de uma bateria de chumbo-ácido. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).

As baterias de chumbo-ácido podem ser classificadas em dois tipos principais: baterias chumbo-ácido inundadas e baterias chumbo-ácido reguladas por válvula. Embora ambas operem com o mesmo princípio eletroquímico, elas diferem significativamente em sua construção. As baterias reguladas por válvula são projetadas como sistemas selados, equipados com válvulas de regulação de pressão que evitam a entrada de ar nas células. Essa característica não apenas aumenta a segurança, mas também reduz a necessidade de manutenção, tornando-as uma opção mais prática e confiável (Mitali; Dhinakaran; Mohamad, 2022).

2.2.4.1.2 - Baterias de íon-lítio

Essas baterias são compostas por um cátodo de óxido de metal de lítio, um ânodo de carbono grafítico e um eletrólito contendo sal de lítio dissolvido. A geração de corrente elétrica ocorre pela migração de íons de lítio entre o ânodo e o cátodo. Durante o ciclo de carregamento, os cátions de lítio atravessam o eletrólito em direção ao ânodo de carbono, onde se combinam com elétrons e são armazenados como átomos de lítio entre as camadas de grafite. No ciclo de descarga, o processo é invertido, com os íons retornando ao cátodo, liberando energia no processo (Akinyele; Rayudu, 2014). A Figura 2.8 apresenta o princípio de funcionamento das baterias de íon-lítio de forma esquemática.

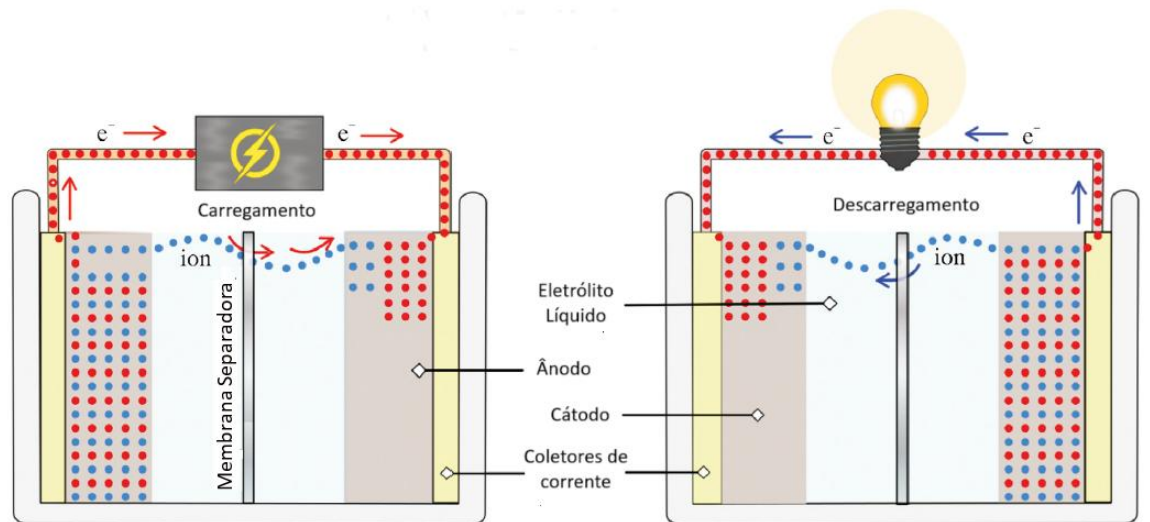


Figura 2.8 – Principais componentes e operação de uma bateria de íon-lítio. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).

2.2.4.1.3 - Baterias de níquel-cádmio

O eletrodo positivo das baterias de níquel-cádmio é composto por oxi-hidróxido de níquel em forma esponjosa, enquanto o eletrodo negativo é feito de cádmio metálico. O eletrólito utilizado é uma solução de hidróxido de potássio, como ilustrado na Figura 2.9. Para evitar a transferência direta de carga, os dois eletrodos são separados por um divisor de nylon (May; Davidson; Monahov, 2018).

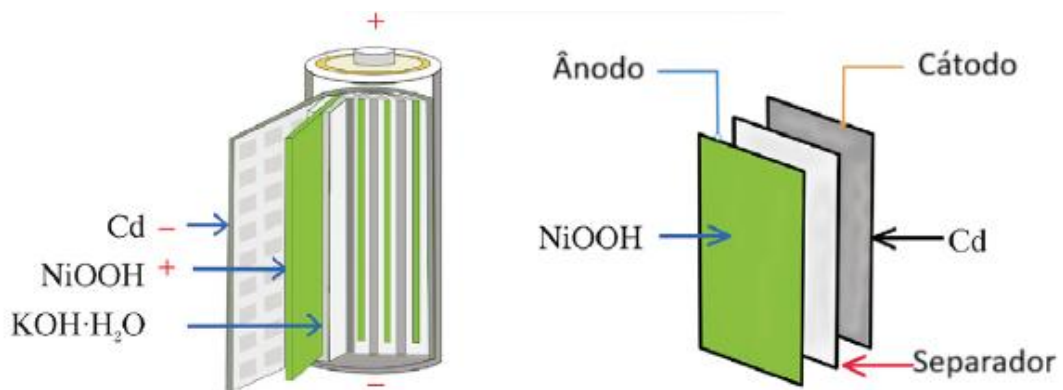


Figura 2.9 – Principais componentes de uma bateria de níquel-cádmio. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).

Durante o ciclo de descarga, o oxi-hidróxido de níquel no eletrodo positivo reage com a água, formando hidróxido de níquel, enquanto o cádmio no eletrodo negativo se

transforma em hidróxido de cádmio, esse processo é revertido no ciclo de carregamento (Akinyele; Rayudu, 2014).

2.2.4.1.4 - Baterias de sódio-enxofre

As baterias de sódio-enxofre são configuradas como células eletroquímicas cilíndricas, compostas por enxofre fundido no eletrodo positivo e sódio fundido no eletrodo negativo, separados por um eletrólito sólido de beta-alumina, conforme ilustrado na Figura 2.10. Nessas baterias, durante o ciclo de descarga, o sódio fundido no núcleo doa elétrons ao circuito externo, promovendo a migração de íons de sódio através do eletrólito em direção ao eletrodo positivo. No cátodo, os elétrons livres são capturados pelo enxofre fundido, formando compostos de polissulfetos. No ciclo de carga, esse processo é revertido: os polissulfetos de sódio se decompõem, liberando íons de sódio que atravessam o eletrólito e se recombinaem como sódio elementar (Chen et al., 2009).

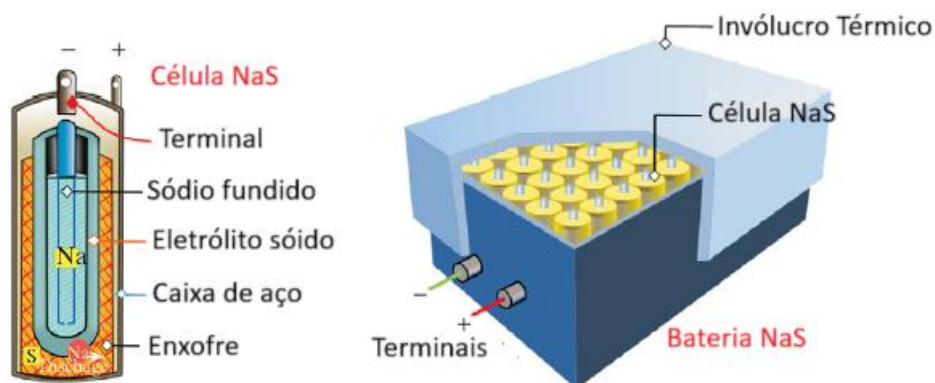


Figura 2.10 – Principais componentes e operação de uma bateria de sódio-enxofre. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).

Para garantir que o sódio e o enxofre permaneçam no estado líquido e assegurar a elevada condutividade do eletrólito, todos os componentes são armazenados em um compartimento termicamente isolado, mantido a temperaturas superiores a 270 °C (Dunn; Kamath; Tarascon, 2011).

2.2.4.1.5 - Baterias de íon-sódio

Uma bateria de íon-sódio é composta por um ânodo, um cátodo, um eletrólito (que pode ser aquoso ou não aquoso) e um separador, conforme ilustrado na Figura 2.11. Seu princípio de funcionamento é semelhante ao das baterias de íon-lítio: durante o ciclo de carregamento, os íons de sódio são extraídos do cátodo e migrados para o ânodo, onde são armazenados. No ciclo de descarga, o processo é revertido, com os íons retornando ao cátodo para liberar energia (Ramanujam; Nanjundan; Annamalai, 2020).

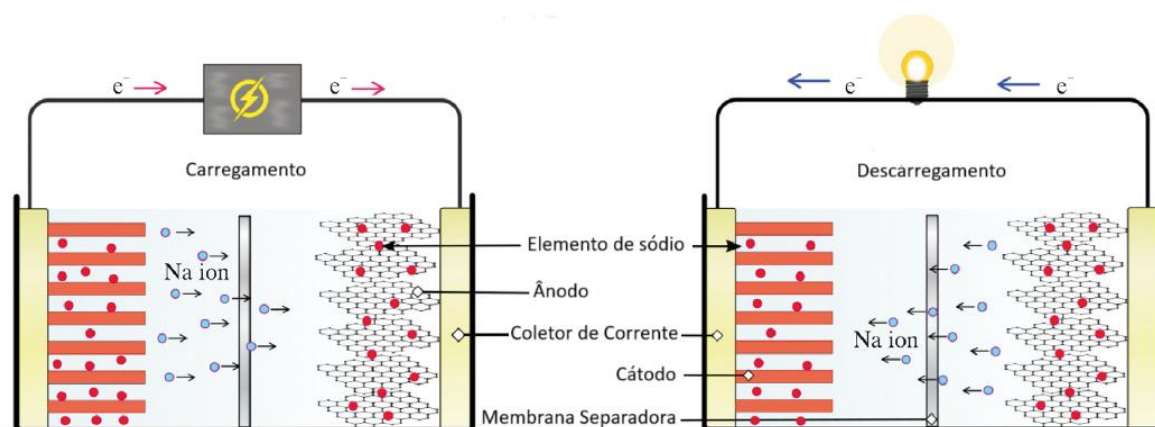


Figura 2.11 – Princípio de funcionamento de uma bateria de íon-sódio. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).

2.2.4.1.6 - Baterias de metal-ar

As baterias de metal-ar apresentam uma arquitetura distinta das baterias convencionais, pois estão conectadas à atmosfera e utilizam oxigênio como reagente. Diferentemente das baterias tradicionais, que possuem ambos os eletrodos (ânodo e cátodo) encapsulados em seu invólucro, as baterias de metal-ar possuem um ânodo sólido dentro do invólucro, enquanto o oxigênio, que atua como combustível do cátodo, é obtido diretamente da atmosfera (Dobley, 2013). Os principais componentes de uma bateria de metal-ar incluem o oxigênio atmosférico, um ânodo de metal, um cátodo de ar, um separador e um eletrólito, como ilustrado na Figura 2.12. O funcionamento baseia-se em reações eletroquímicas entre o ânodo metálico e o oxigênio atmosférico. A composição do eletrólito varia conforme o ânodo utilizado e pode incluir soluções aquosas alcalinas (como hidróxido de potássio), soluções aquosas neutras (como cloreto de sódio) ou soluções não aquosas com sais metálicos. Durante o ciclo de descarga, o ânodo metálico se oxida, liberando elétrons,

enquanto o oxigênio no cátodo se reduz, formando íons hidróxido. Esses elétrons fluem pelo circuito externo, gerando corrente elétrica. No ciclo de carga, o processo se inverte: os íons metálicos no eletrólito se reduzem, regenerando o ânodo metálico, enquanto o oxigênio é liberado no ambiente (Olabi et al., 2021).

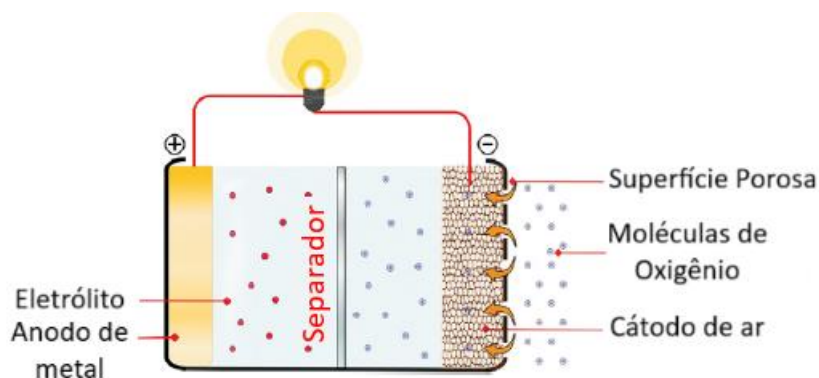


Figura 2.12 – Principais componentes de uma bateria de metal-ar. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).

Uma característica notável dessas baterias é o fornecimento praticamente ilimitado de oxigênio da atmosfera, que elimina a necessidade de armazenamento interno desse reagente. No entanto, a capacidade total da bateria é limitada pela quantidade de metal disponível no ânodo. Cada tipo de metal possui propriedades eletroquímicas únicas, o que resulta em diferentes tensões e capacidades energéticas (Dobley, 2013).

Metais como lítio, alumínio, magnésio, zinco, potássio, sódio e ferro são candidatos promissores para os ânodos. Ânodos de lítio e sódio são empregados com eletrólitos não aquosos, enquanto os ânodos de magnésio, alumínio, ferro e zinco são compatíveis com eletrólitos aquosos, dependendo das características da aplicação e do desempenho desejado (Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022)).

2.2.4.1.7 - Baterias de estado sólido

Os avanços nos dispositivos eletrônicos portáteis e veículos elétricos têm elevado as exigências por baterias recarregáveis com maior densidade de energia e segurança. Nos últimos anos, as baterias de íon-lítio convencionais ganharam destaque tanto na pesquisa quanto na indústria, sendo amplamente utilizadas para alimentar dispositivos eletrônicos. No entanto, as baterias comerciais de íon-lítio, que utilizam eletrólitos líquidos orgânicos, apresentam limitações significativas em termos de segurança e densidade de potência, especialmente em aplicações de grande escala (Wang et al., 2020). Para superar essas

limitações, as baterias de estado sólido foram desenvolvidas como uma solução inovadora. Essas baterias oferecem maior segurança, aliada à capacidade de operar em condições extremas, com temperaturas que variam de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a mais de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nessas condições, os eletrólitos líquidos falham devido a problemas como congelamento, ebulição ou decomposição. Além disso, as baterias de estado sólido oferecem maior estabilidade térmica, além de superior densidade de energia e potência, destacando-se como uma das melhores alternativas para as baterias de próxima geração (Zhao et al., 2018).

As baterias de estado sólido diferenciam-se das convencionais pelo uso de eletrólitos sólidos, como cerâmica, vidro ou polímeros, em vez de eletrólitos líquidos, conforme ilustrado na Figura 2.13. Apesar de a química básica dessas baterias ser similar à das baterias com eletrólitos líquidos, a substituição pelo eletrólito sólido proporciona vantagens substanciais, principalmente no que se refere à segurança, desempenho e confiabilidade, tornando-as uma solução promissora para diversas aplicações futuras.

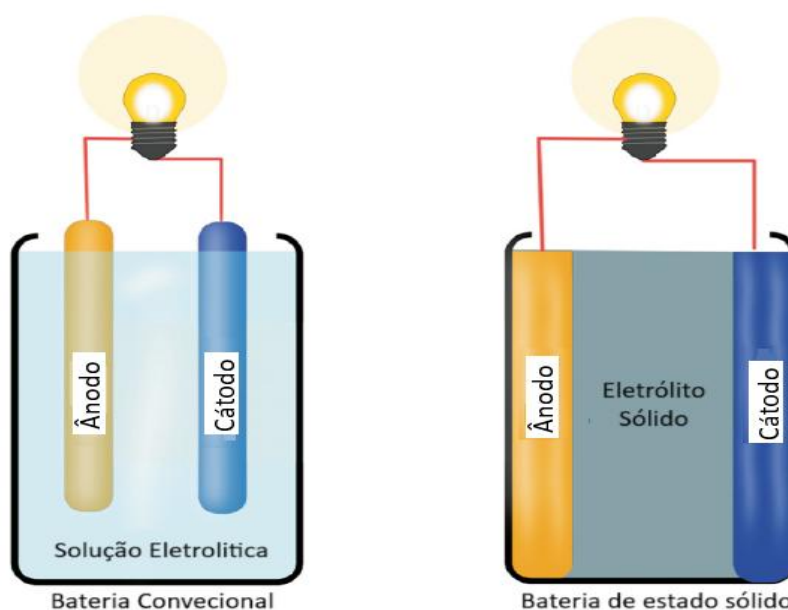


Figura 2.13 – Diagrama esquemático de bateria líquida convencional e bateria de estado sólido. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).

Apesar de suas inúmeras vantagens, a comercialização das baterias de estado sólido ainda enfrenta desafios críticos, abrangendo desde limitações nos materiais até questões no nível das células, que demandam soluções eficazes para serem superados (Kurzweil; Garche, 2017). A Tabela 2.1 apresenta as principais vantagens e desvantagens da utilização das baterias de estado sólido em relação a utilização das baterias com eletrólito líquido.

Tabela 2.1: Vantagens e desvantagens da utilização das baterias de estado sólido em relação as baterias com eletrólito líquido. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022)

VANTAGENS	DESVANTAGENS
- Alta estabilidade térmica;	- Alto custo de produção;
- Alta condutividade iônica em uma ampla faixa de temperaturas;	- Crescimento de dendritos de lítio em baterias de estado sólido à base de lítio;
- Eletrólitos não inflamáveis;	- Ausência de formação de camada de interface no eletrólito sólido;
- Alta densidade de energia;	- Baixa densidade de potência específica.
- Menos autodescarga;	
- Menores dimensões;	
- Suporta maior números de ciclos.	

2.2.4.2 - Sistema de armazenamento de energia em baterias de fluxo

As baterias de fluxo operam utilizando dois eletrólitos armazenados em tanques externos separados (Figura 2.14), sendo esses eletrólitos separados por uma membrana microporosa que permite a passagem seletiva de íons, gerando corrente elétrica (Vazquez et al., 2010).

Os sistemas de armazenamento de energia em baterias de fluxo são classificados em dois tipos principais: baterias de fluxo redox (redução-oxidação) e baterias de fluxo híbridas. Nas baterias de fluxo redox, os materiais eletroativos estão completamente dissolvidos em um eletrólito líquido, enquanto nas baterias de fluxo híbridas, um ou mais materiais eletroativos são depositados no eletrólito durante o processo (Krishan; Suhag, 2019). Existem três tipos principais de baterias de fluxo em larga escala amplamente utilizados: Redox de vanádio, redox de brometo de polissulfeto e a híbrida de brometo de zinco.

As baterias de redox de vanádio armazenam energia eletroquímica por meio da transferência de elétrons entre diferentes estados iônicos de vanádio. Nesse sistema, uma membrana de troca de prótons separa os dois eletrólitos. Durante o ciclo de carga, os íons V^{3+} são reduzidos a V^{2+} no ânodo ao "aceitarem" um elétron; já na fase de descarga, os íons

V^{2+} são oxidados de volta a V^{3+} , liberando um elétron. Um processo similar ocorre no cátodo, onde os íons V^{5+} são reduzidos a V^{4+} durante a carga e reoxidam-se na descarga. Graças à sua capacidade de armazenar energia por longos períodos, as baterias de redox de vanádio são amplamente utilizadas em aplicações de grande escala, como nivelamento de carga e redução de picos de demanda (Mitali; Dhinakaran; Mohamad, 2022).

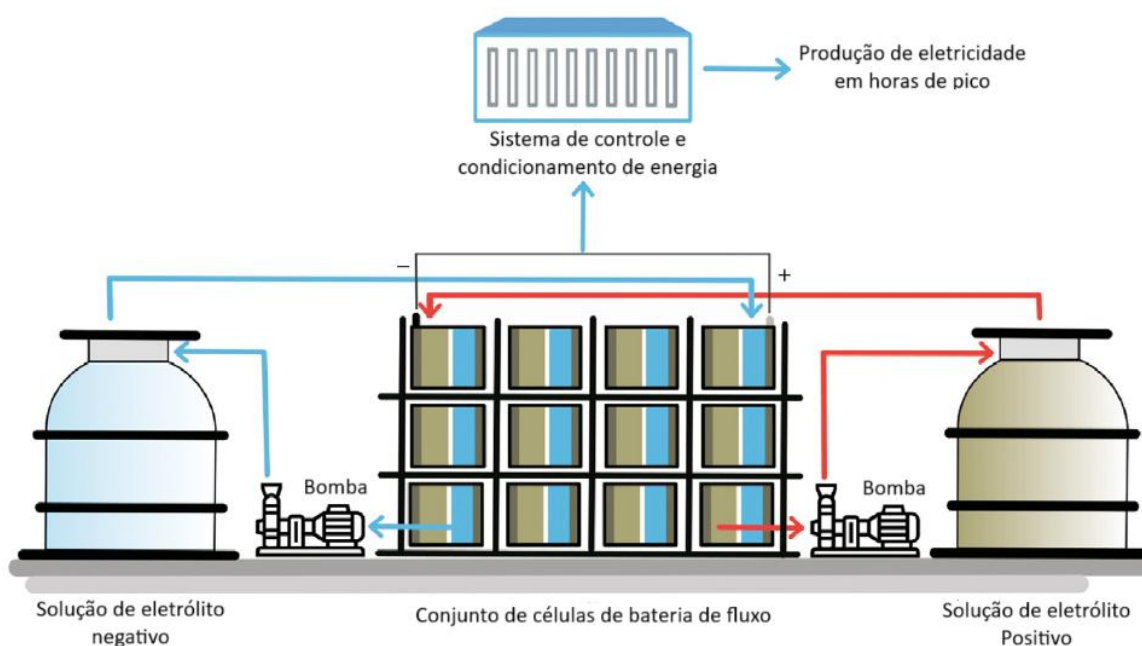


Figura 2.14 – Diagrama esquemático do sistema de armazenamento de energia em baterias de fluxo. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).

As baterias redox de brometo de polissulfeto são um tipo de célula de combustível regenerativa que utiliza uma reação eletroquímica reversível entre dois eletrólitos: brometo de sódio e polissulfeto de sódio. Uma membrana polimérica funciona como separador, permitindo a transferência de cátions de sódio entre os eletrodos. Durante o ciclo de carga, três íons de brometo são oxidados e combinados para formar um íon tribrometo no eletrodo positivo. Simultaneamente, no eletrodo negativo, partículas de sódio dissolvidas no eletrólito de polissulfeto são convertidas em íons de sulfeto. Esse processo é revertido durante o ciclo de descarga (Zhang, 2015).

As baterias híbridas de brometo de zinco utilizam duas soluções eletrolíticas aquosas, compostas por zinco e bromo, armazenadas em recipientes separados. Durante os ciclos de carga e descarga, essas soluções são bombeadas pelas células eletrolíticas, possibilitando reações eletroquímicas reversíveis. No ciclo de carga, o zinco sólido é depositado no eletrodo negativo, enquanto o bromo é depositado no eletrodo positivo. Já no ciclo de descarga, o

zinco acumulado no eletrodo negativo dissolve-se no eletrólito, tornando-se disponível para o próximo ciclo de carga (Khor et al., 2018).

2.2.5 – Sistemas de armazenamento de energia elétrica

Os sistemas de armazenamento de energia elétrica armazenam energia diretamente em um campo elétrico, eliminando a necessidade de conversão para outras formas de energia. Esses sistemas são classificados em duas categorias principais: sistemas de armazenamento de energia eletrostática e sistemas de armazenamento de energia magnética. Capacitores e supercapacitores representam os sistemas de armazenamento eletrostático, enquanto o armazenamento de energia magnética por supercondutores é um exemplo característico de sistema de armazenamento magnético (Mitali; Dhinakaran; Mohamad, 2022).

2.2.5.1 – Capacitores

Quando carregado, um capacitor armazena energia elétrica em um campo eletrostático. Ele é formado por duas placas metálicas posicionadas próximas uma da outra, separadas por uma camada dielétrica composta por material isolante (Clelland; Price; Sarjeant, 2000). Durante a operação, a aplicação de uma diferença de potencial entre as placas provoca o acúmulo de carga elétrica em uma delas, enquanto a outra recebe uma carga de sinal oposto por indução. A capacidade de armazenamento de energia de um capacitor é determinada principalmente pelas dimensões das placas condutoras e pela distância entre elas. Contudo, devido à sua baixa densidade de energia, os capacitores são adequados para lidar com correntes elevadas apenas em intervalos de tempo muito curtos (Kampouris et al., 2020).

2.2.5.2 – Supercapacitores

Os supercapacitores, também chamados de capacitores de dupla camada elétrica ou ultracapacitores, são dispositivos compostos por dois eletrodos condutores, um eletrólito e um separador (Figura 2.15). Os supercapacitores armazenam energia por meio de um campo eletrostático gerado pela aplicação de uma diferença de potencial contínua entre os dois

eletrodos, separados por uma fina camada de material isolante ou dielétrico (Luo et al., 2015).

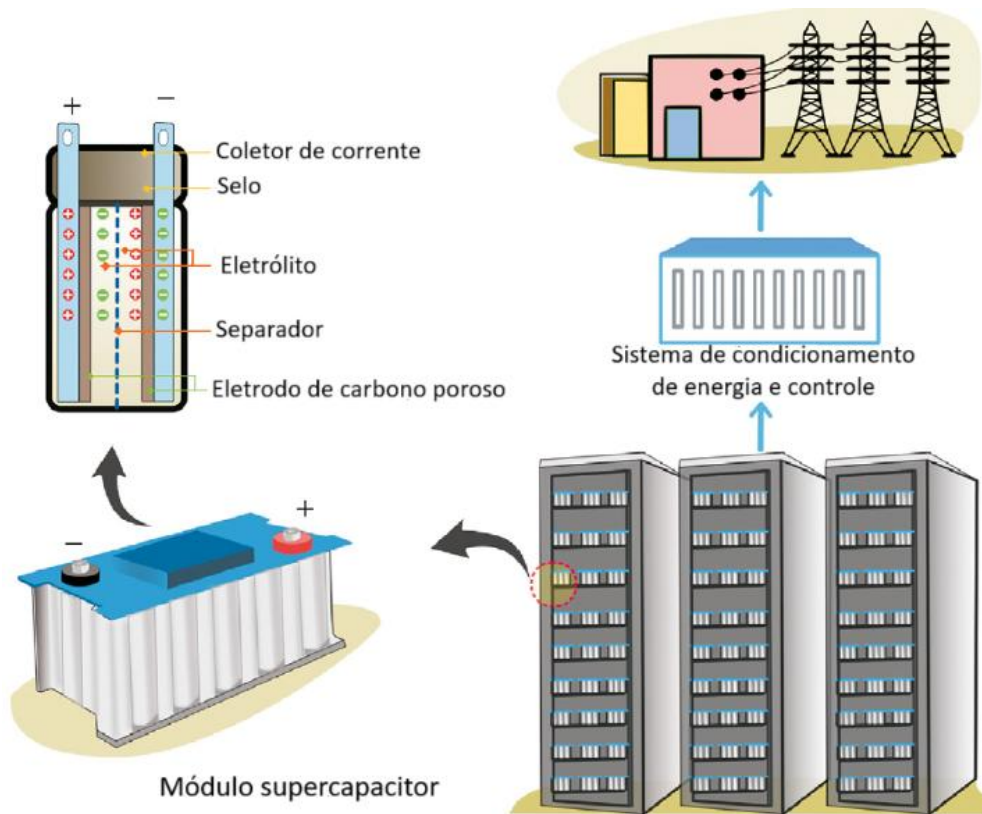


Figura 2.15 – Diagrama esquemático e princípio de funcionamento de um supercapacitor. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).

Os eletrodos, feitos de carbono ativado, possuem uma área superficial ampla, o que contribui para uma alta densidade de energia. Entre os eletrodos, encontra-se um separador poroso que permite o movimento livre dos íons carregados no eletrólito, ao mesmo tempo que evita o contato direto entre os eletrodos, prevenindo curtos-circuitos. Quando uma diferença de potencial contínua (DC) é aplicada, os íons presentes no eletrólito difundem-se para os poros do eletrodo com carga oposta, formando camadas duplas de carga na interface entre o eletrodo e o eletrólito (Mitali; Dhinakaran; Mohamad, 2022).

Estruturalmente, os supercapacitores combinam características de baterias e capacitores tradicionais. Semelhante às baterias, eles possuem dois eletrodos separados por um material poroso, que permite a movimentação de íons. No entanto, ao contrário das baterias, os supercapacitores armazenam energia na forma de um campo eletrostático, assim como os capacitores convencionais (Krishan; Suhag, 2019).

Os supercapacitores são amplamente utilizados em aplicações que demandam muitos ciclos rápidos de carga e descarga, priorizando a entrega de energia instantânea em vez de

armazenamento compacto e de longo prazo. Eles desempenham um papel essencial em sistemas como frenagem regenerativa, armazenamento temporário de energia e fornecimento de potência em modo de alta intensidade, sendo aplicados em automóveis, ônibus, trens, guindastes e elevadores (Bibekananda et al., 2020).

2.2.5.3 – Sistema de armazenamento de energia magnética supercondutora

Os sistemas de armazenamento de energia magnética supercondutora armazenam energia em um campo magnético gerado por uma corrente elétrica contínua que percorre uma bobina composta de material supercondutor. Esse sistema é constituído por três componentes principais: uma bobina supercondutora, um sistema de controle e condicionamento de energia, e um refrigerador criogênico (Figura 2.16). Para preservar sua condição supercondutora, a bobina é resfriada a temperaturas extremamente baixas (inferiores a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$) utilizando um sistema de refrigeração especializado. Durante a fase de carregamento, o fluxo de corrente na bobina aumenta, enquanto na fase de descarga ele diminui (Mitali; Dhinakaran; Mohamad, 2022).

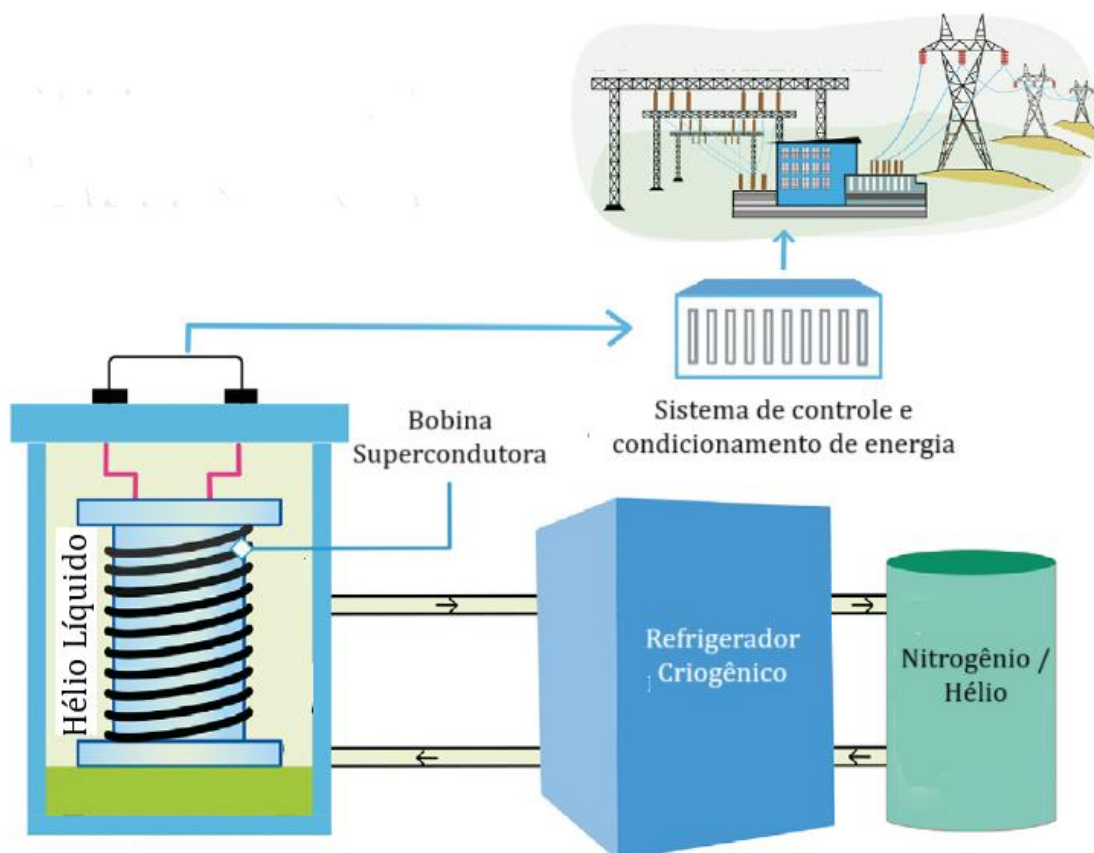


Figura 2.16 – Diagrama esquemático de um sistema de armazenamento de energia magnética supercondutora. Fonte: Adaptado de Mitali; Dhinakaran; Mohamad (2022).

O sistema de controle e condicionamento de energia desempenha um papel fundamental, regulando a energia elétrica do sistema durante os ciclos de carregamento e descarga, conforme as demandas de potência de saída. Além disso, o controlador realiza a conversão entre corrente alternada (CA) e corrente contínua (CC) conforme a necessidade (Luo et al., 2015).

Os sistemas de armazenamento de energia magnética supercondutora possuem características de desempenho notáveis para aplicações em sistemas de energia, destacando-se pela resposta extremamente rápida (em milissegundos), alta potência de saída (na ordem de megawatts) e elevada eficiência (Mitali; Dhinakaran; Mohamad, 2022). No entanto, apesar de já estarem disponíveis comercialmente, a adoção desses sistemas ainda é limitada, devido ao elevado custo inicial, que os torna menos competitivos em relação a outras tecnologias já consolidadas (Sutanto; Cheng, 2009).

2.2.6 – Sistemas de armazenamento de energia híbridos

O conceito dos sistemas de armazenamento de energia híbridos se baseia na combinação de características específicas de diferentes sistemas de armazenamento de energia para atender a requisitos de desempenho específicos. Os sistemas de armazenamento de energia são geralmente classificados em duas categorias principais: sistemas de alta densidade de potência e sistemas de alta densidade de energia.

Os sistemas de alta densidade de potência são projetados para oferecer respostas rápidas, entregando energia em altas taxas, mas por períodos curtos. Em contrapartida, os sistemas de alta densidade de energia são capazes de fornecer energia por períodos mais longos, embora com uma resposta geralmente mais lenta (Hemmati; Saboori, 2016). Um sistema híbrido é frequentemente desenvolvido ao integrar dois sistemas complementares: um com alta densidade de energia e outro com alta densidade de potência (Bocklisch, 2015).

Com base nesse conceito, uma das combinações de sistemas híbridos mais amplamente utilizadas nos setores de energia elétrica, transporte e energias renováveis é a integração de supercapacitores e baterias. Os supercapacitores, com sua alta densidade de potência, proporcionam respostas rápidas e alta taxa de entrega de energia, enquanto as baterias, com sua alta densidade de energia, são capazes de armazenar grandes quantidades de energia para utilização por períodos prolongados (Mitali; Dhinakaran; Mohamad, 2022).

Kachhwaha et al. (2022) analisaram o desempenho de um sistema híbrido de armazenamento de energia que combina baterias e supercapacitores, visando otimizar a

gestão de potência em veículos elétricos. Essa abordagem integra a alta densidade de energia das baterias com a alta densidade de potência dos supercapacitores, permitindo atender a picos de potência e reduzir o estresse sobre as baterias, o que resulta em maior vida útil e eficiência do sistema. Simulações realizadas no MATLAB/Simulink comprovaram a capacidade do sistema de gerenciar cargas dinâmicas de forma eficiente, utilizando conversores bidirecionais para uma divisão inteligente da carga entre os componentes. O sistema de armazenamento de energia híbrido proposto reduz os custos operacionais, melhora o desempenho dos veículos elétricos e oferece uma solução promissora para aumentar a autonomia e a durabilidade dos sistemas de armazenamento de energia em veículos elétricos.

Khoramshahi; Damghani; Damghani (2023) analisam sistemas híbridos de armazenamento de energia, combinando baterias e supercapacitores, para micro redes solares independentes. Usando simulações no MATLAB, três cenários foram avaliados: (1) uso apenas de baterias, eficaz em suavizar a demanda diária, mas limitado para cargas de alta frequência; (2) uso de supercapacitores, eficiente em lidar com variações súbitas, mas incapaz de gerenciar a demanda de pico noturna; e (3) sistema híbrido, que combinou as vantagens de ambos, reduzindo significativamente a demanda total da rede e os picos de carga. Concluiu-se que o sistema híbrido oferece maior eficiência, estabilidade e economia, sendo ideal para micro redes solares.

Naresh; Kishore; Kumar (2024) realizaram uma proposta de um sistema híbrido de armazenamento de energia que combina baterias e supercapacitores, voltado para veículos elétricos. O objetivo principal era desenvolver uma nova topologia de conversor que eliminasse atrasos de transição entre os estados de carregamento e descarga, aumentando a eficiência durante o carregamento dos supercapacitores e garantindo uma maior confiabilidade com operação tolerante a falhas. O trabalho também apresentou um algoritmo de gestão de energia que otimiza o compartilhamento entre a bateria, responsável pelo fornecimento de carga média, e o supercapacitor, que atende às demandas de pico. Os resultados, validados por experimentos e simulações, demonstraram que a configuração proposta reduz significativamente as perdas em comparação com sistemas convencionais e melhora a eficiência e a robustez do sistema.

É evidente o crescente interesse da indústria e da academia no desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia que otimizem tanto os transportes eletrificados quanto os sistemas de geração de eletricidade com emissões neutras de carbono. Esses esforços visam substituir os combustíveis fósseis, reduzindo significativamente as emissões

de gases de efeito estufa e, conseqüentemente, os impactos ambientais, mantendo a eficiência dos sistemas de geração de energia atuais. Nesse contexto, inovações em tecnologias de conversão e otimização de processos, aliadas às preocupações com o esgotamento dos combustíveis fósseis, têm levado ao avanço de baterias e supercapacitores, amplamente utilizados em diversas aplicações, desde dispositivos eletrônicos portáteis até complexas redes elétricas (Dutta et al., 2023; Sandaka; Kumar, 2023). Com esse cenário, pode-se observar diversos estudos nos últimos anos relacionados as baterias e supercapacitores.

Com base nos estudos apresentados, optou-se por realizar uma busca na base de dados Scopus na data de 16 de dezembro de 2024, nesse caso, utilizando o termo de busca “battery”. Resultando, portanto, em um total de 392.802 artigos científicos publicados até o presente. Além disso, nos últimos dez anos, ou seja, intervalo entre 2014 e 2024, houve um aumento exponencial no número de artigos publicados em função do ano de publicação como pode ser conferido na Figura 2.17 (a). Também foi realizada uma busca na base de dados Scopus na data de 16 de dezembro de 2024, nesse caso, utilizando o termo de busca “supercapacitor or ultracapacitor”. Resultando, portanto, em um total de 58.377 artigos científicos publicados até o presente. Além disso, nos últimos dez anos, ou seja, intervalo entre 2014 e 2024, houve um aumento do número de artigos publicados em função do ano de publicação como pode ser conferido na Figura 2.17 (b).

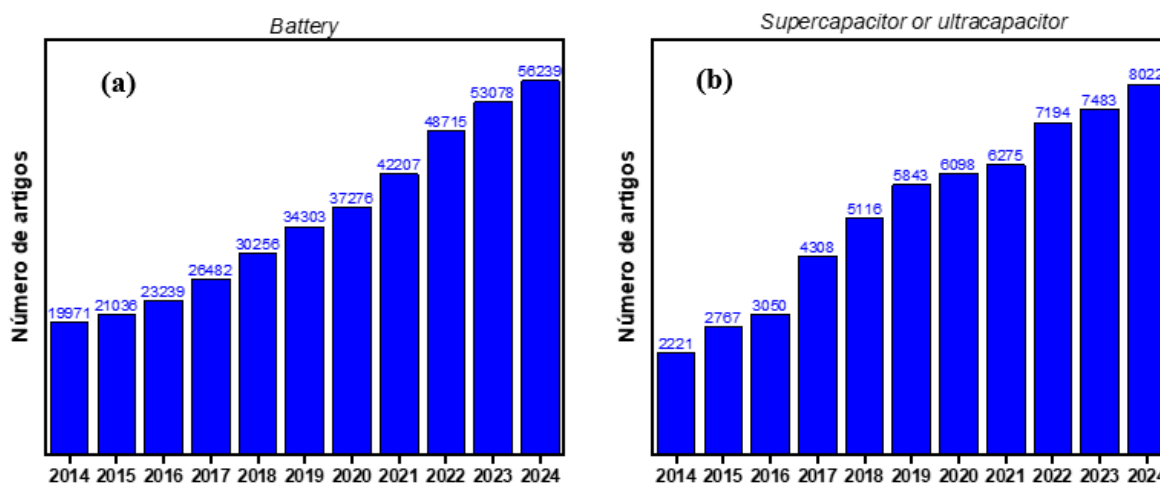


Figura 2.17 - Evolução do número de artigos publicados na base de dados Scopus no dia 16 de dezembro de 2024: (a) Envolvendo o termo *Battery* e (b) envolvendo o termo *supercapacitor or ultracapacitor*. Fonte: Autoria própria.

Com o objetivo de proporcionar maior segurança, estabilidade térmica, densidades mais elevadas de energia e potência, além de viabilizar a operação em condições extremas, diversos estudos têm sido realizados visando a otimização de sistemas baseados em eletrólitos de estado sólido, como baterias e supercapacitores. A Figura 2.18 apresenta uma busca realizada na base de dados Scopus no dia 16 de dezembro de 2024, utilizando o termo de busca “*electrolyte and solid and state*”. Resultando, portanto, em um total de 26.034 artigos científicos publicados até o presente. Além disso, nos últimos dez anos, ou seja, intervalo entre 2014 e 2024, houve um aumento exponencial no número de artigos publicados em função do ano de publicação.

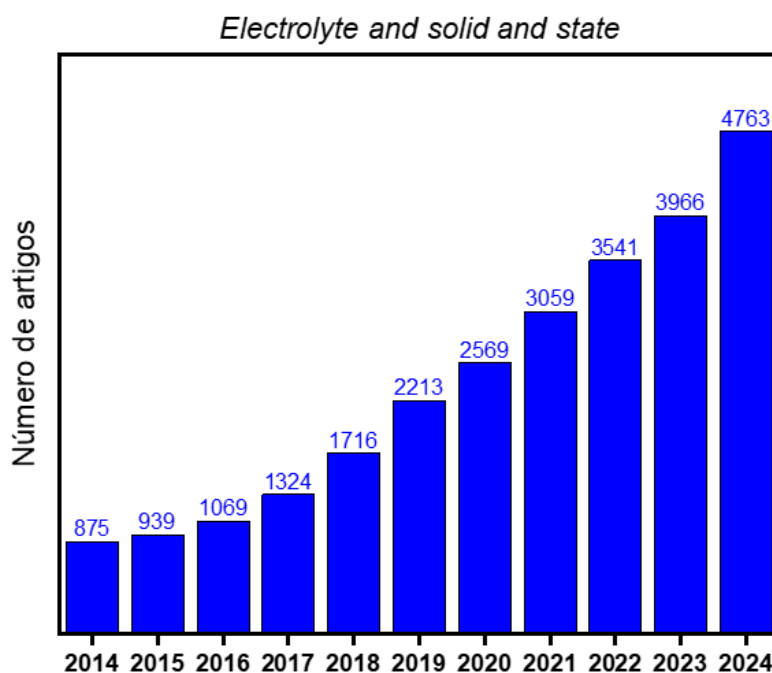


Figura 2.18 - Evolução do número de artigos publicados envolvendo o termo *electrolyte and solid and state* na base de dados Scopus no dia 16 de dezembro de 2024. Fonte: Autoria própria.

Mauger et al. (2019) apresentaram uma revisão sobre o desenvolvimento e os avanços recentes em baterias de estado sólido, com foco em eletrólitos sólidos e híbridos. Analisaram as vantagens dessas baterias em termos de segurança, superando os riscos de incêndio associados aos eletrólitos líquidos, e abordaram os desafios técnicos, como a menor condutividade iônica e a formação de dendritos, problema comum em baterias de estado sólido. Também são explorados eletrólitos híbridos, que combinam sólidos com pequenas quantidades de líquido para melhorar a interface com os eletrodos. O texto inclui discussões sobre diferentes químicas de baterias, como lítio-ar, lítio-oxigênio, lítio-enxofre e baterias

de íons de sódio, além de avaliar os desafios para sua comercialização e adoção em larga escala.

Singh et al. (2020) desenvolveram supercapacitores híbridos de estado sólido com eletrodos híbridos derivados de estruturas metal-orgânicas. Utilizando nanofibras de carbono dopadas com nitrogênio embebidas em cobalto como eletrodo negativo e micropilares de $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P-N-C}$ como eletrodo positivo, o dispositivo demonstrou alta capacidade específica, boa densidade de energia e excelente estabilidade eletroquímica, mantendo 93% da capacidade após 10.000 ciclos. Esses resultados indicam o grande potencial desses materiais para sistemas de armazenamento de energia de alta densidade.

Liu et al. (2021) desenvolveram supercapacitores híbridos de íons de lítio eletrocromáticos de estado sólido, direcionados para dispositivos eletrônicos inteligentes e armazenamento de energia em condições de temperatura variadas. A pesquisa destaca a criação de um eletrodo positivo de LiMn_2O_4 revestido com LiNbO_3 , que apresenta alta capacidade de armazenamento de energia (127,6 mAh/g), modulação óptica de 42,1% e excelente estabilidade eletroquímica, mantendo 83,5% de sua capacidade após 3000 ciclos. Os supercapacitores híbridos de íons de lítio eletrocromáticos desenvolvidos integram funções de armazenamento de energia e propriedades eletrocromáticas, alcançando uma densidade de energia de 106,1 Wh/kg, com desempenho confiável em temperaturas de até 60°C, posicionando-se como uma alternativa promissora para sistemas de energia portáteis.

Nguyen et al. (2022) apresentaram uma abordagem inovadora para superar as principais limitações das baterias de íons de lítio de estado sólido, incluindo baixa condutividade iônica, estabilidade limitada a longo prazo e complexidade no processo de produção. A pesquisa integra materiais promissores, como polietileno óxido (PEO), $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) co-dopado com Al^{3+} e Nb^{5+} (NAL), succinonitrila (SN) e sal de lítio (LiTFSI), resultando em um eletrólito sólido polimérico avançado. O estudo enfatiza o potencial dessa combinação estratégica de materiais para melhorar significativamente o desempenho das baterias de íons de lítio de estado sólido, tornando-as mais viáveis para aplicações em larga escala.

Ruan et al. (2023) desenvolveram um eletrólito sólido compósito flexível e autossustentável, com uma estrutura semelhante à de uma romã, projetado para baterias de íons de sódio em estado sólido. A adição do material inorgânico $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ à matriz de polivinilideno melhorou consideravelmente sua resistência mecânica e estabilidade eletroquímica, ampliando a janela de estabilidade eletroquímica para 4,8 V e alcançando uma condutividade de $1,069 \times 10^{-4}$ S/cm em temperatura ambiente. As baterias de estado

sólido utilizando esse eletrólito demonstraram excelente durabilidade, mantendo 95,13% da capacidade original após 290 ciclos. Esses resultados sugerem que esse eletrólito compósito tem grande potencial para ser aplicado em baterias de sódio de estado sólido.

Zhao et al. (2023b) desenvolveram uma nova membrana eletrolítica composta à base de Fluoreto de polivinilideno - Hexafluoropropileno dopada com $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}\text{P}_3\text{O}_{12}$, destinada a baterias de estado sólido. O estudo foca em melhorar a condutividade iônica, estabilidade térmica e capacidade de retardamento de chamas das baterias de íons de lítio. A membrana resultante apresentou uma condutividade iônica de $8,13 \times 10^{-4}$ S/cm a 40°C , e uma alta estabilidade em ciclos, mantendo 90,3% de sua capacidade após 1000 ciclos. Esses resultados demonstram que a interação entre o $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}\text{P}_3\text{O}_{12}$ e os íons de lítio na membrana melhora a mobilidade iônica, além de oferecer propriedades de resistência mecânica e retardamento de chamas, tornando-a promissora para baterias de íons de lítio de estado sólido.

Qian et al. (2024) investigaram o potencial dos sulfetos metálicos como materiais de cátodo para baterias de estado sólido e explica o fenômeno de capacidades superiores aos limites teóricos, atribuindo-o à decomposição de enxofre proveniente do eletrólito à base de sulfeto. Utilizando a técnica de moagem de alta energia, intensifica-se a interação entre o eletrólito e o enxofre, resultando em maior capacidade de carga e estabilidade ciclável. A abordagem da técnica de moagem de alta energia também demonstrou ser eficaz para outros sulfetos metálicos de transição, como MoS_2 , NbS_2 e FeS_2 , alcançando capacidades acima dos limites teóricos e excelente durabilidade. Esses avanços destacam o potencial da técnica de moagem de alta energia no desenvolvimento de baterias de estado sólido de alto desempenho e longa vida útil.

Ahmad et al. (2024b) investigaram a criação de supercapacitores de estado quase sólido de alto desempenho, utilizando carbono ativado derivado de resíduos de aspargo como material de eletrodo. O carbono ativado foi obtido por meio de ativação química com ZnCl_2 , seguida de ativação física com CO_2 , resultando em um material com alta porosidade. Os supercapacitores montados com esse eletrodo e eletrólitos poliméricos em gel apresentaram um excelente desempenho, com capacitância específica de 160 F/g, densidade de energia de 31 Wh/kg e densidade de potência de 0,56 kW/kg. Além disso, os dispositivos demonstraram uma durabilidade significativa, mantendo cerca de 84% da capacitância inicial após 10.000 ciclos, com eficiência coulômbica próxima de 100%. Esses resultados mostram que resíduos de biomassa podem ser uma fonte promissora para a produção de eletrodos de carbono ativado, contribuindo para supercapacitores sustentáveis e de alta eficiência.

Lakshmanan et al. (2024) discutiram o efeito da densificação de eletrólitos sólidos de tipo perovskita $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ para aplicações em armazenamento de energia. A perovskita $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ foi sintetizada pela técnica sol-gel, que apresentou condutividade iônica significativamente maior na sua forma densificada ($1,32 \times 10^{-4}$ S/cm a temperatura ambiente) em comparação com a forma em pó. A densificação reduz a evaporação de lítio e melhora a mobilidade dos íons, o que é essencial para a eficiência do eletrólito. Um dispositivo de estado sólido com LiFePO_4 / $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ / Carbono Ativo foi fabricado e demonstrou excelente densidade de energia (2,42 Wh/kg) e densidade de potência (192 W/kg), além de manter uma retenção de capacidade de 92% após 10.000 ciclos. Esses resultados mostram o potencial do $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ como eletrólito sólido promissor para dispositivos avançados de armazenamento de energia.

Tron (2024) examinou as propriedades de transporte dos eletrólitos sólidos vítreos para aplicações em armazenamento de energia, com foco em baterias de íons de lítio. Ele destaca que o uso de eletrólitos sólidos inorgânicos é uma estratégia promissora para melhorar a segurança e a eficiência das baterias, oferecendo maior estabilidade térmica e química em comparação com os eletrólitos líquidos. Eletrólitos vítreos são de particular interesse devido às suas propriedades isotrópicas e facilidade de otimização das características tecnológicas e eletroquímicas, como alta condutividade iônica e baixa condutividade eletrônica. O estudo também discute os desafios na fabricação de eletrólitos sólidos e como melhorar sua compatibilidade com materiais de eletrodos. Os resultados indicam que eletrólitos sólidos vítreos têm um grande potencial para ampliar a faixa de temperatura operacional das baterias e aumentar a densidade energética, tornando-os candidatos promissores para baterias de íons de lítio de estado sólido.

2.2.7 - Principais eletrólitos de estado sólido

Visando diminuir as emissões de CO_2 associadas à geração de energia e impulsionar o uso de fontes renováveis, a transição para eletricidade de carbono neutro e a eletrificação do transporte destacam-se como alternativas estratégicas e viáveis. Nesse cenário, investimentos significativos têm sido direcionados ao aprimoramento de tecnologias de armazenamento de energia eletroquímica e à expansão do desenvolvimento de veículos elétricos (Fan et al., 2020). As baterias de íons de lítio destacam-se como uma solução promissora para aplicações em transporte elétrico e armazenamento em redes de energia, graças à sua elevada eficiência energética, alta densidade de potência e menor impacto

ambiental. Em 2018, as baterias de íons de lítio dominaram as tecnologias de armazenamento de energia eletroquímica, representando mais de 86% da capacidade instalada cumulativa. No mesmo ano, o estoque global de veículos elétricos, incluindo veículos totalmente elétricos e híbridos, ultrapassou 5,12 milhões, com 1,97 milhões de novos registros, o que correspondeu a um crescimento expressivo de 63% e 68%, respectivamente, em relação a 2017 (Fan et al., 2020).

A ampla adoção de veículos elétricos tem o potencial de reduzir de forma significativa as emissões de gases de efeito estufa, oferecendo benefícios substanciais no combate à atual crise climática. Contudo, a maioria das baterias de íons de lítio comerciais ainda utiliza eletrólitos líquidos orgânicos, que são compostos por materiais tóxicos e inflamáveis, comprometendo a segurança e a estabilidade térmica desses dispositivos. Além disso, reações parasitárias incontrolláveis entre os eletrólitos líquidos e os eletrodos podem resultar na formação de camadas espessas de eletrólitos sólidos, aumentando a impedância à difusão de íons de lítio e, conseqüentemente, impactando negativamente o desempenho das baterias (Lu; Li, 2021). Simultaneamente, os recursos limitados e a forte demanda por altas densidades energéticas em veículos elétricos têm motivado o desenvolvimento de baterias recarregáveis de próxima geração para substituir as atuais baterias de íons de lítio (Fan et al., 2020).

Para enfrentar esses desafios, diversos estudos têm explorado o conceito de uma nova geração de baterias de íons de lítio de estado sólido, compostas exclusivamente por materiais sólidos não inflamáveis. Nesse contexto, os eletrólitos sólidos, componentes essenciais desse sistema, têm atraído significativa atenção da comunidade científica devido ao seu potencial de revolucionar a segurança e a eficiência das baterias. Esses estudos buscam aprimoramentos como o aumento da condutividade iônica para otimizar o transporte de carga, a redução da condutividade eletrônica para prevenir a formação de dendritos nos eletrodos e garantir maior segurança operacional. Além disso, destacam-se esforços para alcançar estabilidade química e eletroquímica frente ao cátodo e ao ânodo, minimizar a resistência de interface sólido-sólido, promovendo melhor interação entre eletrodo e eletrólito, e desenvolver materiais ambientalmente sustentáveis e economicamente viáveis, favorecendo sua adoção em larga escala (Lu; Li, 2021).

Diversos tipos de eletrólitos sólidos têm sido investigados e modificados, incluindo eletrólitos sólidos de sulfeto, óxido e polímero. Entre esses materiais, os eletrólitos sólidos com estrutura do tipo NASICON (Chen et al., 2024a), granada (Zhang et al., 2024b), sulfeto (Chen et al., 2024b) e perovskita (García-González et al., 2024) estão entre os mais

promissores. Cada uma dessas categorias apresenta vantagens e desvantagens, sendo que os eletrólitos do tipo perovskita oferecem uma combinação interessante de alta condutividade iônica, estrutura cristalina simples e mecanismo de transporte claro. Apesar dos desafios, os eletrólitos sólidos do tipo perovskita emergem como uma alternativa promissora e viável para o desenvolvimento de baterias de estado sólido, destacando-se por suas propriedades únicas e potencial de aplicação (Lu; Li, 2021).

Diante da relevância das propriedades dos materiais utilizados como eletrólitos de estado sólido em sistemas de armazenamento de energia, é importante ressaltar que as características estruturais, morfológicas, texturais e termodinâmicas estão intrinsecamente associadas com o desempenho que esses eletrólitos exibem em aplicações específicas. No que se diz respeito às propriedades estruturais, as perovskitas, ou seja, compostos que apresentam estrutura ABO_3 , na qual A e B são cátions com raios iônicos diferentes, que resultam em estruturas com baixo ou elevado grau de distorções e deformações (Omprakash; P.; Bhat P., 2021). Consequentemente, as propriedades das perovskitas são incontestavelmente diferentes quando comparadas a outras classes de materiais, oportunizando inúmeras aplicações tecnológicas, incluindo, fotovoltaicas (Wu et al., 2021), armazenamento e conversão de energia (Narayanan et al., 2021) e catalíticas (Wang et al., 2021). Dentre as perovskitas estudadas na atualidade, os niobatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, concentram um volume expressivo de publicações científicas (Nico; Monteiro; Graça, 2016).

Nos últimos anos, com objetivo de reduzir os efeitos negativos da utilização dos eletrólitos líquidos em reações para produção de baterias e supercapacitores, tem-se pesquisado sobre eletrólitos sólidos com estrutura do tipo perovskita para produção de sistemas de armazenamento de energia de estado sólido. Uma busca na base de dados Scopus realizada no dia 20 de dezembro de 2024, utilizando o termo de busca “*electrolyte and solid and perovskite*” que significa “eletrólito e sólido e perovskita”, resultou um total de 2.240 artigos científicos publicados até o presente. Além disso, nos últimos dez anos, ou seja, intervalo entre 2014 e 2024, houve um aumento do número de artigos publicados em função do ano de publicação como pode ser conferido na Figura 2.19.

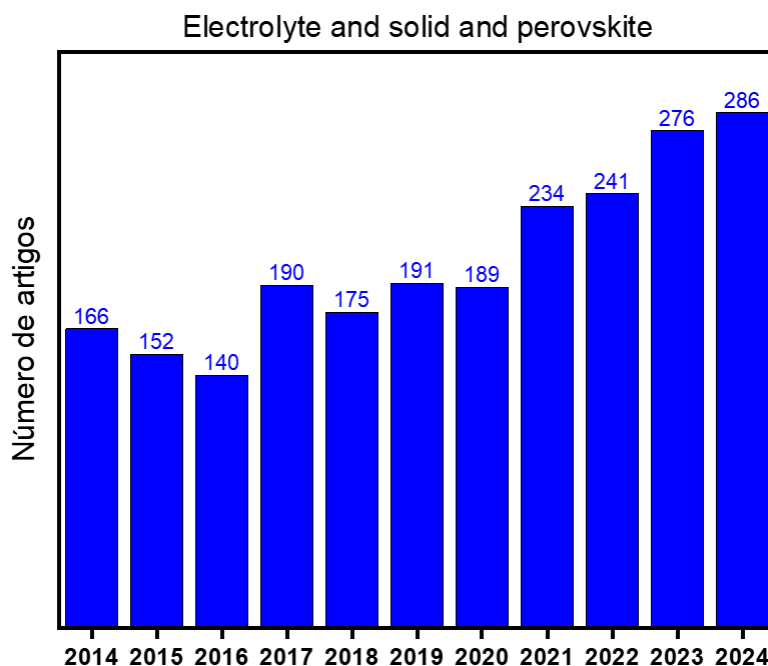


Figura 2.19 - Evolução do número de artigos publicados envolvendo o termo *electrolyte and solid and perovskite* na base de dados Scopus no dia 20 de dezembro de 2024. Fonte: Autoria própria.

Yan et al. (2021) destacam o potencial das baterias de metal de lítio de estado sólido por sua alta densidade energética e maior segurança em comparação às baterias de íons de lítio convencionais. Os eletrólitos sólidos de óxidos com estrutura do tipo perovskita, como o $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, emergem como candidatos promissores devido a apresentarem uma maior segurança, uma janela eletroquímica mais ampla (8V) e valores de condutividade iônica em massa superiores a 10^{-3} S/cm em temperatura ambiente, quando comparados com os eletrólitos líquidos e eletrólitos sólidos de materiais inorgânicos com estrutura do tipo as granadas ($\text{La}_3\text{Li}_7\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), sulfetos ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$) e fosfatos ($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$). Contudo, enquanto os estudos anteriores se concentravam em versões híbridas de eletrólitos sólidos de óxidos com estrutura do tipo perovskita, misturadas a polímeros orgânicos, esta revisão analisa a relação entre estrutura e propriedades desse material, desafios na fabricação de eletrólitos puros, e avanços em métodos como *tape casting*, que facilita a produção de filmes finos para integração em processos industriais. O objetivo foi impulsionar o desenvolvimento de baterias de metal de lítio mais seguras e eficientes, utilizando eletrólitos cerâmicos como o $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$.

Yang; Nakayama (2022) exploram o niobato de lítio dopado com lantânio ($\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$), óxido com estrutura do tipo perovskita, com o objetivo de aprimorar sua aplicação como eletrólito sólido em baterias de íons de lítio totalmente sólidas. Por meio de

simulações multiescala (DFT, Monte Carlo e dinâmica molecular), os pesquisadores identificaram dois padrões estruturais ordenados de lantânio e vacâncias, denominados "fechado" e "listrado". Esses arranjos modulados demonstraram um impacto positivo significativo na condutividade iônica, especialmente nas camadas ricas em lantânio, onde o transporte de íons de lítio é favorecido. Os resultados indicaram uma condutividade até 10 vezes superior em comparação a sistemas desordenados, com redução nas barreiras de migração e maior eficiência no transporte de íons. O estudo destaca o potencial de projetar estruturas moduladas para otimizar o desempenho de eletrólitos sólidos, contribuindo para o avanço de baterias de próxima geração.

Lee et al. (2023) investigaram o eletrólito sólido de óxido com estrutura do tipo perovskita $\text{Li}_{0,375}\text{Sr}_{0,4375}\text{Ta}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$, com ênfase nos mecanismos atômicos que explicam sua baixa resistência nas fronteiras de grão. Utilizando técnicas avançadas, como microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de perda de energia de elétrons vibracional, os autores identificaram que a ausência de lítio nas fronteiras de grão, combinada com a formação de estruturas interfaciais cúbicas defeituosas ricas em vacâncias, contribui significativamente para sua alta condutividade iônica. Simulações de Monte Carlo e dinâmica molecular complementaram os resultados experimentais, demonstrando que as vacâncias de estrôncio nas fronteiras de grão criam caminhos de percolação que facilitam a migração de íons de lítio. Este estudo destaca que a engenharia de vacâncias e defeitos estruturais é uma abordagem promissora para otimizar a condutividade iônica em eletrólitos sólidos, fornecendo uma base sólida para o desenvolvimento de materiais mais eficientes para baterias de íons de lítio de estado sólido.

García-González et al. (2024) investigaram os óxidos com estrutura do tipo perovskitas $\text{La}_{0,29}\text{Li}_{0,12+x}\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,29}\text{Li}_{0,12+x}\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ como eletrólitos sólidos para baterias de íons de lítio, com foco na ampliação da janela eletroquímica e no aprimoramento da condutividade iônica. A dopagem com zircônio (Zr) substitui parcialmente nióbio ou tântalo, aumentando o teor de lítio e reduzindo a ordenação de vacâncias catiônicas, o que favorece estruturas menos ordenadas e melhora os caminhos de condução para íons de lítio. Os resultados mostram que os compostos dopados apresentam condutividade iônica semelhante a sistemas consolidados, como $\text{Li}_{(1/3)-x}\text{La}_{3x}\text{NbO}_3$, mas com uma vantagem significativa em termos de estabilidade eletroquímica. O composto $\text{La}_{0,29}\text{Li}_{0,17}\text{Ta}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$, em particular, destaca-se com uma ampla janela eletroquímica de 1,3 a 4,8 V, além de baixo impacto das fronteiras de grão e robustez eletroquímica. Esses avanços tornam os materiais

investigados promissores para o desenvolvimento de baterias de estado sólido mais seguras, eficientes e de alto desempenho.

2.2.7.1 - Mecanismo de transporte de íons em eletrólitos sólidos do tipo perovskita

Os eletrólitos sólidos com estrutura do tipo perovskita possuem um mecanismo de transporte iônico distinto, caracterizado pela migração dos íons por meio de canais estruturais específicos na rede cristalina. A estrutura perovskita, representada pela fórmula geral ABO_3 , consiste em uma rede tridimensional altamente organizada, onde os íons ocupam sítios intersticiais. Os átomos nos sítios A (comumente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e La^{3+}) e B (como Sc^{3+} , In^{3+} , Al^{3+} , Sm^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , Ge^{4+} , Nb^{5+} e Ta^{5+}) configuram os canais fundamentais que facilitam o transporte eficiente dos íons (Lu; Li, 2021; Lu; Li; Ding, 2020).

A eficiência do transporte iônico em eletrólitos sólidos do tipo perovskita é influenciada por três fatores principais: a presença de vacâncias nos sítios A e B, que cria caminhos preferenciais e reduz barreiras energéticas para a migração dos íons de lítio; o tamanho dos canais estruturais, com canais mais amplos favorecendo maior mobilidade iônica; e as interações eletrostáticas entre os íons e os átomos vizinhos na rede, que impactam diretamente a energia necessária para o transporte (Lu; Li, 2021).

A dopagem com elementos como lantânio, zircônio ou nióbio desempenha um papel crucial na otimização da densidade de vacâncias e no ajuste da geometria dos canais estruturais, resultando em uma melhora significativa na condutividade iônica. Adicionalmente, a interação entre os íons e a estrutura global do eletrólito é determinante para a eficiência do transporte iônico (Lu; Li, 2021).

O mecanismo de transporte é altamente dependente da temperatura, com a condutividade iônica aumentando em condições mais elevadas devido à energia térmica adicional que facilita a mobilidade dos íons. Essas propriedades destacam os eletrólitos sólidos com estrutura do tipo perovskita como uma solução promissora para baterias de estado sólido, unindo estabilidade estrutural e excelente desempenho eletroquímico, essencial para tecnologias avançadas de armazenamento de energia (Lu; Li, 2021).

A Figura 2.20 ilustra os caminhos de migração dos íons de lítio em um eletrólito com estrutura do tipo perovskita com fórmula $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$, onde esses íons podem se mover de uma vacância para outra através dos canais octaédricos. Existem dois caminhos distintos de migração para os íons de lítio na estrutura cristalina: um ao longo do plano ab e outro ao

longo do eixo c. No entanto, o tamanho do gargalo no eixo c é significativamente menor em comparação ao do plano ab. Assim, os íons de lítio migram predominantemente ao longo do plano ab em temperaturas mais baixas (< 200 K). Com o aumento da temperatura (> 200 K), o tamanho do gargalo no eixo c aumenta, permitindo que os íons de lítio também migrem ao longo desse eixo (Lu; Li, 2021; Stramare; Thangadurai; Weppner, 2003).

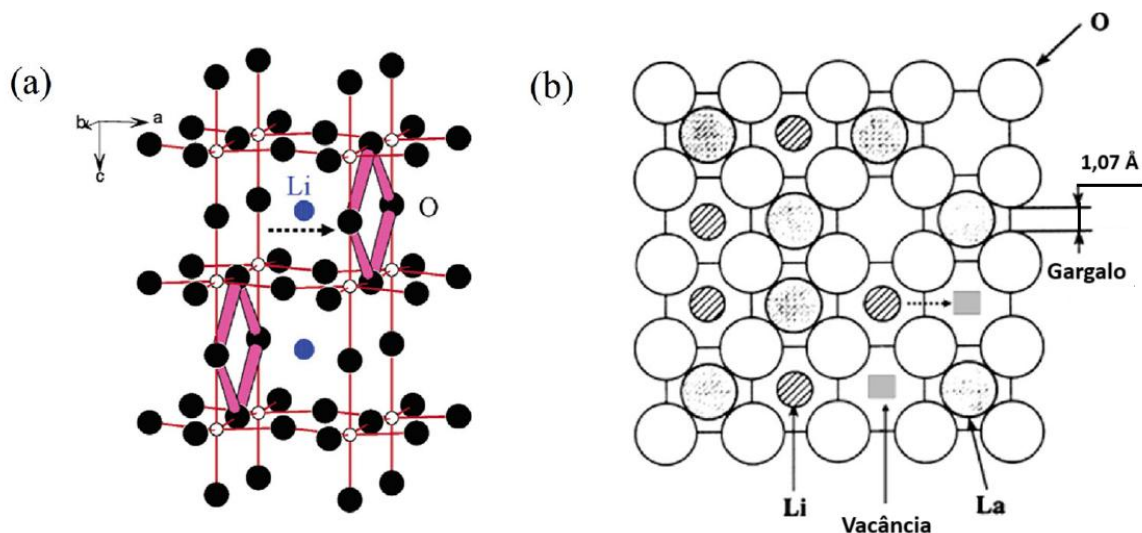


Figura 2.20 - Representação esquemática do modelo 3D (a) do eixo c (b) e a migração de íons de lítio no eletrólito sólido $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$. Fonte: Adaptado de Lu; Li (2021) e Stramare; Thangadurai; Weppner (2003).

2.2.7.2 – Condutividade em eletrólitos sólidos

A condutividade em eletrólitos sólidos é uma propriedade fundamental para assegurar o transporte eficiente de íons em baterias de estado sólido. Nos materiais do tipo perovskita, os principais aspectos relacionados à condutividade incluem a condutividade eletrônica e a condutividade iônica, ambos desempenhando papéis cruciais no desempenho eletroquímico e na eficiência dos dispositivos.

Em eletrólitos sólidos, é essencial minimizar a condutividade eletrônica para evitar a formação de correntes parasitárias que podem comprometer o desempenho da bateria. Nos materiais do tipo perovskita, a condutividade eletrônica é geralmente baixa, quando comparada a condutividade iônica, o que os torna altamente adequados para uso como eletrólitos. No entanto, em certas situações, defeitos estruturais ou a presença de impurezas podem aumentar de forma indesejada a condutividade eletrônica. Para mitigar esse efeito, é fundamental adotar técnicas de síntese controlada e estratégias de dopagem planejadas (Lu; Li, 2021).

A condutividade eletrônica é comumente avaliada pelo método de polarização por corrente contínua, um processo irreversível no caso dos eletrólitos sólidos. Durante a medição, os íons migram para um lado, o que torna a contribuição da condutividade iônica ineficaz nesse método. Com o tempo, a corrente é mantida exclusivamente por elétrons em excesso e lacunas eletrônicas. É crucial garantir que o potencial de teste seja inferior ao potencial de decomposição dos eletrólitos para evitar degradação do material. A condutividade eletrônica é então determinada utilizando a Equação 2.1 (Lu; Li, 2018).

$$\sigma_e = \frac{I \cdot d}{U \cdot A} \quad (2.1)$$

onde, σ_e é a condutividade eletrônica, I a intensidade de corrente elétrica, d a espessura do eletrólito sólido, U o potencial de polarização e A a área eletroativa do eletrólito sólido.

Os eletrólitos do tipo perovskita apresentam caminhos de transporte altamente estruturados, possibilitados por sua arquitetura cristalina, permitindo que os íons migrem por canais octaédricos interligados. Esse transporte é influenciado por fatores como a presença de vacâncias, o tamanho dos canais e as interações entre os íons. A condutividade iônica em materiais perovskitas depende da composição e do método de síntese, seguindo um mecanismo ativado termicamente, onde a condutividade aumenta com a elevação da temperatura. Entre os principais fatores que afetam a condutividade iônica, destacam-se: a deficiência no sítio A, que gera vacâncias e amplia os caminhos disponíveis para a migração dos íons, melhorando a condutividade; a estrutura cristalina, sendo que as estruturas cúbicas geralmente apresentam condutividades superiores às tetragonais devido ao melhor alinhamento dos canais de transporte; e a dopagem, que permite a substituição de cátions nos sítios A ou B, ajustando as propriedades da rede cristalina e maximizando a mobilidade dos íons (Lu; Li, 2021).

A técnica da impedância de corrente alternada é amplamente utilizada para avaliar a condutividade iônica de eletrólitos sólidos. Nesse método, os pellets são geralmente revestidos com uma camada de ouro que atua como eletrodo bloqueador. A partir do espectro de impedância, é possível determinar a resistência e a capacitância tanto dos grãos quanto das fronteiras de grão do material. No entanto, essa técnica fornece apenas a condutividade total, que engloba tanto a condutividade iônica quanto a eletrônica. Para isolar o valor específico da condutividade iônica, é necessário combinar essa técnica com o método de

polarização por corrente contínua. A condutividade do eletrólito é comumente calculada por meio da Equação 2.2 (Lu; Li, 2018).

$$\sigma = \frac{d}{R \cdot A} \quad (2.2)$$

onde, σ é a condutividade do eletrólito e R a resistência do eletrólito sólido.

A condutividade é um parâmetro fundamental para avaliar o desempenho dos eletrólitos sólidos do tipo perovskita. A otimização de fatores como a criação de vacâncias, estratégias de dopagem e melhorias na estabilidade estrutural pode resultar no desenvolvimento de materiais com alta condutividade iônica e mínima condutividade eletrônica, tornando-os ideais para aplicações em baterias de estado sólido. Avanços contínuos nesse campo são cruciais para aprimorar ainda mais a eficiência, a confiabilidade e a viabilidade comercial desses eletrólitos em dispositivos de próxima geração (Lu; Li, 2021).

2.2.7.3 – Estabilidade térmica e química dos eletrólitos sólidos

A estabilidade dos eletrólitos sólidos de íons de lítio é essencial para avaliar sua adequação prática em aplicações de estado sólido. Um eletrólito sólido ideal deve combinar elevada estabilidade química e térmica com excelente compatibilidade com os eletrodos.

A estabilidade térmica de um eletrólito sólido é crucial para garantir sua integridade durante os processos de fabricação e operação em temperaturas elevadas, sem sofrer decomposição ou alterações estruturais significativas. Eletrólitos do tipo perovskita têm demonstrado notável estabilidade térmica, preservando sua estrutura cristalina em uma ampla faixa de temperaturas. Análises por termogravimetria e difração de raios X corroboram a resistência desses materiais, indicando estabilidade até aproximadamente 1200°C (Lu; Li, 2021).

A estabilidade química de um eletrólito refere-se à sua capacidade de resistir a reações com os eletrodos e outros componentes da célula durante a operação. Nos eletrólitos do tipo perovskita, um dos principais desafios é a interação química com o ânodo, que frequentemente resulta na formação de camadas interfaciais indesejadas e no aumento da resistência elétrica. Para mitigar esses problemas, estratégias como dopagem e ajustes na

composição têm sido amplamente exploradas, com o objetivo de minimizar a reatividade química e aprimorar a compatibilidade com os eletrodos, garantindo maior eficiência e durabilidade do sistema. Os eletrólitos sólidos do tipo perovskita apresentam instabilidade em ambientes com água, soluções ácidas e ar úmido. Para prevenir reações indesejadas que possam comprometer seu desempenho, é essencial adotar medidas de proteção, como o uso de selagem eficaz ou a manutenção em atmosferas controladas (Lu; Li, 2021).

A estabilidade eletroquímica de um eletrólito é avaliada por sua janela de potencial, que define a faixa de operação segura sem que ocorra decomposição do material. Os eletrólitos sólidos do tipo perovskita possuem janelas eletroquímicas amplas, tipicamente variando de 0 a 4 V, tornando-os altamente adequados para aplicações em baterias de alto potencial. Além disso, modificações estratégicas na estrutura e na composição podem ampliar ainda mais essa janela, aumentando sua versatilidade e eficiência em dispositivos de armazenamento de energia (Lu; Li, 2021). Entre os métodos mais utilizados para avaliar a estabilidade eletroquímica dos eletrólitos sólidos, destaca-se a voltametria cíclica, devido à sua versatilidade, simplicidade e capacidade de fornecer informações detalhadas sobre as propriedades redox, capacitância e desempenho eletroquímico do material (Mohamad, 2025).

Entre as perovskitas amplamente estudadas atualmente, os niobatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos têm recebido significativa atenção na literatura científica, refletida em um grande volume de publicações (Nico; Monteiro; Graça, 2016). No item 2.3, serão abordados os principais tipos de óxidos de nióbio e niobatos de metais alcalinos destacados nos estudos mais recentes.

2.3 – SENSORES ELETROQUIMICOS PARA DETECÇÃO DE METAIS PESADOS

Atualmente, grandes volumes de efluentes contendo múltiplos metais pesados, como chumbo (Pb^{2+}), cádmio (Cd^{2+}) e cobre (Cu^{2+}), são gerados em diversas indústrias, incluindo a de baterias (Wang et al., 2025). Com o aumento da demanda por baterias, conforme mencionado nos itens 2.1 e 2.2, espera-se um crescimento na presença desses metais pesados nos efluentes industriais.

A absorção de metais pesados pelas culturas agrícolas não apenas reduz sua produtividade, mas também contribui para o acúmulo dessas substâncias no organismo humano (Wang et al., 2025). Em particular, a presença de Pb^{2+} nos ossos e no sangue pode provocar danos ao sistema nervoso (Behbahani; Dashtian; Ghaedi, 2021). Da mesma forma,

a ingestão de água ou alimentos contaminados com Cd^{2+} representa um risco significativo para o sistema cardiovascular (Kim; Song; Kim, 2013). Além disso, a exposição excessiva ao Cu^{2+} pode comprometer a integridade das proteínas no corpo humano (Lin et al., 2024). Diante desses impactos adversos, a remediação de solos contaminados por metais pesados torna-se uma prioridade urgente. Nesse contexto, os sensores eletroquímicos desempenham um papel fundamental no monitoramento e controle dos níveis de contaminação, permitindo uma detecção precisa e em tempo real desses poluentes.

Uma busca na base de dados Scopus realizada no dia 04 de março de 2025, utilizando o termo de busca “*sensor and heavy and metals*” que significa “sensor e pesado e metais”, resultou um total de 7.751 artigos científicos publicados até o presente. Além disso, nos últimos dez anos, ou seja, intervalo entre 2014 e 2024, houve um aumento do número de artigos publicados em função do ano de publicação como pode ser conferido na Figura 2.21.

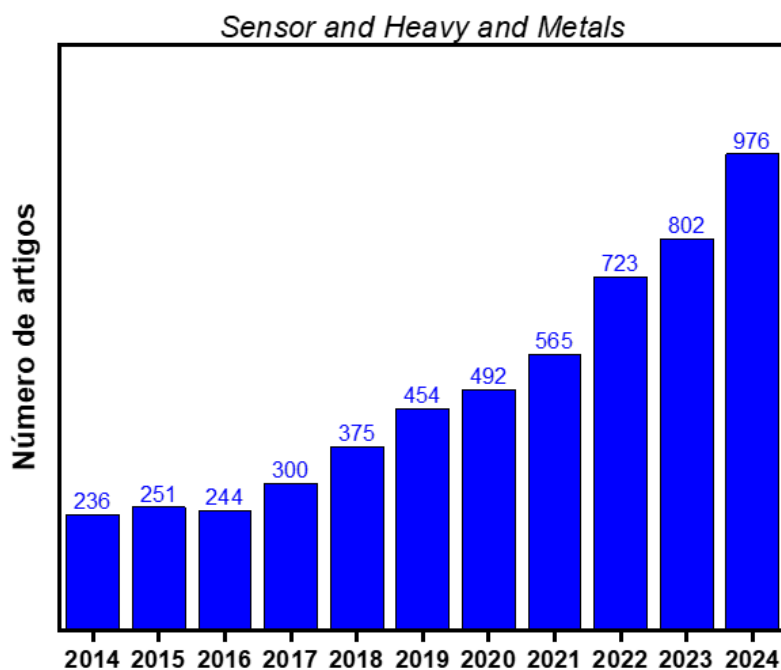


Figura 2.21 - Evolução do número de artigos publicados envolvendo o termo *sensor and heavy and metals* na base de dados Scopus no dia 04 de março de 2025. Fonte: Autoria própria.

Basavaraju et al. (2021) abordaram a síntese de nanopartículas de MgNb_2O_6 pelo método de combustão em solução e sua aplicação em fotocatalise e sensores eletroquímicos. As nanopartículas apresentaram fase columbita ortorrômbica, com tamanho médio de cristalito de 29 nm e *band gap* de 4,4 eV. A alta densidade de vacâncias de oxigênio e defeitos superficiais favoreceu a descoloração fotocatalítica dos corantes AR-88 (86%) e

FOR (74%) sob irradiação UV. Análises eletroquímicas por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica demonstraram boa reversibilidade e eficiência na transferência de carga, reforçando o potencial do MgNb_2O_6 para aplicações em sensores químicos, dispositivos de armazenamento de energia e fotocatalise.

Chen et al. (2022c) apresentam uma revisão sobre os avanços na aplicação de nanomateriais em biossensores eletroquímicos baseados em aptâmeros, abordando seus métodos de construção, princípios de funcionamento, vantagens e desafios na detecção de metais pesados.

Meng et al. (2023) apresentam uma revisão sobre o desenvolvimento de sensores eletroquímicos para a detecção de metais pesados em alimentos. Inicialmente, foram abordados os princípios fundamentais desses sensores. Em seguida, discute-se o progresso das pesquisas na detecção de metais pesados por meio de eletrodos modificados com uma ampla variedade de materiais, incluindo materiais inorgânicos (como nanopartículas metálicas, óxidos metálicos, grafeno e nanotubos de carbono), materiais orgânicos (como estruturas metal-orgânicas) e biomateriais (como aptâmeros de ácido nucleico e enzimas). Por fim, são analisados os desafios, as aplicações práticas e as perspectivas futuras dos sensores eletroquímicos para o monitoramento de metais pesados em alimentos.

Sulthana et al. (2024) realizaram uma revisão dos avanços no desenvolvimento de sensores eletroquímicos para a detecção de íons de metais pesados em meio aquoso. São abordados os diferentes tipos de técnicas eletroquímicas, como potenciostáticas, galvanostáticas, de impedância e eletroquimioluminescência, bem como a aplicação de materiais inovadores, incluindo nanomateriais, na modificação de eletrodos convencionais para melhorar a sensibilidade e a seletividade da detecção. Além disso, o artigo discute os desafios na miniaturização e na simplificação dos sensores eletroquímicos e destaca as perspectivas futuras para o desenvolvimento de dispositivos portáteis e de alta eficiência, como nanosensores e chips de papel multicanais, visando aplicações em monitoramento ambiental, segurança alimentar e diagnóstico de doenças.

Sha et al. (2025) desenvolveram um biossensor eletroquímico altamente sensível e estável em pH para a detecção simultânea de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} e As^{3+} , utilizando eletrodos impressos por serigrafia modificados com dopamina e aptâmeros. A estabilização dos aptâmeros ocorreu por eletropolimerização da dopamina, formando polímeros impressos que melhoraram a seletividade e resistência a variações de pH. Após a remoção dos metais pesados com ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA), as cavidades formadas permitiram o reconhecimento seletivo dos íons metálicos. O sensor apresentou excelente especificidade

e estabilidade, com limites de detecção de Pb^{2+} (1,4 $\mu g/L$), Cd^{2+} (4,0 $\mu g/L$), Hg^{2+} (1,9 $\mu g/L$) e As^{3+} (6,6 $\mu g/L$). As taxas de recuperação entre 87,5% e 108,8% em amostras de frutos do mar demonstraram seu alto potencial para a análise quantitativa de metais pesados em ambientes aquáticos.

2.3.1 – Princípio de detecção eletroquímica de metais pesados

A detecção eletroquímica de metais pesados é geralmente realizada utilizando um sistema de três eletrodos, composto por um eletrodo de trabalho (ET), um eletrodo de referência (RE) e um contra eletrodo (CE) (Meng et al., 2023), conforme Figura 2.22.

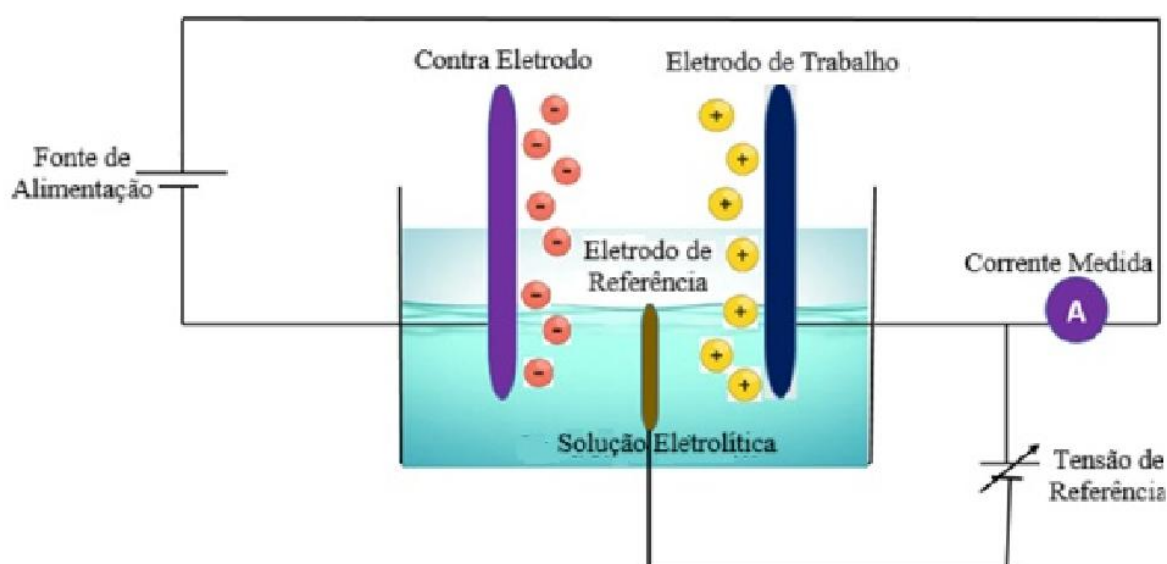


Figura 2.22 - Representação esquemática da espectroscopia de impedância eletroquímica. Fonte: Adaptado de Sulthana et al. (2024).

O princípio fundamental dos sensores eletroquímicos baseia-se na conversão de sinais químicos em sinais elétricos (Meng et al., 2023). Nesses métodos, um dos eletrodos é quimicamente modificado para otimizar suas propriedades superficiais, atuando como eletrodo de trabalho em relação aos eletrodos de referência e contra eletrodo. A presença de metais pesados em solução aquosa pode alterar diversas propriedades elétricas, como corrente, voltagem, impedância eletroquímica, carga e eletroquimiluminescência, possibilitando sua detecção precisa (Sulthana et al., 2024).

Segundo Sulthana et al. (2024), baseado em diferentes sinais elétricos utilizados, as técnicas eletroquímicas são classificadas em quatro categorias principais:

- **Técnicas Potenciostáticas:** Utilizam um potenciostato para controlar a diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, mantendo-a constante. A corrente resultante é monitorada para determinar a concentração do analito. Essa categoria engloba várias subabordagens, como amperometria, voltametria de varredura linear, voltametria de pulso diferencial, voltametria de onda quadrada, voltametria de anodização e redução cíclica, além da cronocoulometria. Cada uma dessas técnicas é otimizada para diferentes tipos de análise e níveis de sensibilidade.

- **Técnicas Galvanostáticas:** Nessas abordagens, uma fonte de corrente regula a corrente elétrica entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, enquanto o potencial é medido entre o eletrodo de trabalho e o de referência. Diferentemente das técnicas potenciostáticas, as técnicas galvanostáticas exigem menos instrumentação devido à ausência de feedback do eletrodo de referência. No entanto, enfrentam desafios relacionados a efeitos de carga da dupla camada elétrica, que podem impactar a precisão da detecção.

- **Técnicas de Medição de Impedância Eletroquímica:** Incluem Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e voltametria em corrente alternada, sendo amplamente utilizadas para a especificação de íons metálicos em amostras biológicas e ambientais. A técnica EIS se destaca na caracterização da interface dos eletrodos modificados, sendo uma ferramenta essencial para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos mais sensíveis e seletivos.

- **Técnicas de Eletroquimiluminescência (ECL):** Baseiam-se na emissão de luz gerada por mecanismos específicos de transferência de elétrons em soluções químicas contendo íons radicais. Esses métodos apresentam altíssima sensibilidade e são capazes de detectar metais pesados em concentrações extremamente baixas, na faixa de partes por bilhão (ppb) ou trilionésimos (ppt). Além disso, são considerados relativamente acessíveis e simples de implementar, tornando-se uma opção promissora para aplicações ambientais e biomédicas.

Durante o processo de detecção, os íons metálicos sofrem reações de oxidação ou redução, adquirindo ou perdendo elétrons na superfície do eletrodo de trabalho. Esses sinais químicos são então convertidos em sinais elétricos, permitindo que, por exemplo, a estação de trabalho eletroquímica correlacione a concentração de metais pesados com a corrente gerada, viabilizando uma detecção precisa e confiável (Meng et al., 2023). Desta forma, a detecção eletroquímica de metais pesados depende diretamente da composição e modificação do eletrodo de trabalho, que desempenha um papel crucial na sensibilidade, seletividade e confiabilidade da análise. Para otimizar essa detecção, pesquisadores têm desenvolvido eletrodos modificados com uma ampla variedade de materiais de interface,

incluindo materiais inorgânicos (como nanopartículas metálicas, óxidos metálicos, grafeno e nanotubos de carbono), materiais orgânicos (como estruturas metal-orgânicas) e biomateriais (como aptâmeros de ácido nucleico e enzimas). Essas modificações não apenas aprimoram a capacidade de detecção, permitindo a identificação de metais pesados em baixas concentrações, mas também reduzem interferências, melhoram a estabilidade dos sensores e diminuem os limites de detecção. Dessa forma, os sensores eletroquímicos modificados tornam-se ferramentas essenciais para o monitoramento ambiental e o controle da qualidade da água, oferecendo análises mais precisas, eficientes e acessíveis (Meng et al., 2023; Sulthana et al., 2024).

2.3.2 – Detecção eletroquímica baseado em óxidos metálicos

Os óxidos metálicos têm se destacado como materiais promissores para a modificação de eletrodos na detecção eletroquímica de metais pesados, devido às suas propriedades eletrônicas superiores, alta capacidade de transferência de elétrons e características semicondutoras. Esses materiais têm sido amplamente utilizados para aumentar a seletividade e a sensibilidade dos sensores eletroquímicos, permitindo a detecção eficiente de metais pesados em diferentes matrizes (Meng et al., 2023).

Diversas partículas de óxidos metálicos têm sido empregadas na modificação de eletrodos, incluindo Fe_3O_4 (Behbahani; Dashtian; Ghaedi, 2021), Fe_2O_3 (Singh et al., 2024), TiO_2 (Liao et al., 2018), ZnO (Sabouri et al., 2024; Zhang; Xu; Zou, 2017), MnO_2 (El Sikaily et al., 2025), MgO (Sabouri et al., 2024) e Co_3O_4 (Manami et al., 2025). Entre elas, o óxido de ferro (Fe_3O_4) se destaca como um dos mais utilizados, devido à sua disponibilidade, baixo custo e compatibilidade ambiental (Meng et al., 2023).

Esses avanços destacam o enorme potencial dos óxidos metálicos na construção de sensores eletroquímicos altamente sensíveis e seletivos, capazes de oferecer métodos rápidos, acessíveis e eficazes para a detecção de metais pesados em diversas matrizes ambientais e alimentares (Meng et al., 2023). No entanto, o uso de óxidos de nióbio e niobatos de metais alcalinos na área de sensores eletroquímicos para a detecção de metais pesados ainda é pouco explorado na literatura, evidenciando uma lacuna de pesquisa com grande potencial para inovação e desenvolvimento tecnológico.

2.4 - ÓXIDO DE NIÓBIO E NIOBATOS DE METAIS ALCALINOS

O nióbio é o elemento de número atômico 41, e pertencente à classe dos metais de transição do grupo 5 da tabela periódica, é chamado de colômbio dentro do setor industrial dos EUA e de nióbio pelo resto do mundo. Por volta de 1734, John Winthrop, o primeiro governador de Connecticut, além de um cientista e colecionador de rochas, descobriu um mineral até então desconhecido, o qual batizou de columbita, a qual possui a seguinte fórmula química: $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$, possivelmente em homenagem a Cristóvão Colombo. Em 1753, este mineral foi enviado para o Museu Britânico (Lopes et al., 2015). Em 1801, Charles Hatchet, um químico britânico e funcionário do Museu, analisou a constituição da columbita e encontrou um elemento ainda não descrito, o qual batizou de colômbio, no entanto, o nióbio não foi isolado de sua matriz mineral (Bruziquesi et al., 2019; Lopes et al., 2015). Em 1844, o mineralogista e químico Heinrich Rose isolou e renomeou, o então colômbio, de nióbio, em referência a personagem da mitologia grega Níobe, filha do rei Tântalo. A duplicidade do nome (colômbio e nióbio) perdurou até 1950, ano em que a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*) definiu oficialmente o nome nióbio para o metal de transição (Bruziquesi et al., 2019).

O nióbio possui forte afinidade geoquímica com o tântalo, ou seja, eles são estreitamente associados e encontrados juntos na maioria das rochas e dos minerais em que ocorrem. Na natureza, existe diversas espécies de minerais que contém o nióbio e o tântalo, nos quais pode-se destacar os seguintes minérios com suas respectivas composições químicas: a columbita-tantalita $[(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6]$, com teor máximo de 76% de Óxido de nióbio (Nb_2O_5); o pirocloro $[(\text{Na}_3,\text{Ca})_2(\text{Nb},\text{Ti})(\text{O},\text{F})_7]$, com teor máximo de 71% de Nb_2O_5 ; o bariopirocloro $[(\text{Ba},\text{Sr})_2(\text{Nb},\text{Ti})_2(\text{O},\text{OH})_7]$, com teor máximo de 67% de Nb_2O_5 ; a loparita $[(\text{Ce},\text{Na},\text{Ca})_2(\text{Ti},\text{Nb})_2\text{O}_6]$, com teor máximo de 20% de Nb_2O_5 e a pandaíta $[(\text{Ba},\text{Sr})_2(\text{Nb},\text{Ti},\text{Ta})_2(\text{O},\text{OH},\text{F})_7]$, com teor máximo de 67% de Nb_2O_5 . A columbita-tantalita e o pirocloro, que para efeitos de simplificação utiliza-se a terminologia química (Nb_2O_5), são as principais fontes de nióbio no Brasil e no mundo (PEREIRA JÚNIOR, 2018). A pandaíta, que já foi considerado um mineral fonte de nióbio, hoje é um sinônimo para bariopirocloro, que atualmente, é definido como uma variedade do pirocloro, rico em bário e estrôncio (Mindat, 2023).

Em 1953, o geólogo Djalma Guimarães encontrou os primeiros cristais de pandaíta no município de Araxá, em Minas Gerais. Tal fato levou à descoberta das jazidas de

pirocloro. O pirocloro é um mineral de origem carbonatítica com teor máximo de 71% de óxido de nióbio (Nb_2O_5) e suas maiores reservas existentes estão localizadas no Brasil, nos estados de Minas Gerais (Araxá) e Goiás (Catalão e Ouvidor) (Bruziquesi et al., 2019; Lopes et al., 2015).

O Brasil ocupa um importante papel na história do nióbio, pois o primeiro produto comercializado, a liga ferro-nióbio, foi obtida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) no Brasil em 1975 (Lopes et al., 2015).

Além disso, a maior reserva mineral de nióbio do mundo está no Brasil, com 16 milhões de toneladas, seguida pelo Canadá com 1,6 milhão toneladas, respondendo por mais de 98% das reservas mundiais de nióbio (USGS, 2022), segundo a Agência Nacional de Mineração, em 2021 o Brasil comercializou mais de 208 mil toneladas de nióbio beneficiado e as exportações do nióbio representaram 2,77% da balança comercial das principais substâncias metálicas comercializadas neste mesmo ano, ficando atrás apenas do minério de ferro, ouro, alumínio e cobre (ANM, 2023). Um outro ponto relevante, é que o nióbio foi a única substância metálica que em 2021 foi exportado pelo Brasil em 100% no estado de semimanufaturado, o qual foi utilizado como matéria prima para produtos produzidos no exterior, indicando que, atualmente, ainda não existem no Brasil produtos manufaturados que possuam com matéria prima o nióbio e que sejam de interesse do comércio exterior.

Deste modo, pode-se verificar que as pesquisas para utilização do nióbio como insumo para produção de eletrólito sólido para armazenamento de energia e sensor eletroquímico, valoriza os produtos de origem mineralógica do território brasileiro, direcionando seu uso para aplicações envolvendo estratégias energéticas derivadas de fontes renováveis.

O nióbio é um metal de transição com número atômico 41 e massa atômica igual a 92,9064 u. É um metal prateado brilhante que cristaliza em uma rede cúbica de corpo centrado (CCC) (Figura 2.23), possui grupo espacial O_h^9 e densidade igual a $8,57 \text{ g/cm}^3$. É um metal refratário, bom condutor térmico, com pontos de fusão de $2477 \text{ }^\circ\text{C}$ e ebulição de $4744 \text{ }^\circ\text{C}$, resistividade elétrica de $15,2 \mu\Omega\text{cm}$ a 273K e é um supercondutor em condições de temperatura crítica (T_c) inferior a 9,3 K (Nico; Monteiro; Graça, 2016).

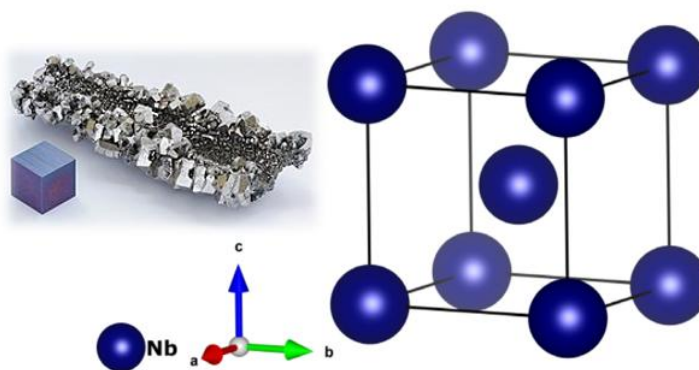


Figura 2.23 - Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) do nióbio. Fonte: Adaptado de (Nico; Monteiro; Graça, 2016).

Nióbio puro e suas ligas têm uma alta resistência à corrosão, além disso, as ligas à base de nióbio são tipicamente caracterizadas por baixas densidades e ductilidade relativamente alta à temperatura ambiente (Nico; Monteiro; Graça, 2016). Com o nióbio, pode ser formado as seguintes grandes classes compostas: Óxidos, Nitretos, Carbonetos, Silicetos e Boratos. O nióbio é caracterizado por sua alta afinidade e energia de ligação ao oxigênio (Nico; Monteiro; Graça, 2016). Devido a esta afinidade do nióbio pelo oxigênio, pode-se observar que quanto maior o teor de oxigênio, maior será a dureza e a resistência a tração do composto químico (Ferrari et al., 2021).

Devido as suas propriedades, atualmente, o nióbio é utilizado nas indústrias de alta tecnologia, especialmente nos setores aeroespaciais, nas superligas metálicas, e no setor eletroeletrônicos, no qual são altamente utilizados para fabricação de capacitores. O Brasil, apesar de já comercializar o nióbio semimanufaturado na forma da liga de ferro-nióbio e de outros produtos, como o óxido de nióbio, em 2010, o Ministério de Minas e Energia, recomendou, por meio do Relatório Técnico Nº 20 – Perfil da Mineração do Nióbio, ampliar e disseminar a utilização do nióbio no país, pelas indústrias siderúrgica e metalúrgica, além de fomentar, por meio da pesquisa, o desenvolvimento de novos produtos e compostos para uso em setores de equipamentos médicos, metais especiais, óticos, indústria aeronáutica, aeroespacial, automobilística e de tecnologias avançadas (De Lima, 2010).

Dentre as tecnologias avançadas, pode-se observar que a quantidade de pesquisas que envolvem o nióbio e seus compostos (com destaque dos óxidos de nióbio). Nos últimos anos, os óxidos à base de nióbio têm despertado grande interesse no campo dos sistemas de armazenamento de energia, incluindo baterias de íons de lítio e baterias de íons de sódio, devido às suas propriedades estruturais únicas. Esses materiais apresentam elevada

estabilidade química e excelente capacidade de operação em altas taxas de carga e descarga, atribuída principalmente ao seu comportamento pseudocapacitivo. Além disso, os óxidos de nióbio operam em voltagens superiores a 1,0 V, o que reduz a decomposição dos eletrólitos orgânicos e impede a formação de filmes de interface de eletrólito sólido, contribuindo para uma maior eficiência e durabilidade das baterias (Shen et al., 2021).

Na Figura 2.24a, é apresentado o resultado para a evolução progressiva do número de artigos publicados, no intervalo entre 2014 e 2024, e disponíveis na base de dados Scopus, introduzindo o termo *niobium and electrolyte*, que significa nióbio e eletrólito. Também foi observado, que dentre os 2.069 artigos publicados que possuem esse termo em seu título, resumo e/ou palavras chaves, 1.200 artigos são relacionados a pesquisas que envolvem o termo *oxide niobium and electrolyte*, que significa óxido de nióbio e eletrólito, o qual a evolução do número de artigos publicados nos últimos 10(dez) anos é apresentada na Figura 2.24b.

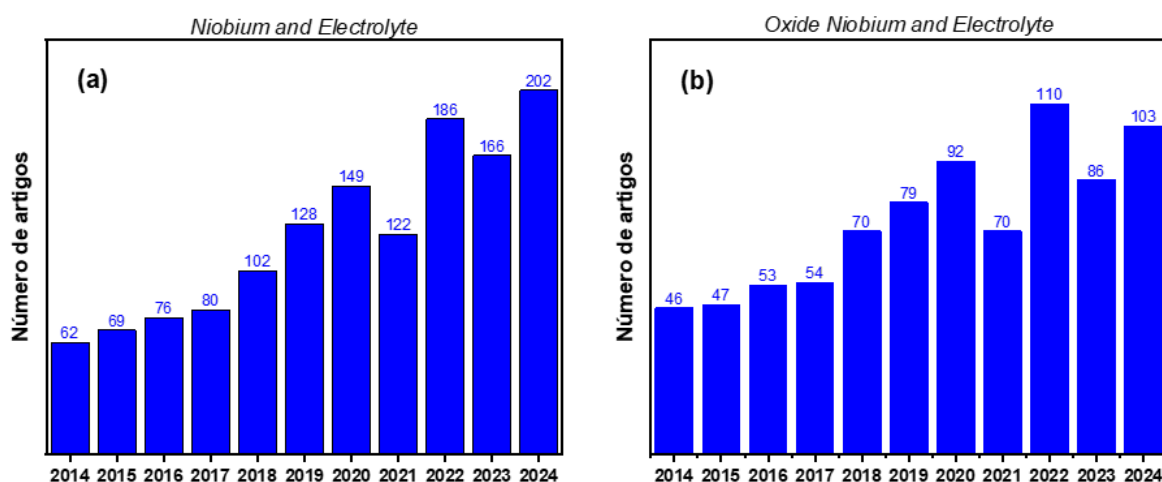


Figura 2.24 – (a) Evolução do número de artigos publicados envolvendo o termo *niobium and electrolyte*, na base de dados Scopus no dia 05 de março de 2025. Fonte: Autoria própria, (b) Evolução do número de artigos publicados envolvendo o termo *oxide niobium and electrolyte*, na base de dados Scopus no dia 05 de março de 2025. Fonte: Autoria própria.

Tarique et al. (2023), investigaram as propriedades estruturais e elétricas da perovskita hexagonal $Ba_3NbMoO_{8,5}$, com foco em sua aplicabilidade como eletrólito sólido para dispositivos eletroquímicos. A amostra foi sintetizada por meio da moagem de alta energia, a partir dos precursores $BaCO_3$, MoO_3 e Nb_2O_5 e caracterizada pelas técnicas de difração de raios X com refinamento de Rietveld, espectroscopias FT-IR, Raman e UV-Vis, análises morfológicas via SEM-EDX e impedância eletroquímica para avaliar sua condutividade iônica. Os resultados confirmaram a formação da fase hexagonal com grupo

espacial $R-3mH$, validada por refinamento estrutural. A condutividade elétrica medida atingiu $0,16 \times 10^{-2}$ S/cm a 650 °C, indicando um desempenho promissor da $Ba_3NbMoO_{8,5}$ como eletrólito sólido e outros dispositivos eletroquímicos de alta eficiência.

Jangid et al. (2024), O exploram o uso de revestimentos amorfos de Nb_2O_5 como uma solução inovadora para mitigar a degradação químico-mecânica dos cátodos em baterias de lítio de estado sólido durante ciclos de alta voltagem ($> 4,5$ V). O principal objetivo foi estabilizar a interface cátodo/eletrólito sólido e preservar a integridade estrutural do material ativo do cátodo, reduzindo a formação de fases indesejadas. Para isso, foi desenvolvida uma camada ultrafina (~ 5 nm) de Nb_2O_5 , aplicada por *Atomic Layer Deposition* (ALD) sobre partículas do cátodo $LiNi_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2}O_2$. A amostra foi caracterizada pela análise estrutural e eletroquímica, incluindo microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de fotoelétrons de raios X e difração de raios X, além de testes para avaliar eficiência coulômbica, capacidade específica e estabilidade cíclica. Os resultados mostraram que os cátodos revestidos com Nb_2O_5 apresentaram eficiência coulômbica inicial de $91,6\% \pm 0,5\%$, contra $82,2\% \pm 0,3\%$ dos cátodos não revestidos, além de uma capacidade 10 vezes maior na taxa 2C e uma retenção de $99,4\%$ da capacidade após 500 ciclos a $4,7$ V. A análise pós-ciclo revelou que o revestimento de Nb_2O_5 permaneceu intacto, prevenindo a degradação estrutural do cátodo e reduzindo polarização e impedância interfacial. Esses resultados evidenciam que a deposição controlada de Nb_2O_5 amorfo via ALD é uma abordagem altamente eficaz para o desenvolvimento de baterias de estado sólido mais estáveis e de alto desempenho, com grande potencial para aplicações em veículos elétricos e sistemas avançados de armazenamento de energia.

Siddiqui; singh; singh (2024), investigaram o impacto da dopagem com nióbio e do tântalo na condutividade iônica do lítio em eletrólitos sólidos com estrutura tipo granada, visando aplicações em baterias de íons de lítio de estado sólido. O objetivo principal foi avaliar como a substituição de Zr por Nb ou Ta influencia a mobilidade iônica e a energia de ativação, buscando otimizar a eficiência desses materiais. Para isso, foram sintetizadas e caracterizadas as composições $Li_7Nd_{2,8}Ca_{0,2}Zr_{1,8}Nb_{0,2}O_{12}$ e $Li_7Nd_{2,8}Ca_{0,2}Zr_{1,8}Ta_{0,2}O_{12}$ por meio da técnica de reação no estado sólido. A caracterização estrutural foi realizada por difração de raios X, enquanto as propriedades eletroquímicas foram analisadas via espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados demonstraram que a dopagem com Nb e Ta promoveu um aumento significativo na condutividade iônica, quando comparada à composição não dopada $Li_7Nd_3Zr_2O_{12}$. Em temperatura ambiente ($25^\circ C$), a condutividade total das amostras dopadas atingiu $7,05 \times 10^{-4}$ S/cm (Nb) e $8,23 \times 10^{-4}$ S/cm

(Ta), superando em mais de uma ordem de magnitude a composição original ($5,12 \times 10^{-5}$ S/cm). A 350°C , a condutividade foi ainda mais elevada, atingindo $3,30 \times 10^{-3}$ S/cm (Nb) e $2,63 \times 10^{-3}$ S/cm (Ta), evidenciando uma expressiva melhoria na mobilidade iônica. Além disso, a energia de ativação foi ligeiramente maior nas composições dopadas (0,18 eV para Nb e 0,17 eV para Ta) em comparação com a composição não dopada (0,14 eV), sugerindo modificações estruturais que favorecem a condução iônica. Esses resultados demonstram que a dopagem com Nb e Ta é uma estratégia eficaz para aprimorar a condutividade dos eletrólitos sólidos tipo granada, tornando-os candidatos promissores para a próxima geração de baterias de íons de lítio de estado sólido, oferecendo maior estabilidade e eficiência para aplicações em armazenamento de energia.

2.4.1 Óxido de nióbio

Os óxidos de nióbio são compostos que contêm os elementos oxigênio e nióbio e se apresentam com diversas estruturas, incluindo o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), dióxido de nióbio (NbO_2) e monóxido de nióbio (NbO).

2.4.1.1 - Monóxido de nióbio (NbO)

O NbO é um sólido cinza com uma estrutura cúbica de face centrada, grupo espacial O_h^1 , apresenta comportamento eletrônico de condutor, enquanto os outros óxidos de nióbio são semicondutores (Lopes et al., 2015). Cada átomo de Nióbio é ligado a quatro átomos de Oxigênio, em um arranjo quadrado planar, conforme ilustrado na Figura 2.25.

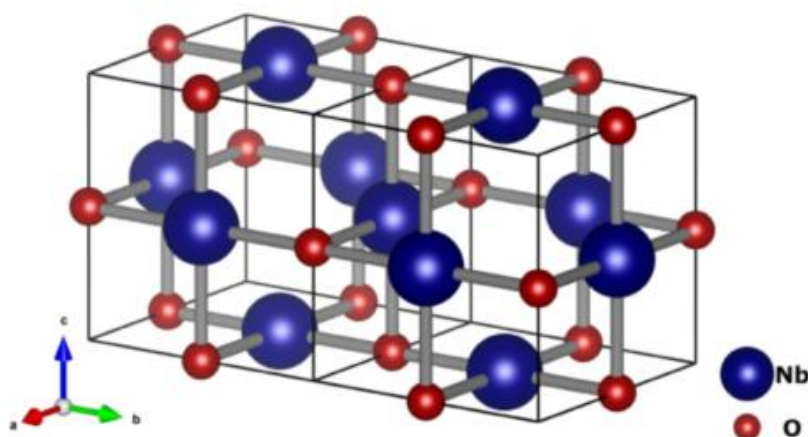


Figura 2.25 - Estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) do NbO. Fonte: Adaptado de (Nico; Monteiro; Graça, 2016).

O NbO possui uma densidade de $7,3 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão de $1940 \text{ }^\circ\text{C}$. O monóxido de nióbio apresenta um comportamento metálico típico e é amplamente considerado como um metal, com uma resistividade de cerca de $21 \text{ } \mu\Omega\text{cm}$ a $298,15 \text{ K}$ (25°C), que diminui com a redução da temperatura, até $1,8 \text{ } \mu\Omega\text{cm}$ a $4,2 \text{ K}$. Abaixo da temperatura crítica, $1,38 \text{ K}$, o NbO torna-se supercondutor (Nico; Monteiro; Graça, 2016).

Hulm et al. (1972), em seus estudos sobre a supercondutividade em óxidos de titânio (TiO) e nióbio (NbO), observaram que um pequeno aumento na proporção de oxigênio, aproximando-se de NbO₂, causa um aumento significativo na resistividade. Por outro lado, um acréscimo na proporção de nióbio, tendendo ao Nb metálico, eleva a temperatura crítica para a supercondutividade. O estudo sugeriu que esse comportamento decorre da presença de fases mistas, contendo contribuições tanto do NbO quanto do NbO₂ quando o teor de oxigênio aumenta, ou do Nb e do NbO quando a proporção de nióbio é maior.

Embora o monóxido de nióbio (NbO) não seja amplamente utilizado em aplicações tecnológicas importante, o fato de o NbO apresentar melhores propriedades de difusão de oxigênio em comparação com o Nb, torna esse composto um candidato adequado para capacitores eletrolíticos sólidos à base de nióbio (Nico; Monteiro; Graça, 2016).

2.4.1.2 - Dióxido de nióbio (NbO₂)

O NbO₂ é um sólido azul escuro com diferentes estruturas cristalinas e propriedades físicas que ainda não foram completamente estabelecidas. Quando a razão entre o número de átomos de oxigênio e do nióbio é próxima de 2, sua estrutura é mantida, mas quando a razão é aumentada ou diminuída, surgem outras formas de óxidos de nióbio, como o Nb₂O₅ e o NbO, respectivamente (Lopes et al., 2015).

O NbO₂ apresenta uma estequiometria entre NbO e Nb₂O₅ e pode ser obtida pela oxidação controlada de Nb ou NbO, ou redução de Nb₂O₅. Possui ponto de fusão de 1901°C , cristaliza à temperatura ambiente com uma superestrutura tetragonal distorcida, e sub-rede do tipo rutilo, grupo espacial C_{4h}^6 e uma densidade de $5,9 \text{ g/cm}^3$ (Nico; Monteiro; Graça, 2016). Essa estrutura é apresentada na Figura 2.26a, caracterizada por cadeias de octaedros NbO₆ que compartilham bordas que são reticulados por cantos compartilhados, onde as distâncias Nb-O no octaédrico são praticamente as mesmas, medindo $2,05 \text{ \AA}$ (Cheetham; Rao, 1976). No NbO₂ os íons metálicos tendem a se emparelhar ao longo do eixo quádruplo [001], ao longo das cadeias de compartilhamento das arestas, com distâncias Nb-Nb variando de $2,80$ a $3,20 \text{ \AA}$ (Cheetham; Rao, 1976).

O NbO₂ sofre uma transição de fase reversível de segunda ordem quando atinge uma temperatura entre 797 e 808 °C, junto com essa transformação é observada uma mudança na estrutura cristalina para uma rede rutilo regular, ilustrada na Figura 2.26b (Nico; Monteiro; Graça, 2016). Esta mudança na estrutura cristalina caracteriza uma transição das propriedades elétricas de um semicondutor para de um metal, onde esta fase do NbO₂ com alta temperatura, mostra uma condutividade metálica típica (em torno de 10³ Scm⁻¹) (Nico; Monteiro; Graça, 2016). Uma mudança na estequiometria para NbO_{2,006}, quando submetido a uma temperatura acima de 1100 °C, esta ocorrência pode influenciar fortemente na condutividade elétrica da fase em temperatura ambiente (Janninck; Whitmore, 1966; Nico; Monteiro; Graça, 2016).

As propriedades físicas do NbO₂, em especial, as propriedades ópticas e elétricas, ainda não foram amplamente exploradas, mas, as atuais pesquisas sugerem que a fase tetragonal do NbO₂ seja classificada como um semicondutor do tipo N, com *bandgap* entre 0,5 e 1,2 eV e uma resistividade elétrica da ordem de 10⁴ Ωcm (Nico; Monteiro; Graça, 2016).

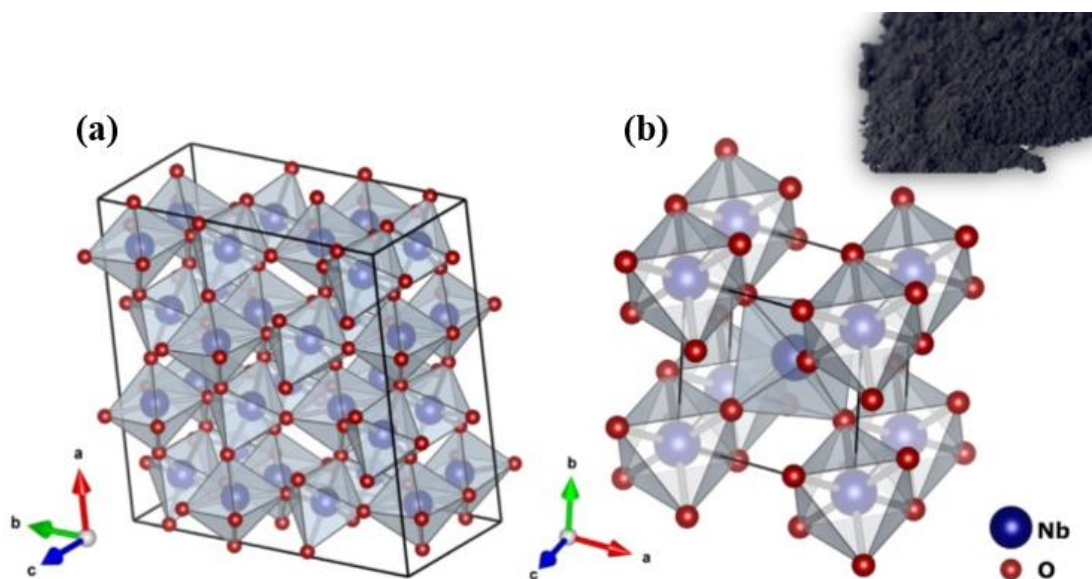


Figura 2.26 – Estrutura do NbO₂ (a) tetragonal e (b) rutilo. Fonte: Adaptado de Nico; Monteiro; Graça (2016)

Segundo (Music; Krause; Olsson, 2021), o NbO₂ é um composto emergente e com propriedades físicas e químicas interessantes, que podem ser aplicadas em tecnologias de ponta, incluindo os memristores (resistores com memória) (Diaz Leon et al., 2017; Kumar; Strachan; Williams, 2017), matrizes de memória de ponto X (Park et al., 2017), comutação eletro-óptica (Lee et al., 2015; Wong; Hong; Ramanathan, 2014), diodos e emissores de

elétrons (Lin et al., 2014), células de combustível (Sun et al., 2018), baterias (Ji et al., 2019; Kim et al., 2019b), catálise de superfície (Huang et al., 2019; Isobe et al., 2015; Sun et al., 2018) e dispositivos termoelétricos (Backhaus-Ricoult et al., 2014).

2.4.1.3 - Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5)

O Nb_2O_5 é um composto semicondutor do tipo "N" com uma variação de *bandgap* entre 3,1 e 4,0 eV. É um sólido branco que é estável ao ar e insolúvel em água. Sua estrutura cristalina geralmente apresenta octaedros de NbO_6 , que podem ser distorcidos em diferentes graus.

O nióbio em forma de óxido geralmente se apresenta com uma forma de conjuntos blocos octaédricos, raramente os niobatos são encontrados na forma de conjuntos de blocos tetraédricos, isso ocorre devido ao fato do cátion de nióbio ser grande para se ajustar no centro de um tetraedro formado por ânions de oxigênio, mas por outro lado, o átomo de nióbio é pequeno para formar uma estrutura octaédrica regular, fazendo com que os compostos oriundos do Nb_2O_5 sejam formados pelo compartilhamento de unidades octaédricas de NbO_6 distorcidas. As unidades octaédricas de NbO_6 podem se organizar de três maneiras distintas para gerar estruturas estendidas. Em uma delas, as unidades NbO_6 compartilham arestas adjacentes, formando uma cadeia denominada cadeia dupla do tipo RO_3 . Em outra, ocorre o compartilhamento das arestas opostas, resultando em uma cadeia do tipo rutilo. A terceira forma envolve o compartilhamento dos vértices dos octaedros, gerando cadeias do tipo perovskita (Bizeto et al., 2003). A Figura 2.27 ilustra as diferentes cadeias resultantes do compartilhamento das unidades octaédricas NbO_6 .

Além disso, sua complexidade estrutural é devida ao polimorfismo² característico, que varia de acordo com o método e variáveis de síntese (Lopes et al., 2015). O pentóxido de nióbio é o estado mais estável do sistema nióbio-oxigênio. Sua estrutura eletrônica é composta pelo átomo de nióbio com um estado de carga 5+ e todos os elétrons *4d* ligados à banda *2p* do oxigênio. Isso resulta em uma menor condutividade elétrica em comparação com outros óxidos de nióbio. O Nb_2O_5 pode ser encontrado em estado amorfo ou em diferentes polimorfos cristalinos que geralmente apresentam coloração branca (pós) ou transparente (monocristais). No entanto, as propriedades físicas do Nb_2O_5 variam de acordo com o polimorfo e os métodos de síntese utilizados (Nico; Monteiro; Graça, 2016).

² O polimorfismo é a propriedade de materiais sólidos poderem existir sob mais de uma forma cristalina.

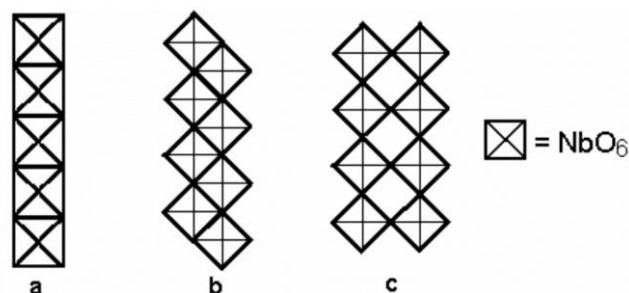


Figura 2.27 – Estrutura das cadeias (a) dupla do tipo RO_3 , (b) de rutilo e (c) perovskita. Fonte: Bizeto et al. (2003)

As complexidades e contradições relacionadas aos compostos de óxidos de nióbio são uma questão antiga e ainda presente atualmente (Lopes et al., 2015).

Harald; Gruehn; Schulte (1966) publicaram o artigo intitulado “*The modifications of niobium pentoxide*”, que significa "As modificações do pentóxido de nióbio", onde afirmaram que, devido as diversas publicações, seria necessário realizar uma revisão crítica para classificar os materiais disponíveis de pentóxido de nióbio, estabelecendo uma base para investigações futuras. Naquela época, já existiam muitas fases diferentes de óxidos de nióbio com diversas nomenclaturas, o que tornava necessário esclarecer, organizar e compilar todas as informações existentes (Lopes et al., 2015). Harald; Gruehn; Schulte (1966) optaram por classificar alguns polimorfos de acordo com a temperatura em que foram obtidos: TT, T, M e H (do alemão *Tief-Tief*, *Tief*, *Medium* e *Hoch*, que significam baixo-baixo, baixo, médio e alto), enquanto outros foram nomeados de acordo com a forma das partículas B, N e R (do alemão *Blatter*, *Nadeln* e *Prismen*, que significam folhas, agulhas e prismas).

A fase Nb_2O_5 pode ser encontrada em um estado amorfo³, mas pode cristalizar em vários tipos de polimorfos com diferentes propriedades físicas: Tipo T (D_{2h}^9 , ortorrômbica), Tipo B (C_{2h}^6 , monoclinica), Tipo H (C_{2h}^1 , monoclinica), Tipo N (C_{2h}^3 , monoclinica), Tipo Z (C_2^1 , monoclinica), Tipo R (C_{2h}^3 , monoclinica), Tipo M (D_{4h}^{17} , tetragonal), Tipo P (D_4^{10} , tetragonal) e também TT (pseudo-hexagonal ou monoclinica). O polimorfo TT- Nb_2O_5 pode ser interpretado como uma fase menos desenvolvida do polimorfo T- Nb_2O_5 (Nico; Monteiro; Graça, 2016; Valencia-Balvín et al., 2014). No entanto, a estrutura TT nem sempre surge a partir de materiais puros como precursores. Isso pode indicar que a fase TT é apenas uma fase metaestável da fase T, que tem menor cristalinidade e é estabilizada por impurezas, como a hidroxila (OH) ou o cloro (Cl) (Lopes et al., 2015; Valencia-Balvín et al., 2014).

³ O amorfismo é a propriedade de matérias sólidas de não possuírem uma forma cristalina definida.

Entre todas as fases de óxidos de nióbio, incluindo os polimorfos de Nb_2O_5 , a fase H é considerada a mais estável do ponto de vista termodinâmico. Por essa razão, o $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ é um dos polimorfos mais comuns e amplamente estudados dentre os pentóxidos de nióbio (Nico; Monteiro; Graça, 2016).

As estruturas dos pentóxidos de nióbio são fundamentadas em octaedros NbO_6 , os quais podem apresentar diferentes graus de distorção dependendo do tipo de ligação entre eles. A maioria das estruturas dos polimorfos de Nb_2O_5 é descrita pela combinação de um ou ambos os tipos de ligação entre os octaedros, que ocorrem por meio de compartilhamento de vértices ou de arestas. Especificamente, as estruturas que envolvem octaedros que compartilham arestas perpendicularmente estão dispostas de modo a formar cadeias em formato de zigue-zague. Essas cadeias são comumente encontradas em diversas formas de pentóxido de nióbio, bem como em compostos relacionados, estando conectadas em paralelo por compartilhamento de vértices. De fato, a existência de várias combinações possíveis de ligações octaédricas que resultam em uma razão O/Nb de 2,5 é apontada como a razão para a multiplicidade de estruturas de Nb_2O_5 (Nico; Monteiro; Graça, 2016).

As características estruturais dos diversos óxidos de nióbio podem variar consideravelmente dependendo da técnica de síntese empregada (Rani et al., 2014; Valencia-Balvín et al., 2014). Os métodos mais frequentemente relatados para a preparação dos diferentes polimorfos de Nb_2O_5 envolvem a oxidação de óxidos de nióbio de menor estequiometria por meio do aquecimento com a presença do ar, ou o tratamento térmico de outras fases de Nb_2O_5 . Outros métodos, como o aquecimento de ácido sulfato ou cloreto de nióbio, anodização, transporte químico, sol-gel, condições hidrotérmicas especiais, altas temperaturas e/ou pressões, também são amplamente utilizados na produção dos diferentes polimorfos de Nb_2O_5 (Graça et al., 2013; Rani et al., 2014). Em geral, a temperatura e o material inicial empregados no método de síntese são os parâmetros mais determinantes.

A fase $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ pode ser facilmente obtida a partir de qualquer polimorfo de Nb_2O_5 ou de um óxido de nióbio de menor estequiometria, como NbO_2 , NbO ou mesmo nióbio metálico (Nb). Esse processo envolve um tratamento térmico em altas temperaturas (maiores que $1.000\text{ }^\circ\text{C}$) na presença do ar (Harald; Gruehn; Schulte, 1966). Além disso, o aquecimento de precipitados de ácido níobico (como o sulfato, cloreto, brometo, iodeto ou fluoreto) a altas temperaturas também resultará na formação dessa fase (Harald; Gruehn; Schulte, 1966). A fase H também pode ser obtida em condições hidrotérmicas ou a partir de um fundido, se semeada com a mesma fase (Harald; Gruehn; Schulte, 1966). A estrutura monoclinica da $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ é ilustrada na Figura 2.28. Essa estrutura é caracterizada por blocos de 3×4 e 3×5 que

compartilham arestas de octaedros. Esses blocos são conectados por octaedros que compartilham vértices, com um sítio tetraédrico ocupado de forma sistemática por um átomo de Nb por célula unitária (Valencia-Balvín et al., 2014).

A fase B-Nb₂O₅ pode ser obtida através do transporte químico de Nb₂O₅ ou NbOCl₃ em temperaturas entre 750 e 850 °C. No entanto, é importante notar que o uso desse método pode resultar na formação de outras fases, como as fases N e P (Harald; Gruehn; Schulte, 1966). Para obter uma amostra pura da fase B, é possível utilizar um método no qual se funde o Nb₂O₅ e se utiliza uma semente cristalina selecionada da mesma fase (Harald; Gruehn; Schulte, 1966). Alternativamente, foi relatado que aquecer, em presença do ar, o nióbio metálico ou um óxido de nióbio de menor estequiometria, como NbO ou NbO₂, assim como a fase TT ou a fase T, a temperaturas entre 500 e 800 °C, é um bom método para produzir a fase B (Harald; Gruehn; Schulte, 1966). A estrutura monoclinica da fase B é descrita por blocos de octaedros de NbO₆ distorcidos que compartilham arestas (cada bloco conectado em formato de zigue-zague através do compartilhamento de vértices) (Valencia-Balvín et al., 2014), conforme ilustrado na Figura 2.29.

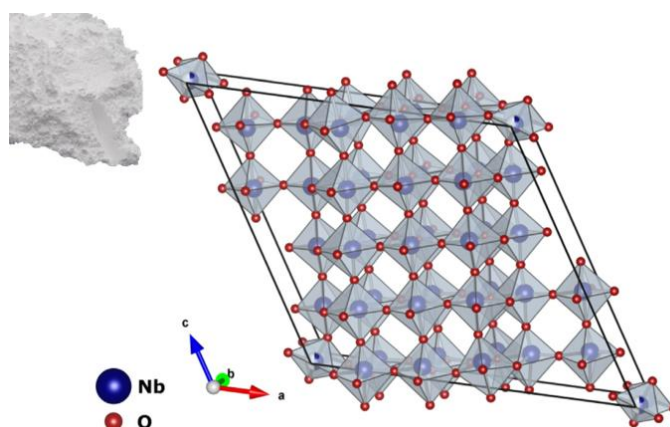


Figura 2.28 – Estrutura monoclinica da fase H-Nb₂O₅. Fonte: Nico; Monteiro; Graça (2016)

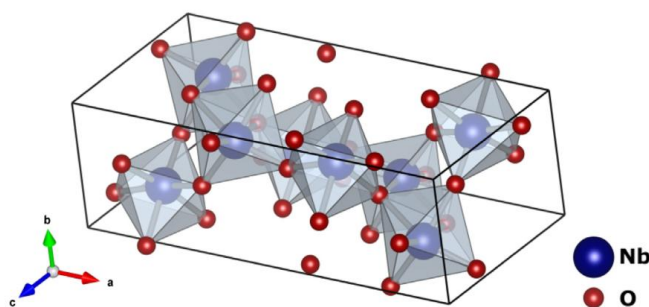


Figura 2.29 – Estrutura monoclinica da fase B-Nb₂O₅. Fonte: Nico; Monteiro; Graça (2016)

A fase N-Nb₂O₅ pode ser preparado através do transporte químico de Nb₂O₅ a 840 °C, porém, somente na presença de pequenas quantidades de fluoreto, resultando em fases adicionais como as polimorfos H e B (Harald; Gruehn; Schulte, 1966). A fase N também pode ser obtida em condições hidrotérmicas, onde grupos OH- podem desempenhar o mesmo papel que o íon F- (Harald; Gruehn; Schulte, 1966). Outro método de preparação dessa polimorfa é por meio da decomposição térmica do NbO₂F, a aproximadamente 1.000 °C em alto vácuo, embora seja um método bastante sensível, pois a formação de Nb₃O₇F ou H-Nb₂O₅ pode ocorrer facilmente se as condições de tempo e temperatura não forem ideais (Harald; Gruehn; Schulte, 1966). A estrutura monoclinica do N-Nb₂O₅ ilustrada na Figura 2.30, é descrita por blocos de octaedros interligados que compartilham arestas (Valencia-Balvín et al., 2014).

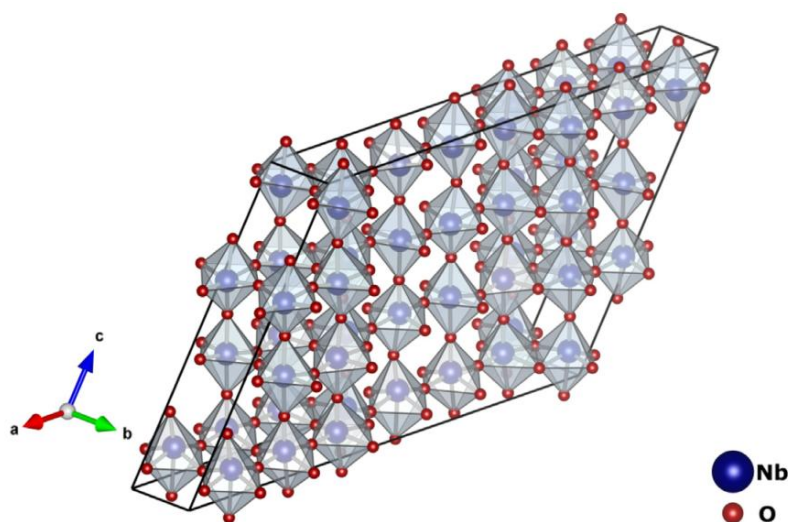


Figura 2.30 – Estrutura monoclinica da fase N-Nb₂O₅. Fonte: Nico; Monteiro; Graça (2016)

A fase M-Nb₂O₅ é comumente formada ao aquecer ácido nióbio sulfato ou cloreto a temperaturas entre 900 e 950 °C por algumas horas. Essa fase também pode ser encontrada em nióbio oxidado e ligas de nióbio quando submetidos a tratamento térmico a 1.000 °C em presença do ar (Harald; Gruehn; Schulte, 1966). No entanto, esses métodos também podem resultar na formação de polimorfos adicionais, especialmente a fase N, o que dificulta a obtenção de uma amostra pura da fase M-Nb₂O₅ (Harald; Gruehn; Schulte, 1966). A estrutura dessa fase é ilustrada na Figura 2.31 e pode ser descrita por blocos de octaedros que compartilham arestas, com blocos adjacentes ligados por arestas de octaedros (Valencia-Balvín et al., 2014).

A fase P-Nb₂O₅ pode ser obtida através do transporte químico em sistemas de cloreto, brometo ou iodeto, a uma temperatura aproximada de 750 °C (Harald; Gruehn; Schulte,

1966). Foi observado que a presença de pequenas quantidades de água desempenha um papel fundamental na promoção do crescimento da fase P (Harald; Gruehn; Schulte, 1966). Como alternativa, a P-Nb₂O₅ pode ser formada por meio de uma decomposição térmica muito lenta do NbO₂F (Harald; Gruehn; Schulte, 1966). A estrutura idealizada do polimorfo P, ilustrada na Figura 2.32, consiste em blocos de dois octaedros distorcidos que compartilham arestas, com esses blocos interligados por arestas que compartilham vértices (Valencia-Balvín et al., 2014).

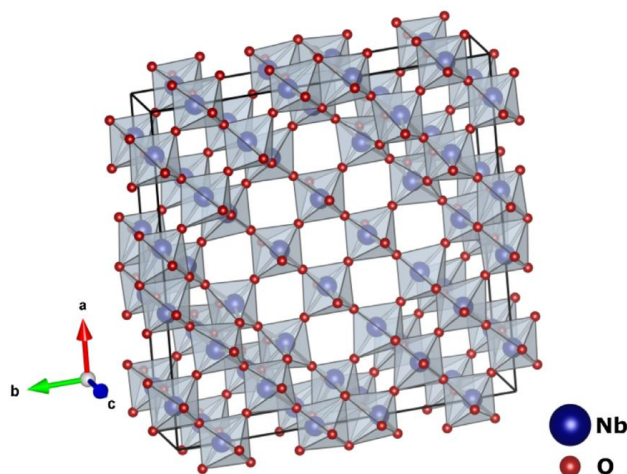


Figura 2.31 – Estrutura tetragonal da fase M-Nb₂O₅. Fonte: Nico; Monteiro; Graça (2016)

A fase R-Nb₂O₅ pode ser obtida através do transporte químico de Nb₂O₅ em temperaturas entre 600 e 800 °C (Gruehn, 1966). Utilizando o mesmo método com ácido nióbio de cloreto, essa fase também pode ser produzida. Gruehn (1966) observou que a R-Nb₂O₅ foi encontrada no produto da hidrólise de NbOCl₃ aquecido a 275 °C (Gruehn, 1966). No entanto, esses métodos não resultaram em um material de fase única, mas em uma mistura constante de R-Nb₂O₅ com outros polimorfos (como P ou TT) (Gruehn, 1966). A fase R possui uma das estruturas mais simples entre os pentóxidos de nióbio, conforme ilustrado na Figura 2.33. Essa estrutura é caracterizada por octaedros distorcidos conectados por compartilhamento de borda, formando cadeias em zigue-zague ao longo da direção b, que estão interligadas por compartilhamento de vértices (Gruehn, 1966).

A fase Z-Nb₂O₅ foi inicialmente descoberta por Zibrov et al. (1998). Esse polimorfo foi identificado junto com a fase B após um tratamento térmico da fase H, realizado entre 800 e 1.100 °C, em uma câmara de alta pressão a 8,0 GPa por um período de 1 a 10 minutos (Zibrov et al., 1998). A estrutura dessa fase é ilustrada na Figura 2.34. Foi observado que essa estrutura monoclinica é uma das poucas entre os pentóxidos de nióbio em que o nióbio

não está coordenado com seis vizinhos, apresentando prismas trigonais mono-cobertos com átomos de nióbio com coordenação sete (Valencia-Balvín et al., 2014; Zibrov et al., 1998).

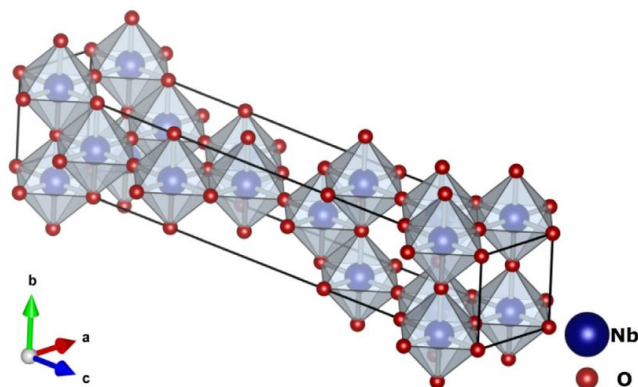


Figura 2.32 – Estrutura tetragonal da fase P-Nb₂O₅. Fonte: Nico; Monteiro; Graça (2016)

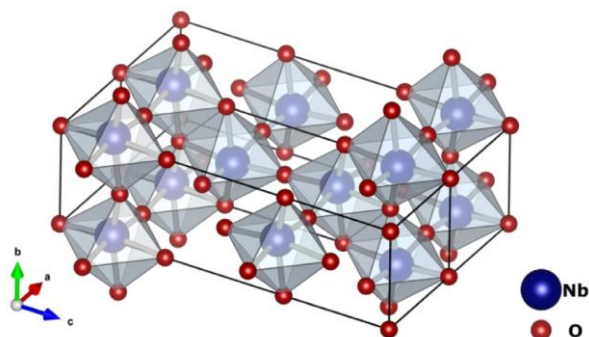


Figura 2.33 – Estrutura monoclinica fase R-Nb₂O₅. Fonte: Nico; Monteiro; Graça (2016)

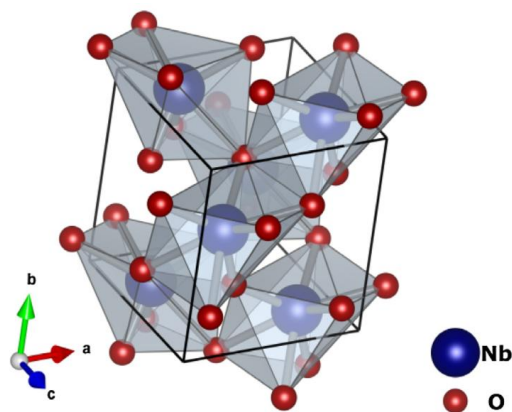


Figura 2.34 – Estrutura monoclinica da fase Z-Nb₂O₅. Fonte: Nico; Monteiro; Graça (2016)

A fase T-Nb₂O₅ pode ser obtida aquecendo o ácido nióbio sulfato ou cloreto, entre 600 e 800 °C. A fase T também poderá ser obtida através do aquecimento do polimorfo TT-Nb₂O₅, óxido de nióbio inferior (NbO₂ ou NbO) ou nióbio metálico na mesma faixa de temperatura (entre 600 e 800 °C) (Harald; Gruehn; Schulte, 1966). Além desses métodos, a fase T pode ser obtida em condições hidrotérmicas a partir de ácido nióbico amorfo, através de resfriamento rápido de Nb₂O₅ em fusões super-resfriadas ou mesmo por transporte

químico de Nb_2O_5 (Harald; Gruehn; Schulte, 1966). A estrutura ortorrômbica da fase T é ilustrada na Figura 2.35. Os átomos de nióbio com coordenação seis e sete formam octaedros e bipirâmides pentagonais distorcidas, respectivamente. Esses poliedros estão conectados por compartilhamento de arestas e vértices ao longo da direção [001], mas estão conectados apenas por compartilhamento de vértices ao longo do eixo c (Valencia-Balvín et al., 2014).

A fase TT- Nb_2O_5 é frequentemente mencionada na literatura e considerada uma forma menos cristalina da fase T, que é estabilizada por lacunas ou impurezas, como OH ou Cl (Rani et al., 2014; Valencia-Balvín et al., 2014). É relatado que a TT- Nb_2O_5 pode ser obtida aquecendo ácido nióbio sulfato ou cloreto a temperaturas de aproximadamente 500 °C, ou promovendo a oxidação de óxidos de nióbio inferiores aquecendo entre 320 e 350 °C na presença do ar. Em ambos os métodos, o Nb_2O_5 amorfo é observado como um estágio intermediário.

Esta fase também é observada em ligas de Nb oxidadas em temperaturas mais altas (cerca de 800 °C) e como um dos produtos da reação entre NbO_2 e Cl_2 realizada entre 270 e 320 °C. É relatado que o TT- Nb_2O_5 pode cristalizar em uma estrutura monoclinica ou pseudo-hexagonal (Rani et al., 2014; Valencia-Balvín et al., 2014), embora a célula unitária ainda não tenha sido completamente refinada. No entanto, é afirmado que a estrutura da fase T é caracterizada pela presença de poliedros NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 , ou seja, octaedros distorcidos, bipirâmides pentagonais e hexagonais (Rani et al., 2014), que são relatados como sendo as mesmas unidades estruturais encontradas na fase amorfa de Nb_2O_5 (Bach et al., 2006; Nowak; Ziolk, 1999).

Em relação às propriedades físicas dos pentóxidos de nióbio, pode-se esperar que algumas delas variem dependendo do polimorfo de Nb_2O_5 . As propriedades físicas também podem depender do método de síntese utilizado (Bach et al., 2006; Harald; Gruehn; Schulte, 1966). Isso resulta na existência de uma ampla gama de valores para algumas propriedades relatadas do Nb_2O_5 . No entanto, independentemente do polimorfo, o Nb_2O_5 é geralmente considerado um material semicondutor com *bandgap* largo (entre 3,4 e 5,3 eV) ou isolante, dependendo dos critérios de classificação (Kurmaev et al., 2002).

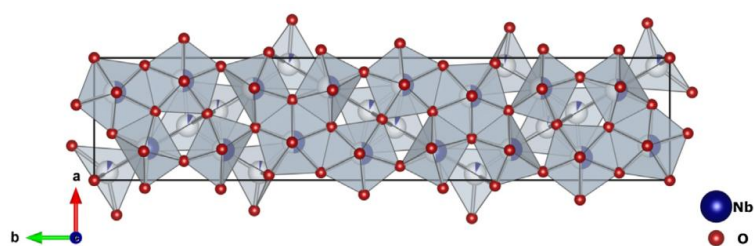


Figura 2.35 – Estrutura ortorrômbica da fase T- Nb_2O_5 . Fonte: Nico; Monteiro; Graça (2016)

Atualmente é afirmado que o Nb_2O_5 exibe condutividade do tipo n (Valencia-Balvín et al., 2014). No entanto, é amplamente aceito que esse tipo de condutividade está associado a pequenas variações na estequiometria. Os valores relatados para a condutividade do Nb_2O_5 são variados e inconsistentes. Embora haja essa inconsistência nos resultados, a fase H é frequentemente mencionada como sendo mais condutiva em comparação com outros pentóxidos de nióbio (Nico; Monteiro; Graça, 2016).

Os pentóxidos de nióbio possuem uma ampla gama de propriedades interessantes que tornam esse sistema adequado para diversas aplicações. As propriedades dielétricas tornam o Nb_2O_5 um material atrativo para dispositivos semicondutores, diodos e capacitores (Jiang et al., 2018; Meng et al., 2022). Também é frequentemente destacado pelas suas propriedades foto e eletrocromáticas (Lemos et al., 2021), permitindo a alteração da cor de filmes finos por meio da aplicação de um potencial. Tem sido utilizado como fotoeletrodo em células solares sensibilizadas por corante, seja como uma alternativa ou em combinação com o TiO_2 , oferecendo maiores tensões de circuito aberto (Chu et al., 2017; Park; Han, 2014) e a possibilidade de alcançar um coeficiente de absorção de luz mais elevado através da indução de deficiências de oxigênio (Cui et al., 2015).

Outra área de pesquisa relacionada aos pentóxidos de nióbio é sua aplicação como catalisadores (Agrafioti et al., 2023; Chhabra; Krishnan, 2023; Kim et al., 2019a). Devido à sua alta atividade catalítica, seletividade em baixas temperaturas e estabilidade, especialmente na forma de amorfos hidratados ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), tem sido utilizado para catalisar uma variedade de reações, como esterificação, hidrólise, desidratação, condensação ou alquilação (Chen et al., 2021). O uso do pentóxido de nióbio como catalisador para armazenamento de hidrogênio também tem sido relatado (Zhang et al., 2022). Além disso, foram relatadas aplicações do Nb_2O_5 em baterias de lítio (Chen et al., 2023; Lin et al., 2023; Zhang et al., 2023), sensores de umidade (Reddy et al., 2020), biossensores (Khan et al., 2022) e como biomaterial devido à sua estabilidade química e baixa citotoxicidade (Afifi et al., 2022; Corado et al., 2022; Hammami et al., 2023). A incorporação do Nb_2O_5 em diferentes sistemas de vidro (Chen; Zheng; Li, 2022) tem sido explorada principalmente por suas interessantes propriedades ópticas não lineares. Também foi relatada a produção de filmes finos de Nb_2O_5 dopados com terras raras para guias de ondas e amplificadores ópticos (Aquino et al., 2013). O pentóxido de nióbio também encontra aplicações como revestimentos duros para vidros e lentes ópticas, aproveitando seu baixo coeficiente de

absorção óptica, alto índice de refração, estabilidade química e térmica, e resistência mecânica (Nico; Monteiro; Graça, 2016).

Segundo Lopes et al. (2015), as estruturas não estequiométricas (Nb_xO_y), apesar de em alguns casos apresentarem propriedades paramagnéticas, ainda é observado um baixo interesse deste tipo de estrutura pela comunidade científica em relação as estruturas estequiométricas (NbO , NbO_2 e Nb_2O_5).

2.4.2 - Niobatos

Os niobatos representam um grande grupo de semicondutores e são constituídos de NbO_3^- , $Nb_2O_6^-$ ou outros ânions contendo nióbio ligado a cátions metálicos (por exemplo, cátions de metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, metais de transição ou alguns metais do grupo principal). Os quais são classificados como niobatos de metais alcalinos, niobatos de metais alcalino-terrosos, niobatos de metais de transição e niobatos de metais do grupo principal (Zhou et al., 2020). Devido as inúmeras propriedades exibidas pelos semicondutores cristalinos, estes materiais adquiriram destaque em aplicações eletrônicas e semicondutoras (Califano; Zhou, 2021). Além disso, no campo de conversão e armazenamento de energia, esses semicondutores tornaram-se objeto de estudos visando aplicações catalíticas (Zhang et al., 2019a).

Os óxidos que possuem uma estrutura cristalina do tipo perovskita são compostos caracterizados por terem uma configuração de ABO_3 ou AB_2O_6 . Nessas configurações, o A representa um cátion metálico com um número de coordenação (NC) de 12 e um raio iônico relativamente grande, ocupando os espaços vazios entre as posições octaédricas do oxigênio. O B é um cátion metálico com um raio iônico menor e um número de coordenação (NC) de 6, localizado no centro do octaedro de oxigênio (Grabowska, 2016). Na Figura 2.36 é ilustrado a representação esquemática da estrutura perovskita cúbica.

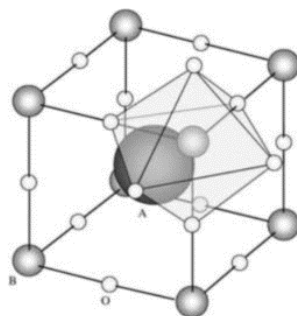


Figura 2.36 – Representação esquemática da estrutura perovskita (ABO_3) cúbica. ●: sítio A; ○ (superfície cinza): sítio B; ○: íons de oxigênio. Fonte: Grabowska (2016)

A estrutura perovskita apresenta uma distorção na rede cristalina em vários graus, onde os octaedros são inclinados em torno de seus centros. Essa distorção leva a transformações de fases cristalinas em diferentes sequências, que podem ser classificadas como fase cúbica, romboédrica, tetragonal, monoclínica e triclínica, dependendo das rotações dos octaedros (Grabowska, 2016). As rotações dos octaedros de oxigênio e a influência dos ângulos de ligação entre os cátions metálicos A-O e B-O têm um efeito significativo na estrutura cristalina. Essas rotações e ângulos modificam as configurações de dipolo e as bandas de energia, resultando em alterações no comportamento dos transportadores de carga gerados pela luz, incluindo excitação, transferência de energia, reações de redução e oxidação (Grabowska, 2016).

Quanto às cargas dos compostos perovskitas, a soma das cargas dos íons A e B deve ser igual a 6+, considerando que o oxigênio tem uma carga de 2-. As estruturas cristalinas dos óxidos simples podem ser obtidas de diferentes formas, como $A^{3+}B^{3+}O_3$ e $A^{2+}B^{4+}O_3$, ou na forma de óxidos mistos, por exemplo, $A(B_xB_y)O_3$, onde a soma de X + Y é igual a 1 (Grabowska, 2016).

Os óxidos de perovskita, com fórmulas ABO_3 ou AB_2O_6 , são uma classe extremamente importante de materiais funcionais que exibem uma ampla variedade de estequiometrias e estruturas cristalinas. Devido às suas características estruturais, eles têm a capacidade de acomodar aproximadamente 90% dos elementos metálicos naturais da Tabela Periódica, seja em posições A, B ou em ambas, sem comprometer a integridade da estrutura subjacente. Isso proporciona uma maneira de relacionar a química do estado sólido com as propriedades eletroquímicas. Além disso, sua alta estabilidade térmica e hidrotérmica os torna materiais adequados para uma ampla gama de reações, sejam elas gasosas ou sólidas, realizadas em altas temperaturas, ou reações líquidas conduzidas em baixas temperaturas (Zhu et al., 2014).

A família das estruturas perovskitas compreende os titanatos ($CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ e $Ba,CaTiO_3$), os zirconatos ($CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $BaZrO_3$, $PbZrO_3$ e $Ba,CaZrO_3$), os niobatos ($CaNb_2O_6$, $SrNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$, $NaNbO_3$, $KNbO_3$, e $K,NaNbO_3$) entre outros. Atualmente, as perovskitas mais estudadas são os niobatos de metais alcalinos ($M_2^+NbO_3$, $M^+ = Li^+, Na^+, K^+$) e os niobatos de metais alcalinos terrosos ($M^{2+}NbO_3$, $M^{2+} = Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$). Nico; Monteiro; Graça (2016) destacam que esses materiais têm sido objeto de numerosas publicações científicas e registros de direitos de tecnologia.

2.4.2.1 Niobatos de metais alcalinos

O niobato de lítio (LiNbO_3), niobato de sódio (NaNbO_3) e niobato de potássio (KNbO_3) são conhecidos como niobatos alcalinos. Esses óxidos, classificados estruturalmente como perovskitas, têm sido relatados por muitas de suas propriedades interessantes, como piezoelectricidade, piroelectricidade, eletro-óptica e comportamento óptico não linear (Nico; Monteiro; Graça, 2016).

A estrutura cristalina típica do niobato alcalino é apresentado como uma estrutura perovskita com simetria monoclinica (Figura 2.37). Embora os niobatos alcalinos tenham propriedades piezoelétricas altamente favoráveis, sua aplicação é atualmente restrita devido a desafios na síntese desses materiais. De fato, um dos principais desafios enfrentados no estudo dos niobatos de metais alcalinos reside no controle e na reprodutibilidade de suas propriedades, que são frequentemente influenciadas pelos métodos de síntese e processos de sinterização. É conhecido que pequenas variações na temperatura de sinterização podem facilmente levar a uma redução no desempenho do processo (Nico; Monteiro; Graça, 2016). Wang; Li (2012) propõem dois tipos de mecanismos para explicar o aumento da propriedade piezoelétrica: a transição de fase de polimorfismo e o limite de fase morfotrópica. Diante do exposto, fica evidente que a pesquisa e o controle das estruturas de fase e cristalinas desses materiais são de extrema importância para otimização das propriedades piezoelétricas dos niobatos de metais alcalinos.

Um dos precursores mais utilizados na síntese de niobatos é algum tipo de óxido de nióbio, principalmente o Nb_2O_5 . No entanto, o método original de síntese do óxido de nióbio pode desempenhar um papel crucial nas propriedades do produto sintetizado, afetando, assim, as propriedades do niobato. Além disso, é conhecido que existe uma relação estrutural direta entre a forma do Nb_2O_5 e os óxidos ternários relacionados (Harald; Gruehn; Schulte, 1966). Hreščak et al. (2013) alertaram sobre a necessidade de uma boa identificação do polimorfo Nb_2O_5 ao relatar a síntese de niobatos alcalinos. Portanto, é acreditado que a experiência e o conhecimento adquiridos ao explorar o sistema complexo dos óxidos de nióbio possam servir como uma base significativa na pesquisa de diversos niobatos de metais alcalinos (Nico; Monteiro; Graça, 2016).

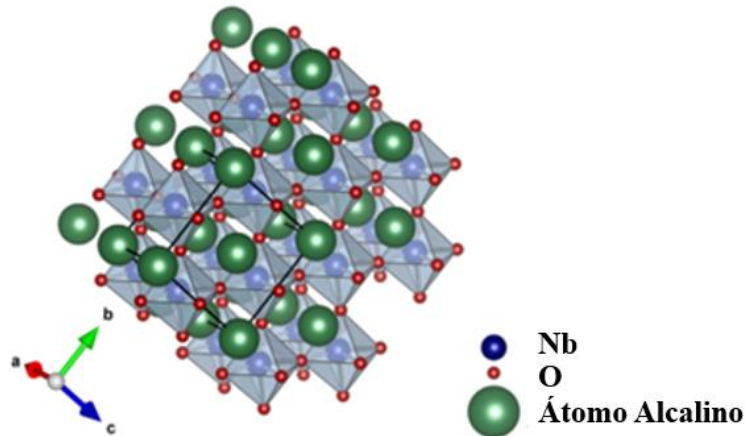


Figura 2.37 – Representação esquemática da estrutura cristalina típica do niobato alcalino.

Fonte: Nico; Monteiro; Graça (2016)

2.3.2.2 Niobatos de metais alcalinos terrosos

O niobato de magnésio (MgNb_2O_6), niobato de cálcio (CaNb_2O_6), niobato de estrôncio (SrNb_2O_6) e niobato de bário (BaNb_2O_6) são conhecidos como niobatos alcalinos terrosos. Esses compostos possuem uma estrutura cristalina do tipo perovskita, que confere propriedades interessantes em diversas aplicações, como piezoelectricidade, piroelectricidade, eletro-óptica, capacitores cerâmicos e como catalisadores em processos fotocatalíticos.

O niobato de magnésio (MgNb_2O_6) cristaliza com estrutura ortorrômbica columbita e possui uma estrutura cristalina de baixa simetria, tanto os cátions de Mg^{2+} , quanto os cátions de Nb estão no centro da estrutura cúbica cercado por seis átomos de oxigênio na estrutura da columbita do MgNb_2O_6 . Os óxidos de cálcio (MgO_6) e óxidos de nióbio (NbO_6) formam cadeias independentes em zigue-zague compartilhando arestas e as cadeias são conectadas compartilhando vértices na ordem cadeia de MgO_6 – cadeia de NbO_6 – cadeia de NbO_6 , em um estado totalmente ordenado, formando camadas do tipo Mg-Nb-Nb-Mg-Nb-Nb repetidas, com uma estrutura do tipo columbita ortorrômbica no grupo espacial de $Pbcn$ (60) (Pagola et al., 1997). Na Figura 2.38 é demonstrada a representação esquemática da estrutura cristalina do niobato de magnésio (MgNb_2O_6).

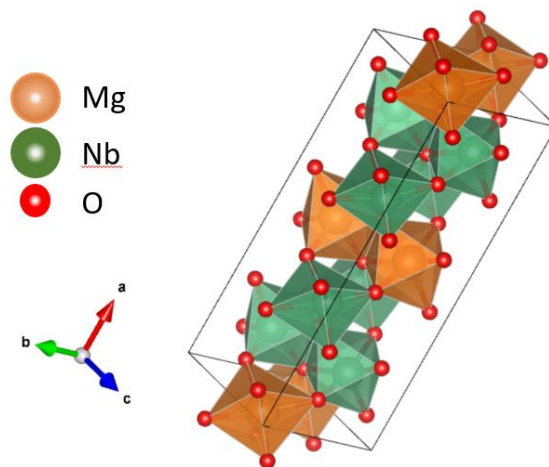


Figura 2.38 – Representação esquemática da estrutura cristalina ortorrômbica do niobato de cálcio ($a = 14,187 \text{ \AA}$, $b = 5,700 \text{ \AA}$, $c = 5,033 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 407,028 \text{ \AA}^3$). Fonte: Autoria própria - Por meio do software *Visualization Electronic and Structural Analysis* (VESTA), baseado nas informações do *American Mineralogist Crystal Structure Database* (AMCSD) - Card nº 9012222.

O niobato de cálcio (CaNb_2O_6) cristaliza com estrutura ortorrômbica columbita e possui uma estrutura cristalina de baixa simetria, os cátions de Ca^{2+} estão no centro da estrutura cúbica cercado por oito átomos de oxigênio e os cátions de Nb estão no centro do octaedro cercado por seis átomos de oxigênio na estrutura da columbita do CaNb_2O_6 . Os óxidos de cálcio (CaO_8) e óxidos de nióbio (NbO_6) formam cadeias independentes em ziguezague compartilhando arestas e as cadeias são conectadas compartilhando vértices na ordem cadeia de CaO_8 – cadeia de NbO_6 – cadeia de NbO_6 , em um estado totalmente ordenado, formando camadas do tipo Ca-Nb-Nb-Ca-Nb-Nb repetidas, com uma estrutura do tipo columbita ortorrômbica no grupo espacial de $Pbcn$ (60) (Mathai et al., 2014; Pullar, 2009). Na Figura 2.39 é demonstrada a representação esquemática da estrutura cristalina do niobato de cálcio (CaNb_2O_6).

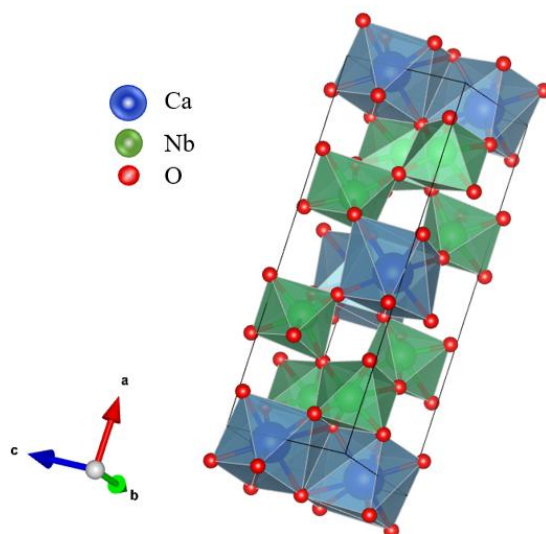


Figura 2.39 – Representação esquemática da estrutura cristalina ortorrômbica do niobato de cálcio ($a = 14,926 \text{ \AA}$, $b = 5,752 \text{ \AA}$, $c = 5,204 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 446,786 \text{ \AA}^3$). Fonte: Autoria própria - Por meio do software *Visualization Electronic and Structural Analysis* (VESTA), baseado nas informações do *American Mineralogist Crystal Structure Database* (AMCSD) - Card nº 9000191.

Os MgNb_2O_6 e CaNb_2O_6 são sintetizados utilizando vários tipos técnicas, entre elas, a síntese de estado sólido, hidrotérmica, solvotérmica e a técnica de sol-gel. Assim como os niobatos dos metais alcalinos, as propriedades dos niobatos dos metais alcalinos terrosos (*bandgap*, propriedades ópticas, mecânicas, dielétricas e térmicas), podem ser afetadas pela característica de sua estrutura cristalina e distorção octaédrica dos compostos dos óxidos de nióbio (Mathai et al., 2014; Pagola et al., 1997).

No composto niobato de estrôncio (SrNb_2O_6), o cátion alcalino-terroso (Sr^{2+}) não se posiciona em uma configuração de coordenação octaédrica. A estrutura cristalina pode variar dependendo das condições de síntese, sendo encontradas duas possibilidades principais: uma estrutura ortorrômbica (grupo espacial $Pnma$) ou uma estrutura ligeiramente distorcida de forma monoclinica (grupo espacial $P2_1/C$) com um desvio mínimo do ângulo β de 90 graus. O íon de estrôncio (Sr^{2+}) apresenta uma coordenação com oito átomos de oxigênio, enquanto o nióbio (Nb) é coordenado por seis átomos de oxigênio (Beck, 2013). Na Figura 2.40 é demonstrada a representação esquemática da estrutura cristalina monoclinica do niobato de estrôncio (SrNb_2O_6).

A inclinação específica dos octaedros duplos e a inclinação dos grupos octaédricos ao longo da direção $[100]$ se tornam possíveis quando a simetria é reduzida nas etapas

subsequentes da árvore de simetria apresentada por BECK (2013) (Figura 2.41), o que altera o tamanho das cavidades intermediárias para acomodar os cátions do tipo Sr^{2+} , o que justifica a modificação da estrutura ortorrômbica (Pnma) para estrutura monoclinica ($P2_1/C$) do SrNb_2O_6 , essas alterações na simetria é consequência da variação nas condições da síntese do SrNb_2O_6 (Beck, 2013).

Na Figura 2.40 pode ser observado uma característica marcante do SrNb_2O_6 , que é uma sub-rede que apresenta um duplo octaedro de oxido de nióbio formado pelo compartilhamento de arestas, e essas unidades são conectadas a outras unidades de NbO_6 compartilhando todos os vértices restantes (Beck, 2013). Essa estrutura forma colunas de duplos octaedros que estão alternadamente inclinados e que abrem um canal para os íons de estrôncio (Beck, 2013).

É observado na Figura 2.41 que a estrutura monoclinica do niobato de bário (BaNb_2O_6) (grupo espacial $P2_1/C$) é similar a estrutura monoclinica do SrNb_2O_6 . No entanto, as diferenças são notáveis e pode ser observada na Figura 2.42. No BaNb_2O_6 , os poliedros de coordenação dos cátions de bário compartilham faces comuns formando cadeias em linha reta, enquanto em SrNb_2O_6 os cátions de estrôncio compartilham arestas, formando uma cadeia em zigue-zague (Beck, 2013).

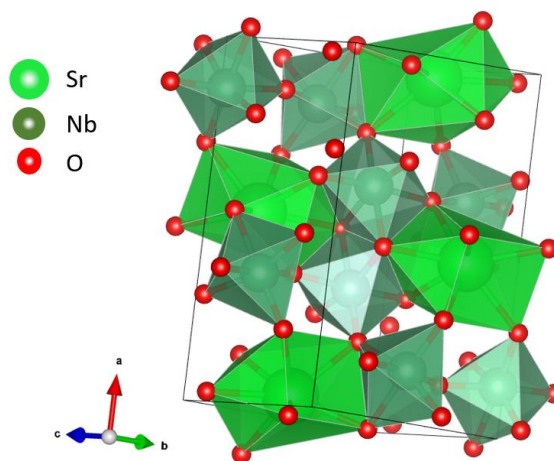


Figura 2.40 – Representação esquemática da estrutura cristalina monoclinica do niobato de estrôncio ($a = 10,986 \text{ \AA}$, $b = 7,722 \text{ \AA}$, $c = 5,594 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90,37^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 446,78 \text{ \AA}^3$). Fonte: Autoria própria - Por meio do software *Visualization Electronic and Structural Analysis* (VESTA), baseado nas informações do AMCSD Card n° 0018962.

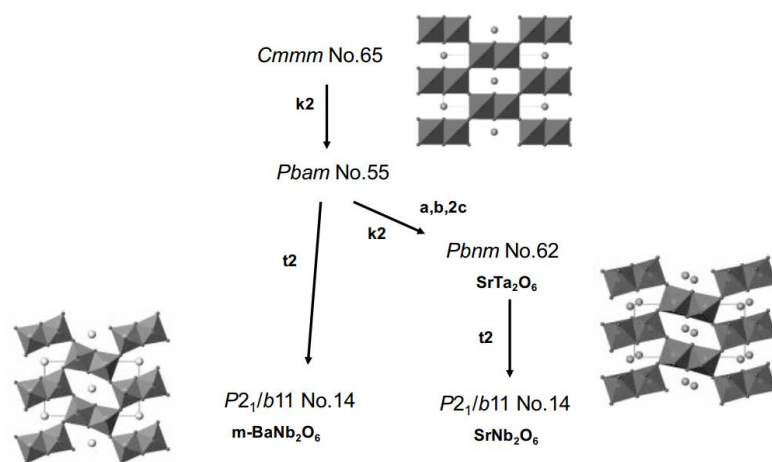


Figura 2.41 – Árvore de simetria da estrutura duplos octaedros do óxido de nióbio. Fonte: BECK (2013)

Existem dois outros polimorfos para o BaNb_2O_6 que apresentam variantes da mesma estrutura. Uma forma tem uma simetria mais alta (grupo espacial $Pmma$) e uma outra que possui uma simetria mais baixa com os eixos b e c duplicados (grupo espacial $C222_1$) (Beck, 2013), como mostrado na árvore de simetria da Figura 2.43. As estruturas do BaNb_2O_6 com grupos espaciais $Pmma$ e $C222_1$, também são apresentadas na Figura 2.43.

Basicamente, as estruturas do BaNb_2O_6 e do SrNb_2O_6 , diferem na forma de como os cátions do tipo A (da estrutura AB_2O_6) estão organizados nos vazios, seja em uma cadeia em linha reta ou em uma cadeia em zigue-zague (Beck, 2013).

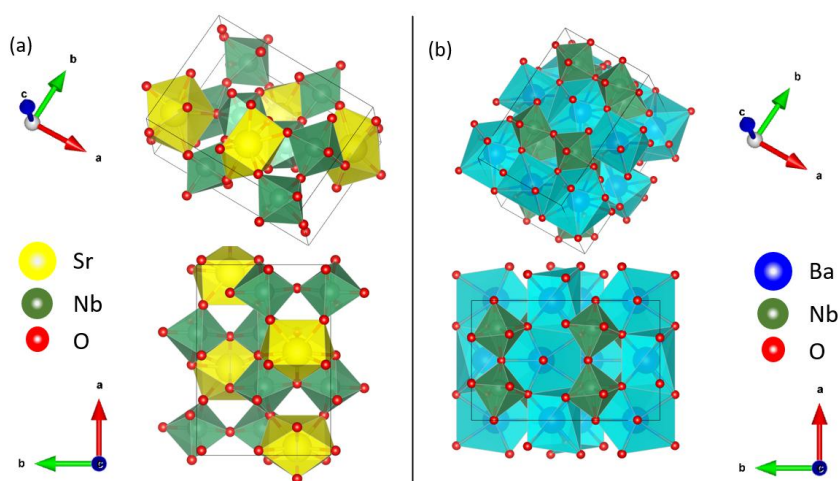


Figura 2.42 – Representação esquemática das estruturas cristalinas dos (a) niobato de estrôncio (SrNb_2O_6) e (b) niobato de bário (BaNb_2O_6). Fonte: Autoria própria - Por meio do software *Visualization Electronic and Structural Analysis* (VESTA), baseado nas informações dos cartões (a) AMCSD Card nº 0018962 e (b) *Materials Project* Card nº mp-555050.

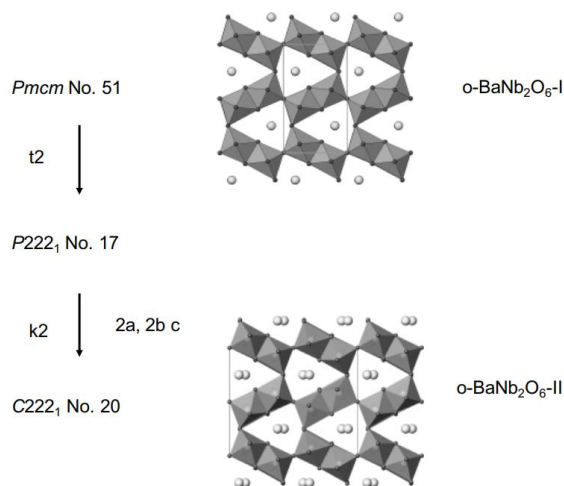


Figura 2.43 – Árvore de simetria da estrutura do tipo ortorrômbica do BaNb_2O_6 . Fonte: Beck (2013)

2.4.2.3- Niobatos bimetálicos

Os niobatos bimetálicos são compostos químicos que contém o nióbio (Nb) e mais dois metais diferentes, formando uma estrutura cristalina. Os niobatos bimetálicos são caracterizados pela presença de íons de nióbio, que são ligados aos íons dos outros metais presentes na estrutura. Esses compostos podem ter diversas fórmulas e proporções, dependendo dos metais envolvidos. Esses compostos podem exibir propriedades físicas e químicas distintas, comparados aos niobatos puros ou outros compostos. A combinação de diferentes metais na estrutura cristalina pode levar a propriedades únicas, como melhorias na condutividade elétrica, estabilidade térmica ou capacidade de catálise.

Os niobatos bimetálicos têm sido estudados em diversas áreas, incluindo catálise heterogênea (Saux et al., 2016), fotocatálise (Suzuki et al., 2018), armazenamento de energia (Qiao et al., 2022), sensores (Zhao et al., 2023a) e dispositivos eletrônicos (Yim et al., 2015).

YIM et al. (2015) sintetizaram os compósitos cerâmico com estrutura do tipo perovskita $\text{KCa}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ e 1) por meio da reação em estado sólido e o $\text{HCa}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1$) por meio da troca catiônica. Os efeitos da substituição dos cátions Ca^{2+} por cátions Sr^{2+} na estrutura cristalina, foram investigadas considerando as alterações nas propriedades dielétricas desses compósitos cerâmicos. Os resultados demonstraram um aumento da permissividade dielétrica com quantidades crescentes de estrôncio, que permaneceram inalteradas com a variação da frequência entre 1 kHz e 1 MHz.

Saux et al. (2016) sintetizaram o niobato de potássio puro (KNbO_3) e substituíram uma porção dos íons de nióbio por íons de titânio para obter 2(dois) compósitos diferentes ($\text{KTi}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$ e $\text{KTi}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{O}_3$), mas, mantendo a estrutura cristalina de perovskita. As propriedades catalíticas do niobato de potássio puro e dos titanoniobatos de potássio foram testadas na reação de oxidação seletiva de 2-(metiltio)benzotiazol a seus correspondentes sulfóxido e sulfona sob condições reacionais brandas, os resultados demonstraram que a perovskita mais ativa foi a que possuía maior grau de substituição. Esses resultados indicam que a inserção de íons de titânio na rede da perovskita leva a um sólido com defeitos estruturais e eletrônicos que fornecem sítios de maior atividade catalíticas.

Suzuki et al. (2018) estudaram o uso do fluxo de KCl em processos de redução de oxidação da água para melhorar as propriedades fotocatalíticas à luz visível dos niobatos com estrutura do tipo perovskita, $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 3$ ou 4), dopados de nitrogênio. Os resultados mostraram que o fluxo de KCl desempenhou três papéis principais: (1) minimizou a perda de cátions de potássio, (2) aumentou a quantidade de nitrogênio dopado na rede cristalina e (3) reduziu a quantidade de nióbio. O estudo sugere que o método poderá ser aplicado a outros óxidos metálicos em camadas onde os cátions são suscetíveis à redução, abrindo assim a possibilidade de desenvolver fotocatalisadores de óxidos em camadas dopados com nitrogênios altamente ativos.

Qiao et al. (2022) sintetizaram, por meio convencional de reação no estado sólido, uma nova cerâmica sem chumbo, $\text{Na}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$, a qual apresentou excelentes propriedades de armazenamento de energia, com $W_{\text{rec}} = 3,4 \text{ J/cm}^3$, $C_D = 366 \text{ A/cm}^2$, $P_D = 26 \text{ MW/cm}^3$ e taxa de descarga rápida $t_{0,9} = 75 \text{ ns}$, que foram alcançadas na cerâmica com $x = 0,1$, mostrando grande potencial para as aplicações de capacitores de potência.

Zhao et al. (2023) sintetizou um novo composto, $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{NbO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) dopado de Bi^{3+} ou Eu^{3+} , a partir dos componentes isomórficos LuNbO_4 e YNbO_4 . Neste artigo foi proposto um novo composto com comportamento de extinção antitérmica e emissão multicolor ajustável. Nos resultados foram observados que os compósitos desenvolvidos mudaram de cor de acordo com alteração da temperatura, o qual permite realizar uma análise qualitativa da temperatura do ambiente. Isso demonstra que os compósitos $\text{YLNO}:\text{Bi}^{3+}$, Eu^{3+} têm potencial para serem usados em termometria de luminescência e dispositivos de LED.

Diversas técnicas têm sido utilizadas para produzir niobatos com estrutura perovskita na forma de pós. Esses métodos incluem a utilização de misturas de óxidos (como o processo de estado sólido (Dai et al., 2021; Kumari; Rout, 2023) e moagem de alta energia (Kocsor et al., 2019, 2022)) e síntese química (como sol-gel (Khor et al., 2022; Rojas et al., 2021),

hidrotermal (Santos Júnior et al., 2022; Hirano; Iwata; Tanaka, 2020) e sonoquímica (Svitlana Khalameida; Volodymyr Starchevskyy, 2017)). A seleção da técnica de síntese é crucial, pois não apenas determina a fase final do material, mas também afeta as características estruturais e microestruturais, resultando em alterações nas propriedades do material (Alves, 2011; Nico; Monteiro; Graça, 2016).

2.5- MÉTODOS DE SÍNTESE

Os métodos de síntese dos niobatos de metais alcalinos e niobatos de alcalinos terrosos podem ser categorizados com base no estado físico dos reagentes. Estes incluem a síntese por métodos químicos (sol-gel, hidrotermal e sonoquímica) e a síntese por reação com misturas de óxidos (estado sólido e moagem de alta energia).

2.5.1- Síntese por sol-gel

A síntese por sol-gel envolve o uso de uma solução coloidal (Sol – solução que contém a mistura da fase líquida com a fase sólida) que se transforma em uma rede semelhante a um gel, como resultado de diversas reações químicas. Ele pode ser classificado em dois tipos: aquoso (ou hidrolítico) e não aquoso (ou não hidrolítico). A síntese por sol-gel aquoso pode ser dividida em cinco etapas: hidrólise, condensação, envelhecimento, secagem e cristalização (Navas et al., 2021; Parashar; Shukla; Singh, 2020) (Figura 2.44).

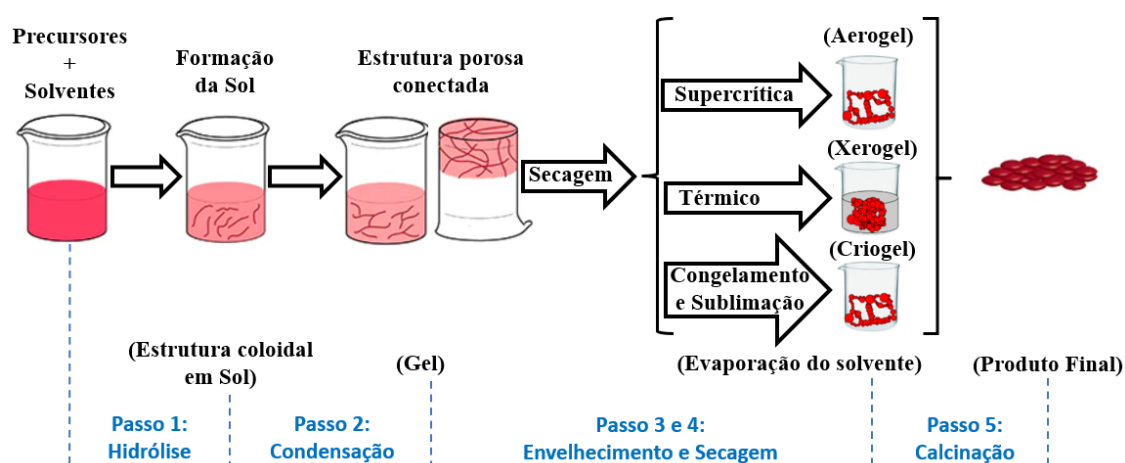
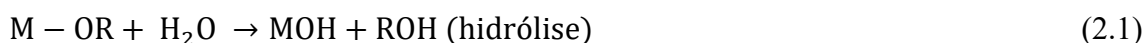


Figura 2.44 – Representação esquemática da síntese por sol-gel. Fonte: Adaptado de Navas et al. (2021).

Na primeira etapa (hidrólise) da síntese por sol-gel (Figura 2.44), os precursores de alcóxido⁴ metálico e os solventes são misturados. Nesse estágio, ocorre um ataque nucleofílico no alcóxido metálico pelo oxigênio presente na água. Isso resulta na remoção simultânea do grupo funcional alcóxido e na formação do grupo funcional álcool (M -OH). As reações de hidrólise e condensação são altamente influenciadas por parâmetros do processo, como a natureza do grupo “R”, o impedimento estérico do grupo funcional alcóxido, a temperatura, o pH, o uso de meios aquosos ou não aquosos ou solventes orgânicos, como álcoois, a proporção de solvente para alcóxido metálico ou acetilacetatos como precursores, e o uso e concentração de catalisadores (ácidos ou bases). Todas essas variáveis podem dificultar o controle sintético ao longo dessa rota. A estrutura do gel resultante varia significativamente dependendo do catalisador utilizado, devido às taxas relativas das reações de hidrólise e condensação. Em geral, a etapa de hidrólise se torna progressivamente mais lenta em condições ácidas e mais rápida em condições básicas (Issa; El-Azazy; Luyt, 2019; Navas et al., 2021).

A etapa de condensação ou policondensação está relacionada à criação de uma rede polimérica por meio da ligação de óxidos metálicos como resultado da remoção de solvente (água ou álcool) para formar uma solução. Esse processo aumenta a espessura da solução à medida que a rede polimérica cresce, formando uma estrutura porosa dentro da fase líquida (gel) (Navas et al., 2021). A reação química geral para o processo de hidrólise e condensação são mostradas nas Equações 2.1 e 2.2.



onde, M = metal, X = H ou grupo alquila (C_nH_{2n+1})

Durante a etapa de envelhecimento, a policondensação continua na solução localizada, juntamente com a formação do gel, o que reduz a porosidade e aumenta a espessura entre as partículas coloidais. Outro fator importante é o tratamento físico do sol ou gel. Até mesmo algo simples como a taxa de evaporação durante a formação do gel pode ter um impacto significativo na estrutura do gel. Quando o líquido é removido do gel, pode

⁴ Os alcóxidos são compostos onde temos um grupo orgânico R ligado a um átomo de oxigênio negativamente carregado, e podem ser escritos como RO. Alcóxidos metálicos são membros da família dos compostos metalorgânicos, os quais possuem ligantes orgânicos ligados a átomos de metais.

ocorrer mudanças significativas na estrutura da rede. Se a estrutura for preservada, um aerogel é formado - por outro lado, se a estrutura colapsar, um xerogel é formado. Se o líquido for removido em baixas temperaturas, o termo criogel é usado. O aerogel apresenta alta porosidade e área de superfície, enquanto o xerogel resulta em baixa área de superfície e porosidade. O tratamento térmico também é importante para secar os géis, bem como para remover grupos hidroxila da superfície, densificar o material para produzir um monólito cerâmico ou converter em um material cristalino (Danks; Hall; Schnepf, 2016; Navas et al., 2021).

Segundo Navas et al. (2021), a síntese por sol-gel apresenta diversas vantagens em relação aos outros métodos de síntese, tais como:

1. A síntese por sol-gel oferece a possibilidade de obter produtos especiais, como pós, filmes ou revestimentos, microesferas e fibras;
2. É possível obter novos sólidos com propriedades melhoradas usando a técnica da síntese por sol-gel;
3. Os materiais obtidos através da técnica sol-gel possuem alta pureza e homogeneidade;
4. Há economia de energia durante o processo sol-gel;
5. É possível ter controle total sobre o tamanho e a forma das partículas resultantes;
6. A etapa de solução e reação permite incorporar facilmente, uniformemente e de forma quantitativa alguns elementos, alcançando uma dopagem uniforme em nível molecular;
7. Em comparação com a reação em fase sólida, a reação química na técnica sol-gel é mais simples e requer temperatura de síntese mais baixa (inferior a 220 °C).

No entanto, também apresenta algumas desvantagens, tais como:

1. Alta sensibilidade à umidade;
2. Dificuldade de expansão para produção em grande escala;
3. Pode envolver múltiplas etapas e ser um processo demorado;
4. Variações de dimensão e volume ao longo das diferentes etapas.

As técnicas de alquiloóxido, sal de alquiloóxido e Pechini são as técnicas baseadas em sol-gel mais populares utilizadas na síntese de perovskitas (Navas et al., 2021). A técnica sol-gel Pechini (poliesterificação de quelato) se tornou amplamente utilizado devido à sua versatilidade na preparação de membranas de perovskita, deposição de filmes dielétricos

para a produção de capacitores e materiais óxidos multicomponentes (Athayde et al., 2016; Navas et al., 2021).

Uma das vantagens mais significativas desse processo é a sua simplicidade e a manipulação de precursores em baixas temperaturas. Isso resulta na fabricação de nanopartículas com excelente pureza e uniformidade, bem como controle preciso da composição final do material. A polimerização de quelatos ocorre quando um álcool polihidróxido é adicionado à solução e é aquecido, formando uma cadeia interligada de átomos de metal conectados a radicais orgânicos (Navas et al., 2021; Roy, 1987). Quando dois agentes quelantes atuam em conjunto para complexar todos os íons metálicos, é formada uma solução precursora em que todos os íons metálicos estão completamente ligados. Como resultado, um sistema complexo quelato mais estável se desenvolve e a polimerização é auxiliada pela adição de etilenoglicol, o que melhora a uniformidade. Esse método tende a reduzir a segregação de metais após a decomposição sob condições de tratamento térmico. No processo de síntese e tratamento térmico subsequente, a proporção de precursores metálicos para agentes quelantes é fundamental. Em teoria, essa proporção deve ser suficientemente alta para garantir que todos os íons metálicos estejam firmemente ligados às suas estruturas e evitar precipitados na solução (Navas et al., 2021).

A técnica sol-gel Pechini proporciona um excelente controle sobre a estrutura da perovskita, resultando em soluções altamente homogêneas. Ao ser aquecido a temperaturas próximas de 1.000 °C, esse método leva à formação de uma estrutura cristalina de perovskita pura (Navas et al., 2021). Na Tabela 2.2 é feita uma comparação entre os métodos sol-gel e sol-gel Pechini e na Figura 2.45 é apresentado um resumo dos métodos sol-gel tradicional e Pechini.

Usando a técnica de síntese por sol-gel Pechini, Shlapa; Solopan; Belous (2020) conseguiram sintetizar nanopartículas muito homogêneas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (com $0,23 \leq x \leq 0,25$), com uma distribuição de tamanho de partículas muito estreita entre 30 e 35 nm. Segundo eles, o precursor é formado durante a reação entre íons metálicos e compostos orgânicos (ácido cítrico e etilenoglicol) e a pirólise do gel resultante. A estrutura cristalina de perovskita se formou em uma única etapa por volta de 600 °C, e o nível de cristalinidade aumentou conforme a temperatura de tratamento foi incrementada.

Tabela 2.2: Característica principal dos métodos de síntese por sol-gel. Fonte: Adaptado de Navas et al. (2021)

Método de Sínteses	Tamanho da partícula	Aglomerção	Pureza	Precursos	Temperatura de Calcinação	Observações
Sol-Gel	> 10 nm	Moderada	Excelente	Alcóxido ou acetilacetatos	800 °C	Obtenção de pó uniforme e de tamanho pequeno.
Sol-Gel Pechini	> 10 nm	Moderada	Excelente	Nitratos	800 – 1.000 °C	Controle preciso da composição final do material.

Sol-Gel



Pechini



Figura 2.45 – Resumo das etapas das sínteses tação esquemática da síntese por sol-gel tradicional e Pechini. Fonte: Adaptado de Navas et al. (2021).

Garcia et al. (2021) realizaram uma pesquisa sobre a preparação de fósforos $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ com emissão na cor vermelha e $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ com emissão na cor verde, utilizando uma síntese modificada do método de Pechini e sorbitol como agentes quelantes de polialcoóis. Os pesquisadores demonstraram que o uso de sorbitol como polialcool em vez de etilenoglicol resulta em um aumento da luminescência.

Usando a técnica da síntese por sol-gel tradicional, Khor et al. (2022) sintetizaram niobatos de prata puro e niobatos de prata dopados com zircônio (Zr). Os estudos de degradação fotocatalítica mostraram que a dopagem de zircônio melhorou o desempenho do niobato de prata tanto para os corantes Rhodamine B quanto para azul de metileno. Por meio do presente estudo, foi possível estabelecer a relação entre a dopagem de zircônio e seu papel na degradação de corantes pelos niobatos de prata.

Rojas et al. (2021) sintetizam cinco composições cristalinas metastáveis de niobato de estrôncio através da técnica da síntese por sol-gel com líquido iônico. Após a caracterização dos niobatos por espectroscopia UV-Vis, espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, difração de raios-X em pó, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e refinamentos cristalográficos, todas as estruturas cristalinas

metastáveis foram encontradas como ricas em estrôncio, com razões molares Sr/Nb de 3,54, 3,23, 3,09, 2,66 e 2,22, e foram identificadas como triclinicas com grupo espacial $P-1(2)$.

A síntese por sol-gel oferece uma abordagem única para a síntese de nanomateriais inovadores e personalizados, permitindo o controle completo da morfologia, tamanho, composição, cristalinidade e porosidade (Navas et al., 2021). No entanto, é necessário tomar algumas precauções para obter os melhores resultados. Antes de iniciar a síntese, é importante analisar a composição das nanopartículas, incluindo o pH, a temperatura de trabalho, o tempo de reação e as misturas de precursores de cátions metálicos. Além disso, é necessário levar em consideração a morfologia e o tamanho, utilizando surfactantes ou moléculas orgânicas ao longo do processo. É fundamental investigar detalhadamente a velocidade das reações de hidrólise e condensação, pois essa etapa é crucial para obter o produto desejado e confere características distintas em cada síntese (Navas et al., 2021).

Além disso, o método sol-gel permite a produção de nanomateriais dopados *in situ* e com redes mistas. No entanto, é essencial ter o controle preciso da dopagem, compreendendo plenamente os diversos equilíbrios que ocorrem durante as reações de hidrólise e condensação. Ao adicionar precursores de dopagem catiônica, é necessário empregar uma abordagem de química suave para evitar alterações rápidas no produto (Navas et al., 2021).

Melhorar a distribuição de tamanho e a relação de aspecto pode ser um desafio adicional. Embora o uso de moléculas orgânicas como direcionadores de estrutura em muitas sínteses tenha resultados promissores, é comum que ocorram fases secundárias que afetam o desempenho em diversas aplicações (Navas et al., 2021).

Os processos sol-gel podem beneficiar materiais com propriedades fotocatalíticas, contudo, respeitando os limites para a solução sólida de interesse. Além disso, a utilização de biomateriais, especialmente resíduos orgânicos, na síntese sol-gel oferece uma plataforma de fabricação de materiais funcionais de baixo custo e com menor impacto ambiental (Navas et al., 2021).

2.5.2 - Hidrotermal convencional e micro-ondas hidrotérmico

O método hidrotérmico é um tipo de síntese química desenvolvido com base na simulação do processo de formação de certos minérios encontrados na natureza e possui uma ampla aplicação, que inclui o crescimento de cristais, a produção de pós cerâmicos cristalizados, reações orgânicas, tratamento de resíduos orgânicos e sinterização de materiais cerâmicos a temperaturas relativamente baixas (Yang; Park, 2019).

A utilização de micro-ondas no processo hidrotérmico acelera a cinética de reação e reduz o tempo de síntese, tornando a tecnologia mais econômica e prática. O método hidrotérmico com micro-ondas compensa efetivamente a variação de temperatura durante o processo hidrotérmico convencional, além de permitir o controle preciso do tamanho do cristal, da forma e da aglomeração dos óxidos cerâmicos por meio do ajuste da proporção dos materiais precursores, do pH do sistema de reação, do tempo e da temperatura do processo (Yang; Park, 2019).

2.5.2.1 - Método hidrotermal convencional

O método hidrotermal refere-se ao uso de uma solução aquosa como sistema de reação em um recipiente fechado (Figura 2.46), para criar um ambiente de reação de alta temperatura e alta pressão, o recipiente é aquecido e pressurizado (por meio adição de um gás inerte ou pode pela geração de vapor, resultante do processo de aquecimento). O processo dissolve os precursores e recristaliza uma substância que é pouco solúvel ou insolúvel em condições normais (Yang; Park, 2019). As etapas gerais de preparação do método hidrotermal são mostradas na Figura 2.47.

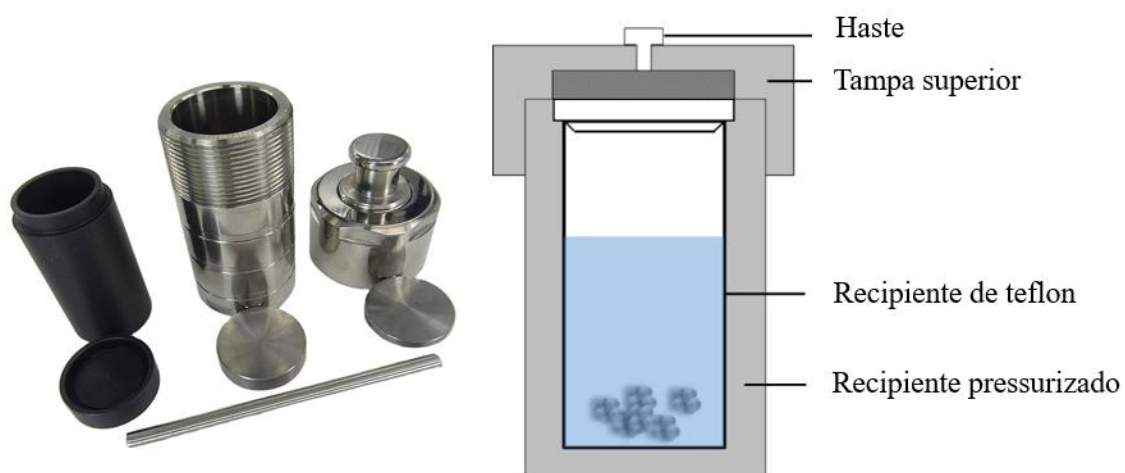


Figura 2.46 – Reator típico do método hidrotérmico. Fonte: Adaptado de Yang; Park (2019).

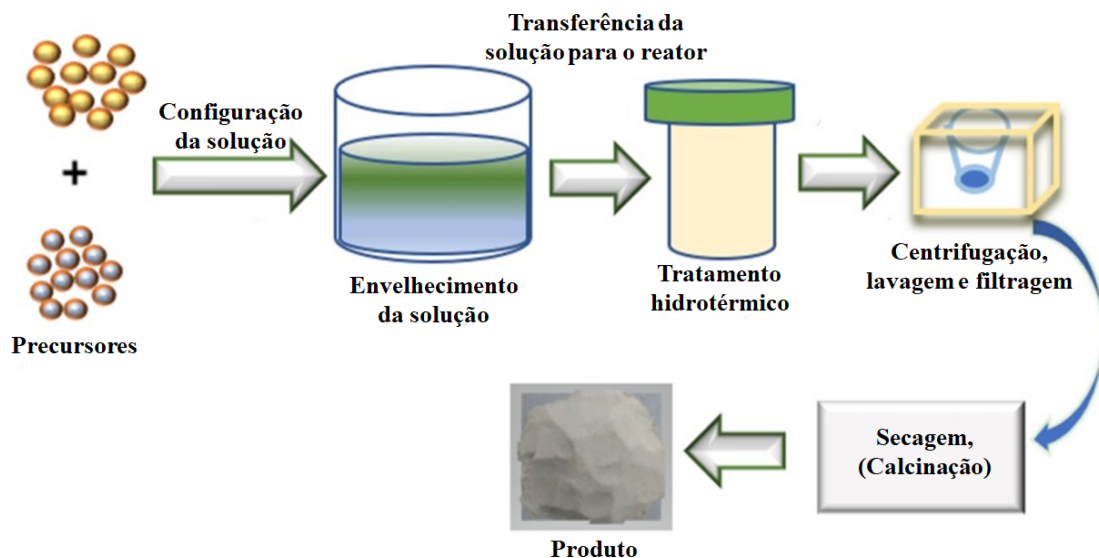


Figura 2.47 – Etapas gerais para preparação hidrotérmica. Fonte: Adaptado de (Singh; Dhar; Paul, 2021; Yang; Park, 2019).

- Mecanismo de crescimento de cristal do método hidrotérmico:

Os principais passos do crescimento cristalino em condições hidrotermais são os seguintes:

1. Os reagentes são dissolvidos em um meio hidrotermal e entram na solução na forma de íons ou grupos moleculares;
2. Os íons ou moléculas são separados pela diferença de temperatura entre as partes superior e inferior do recipiente. Os íons ou grupos moleculares são transportados para a região de baixa temperatura, onde o cristal semente cresce para formar uma solução supersaturada;
3. Os íons ou grupos moleculares são adsorvidos, decompostos e dissolvidos na interface de crescimento;
4. O material adsorvido se move na interface;
5. Por fim, a matéria dissolvida cristaliza.

A morfologia dos cristais, em condições hidrotermais, está intimamente relacionada às condições de crescimento. Os mesmos cristais podem apresentar diferentes morfologias em diferentes condições hidrotermais. É muito importante estudar a morfologia cristalina

para prever o mecanismo de crescimento, quanto mais estável for uma célula de crescimento, maior a probabilidade de ela aparecer no sistema (Yang; Park, 2019).

- O papel da água no método hidrotermal:

Em sistemas hidrotérmicos de alta temperatura e alta pressão, as propriedades da água produzirão as seguintes mudanças:

1. O produto iônico da água aumenta rapidamente com o aumento da pressão e temperatura. Em condições hidrotérmicas de alta temperatura e alta pressão, as taxas de reação de hidrólise e reação iônica aumentarão naturalmente com a água como meio. Portanto, a principal razão para o aumento na reação hidrotérmica é que a constante de ionização da água aumenta à medida que a temperatura e a pressão da reação aumentam;

2. A viscosidade e a tensão superficial da água diminuem à medida que a temperatura aumenta. Em sistemas hidrotérmicos, a viscosidade da água diminui e a mobilidade de moléculas e íons em solução aumenta consideravelmente, de modo que os cristais crescem em condições hidrotérmicas mais rapidamente do que em outras condições;

3. A constante dielétrica é geralmente baixa e diminui com o aumento da temperatura. Em condições hidrotérmicas, a reação é principalmente afetada pela temperatura e a constante dielétrica da água, significativamente reduzida. Essa redução afeta a capacidade e o comportamento da água como solvente;

4. A densidade diminui, e propriedades como a viscosidade, constante dielétrica e solubilidade do material aumentam com o aumento da densidade, enquanto o coeficiente de difusão diminui com o aumento da densidade;

5. A pressão de vapor aumenta e acelera a reação aumentando a chance de colisão entre moléculas.

Devido à baixa solubilidade dos compostos envolvidos no método hidrotérmico em água, mesmo que a temperatura da reação hidrotérmica seja muito alta, a solubilidade da maioria das substâncias em água pura não ultrapassará 0,1 a 0,2% em peso. Portanto, uma ou várias substâncias são frequentemente introduzidas no sistema para aumentar a solubilidade durante o processo de crescimento do cristal. Essas substâncias são chamadas de "mineralizadores" (Yang; Park, 2019). Os mineralizadores são geralmente uma classe de compostos cuja solubilidade em água continua a aumentar com o aumento da temperatura, como alguns sais de baixo ponto de fusão, ácidos e bases (Zhang et al., 2018). A adição de um mineralizador adequado não apenas aumenta a solubilidade do soluto na solução

hidrotérmica, mas também altera seu coeficiente de temperatura de solubilidade. Alguns mineralizadores também podem formar complexos com o material cristalino para acelerar a taxa de nucleação do cristal. Além disso, o tipo de agente de mineralização também tem grande influência na qualidade e taxa de crescimento do cristal. Estudos têm mostrado que o uso de ácidos, como HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃ e HCOOH, como mineralizadores pode reduzir a temperatura de crescimento do cristal para abaixo de 300 °C, permitindo assim o uso de autoclaves relativamente mais simples (Kang et al., 2019; Lestari et al., 2018).

O método hidrotérmico pode ser dividido em diferentes categorias, que inclui o crescimento de cristais hidrotérmicos, a síntese de materiais e reações químicas. Cada uma dessas categorias abrange atividades específicas, como o cultivo de cristais individuais, a preparação de pós cerâmicos funcionais, a realização de reações orgânicas ou o tratamento de resíduos orgânicos. Além disso, o método hidrotérmico pode ser classificado com base na temperatura de reação, como hidrotérmico de baixa temperatura ou supercrítico, e pode ser distinguido entre o método hidrotérmico convencional e métodos especiais que envolvem outros campos de ação, como as micro-ondas (Yang; Park, 2019).

2.5.2.2 - Método hidrotérmico com micro-ondas

Micro-ondas são formas de energia eletromagnética que podem penetrar em materiais e ser convertidas em energia térmica. Eles interagem com os materiais por meio de campos elétricos e magnéticos, aquecendo-os por polarização dipolar e condução iônica. Além do aquecimento, as micro-ondas também podem causar efeitos não térmicos, como aceleração de reações químicas e sinterização de materiais cerâmicos (Yang; Park, 2019).

O método hidrotérmico assistido por micro-ondas é um método desenvolvido nos últimos anos para a preparação de pós (Yang; Park, 2019). Ele utiliza micro-ondas como método de aquecimento, seguindo os princípios do método hidrotérmico, mas é diferente do método tradicional. O método hidrotérmico de micro-ondas combina os benefícios das micro-ondas e do aquecimento com água, aproveitando totalmente suas vantagens. Neste método é utilizado as micro-ondas para o aquecimento da solução em substituição do aquecimento por condução utilizado no método tradicional (Figura 2.48). Mesmo que a amostra tenha uma certa profundidade, as micro-ondas podem penetrá-la e aquecer cada camada simultaneamente, evitando a condução de calor e resultando em diferenças de temperatura, o que melhora significativamente a velocidade de reação. O método micro-ondas hidrotérmico possui uma velocidade de aquecimento rápida, reação sensível e sistema

de aquecimento uniforme, o que permite a preparação rápida de nanopartículas com distribuição de tamanho de partícula estreita e morfologia uniforme. Portanto, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas pode ser utilizado para preparar amostras que exigem um longo tempo de reação ou são sensíveis à diferença de temperatura. A síntese assistida por micro-ondas geralmente é mais rápida, mais limpa e mais econômica do que os métodos hidrotérmicos tradicionais (Yang; Park, 2019).



Figura 2.48 – Etapas gerais do método hidrotérmico com micro-ondas. Fonte: Autoria própria

Os métodos hidrotérmicos podem transformar uma liga metálica em um pó ultrafino e realizar reações transformação de solução contendo diversos íons metálicos para formar um pó cristalino. A síntese hidrotérmica é um meio eficaz de preparar pós cerâmicos de óxidos de múltiplos componentes, incluindo perovskitas (Yang; Park, 2019).

Han et al. (2017) compararam a atividade fotocatalítica do CaTiO_3 sintetizado pelos métodos de estado sólido, sol-gel e hidrotérmico. Os resultados mostraram que o CaTiO_3 preparado pelo método hidrotérmico apresentou a maior atividade fotocatalítica das três amostras, porém menor do que a do TiO_2 .

Chybczyńska et al. (2016) obtiveram pó de BiFeO_3 pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e observou-se que as cerâmicas obtidas exibiram um efeito positivo na resposta dielétrica e na condutividade elétrica.

Hirano; Iwata; Tanaka (2020) sintetizaram o CaNb_2O_6 dopados com Er^{3+} ($\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Er}^{3+}$) e co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} ($\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) a partir de soluções precursoras, utilizando sais inorgânicos sob condições hidrotérmicas de baixa temperatura (240 °C). O efeito da concentração do sensibilizador Yb^{3+} na emissão de conversão ascendente de $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foi investigado utilizando amostras após aquecimento em ar. A intensidade de emissão de conversão ascendente de $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ atingiu o máximo com 5% de Er^{3+} e 20% de Yb^{3+} sob excitação de 980 nm.

Santos Júnior et al. (2022) obtiveram nanofios de niobato de sódio $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pela síntese hidrotérmica em baixa temperatura. O niobato de sódio desidratado ($\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$) e o niobato de sódio com estrutura perovskita (NaNbO_3) também foram obtidos submetendo o $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a um tratamento térmico a temperatura de 350 °C e 500 °C, respectivamente. Para obter niobatos protônicos ($(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nb}_2\text{O}_6$), os niobatos de sódio foram imersos em ácido nítrico para promover reações de troca iônica. Os niobatos protônicos apresentaram uma maior densidade de corrente em comparação com os niobatos de sódio, devido a uma reorganização estrutural que permitiu uma maior intercalação de íons sódio. Esses resultados demonstram a viabilidade de obtenção de niobatos protônicos a partir de niobatos de sódio e suas propriedades eletroquímicas distintas.

Pode-se observar pela comparação experimental que a irradiação de micro-ondas tem um efeito significativo na morfologia de um material, pois as micro-ondas de alta energia levam a uma rápida condução de calor. Além disso, a irradiação de micro-ondas tem um tempo de tratamento térmico curto e baixa temperatura, o que torna possível sua aplicação em produção industrial em larga escala (Yang; Park, 2019).

2.5.3 – Sonoquímica

A sonoquímica proporciona uma maneira simples de sintetizar materiais usando ultrassom. As pequenas bolhas acústicas geradas pelas ondas sonoras envolvem uma estrutura onde ocorre interação de matéria a uma energia elevada, desencadeando reações químicas (Pokhrel; Vabbina; Pala, 2016). Na sonoquímica, as ondas sonoras são usadas para ativar materiais precursores durante reações químicas. Trata-se de um procedimento de baixa potência que reduz consideravelmente o tempo de precipitação na preparação de vários semicondutores, resultando na síntese de materiais com morfologia uniforme e homogênea (Qi et al., 2022).

Quando as ondas ultrassônicas atravessam uma solução, elas criam regiões com alta e baixa pressão dentro desta solução, seguindo um ciclo periódico de compressão e expansão (Pokhrel; Vabbina; Pala, 2016). Essa variação de pressão marca o início da sonoquímica, pois antecede o processo crucial da cavitação acústica, que envolve a formação, o crescimento e o colapso das bolhas acústicas. Moléculas de ar dissolvidas na solução se difundem e formam bolhas durante o ciclo de baixa pressão. No próximo ciclo, a alta pressão externa comprime violentamente a bolha e a matéria contida dentro dela. Esse processo de crescimento e compressão da bolha continua até que a pressão externa se torne dominante e a bolha colapse (Pokhrel; Vabbina; Pala, 2016), conforme ilustrado na Figura 2.49. A região do núcleo, conhecida como *hotspot*, apresenta colisões de partículas de alta energia, que geram energia de até 13eV (Pokhrel; Vabbina; Pala, 2016).

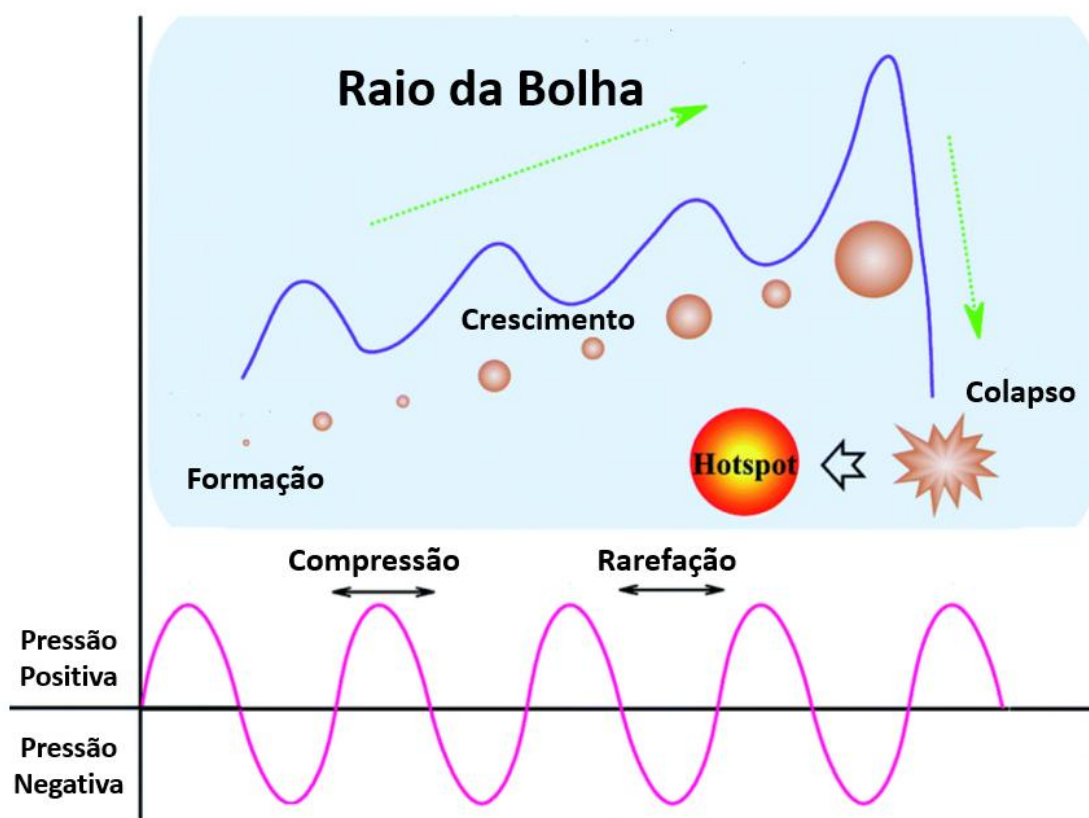


Figura 2.49 – Representação esquemática da formação de bolhas de cavitação e seu crescimento no processo de sonoquímica. Fonte: Adaptado de Qi et al. (2022).

Quando as ondas sonoras incidem sobre os materiais precursores, a energia associada resulta na formação de bolhas na mistura de reação. No entanto, essas bolhas têm uma vida útil muito curta, pois crescem e se rompem imediatamente devido à cavitação acústica.

Durante a formação e rompimento das bolhas, é criada uma região de alta pressão nas proximidades delas, o que eleva a temperatura local e forma uma região de alta pressão de aproximadamente 20 Mpa (Qi et al., 2022). Essa rápida variação de temperatura ativa os materiais precursores, levando à formação de materiais com cristalização extremamente rápida. A energia cinética adquirida pelos materiais precursores resulta em colisões drásticas entre as moléculas reagentes, o que leva à formação de diferentes morfologias com nanoestruturas uniformemente distribuídas sob diferentes intensidades de ondas sonoras (Qi et al., 2022). As etapas gerais da síntese pelo método sonoquímica são mostradas na Figura 2.50.

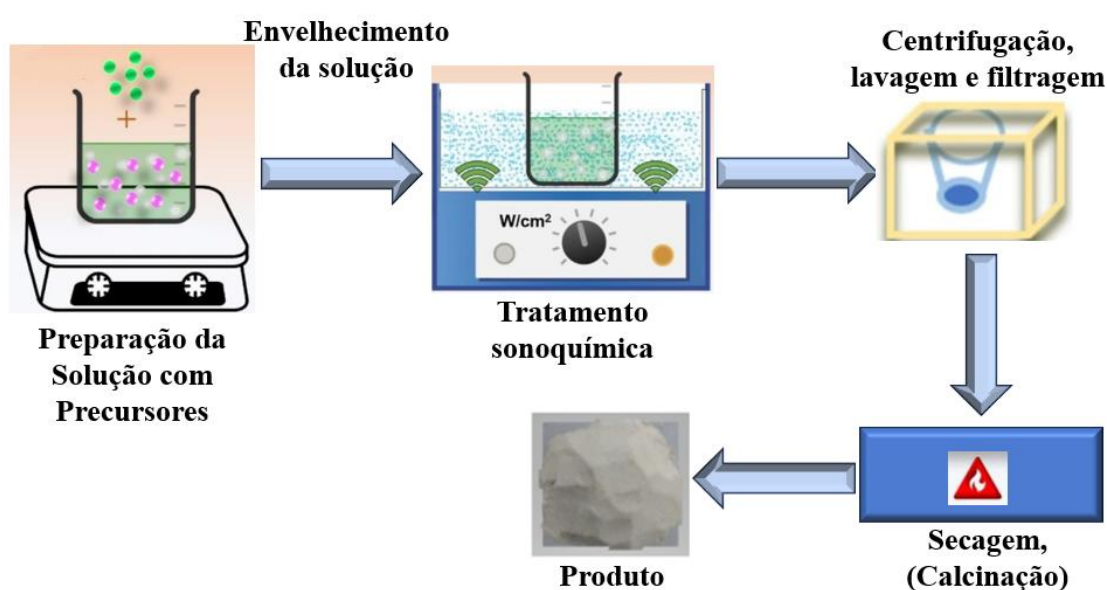


Figura 2.50 – Etapas gerais do método sonoquímica. Fonte: Autoria própria.

Existem diversos tipos de reatores para sínteses assistidas por ultrassom, como banhos ultrassônicos, sondas ultrassônicas, sondas ultrassônicas longitudinais e transdutores múltiplos (Główniak et al., 2023). Esses reatores diferem na forma como introduzem os ultrassons em um sistema reacional. Por exemplo, os banhos ultrassônicos introduzem energia no sistema por meio da água e das paredes do recipiente de reação, enquanto as sondas ultrassônicas introduzem a energia diretamente no sistema, o que é mais desejável quando se requer energia localizada. Os transdutores múltiplos, assim como as pontas longitudinais, são preferíveis para aplicações em larga escala. Os tipos dos reatores sonoquímicos estão apresentados na Figura 2.51. O elemento básico dos dispositivos sonoquímicos é um transdutor que converte energia mecânica ou elétrica em ultrassons. Os transdutores piezoelétricos, feitos de materiais como titanato de bário, metaniobato de

chumbo ou outros materiais piezoelétricos, são os mais comuns. Eles podem operar em toda a faixa de frequências ultrassônicas, sendo esse um parâmetro fundamental que influencia o curso da síntese (Głowniak et al., 2023). Frequências altas (acima de 100 kHz) são adequadas para o efeito químico, enquanto frequências mais baixas são mais adequadas para efeitos físicos. É importante lembrar que existem muitos outros parâmetros importantes que afetam a síntese sonoquímica, como transferência de massa, tempo de mistura, diagrama de fluxo e tipo de solvente (Głowniak et al., 2023).

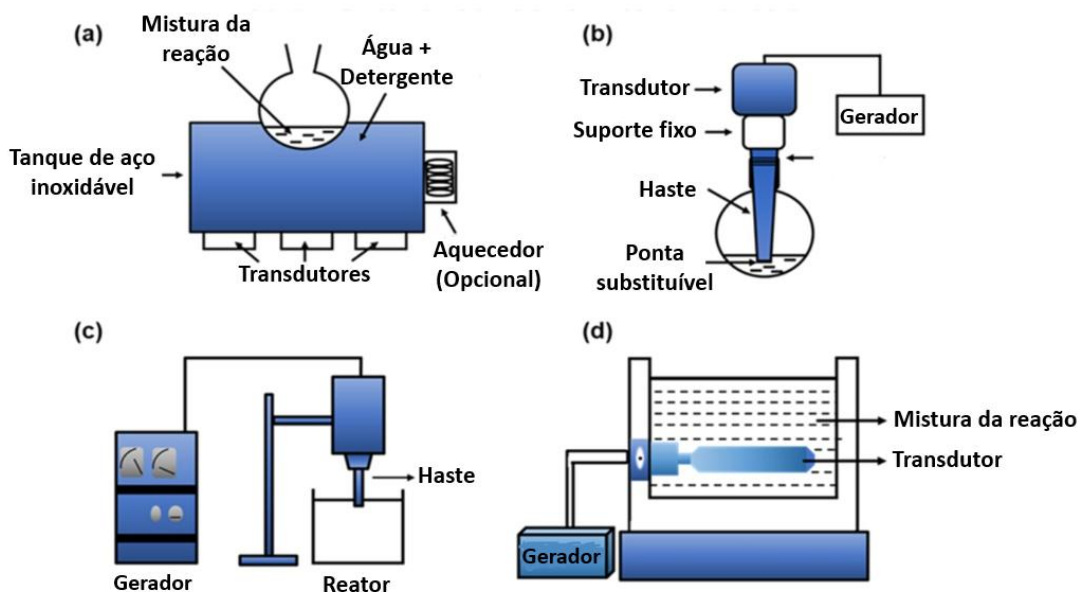


Figura 2.51 – Instrumentos para síntese sonoquímica: (a) Banhos ultrassônicos; (b) Sonda ultrassônica; (c) Reator com solda ultrassônica; (d) Reator com solda longitudinal. Fonte: Adaptado de Głowniak et al. (2023).

As sínteses assistidas por ultrassom são beneficiadas pela combinação de uma alta entrada de energia e efeitos mecânicos intensos, proporcionados pela cavitação induzida por ultrassom (Głowniak et al., 2023). O uso de ultrassons permite alcançar temperaturas mais altas em um menor tempo, mantendo uma alta uniformidade de calor em comparação com outros métodos de aquecimento (Głowniak et al., 2023). Devido a essas características diversos trabalhos utilizam essa técnica para síntese de novos materiais.

Svitlana Khalameida; Volodymyr Starchevskyy (2017) utilizaram a técnica de sonoquímica para preparar perovskitas em escala nanométrica que possuem propriedades semicondutoras e realizaram estudos sobre as características físico-químicas e catalíticas das perovskitas preparadas. Como resultado, foi observado um aumento notável na dispersão (área de superfície específica) das amostras produzidas. As perovskitas preparadas

apresentaram uma alta atividade nos processos de degradação fotoquímica (inclusive sob luz visível) e mecanoquímica de poluentes, especialmente corantes.

Chermahini et al. (2018) sintetizaram, pela técnica de sonoquímica, nanopartículas de BiFeO_3 (BFO) e de $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{Fe}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}\text{O}_3$ (BSFMO). As microestruturas e propriedades multiferróicas (ferromagnéticas e ferroelétricas) das amostras de BFO e BSFMO foram investigadas em função da temperatura de síntese. Os resultados desse estudo demonstraram que as propriedades multiferróicas das cerâmicas BSFMO foram superiores às amostras de BFO.

Okejiri et al. (2020) descreveram um método utilizando a técnica de sonoquímica para a síntese de catalisadores de nanopartículas de óxidos de perovskita com estabilidade de entropia elevada e área superficial ampla. As nanopartículas de $\text{BaSr}(\text{ZrHfTi})\text{O}_3$, $\text{BaSrBi}(\text{ZrHfTiFe})\text{O}_3$ e $\text{Ru}/\text{BaSrBi}(\text{ZrHfTiFe})\text{O}_3$ foram transformadas em estruturas de perovskita de fase única através da exposição à ultrassonificação, sem a necessidade de calcinação. A adição do Ru na fase de perovskita conferiu às nanopartículas de $\text{Ru}/\text{BaSrBi}(\text{ZrHfTiFe})\text{O}_3$ uma boa atividade catalítica para a oxidação do CO.

Elmahgary et al. (2023) apresentaram um método de fase sólida assistido por sonoquímica para preparar filmes finos de BaTiO_3 que podem ser tipicamente utilizados em dispositivos optoeletrônicos. O nano-pó de BaTiO_3 e o filme fino depositado em um substrato de vidro foram caracterizados utilizando técnicas físico-químicas e ópticas. Além disso, o trabalho apresentou um método computacional para modelar opticamente o BaTiO_3 desde o nível atômico até o nível de filme fino. Buscando a repetibilidade, o comportamento de dispersão e extinção do filme fino de BaTiO_3 foi modelado usando coeficientes de Lorentz-Dude. Um modelo numérico foi experimentalmente verificado usando medições experimentais de espectroscopia UV-Vis, registrando um erro quadrático médio de 1,44%.

2.5.4 - Síntese de estado sólido

Segundo Athayde et al. (2016), a reação em estado sólido é um método tradicional de síntese de compostos cerâmicos, envolvendo a mistura mecânica de óxidos, carbonatos ou sais, seguida por tratamento térmico em alta temperatura, normalmente cerca de 1200 °C. A sinterização ocorre por 8 a 24 horas, permitindo a formação de estruturas perovskitas com mobilidade de cátions através dos grãos cristalinos. As reações ocorrem na interface dos sólidos misturados, à medida que íons se movem das áreas internas em direção à interface entre as partículas (Athayde et al., 2016), como mostrado na Figura 2.52.

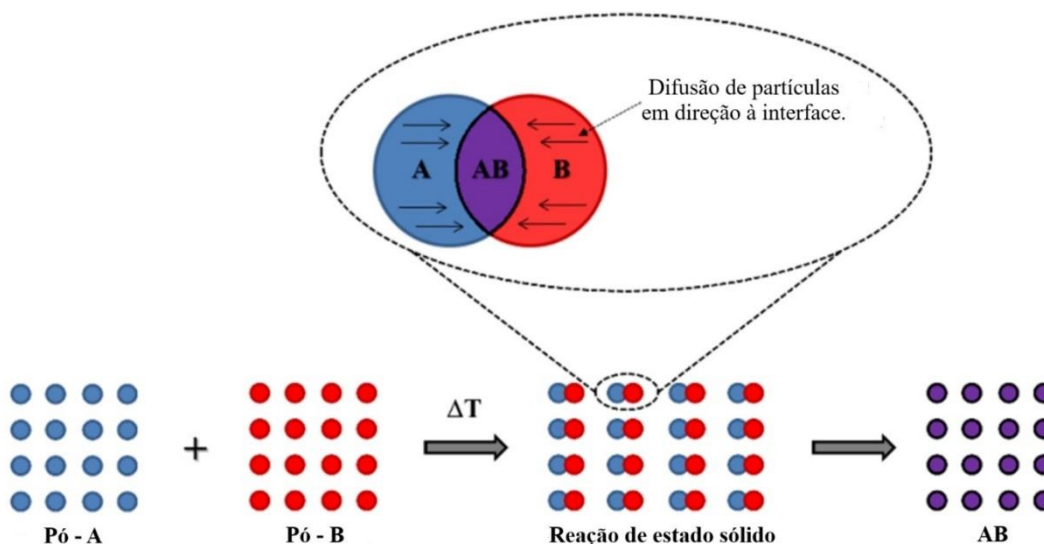


Figura 2.52 – Esquema da difusão de partículas de reação no estado sólido. Fonte: Adaptado de Athayde et al. (2016).

Yadav; Sharma (2018) utilizaram o método de reação de estado sólido para realizar a síntese de óxido de alumínio de potássio ($K_2Al_2O_4$). O $K_2Al_2O_4$ foi utilizado como catalisador na produção de biodiesel a partir do óleo de Kusum através de transesterificação metílica. O catalisador foi caracterizado e otimizado para obter altas conversões. As condições ideais incluíram proporções específicas de óleo e metanol, tempo de reação e temperatura. O catalisador mostrou reutilização eficaz e resistência a fatores como água e ácidos graxos livres. Além disso, a composição dos ésteres metílicos foi analisada e suas propriedades atenderam às especificações ASTM D 6751.

Kumar; Singh (2019) sintetizaram a perovskita $BaZrO_3$ através de uma rota de estado sólido usando precursores de nitrato, a qual foi caracterizada em termos de propriedades térmicas, estrutura cristalina, área superficial, composição e força básica. Uma modificação com Cs foi realizada, resultando em $Cs-BaZrO_3$. O $BaZrO_3$ e o $Cs-BaZrO_3$ foram avaliados como catalisadores na reação de transesterificação para produzir biodiesel. As variáveis da reação foram otimizadas usando uma abordagem de superfície de resposta. O $Cs-BaZrO_3$ mostrou maior eficácia e atendeu às especificações do biodiesel.

A reação em estado sólido apresenta limitações relacionadas ao tamanho e distribuição das partículas no material final, devido ao processo de mistura intensivos. Isso resulta em tamanhos de grão maiores após a sinterização de certos compostos. Uma abordagem para lidar com esse problema é a moagem contínua em altas rotações, evitando a necessidade de aquecimento externo, conhecida como síntese por moagem de alta energia.

Apesar das desvantagens, a reação em estado sólido é atraente devido à sua simplicidade e velocidade na síntese.

2.5.5 - Síntese por moagem de alta energia

A moagem de alta energia (MAE) é um processo de tratamento de pós que utiliza a ação da moagem para misturar, dispersar, ativar e formar estruturas compostas (Dudina; Bokhonov, 2022). Na moagem de alta energia, ocorrem várias etapas, como deformação, acumulação de defeitos, fratura, soldagem, refinamento estrutural e quebra/formação de ligações químicas. Durante esse processo, aglomerados compostos se formam, essas partículas formadas contêm todos os elementos da mistura dos pós precursores e podem também incluir produtos de reação devido a interações relacionadas ao processo. O rendimento da reação depende do tempo e da energia de moagem (Dudina; Bokhonov, 2022).

Em um processo comum de moagem mecânica de alta energia, os ingredientes precursores são combinados com bolas em um meio de moagem depositado em um recipiente fechado. Após um experimento de moagem específico, obtêm-se partículas muito finas do produto, geralmente de tamanho micrométrico. No entanto, os componentes que se unem, por meio da soldagem, são de tamanho nano, adequados para aplicações industriais e de pesquisa de alta qualidade (Joy et al., 2022). O termo "meio de moagem" refere-se a líquidos (como solventes, água destilada, surfactantes ou dispersantes) e gases (como ar, argônio, nitrogênio e atmosferas reativas como o hidrogênio) (Joy et al., 2022).

Segundo Joy et al. (2022), a formação de nanoestruturas ocorre devido a dois processos simultâneos: fraturamento de partículas e soldagem a frio (no caso de liga mecânica), que ocorrem em taxas diferentes. Além disso, o produto moído mostra numerosos pontos de acumulação de defeitos. Comparada a muitas outras técnicas de síntese, a moagem em estado sólido oferece vantagens significativas. Este método não apenas produz nanopartículas com proporções estequiométricas definidas, mas também resulta em alta produção, maior densificação e homogeneidade dos produtos (Joy et al., 2022). No entanto, existe um fenômeno de segregação, como a presença inevitável de resíduos de reagentes durante a moagem de diversos materiais. Para criar materiais novos e avançados com características específicas de resistência e deformação, técnicas como moagem de bolas é considerada um método poderoso e promissor (Joy et al., 2022).

Apesar de existirem diversos tipos de moinhos de bolas, incluindo moinhos de tambor, moinhos de jato, moinhos de bolas rotativos horizontais, moinhos de bolas vibratórios e moinhos de bolas planetários, eles podem ser divididos em duas categorias com base na velocidade de rotação: moinhos de bolas de alta energia e moinhos de bolas de baixa energia (Sherif El-Eskandarany et al., 2021).

Entre os equipamentos utilizados para a moagem de alta energia se pode destacar a moinho de bolas por atrito, moinho de bolas planetários e moinho de bolas vibratórios. No método por atrito, os materiais precursores são triturados por esferas livres em movimento, impulsionadas por um agitador (Figura 2.53a). A moagem ocorre devido à agitação de um agitador composto por um eixo central vertical rotativo com braços horizontais chamados impulsos (Figura 2.53b), girando a uma velocidade entre 75 e 500 rotações por minuto. Moinhos de atrito de alta velocidade operam em taxas que variam de 400 a 2000 rotações por minuto, onde o meio de moagem exerce pressão nos pós moídos através de impacto e cisalhamento (Sherif El-Eskandarany et al., 2021).

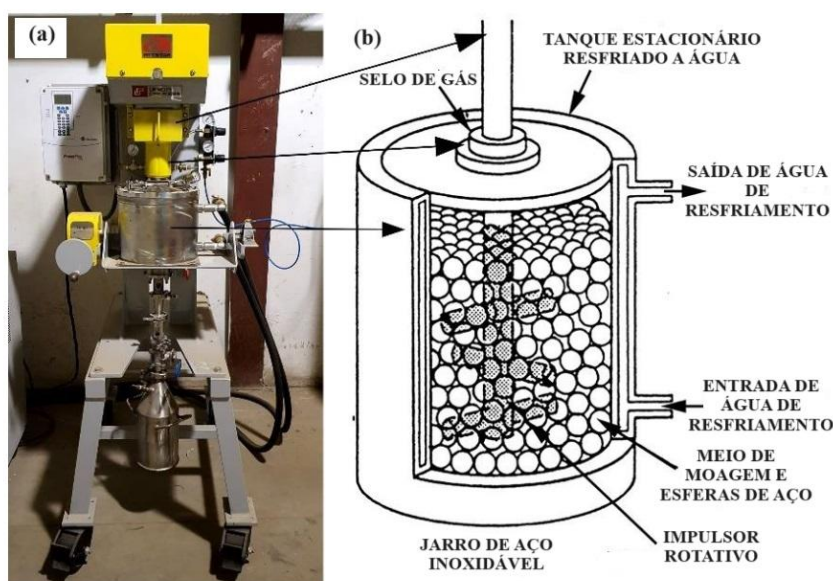


Figura 2.53 – (a) Moinho de bolas por atrito; (b) Componentes do moinho de bolas por atrito. Fonte: Adaptado de Sherif El-Eskandarany et al. (2021).

Segundo Wei et al. (2023), os moinhos de bolas planetários são os mais populares em processos de moagem mecânica, para sintetizar quase todos os tipos de materiais compostos. Nesta técnica de moagem envolve movimentos planetários dos jarros, contendo os materiais a serem triturados, no qual, forças de igual magnitude e direção oposta atuam

nesses jarros, criando atrito (devido as bolas rolaem nas paredes) e impacto (devido as colisões entre as bolas e o pó moído) (Joy et al., 2022). Esse tipo de moinho possui uma energia significativamente alta, devido ao movimento do material de moagem e das esferas contra a parede interna do recipiente (jarro ou reator de moagem). Como resultado, a força centrífuga efetiva pode atingir até vinte vezes a aceleração da gravidade (Sherif El-Eskandarany et al., 2021). O jarro, geralmente, consiste em uma carcaça cilíndrica que gira em torno do seu eixo, os produtos precursores, as bolas e meio de moagem são colocados dentro do reator. À medida que o jarro gira, as bolas são elevadas e lançadas sobre o material em processamento, resultando na redução do tamanho das partículas (Wei et al., 2023), como mostrado na Figura 2.54.

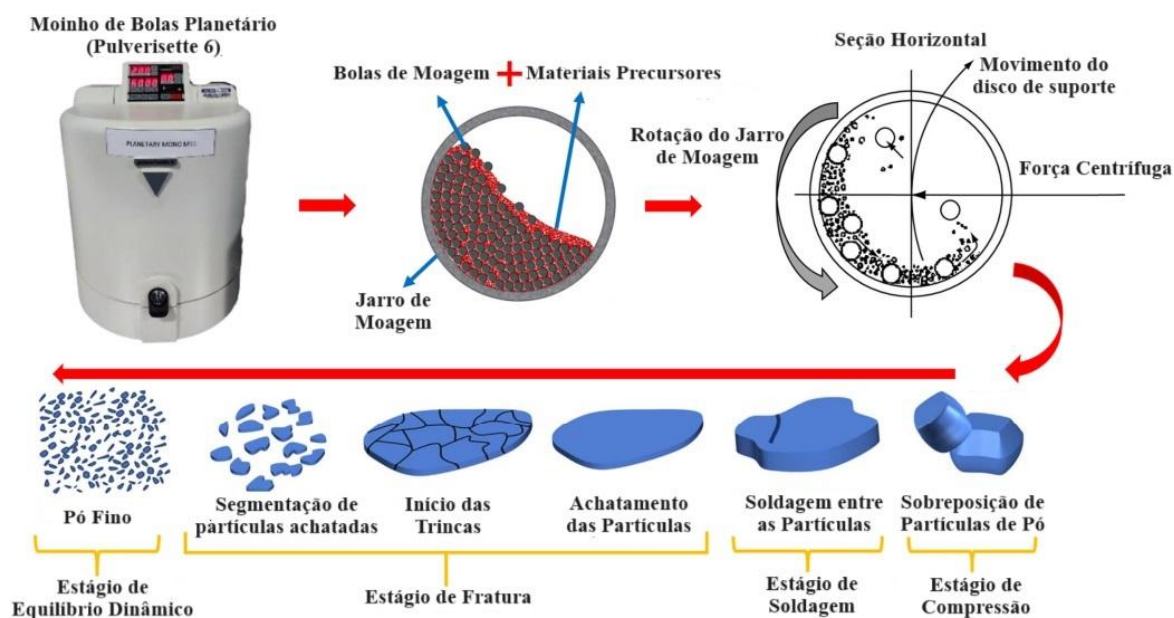


Figura 2.54 – Método de moagem de bolas planetário para redução do tamanho das partículas de pó. Fonte: Adaptado de Wei et al. (2023).

No método vibratório de moagem, a trituração dos materiais é realizada por movimentos vibratórios de alta frequência e baixa amplitude. Neste tipo de moinho é observado um aumento dos impactos entre os materiais precursores, as esferas de moagem e as paredes do recipiente em relação aos moinhos de bolas por atrito e os planetários, o que significa que menos tempo é necessário para reduzir o tamanho das partículas. Nos moinhos de bolas vibratórios, o recipiente com a amostra e as esferas de moagem seguem um padrão de trajetória em forma de oito. A Figura 2.55 ilustra o percurso de um moinho vibratório.

Esse tipo moinho é operado com velocidade de aproximadamente 1000 ciclos por minuto e não oferece a opção de ajustar a velocidade do motor.

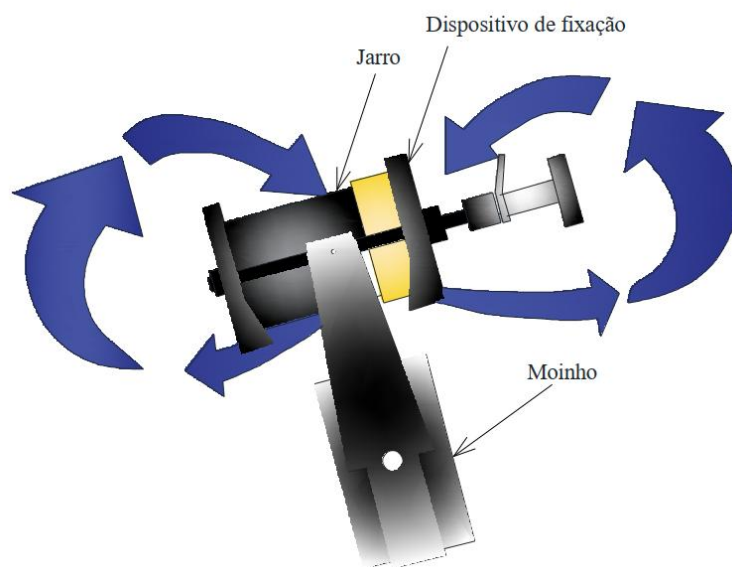


Figura 2.55 – Trajetória moinho vibratório. Fonte: Adaptado de SPEX SAMPLE PREP.

Segundo Sherif El-Eskandarany et al. (2021), as condições de moagem exercem um impacto direto nas propriedades dos pós resultantes, incluindo a distribuição do tamanho das partículas, o grau de desordem ou amorfização e a estequiometria final, portanto, durante os processos de moagem, é essencial determinar parâmetros como:

- Tipo de moinhos (baixa ou alta energia);
- Tamanho do jarro de moagem;
- Materiais do jarro e bolas de moagem (por exemplo: aço rápido, ligas de aço, cerâmicas);
- Relação massa de bolas e massa de pó;
- Velocidade de moagem;
- Tempo de moagem;
- Atmosfera de moagem (gás inerte ou gás reativo);
- Ambiente de moagem (moagem a seco ou úmida);
- Temperatura de moagem;
- Impurezas introduzidas nos pós ao usar agentes lubrificantes.

Quanto mais rigoroso for o controle e monitoramento dessas condições de moagem, melhor será o produto obtido. Os parâmetros de moagem desempenham um papel crucial

nas propriedades dos pós resultantes. A capacidade de controlar esses parâmetros torna essa técnica valiosa para a síntese de novos materiais, sendo amplamente adotada em diversos estudos.

Takeño et al. (2021) utilizou a técnica a moagem de bolas de alta energia para sintetizar um novo catalisador a partir da pedra do Pescado Argentino, um peixe amplamente consumido no Brasil e a pedra é um resíduo da cabeça desse peixe. As pedras foram lavadas, secas e moídas em um moinho de bolas de alta energia (*SpexMixer/Mill model 8000*). O pó resultante foi tratado usando o método de calcinação, hidratação e desidratação, envolvendo calcinação a 800 °C para obter CaO. Após a calcinação, o CaO foi hidratado a 60 °C, centrifugado e seco para obtenção do CaO com propriedades catalíticas, chamado de pedra do Pescado Argentino Calcificada (PPAC). O PPAC demonstrou alta atividade catalítica, tornando-se um candidato promissor como catalisador em reações de transesterificação.

Shiferaw et al. (2023) preparou um catalisador baseado em zeólita Y dopada com NaOMe (metóxido de sódio), com 20% em massa de NaOMe carregado na zeólita, para uso no processo de transesterificação para produção de biodiesel a partir do óleo de cozinha usado. A técnica de moagem de bolas sem solventes foi utilizada para preparação do catalisador NaOMe/zeólita. As descobertas revelam que apenas uma razão de 0,4% em massa de NaOMe/zeólita em relação ao óleo de cozinha usado é necessária para a reação de transesterificação, resultando em separação de fases dentro de 30 minutos. Os estudos indicaram um rendimento máximo de 99% em biodiesel foi alcançado com as seguintes condições: carga de 20% em massa de NaOMe carregado na zeólita, 5 mL de metanol (razão molar óleo/metanol de 16:1), 30 minutos de tempo de reação e uma temperatura de 60 °C.

Nascimento et al. (2023) utilizaram a técnica de moagem de alta energia (*SpexMixer/Mill model 8000*) para sintetizar o niobato de cálcio (CaNb_2O_6) com a estrutura isomórfica do mineral Rynersonita. A análise estrutural por difração de raios X, refinamento de Rietveld e espectroscopia vibracional Raman confirmou todos os picos de difração e características dos modos ativos da fase pura de CaNb_2O_6 , para as amostras de 3 e 4 horas, com um tamanho de cristalito de 22,5 e 23,2 nm, respectivamente. O *bandgap* obtido foi de 3,18(2) eV (amostra de 3 horas), menor do que o *bandgap* para óxido de nióbio, característico de materiais com forte absorção de fótons na região ultravioleta-A do espectro. Os resultados indicaram que a técnica se apresentou viável para síntese do niobato de cálcio com a fórmula CaNb_2O_6 em um curto período de processo e à temperatura ambiente.

2.6 - APLICAÇÕES DE NIOBATOS DE METAIS ALCALINOS E METAIS DE ALCALINOS TERROSOS

Dentre as perovskitas atualmente estudadas, os niobatos de metais alcalinos $M^+_2\text{NbO}_3$, ($M^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) e alcalinos terrosos $M^{2+}\text{NbO}_3$, ($M^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$), têm sido amplamente explorados na literatura científica e nos depósitos de patentes devido às suas notáveis propriedades. Estas incluem características como piezoelectricidade, piroelectricidade, comportamento eletro-óptico e óptico não linear. Além disso, esses materiais encontram aplicações em diversos campos, como em capacitores cerâmicos e como catalisadores em processos fotocatalíticos.

O niobato de lítio (LiNbO_3) é um semicondutor com *bandgap* de 3,7 eV, apresenta propriedades como piroelétricos, piezoelétricos, acústico-ópticos e eletro-ópticos. Essas propriedades tornam o LiNbO_3 muito útil em dispositivos ópticos de estado sólido, como moduladores ópticos, Q-switched, geradores de segundo harmônico, filtros ópticos, guias de onda e transdutores de ondas acústicas. O LiNbO_3 também é interessante como hospedeiro para lantanídeos opticamente ativos, através de processos adequados de dopagem, devido à sua ampla banda de energia (Nico; Monteiro; Graça, 2016).

O niobato de potássio (KNbO_3) possui propriedade ópticas adequada para aplicações em equipamentos como geradores de segundo harmônico, mistura de frequência e osciladores paramétricos ópticos. Além disso, tanto o KNbO_3 quanto o niobato de sódio (NaNbO_3) são considerados alternativas promissoras às cerâmicas piezoelétricas atualmente utilizadas, principalmente o titanato de zirconato de chumbo (PbZrO_3). A substituição do PbZrO_3 é motivada por preocupações ambientais e de saúde, já que o PbZrO_3 contém uma grande quantidade de chumbo (Nico; Monteiro; Graça, 2016).

O niobato de magnésio (MgNb_2O_6) destaca-se como um material versátil com aplicabilidade em diversas áreas tecnológicas. É utilizado como precursor na síntese de materiais avançados, como o $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, fundamental para aplicações dielétricas e piezoelétricas (Chen et al., 2022a). Também é aplicado em cerâmicas dielétricas para micro-ondas (Li et al., 2024a), graças à sua baixa constante dielétrica e reduzidas perdas energéticas, e tem sido explorado em estudos de degradação fotocatalítica e sensores eletroquímicos (Basavaraju et al., 2021).

O niobato de cálcio (CaNb_2O_6) possui boas propriedades mecânicas, dielétricas e térmicas, como condutividade térmica, calor específico e coeficiente térmico de expansão, tornando-o adequado para hospedeiro de cristal laser e substratos para circuitos eletrônicos

(Mathai et al., 2014). O niobato de cálcio emite luminescência azul sob radiação de luz ultravioleta a 300 K (Mathai et al., 2014), além de possuírem propriedades piezoelétrica (Chen et al., 2022b), piroelétrica (Yao et al., 2018) e óptica (Cho, 2019), suas propriedades fotocatalíticas têm sido amplamente estudadas (Cho et al., 2010b; Liu et al., 2018).

O niobato de estrôncio (SrNb_2O_6) é frequentemente utilizado em dispositivos ópticos e eletrônicos devido às suas propriedades. Ele pode ser utilizado como substrato em filmes finos (Li et al., 2019), devido à sua alta transparência na região visível do espectro eletromagnético. Além disso, sua alta birrefringência⁵ o torna útil em dispositivos ópticos como moduladores eletro-ópticos (Logofătu et al., 2010; Sun et al., 2022b) e células pockels⁶ (Beskin et al., 2021). Esse composto também pode ser dopado com outros elementos para modificar suas propriedades, como a adição de terras raras para criar materiais com emissão de luz visível ou infravermelha (Ekmekçi et al., 2016; İlhan; Keskin, 2020; Sun et al., 2022b; Xue et al., 2017).

O niobato de bário (BaNb_2O_6) é utilizado para produção de dispositivos eletrônicos, como capacitores de alta capacitância (Kushvaha; Rout; Tiwari, 2022; Kushvaha; Tiwari; Rout, 2020) e materiais piezoelétricos (Jain; Panwar; Jha, 2018; Pu et al., 2015). Além disso, é possível realizar dopagem desse composto com outros elementos a fim de alterar suas propriedades. Por exemplo, a introdução de íons de terras raras pode resultar na criação de materiais com capacidade de emitir luz visível ou infravermelha (Sun et al., 2022a).

Embora, exista um potencial promissor para o uso de niobatos, em especial os niobatos de metais alcalinos terrosos, como eletrólito sólido, percebem-se uma limitação de pesquisas nessa área. Alguns fatores que podem contribuir com este fato, são:

- Disponibilidade mundial do nióbio: Sabe-se que, aproximadamente, 90% da reserva mundial de nióbio está localizada no Brasil, tornando este elemento relativamente raro no restante do mundo, limitando a disponibilidade deste elemento para o desenvolvimento de pesquisas de niobatos em de novos eletrólitos para sistemas de armazenamento de energia totalmente sólidos;
- Conhecimento limitado: A pesquisa em niobatos de metais alcalinos terrosos como eletrólito de estado sólido ainda é relativamente reduzida. Isso pode significar que há um

⁵ A birrefringência é uma propriedade óptica de um material que possui diferentes índices de refração para diferentes direções de propagação da luz.

⁶ Célula pockels é um tipo de célula composta basicamente por um cristal eletro-óptico e dois eletrodos, os quais fornecem meios de aplicar o campo elétrico externo através do cristal.

conhecimento limitado sobre as propriedades dos niobatos e como otimizá-los para a produção de biodiesel;

- Direcionamento para aplicações siderúrgicas: Devido a raridade do nióbio na crosta terrestre, com exceção do Brasil, tornando o acesso a esse elemento, um processo complexo e caro, as pesquisas na área de nióbios são direcionadas para os setores siderúrgicos, por ser uma área de grande interesse das indústrias aeronáutica, aeroespacial e automobilística;
- Desafios na síntese de niobatos: A síntese de niobatos pode ser um processo desafiador, exigindo condições específicas. Isso pode dificultar a síntese desses materiais em larga escala e limitar sua aplicação como eletrólitos de estado sólido.

No entanto, esses desafios, se apresenta com uma ótima oportunidade para economia brasileira, pois o Brasil ocupa o primeiro lugar no ranking de países que detém reservas ativas do mineral columbita, mineral este, fonte de nióbio e seus óxidos derivados. E à medida que a demanda por fontes renováveis de energia aumentarem, é possível que haja um interesse crescente em sistemas de armazenamento de energia mais seguros e métodos de detecção de metais pesados no meio ambiente mais eficientes que utilizem nióbio como base, o que poderia levar à avanços econômicos significativos para o Brasil.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para a síntese e caracterização dos niobatos de metais alcalinos terrosos ($M^{2+}Nb_2O_6$, $M^{2+} = Mg, Ca, Ba$ e Sr) e realização dos ensaios através das técnicas de voltametria cíclica, espectroscopia da impedância eletroquímica potenciostática e voltametria de onda quadrada, para avaliação da estabilidade eletroquímica dos eletrodos modificados com os niobatos sintetizados.

3.1 – Síntese e caracterização dos niobatos de metais alcalinos terrosos

Neste estudo é apresentado um método para sintetizar niobatos de metais alcalinos terrosos ($MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $SrNb_2O_6$ e $BaNb_2O_6$) de elevada pureza, com o objetivo de utilizá-los como eletrólito sólido para armazenamento de energia e sensor eletroquímico. A técnica de síntese utilizada é a moagem de alta energia dos precursores, pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), óxido de magnésio (MgO), carbonato de cálcio ($CaCO_3$), carbonato de bário ($BaCO_3$) e carbonato de estrôncio ($SrCO_3$) à temperatura ambiente. A caracterização do composto $M^{2+}Nb_2O_6$ ($M^{2+} = Mg, Ca, Ba$ e Sr), inclui as análises estruturais e morfológicas por difração de raios X (DRX), refinamento de Rietveld, espectroscopia Raman, espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

3.1.1 – Materiais utilizados na síntese dos niobatos de metais alcalinos terrosos

Os precursores utilizados na síntese estão listados na Tabela 3.1, onde também são informados a fórmula molecular, peso molecular, procedência e porcentagem de pureza.

Tabela 3.1: Precursores utilizados na síntese dos niobatos

Precursor	Fórmula Molecular	Peso Molecular (g/mol)	Procedência	Pureza (%)
Óxido de Magnésio	MgO	40,30	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,90
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	100,09	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,00
Carbonato de bário	BaCO ₃	197,35	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,95
Carbonato de estrôncio	SrCO ₃	147,63	<i>Sigma-Aldrich</i>	98,00
Pentóxido de nióbio	Nb ₂ O ₅	265,81	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,99

O óxido de magnésio, carbonato de cálcio, o carbonato de bário, o carbonato de estrôncio e o pentóxido de nióbio não passaram por tratamento prévio e foram utilizados como fornecidos.

Os niobatos de metais alcalinos terrosos foram sintetizados de forma independentes. Para obtenção do niobato de magnésio (MgNb₂O₆) foram utilizados os precursores com quantidades estequiométricas de MgO (0,2633g) e Nb₂O₅ (1,8676g), para o niobato de cálcio (CaNb₂O₆) de CaCO₃ (0,7793g) e Nb₂O₅ (1,5370g), para o niobato de bário (BaNb₂O₆) de BaCO₃ (0,9422g) e Nb₂O₅ (1,2685g) e para o niobato de estrôncio (SrNb₂O₆) de SrCO₃ (0,8155g) e Nb₂O₅ (1,4391g). As quantidades estequiométricas foram inseridas em um reator de aço ferramenta endurecido com volume de 65 mL, contendo 26,85 g de esferas de aço como meio de moagem.

3.1.2 – Equipamentos utilizados na síntese dos niobatos de metais alcalinos terrosos

Os niobatos foram sintetizados através do método de moagem de alta energia à temperatura ambiente. Para isso, foi utilizado o moinho de bolas modelo *8000 M Mixer Mill High-Energy Ball Mill*, operando a uma frequência de 18 Hz (1060 rpm) sob atmosfera ambiente (ar atmosférico). Os precursores foram introduzidos em um reator de aço ferramenta endurecido, modelo Spex SmapplePrep 8001, fabricado com composição majoritária de ferro (Fe) e pequenas proporções de cromo (Cr), silício (Si), manganês (Mn) e carbono (C), elementos que conferem alta dureza e resistência mecânica às intensas condições de impacto e atrito típicas do processo de moagem de alta energia. O reator apresenta capacidade de 65 mL e foi carregado com 26,85 g de esferas de aço do mesmo material, distribuídas em 6 (seis) esferas de Ø10 mm (523,50 mm³) e 8 (oito) esferas de Ø5

mm (65,45 mm³). As relações entre a massa de bolas e de pó (BRP) foram ajustadas de acordo com a natureza dos precursores, sendo de 12,60 para o MgO + Nb₂O₅, de 11,59 para o CaCO₃ + Nb₂O₅, de 12,15 para o BaCO₃ + Nb₂O₅ e de 11,91 para o SrCO₃ + Nb₂O₅.

As amostras foram preparadas e analisadas de forma independente (MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, BaNb₂O₆ e SrNb₂O₆) com os seguintes tempos de moagem: 0,5, 1, 2, 3 e 4 h, para avaliar a formação completa da fase pretendida.

3.1.3 – Caracterização dos niobatos de metais alcalinos terrosos

Para caracterização dos niobatos de metais alcalinos terrosos (MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, BaNb₂O₆ e SrNb₂O₆) sintetizados pelo método de moagem de alta energia à temperatura ambiente, foram utilizadas as análises estruturais e morfológicas por difração de raios X (DRX), refinamento de Rietveld, espectroscopia Raman, espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

3.1.3.1 – Difração de raios X (DRX)

Segundo Ali; Chiang; Santos (2022), os raios-X, devido aos seus comprimentos de onda (na ordem de 0,5 - 2,5Å) serem comparáveis ao tamanho atômico dos materiais cristalinos, desempenham um papel crucial na obtenção de informações sobre as estruturas atômicas por meio da técnica de difração de raios-X (DRX). Um exemplo é a utilização do DRX para examinar e caracterizar a posição dos átomos, a disposição deles em cada célula unitária e o espaçamento entre os planos atômicos. O DRX é uma técnica de caracterização aplicável a uma ampla gama de materiais, que inclui minerais, polímeros, plásticos, metais, semicondutores, cerâmicas e células solares. A difração de raios-X destaca-se como uma técnica não destrutiva de grande poder para a caracterização de materiais, abrangendo diversas aplicações em áreas como estrutura e tamanho cristalinos, identificação de fases, orientação cristalográfica, determinação de parâmetros de rede, densidade de discordâncias, tensão e deformação residual, transformação de fases e coeficiente de expansão térmica (Ali; Chiang; Santos, 2022).

A estrutura cristalina dos niobatos de metais de alcalinos terrosos sintetizados neste trabalho foram caracterizados por um método de difração de raios X (DRX). Os dados de

DRX foram registrados em difratômetro Bruker convencional, modelo D2Phaser, com radiação de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), intervalo 2θ de 10 a 80° , passo de $0,02^\circ$ e velocidade de rotação ajustada para 15 rpm. O DRX foi utilizado para acompanhamento das transformações de fases ocorridas nas amostras sintetizadas com diferentes tempo de moagem (0,5 h, 1 h, 2 h, 3 h e 4 h) e identificação da fase pretendida. Através do refinamento dos dados de difração de raios X, pelo método de *Rietveld*, também foi possível determinar os parâmetros de rede e calcular o tamanho dos cristais das amostras de MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6 .

- Acompanhamento das transformações de fases:

A quantidade de fases composicionais até a fase pretendida dependem do conteúdo do composto, do tempo de síntese e do tratamento térmico realizado na amostra (Lamiri et al., 2019). O DRX é amplamente utilizada em investigações de transformações de fases, mapeando regiões com diferentes fases cristalinas. Na aquisição dos padrões de difração de raios X, qualquer deslocamento na posição do pico ou nos padrões de difração, devido a mudança nos parâmetros de rede, pode ser identificado enquanto a amostra está sofrendo alterações na composição, tempo de síntese ou tratamento térmico. Para os niobatos de metais alcalinos terrosos sintetizados por moagem de alta energia à temperatura ambiente, as fases foram investigadas com tempo de síntese de 0,5 h, 1 h, 2 h, 3 h e 4 h.

- Identificação da fase pretendida:

Cada material cristalino possui uma assinatura única, composta por um conjunto específico de espaçamentos interplanares e intensidades relativas, ou por um padrão distinto de difração de raios X (Ali; Chiang; Santos, 2022). Portanto, a difração de raios X é empregada para determinar as intensidades de difração e as posições dos picos em uma amostra, enquanto a Lei de Bragg é utilizada para calcular os espaçamentos interplanares correspondentes. Esse processo possibilita a identificação de fases constituintes por meio de uma busca computadorizada de uma amostra desconhecida. Essa busca envolve o pareamento da linha de maior intensidade do pico com os valores de espaçamento interplanar armazenados em um banco de dados. Para os niobatos de metais alcalinos terrosos sintetizados por moagem de alta energia à temperatura ambiente, após definir a fase pretendida, a indexação dos picos de difração foi realizada pelo software HighScore Plus,

versão 3.0, e as comparações com padrões teóricos (CIF - *Crystallographic Information Framework*) disponibilizados no banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* - ICSD.

- Determinação dos parâmetros de rede:

Com os dados do DRX e baseado no cartão ICSD selecionado foi possível realizar o ajuste do espectro através da técnica do Refinamento de Rietveld, utilizando o software Fullprof de domínio público, versão janeiro de 2023, possibilitando a determinação dos parâmetros de rede e cálculo do tamanho dos cristais das amostras. Os parâmetros da rede podem afetar significativamente as propriedades dos materiais, pois expressam a forma e o tamanho das células unitárias e dos cristais. Os seis parâmetros de rede, incluem o comprimento dos três eixos da célula unitária, ou seja, a , b , c , e os três ângulos subsequentes entre eles, ou seja, α , β , γ . A posição dos átomos nos cristais é identificada pelas intensidades dos picos de difração, enquanto a forma e o tamanho de uma célula unitária, que são influenciados pelos parâmetros de rede, são ilustrados pela posição dos picos de difração. Assim, a medição da posição do pico no difratograma de raios X, ao longo de uma faixa de 2θ , pode ser usada para determinar os parâmetros da rede.

- Cálculo do tamanho dos cristais das amostras:

O princípio de que a diminuição do tamanho do cristal resulta no aumento da largura do pico de difração, também conhecida como alargamento do pico, é usado para determinar o tamanho dos cristais. Portanto, o alargamento de um pico de difração de raios X é um indicador de que cristalitos pequenos não contêm planos suficientes viáveis para produzir interferência destrutiva completa. O tamanho do cristalito pode ser estimado por meio da equação de Scherrer, descrita na Equação 3.1.

$$D = \frac{K\lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (3.1)$$

onde, D é o tamanho do cristalito [nm]; k é a constante de Scherrer = 0,91; λ é o comprimento de onda da radiação utilizada [nm]; $FWHM$ é a largura a meia altura do pico de difração (radianos); θ é o ângulo de difração (graus).

3.1.3.2 – Refinamento de Rietveld

Segundo Lee; Xu (2020), a definição básica para o refinamento de Rietveld trata-se de um procedimento de ajuste do padrão experimental da amostra, usando parâmetros de um modelo estrutural por meio de um procedimento de mínimos quadrados. Os principais requisitos para o refinamento de Rietveld são: (1) dados da difração de raios X da amostra (2θ versus a Intensidade), (2) modelos estruturais iniciais identificados a partir das posições dos picos de Bragg e (3) parâmetros do instrumento utilizados para levantamentos dos dados da difração de raios X da amostra. O padrão experimental de difração é geralmente ajustado com funções de forma pseudo-Voigt (ρV). O alargamento da linha e a parte simétrica dos picos podem ser representados pela função pseudo-Voigt, descrita na Equação 3.2.

$$\rho V(x) = \sum I_{nt} [\eta C(x) + (1 - \eta)G(x)] \quad (3.2)$$

onde, $C(x)$ é o componente Cauchyiano, $C(x) = (1 + x^2)^{-1}$, $G(x)$ é o componente Gaussiano, $G(x) = \exp[-(\ln 2)x^2]$, com $x = (2\theta - 2\theta_0) / \text{FWHM}$ (largura total à meia altura do pico de difração). I_{nt} representa o fator de escala e η é uma função dos parâmetros de Lorentz, Gaussiano e FWHM.

Os picos de difração das amostras dos niobatos de metais alcalinos terrosos sintetizados foram refinados estruturalmente pelo método Rietveld, utilizando o software Fullprof de domínio público, versão janeiro de 2023. Entre outros parâmetros, estudamos os parâmetros de rede (a , b , c , α , β e γ), coordenadas atômicas, ocupação (O_{cc}), fator térmico isotrópico (B_{iso}), fundo, e os termos U , V , W , Y , e Z da função de assimetria e divergência de *Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt Axial*. O procedimento foi executado para minimizar a diferença entre os dados observados durante a difração de raios X e os padrões simulados durante o refinamento, indicando o parâmetro do índice de confiabilidade, definidos por R_{exp} (erro esperado) e R_{wp} (erro residual ponderado), e calculados através das Equações 3.3 e 3.4.

$$R_{exp} = \left| \frac{N - P}{\sum \omega_i I_0^2} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

e

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum \omega_i (I_0 - I_c)^2}{\sum \omega_i X I_0^2} \right] \quad (3.4)$$

onde, I_0 , I_c e ω_i são as intensidades experimentais, intensidades calculadas e os fatores de peso, respectivamente. N é o número de observações experimentais, e P é o número de parâmetros de ajuste. Os fatores estão associados a qualidade do ajuste (G_oF), o qual é definido pela Equação 3.5.

$$G_oF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3.5)$$

Neste trabalho, os refinamentos de Rietveld foram realizados até atingir a convergência, com o fator G_oF se aproximando a 2(dois). Em casos de análise quantitativa, é possível obter a fração de peso (ω_i) para cada fase da amostra, utilizando os fatores de escala individuais de uma fase cristalina no sistema multifase, conforme expresso na Equação 3.6.

$$\omega_i = \frac{S_i(Z_{EQ}MV)_i}{\sum_j S_j(Z_{EQ}MV)_j} \quad (3.6)$$

onde S é o fator de escala da fase i ; Z_{EQ} é o número de elementos químicos para uma única célula unitária; M é o peso atômico do elemento químico; V é o volume da célula unitária.

3.1.3.3 – Espectroscopia Raman

Segundo Orlando et al. (2021), a espectroscopia Raman teve seus primeiros desenvolvimentos na primeira metade do século XX por dois notáveis cientistas, o Chandrasekhara Venkata Raman e Grigorij Samuilovic Landsberg. No entanto, sua consolidação ocorreu com a implementação de espectrômetros equipados com luz laser durante a segunda metade do século XX.

Segundo Kudelski (2008), o espectro Raman pode ser tratado como a impressão digital de um composto. Isso torna a espectroscopia Raman uma técnica útil para a identificação dos niobatos sintetizados neste trabalho. Os modos de vibração ativos das amostras preparadas foram estudados por espectroscopia Raman em um espectrômetro

BWtek i-Raman plus na faixa de 50 a 4000 cm^{-1} , usando 85% da potência máxima de um laser com comprimento de onda de 523 nm. Para aquisição de dados foram adotamos 15.000 ciclos e um tempo de aquisição de 15 s. Os modos vibrações apresentados nos espectros Raman das amostras sintetizadas neste trabalho, foram comparados a modos vibracionais dos niobatos de magnésio, cálcio, bário e estrôncio encontrados na literatura, com objetivo da identificação das propriedades estruturais e vibracionais dessas amostras obtida após o processo de sintetização proposto.

3.1.3.4 – Espectroscopia UV-vis

Atualmente, observa-se um interesse considerável em relação a materiais fotoativos projetados para converter a energia solar em energia elétrica. Portanto, a análise das propriedades semicondutoras dos materiais sintetizados neste trabalho são cruciais para a evolução da pesquisa na área de conversão sustentável de energia.

A compreensão da estrutura de bandas de um semicondutor permite prever suas propriedades e frequentemente estimar quais transições ocorrem sob iluminação (Haryński et al., 2022). Existem alguns métodos que permitem determinar a estrutura de bandas de um semicondutor, entre esses métodos, utiliza-se o gráfico de Tauc a partir de dados de espectroscopia ultravioleta-visível (UV-vis) para estimar o *bandgap* óptico do semicondutor. O procedimento para estimar o *bandgap* óptico é realizado através do ajuste do coeficiente de absorção, determinado experimentalmente, à equação de Tauc, expressa pela Equação 3.7.

$$(\alpha_{\lambda} h\nu)^{1/n_T} = A(h\nu - E_g) \quad (3.7)$$

onde α_{λ} representa o coeficiente de absorção como uma função do comprimento de onda $\alpha(\lambda)$, h é a constante de Planck, E_g é o *bandgap* óptico de um semicondutor, ν é a frequência da onda observada, A é a constante de proporcionalidade e n_T é o expoente de Tauc. O expoente de Tauc é normalmente escolhido entre quatro valores distintos, dependendo do tipo de transição eletrônica dominante entre as bandas de valência e condução em um semicondutor estudado, sendo assim, o valor de n_T pode assumir os seguintes valores:

$n_T = \frac{1}{2}$, para transições eletrônicas dominantes de forma direta e permitida;

$n_T = \frac{3}{2}$, para transições eletrônicas dominantes de forma direta e proibida;

$n_T = 2$, para transições eletrônicas dominantes de forma indireta e permitida;

e $n_T = 3$, para transições eletrônicas dominantes de forma indireta e proibida.

Geralmente, os pesquisadores consideram em suas análises apenas $n_T = 1/2$ e ignoram os demais valores do expoente. A transição de forma direta e permitida ($n_T = 1/2$) indica transições eletrônicas verticais e ocorrem do ponto mais alto da banda de valência até o ponto mais baixo da banda de condução, ao passo que as transições não verticais (transições indiretas) são consideradas impossíveis (Aziz et al., 2020).

Os valores da energia do *bandgap* óptico (E_g) dos niobatos de metais alcalinos terrosos ($MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ e $SrNb_2O_6$) sintetizado neste trabalho, pela técnica de moagem de alta energia foram medidos através dos dados de espectroscopia UV-vis, usando o módulo de reflectância difusa (MRD). Assim, o espectro MRD foi coletado por um espectrofotômetro UV-vis Shimadzu UV-2600, de 200 a 1000 nm, utilizando pó de sulfato de bário ($BaSO_4$) como padrão de reflectância interna.

Para o cálculo do E_g foi utilizado o modelo de transferência radiativa de Kubelka-Munk (Equação 3.8) para converter os dados medidos de reflectância difusa em valores proporcionais ao coeficiente de absorção (α_λ), uma vez que a reflectância difusa (R) não é diretamente proporcional a α_λ .

$$f(R) = \frac{\alpha_\lambda}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3.8)$$

onde, $f(R)$ é a função de Kubelka-Munk e S é o coeficiente de dispersão.

Para construção do gráfico de Tauc, $f(R)$ foi usado no lugar do $(\alpha_\lambda h\nu)^2$ e através da Equação 3.9, a energia dos fótons foram calculadas a partir dos comprimentos de onda (λ) registrados.

$$h\nu(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240 (eV \cdot nm)}{\lambda (nm)} \quad (3.9)$$

onde, h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz.

A partir do gráfico de Tauc, que relaciona $(\alpha_\lambda h\nu)^2$ com $h\nu$, pode-se extrapolar a porção linear da curva até o valor de $(\alpha_\lambda h\nu)^2 = 0$ para obter-se o valor estimado do E_g . Com base no *bandgap* óptico (E_g) obtido no gráfico de Tauc, foi possível calcular a possível posição da banda de condução (E_{BC}) e da banda de valência (E_{BV}) para o $MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ e $SrNb_2O_6$. Inicialmente, foi determinada a média geométrica da eletronegatividade absoluta de Pearson para cada semiconductor ($\chi_{MgNb_2O_6}$, $\chi_{CaNb_2O_6}$, $\chi_{BaNb_2O_6}$ e $\chi_{SrNb_2O_6}$) através das Equações 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13.

$$\chi_{MgNb_2O_6} = \sqrt[9]{\chi_{Mg}\chi_{Nb}^2\chi_{O}^6} \quad (3.10)$$

$$\chi_{CaNb_2O_6} = \sqrt[9]{\chi_{Ca}\chi_{Nb}^2\chi_{O}^6} \quad (3.11)$$

$$\chi_{BaNb_2O_6} = \sqrt[9]{\chi_{Ba}\chi_{Nb}^2\chi_{O}^6} \quad (3.12)$$

$$\chi_{SrNb_2O_6} = \sqrt[9]{\chi_{Sr}\chi_{Nb}^2\chi_{O}^6} \quad (3.13)$$

onde, χ_{Mg} , χ_{Ca} , χ_{Ba} , χ_{Sr} , χ_{Nb} e χ_{O} são a eletronegatividade do magnésio ($\chi_{Mg} = 3,75$ eV), cálcio ($\chi_{Ca} = 2,20$ eV), bário ($\chi_{Ba} = 2,40$ eV), estrôncio ($\chi_{Sr} = 2,00$ eV), nióbio ($\chi_{Nb} = 4,00$ eV), e oxigênio ($\chi_{O} = 7,54$ eV), respectivamente. Em seguida, a posição potencial da banda de condução (E_{BC}) e da banda de valência (E_{BV}) do $MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ e $SrNb_2O_6$ foi estimada utilizando as Equações 3.14 e 3.15 (Costa et al., 2021).

$$E_{BC} = \chi - E_e - 0,5E_{gap} \quad (3.14)$$

$$E_{BV} = \chi - E_e + 0,5E_{gap} \quad (3.15)$$

onde, E_e é a energia de elétrons livres na escala do hidrogênio (aproximadamente igual a 4,5eV).

3.1.3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)

Na técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a fonte de luz é substituída por uma fonte geradora de elétrons para capturar imagens. A imagem produzida pelo MEV é essencialmente uma representação das interações entre os elétrons e a superfície da amostra. Esses sinais são posteriormente captados por detectores e convertidos em imagem por meio de um sistema computacional.

A Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) é frequentemente utilizada em conjunto com o MEV para fornecer resultados qualitativos e semi-quantitativos. Essas duas técnicas juntas têm o potencial de fornecer informações fundamentais sobre a composição material de amostras analisadas. Na técnica EDS, os raios-X são produzidos quando o feixe de elétrons, emitido pelo canhão, penetra e interage com o volume abaixo da superfície da amostra.

A análise é realizada por meio de equipamentos de MEV, neste trabalho, as imagens de MEV e EDS das amostras de niobatos de metais alcalinos terrosos (MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6) sintetizado pela técnica de moagem de alta energia, foram coletadas pelo microscópio VEGA3 TESCAN. Antes de adquirir as imagens MEV, 10 mg de cada amostras foram dispersadas em acetona utilizando o homogeneizador da máquina de lavar sob irradiação ultrassônica por 5 min e em seguida, 0,5 mL da suspensão foram coletados e adicionados gota a gota no porta amostra do microscópio.

3.1.3.6 – Termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As técnicas termoanalíticas desempenham um papel fundamental na caracterização de novos materiais, pois são capazes de oferecer dados essenciais sobre as propriedades térmicas desses materiais. Essas técnicas possibilitam a investigação das alterações físicas e químicas que ocorrem em um material quando exposto a diferentes temperaturas. Esse conhecimento é fundamental para compreender o comportamento do material em diversas condições térmicas e para aprimorar seu desempenho em uma variedade de aplicações.

Entre as técnicas termoanalíticas utilizadas atualmente, pode-se destacar a análise térmica diferencial (DTA – do inglês “*Differential Thermal Analysis*”), a calorimetria exploratória diferencial (DSC – do inglês “*Differential Scanning Calorimetry*”), que são utilizadas para determinar pontos de fusão, temperaturas de transição de fase, calor específico e estabilidade térmica de materiais, e a termogravimetria (TGA – do inglês “*Thermogravimetric Analysis*”), onde os analisadores de TGA monitoram e registram as mudanças na massa, tempo e temperatura de uma amostra. Esses analisadores podem executar diferentes programas de temperatura, como aquecimento, resfriamento ou períodos isotérmicos. O equipamento de TGA consiste em uma balança de precisão conectada a uma bandeja de amostra dentro de um forno controlado termicamente.

A técnica de DSC ou DTA quando aliada a uma TGA permitem acompanhar as mudanças no fluxo de calor e na massa. Essa combinação amplia significativamente a

capacidade da TGA isoladamente, pois possibilita detectar alterações decorrentes de reações que não envolvem perda ou ganho de massa. Uma TGA-DSC ou TGA-DTA é capaz de caracterizar transições como fusão, cristalização, transição vítrea e transições sólido-sólido, além de transformações que envolvem mudança de massa (Saadatkhan et al., 2020).

Neste trabalho foi utilizada a técnica TGA-DSC, com objetivo de avaliar estabilidade térmica, determinação dos pontos de decomposição e transições de fase dos niobatos de metais alcalinos terrosos (MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6) sintetizado pela técnica de moagem de alta energia. As análises de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em equipamento TA, modelo SDT Q650, na faixa de 25 a 1200 °C com taxa de calor de 10°C/min e atmosfera de N_2 com vazão de 50 mL/min.

Na representação gráfica de experimentos de DSC, a configuração, localização e quantidade de picos são relevantes para a análise qualitativa, enquanto a área sob os picos é crucial para análise quantitativa. Portanto, compreender como fatores externos podem influenciar essas características é fundamental para uma análise precisa dos resultados. Gordon (1963), apresentou uma síntese dos eventos térmicos primordiais observados em DTA (usado como referência para o DSC por Bernal et al. (2002)), juntamente com suas características distintivas. Esses eventos foram classificados com base em sua origem física ou química, bem como em sua natureza exotérmica ou endotérmica. Esta classificação é reproduzida na Tabela 3.2.

Os dados obtidos das análises realizadas nos niobatos sintetizados neste trabalho foram comparados aos resultados apresentados por Gordon (1963). Essa comparação permitiu concluir sobre os possíveis eventos de alterações físicas e químicas ocorridos nesses materiais dentro da faixa de temperatura de 300 °C e 800 °C.

Tabela 3.2: Característica exotérmica ou endotérmica dos picos DSC, de acordo com sua origem física ou química. Fonte: Adaptado de Gordon (1963)

FENÔMENOS	VARIAÇÃO DA ENTALPIA	
	ENDOTÉRMICA	EXOTÉRMICA
FÍSICO		
Transição cristalina	X	X
Fusão	X	
Vaporização	X	
Sublimação	X	
Adsorção		X
Dessorção	X	
Absorção	X	
Transição de Ponto Curie	X	
Transição vítrea	Mudança de linha base, sem picos	
Transição de cristal líquido	X	
QUÍMICO		
Quimissorção		X
Dessolvatação	X	
Desidratação	X	
Decomposição	X	X
Degradação oxidativa		X
Oxidação em atmosfera gasosa		X
Redução em atmosfera gasosa	X	
Reação de óxido-redução	X	X
Combustão		X
Polimerização		X
Pré-cura (resinas)		X
Reações catalíticas		X

3.1.4 – Fluxograma do processo da síntese e caracterização dos niobatos de metais alcalinos terrosos

Na Figura 3.1 é apresentado o fluxograma do processo experimental, englobando as etapas desde a preparação dos precursores (Nb_2O_5 e CaCO_3) até a obtenção do niobato de metal alcalino-terroso (CaNb_2O_6), incluindo o método de síntese e as técnicas de caracterização empregadas. O procedimento ilustrado foi aplicado de forma análoga a todos os niobatos sintetizados neste trabalho.

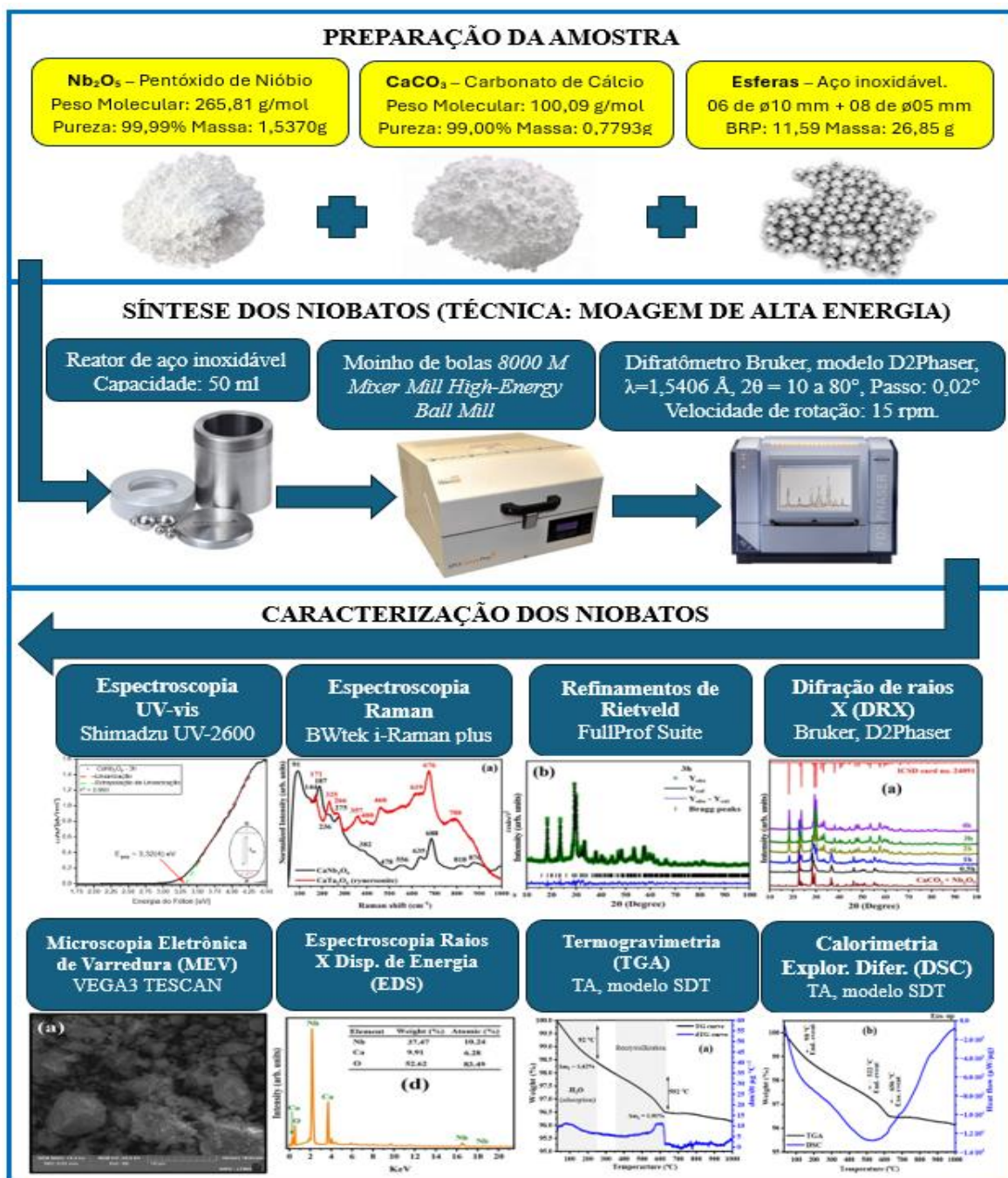


Figura 3.1 – Fluxograma do processo, desde os precursores (Nb_2O_5 e CaCO_3), passando pelo método de síntese e caracterização do niobato de magnésio (CaNb_2O_6).

3.2 – Técnica de Voltametria Cíclica

A caracterização por voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica amplamente utilizada para avaliar o comportamento dos eletrólitos e sensores eletroquímicos. Nesse método, o potencial aplicado no analito é variada ciclicamente entre dois limites predefinidos a uma taxa controlada, enquanto a corrente resultante é registrada. Essa abordagem permite analisar propriedades eletroquímicas essenciais, como capacitância, cinética de carga e descarga e estabilidade, por meio da interpretação da forma e das características do voltamograma obtido (Mohamad, 2025).

A análise dos resultados obtidos por VC baseia-se na Lei de Faraday, que estabelece uma relação fundamental entre a carga elétrica (Q) transferida durante uma reação eletroquímica, o número de elétrons envolvidos (n_e) e a constante de Faraday (F), conforme descrito na Equação 3.16 (Mohamad, 2025).

$$Q = n_e \times F \quad (3.16)$$

A capacitância (Cap) do analito pode ser determinada a partir da resposta da corrente (i) durante a VC, conforme a Equação 3.17 (Mohamad, 2025).

$$\text{Cap} = \frac{\Delta Q}{\Delta V} \quad (3.17)$$

Durante os processos de carga e descarga, a corrente (i) pode ser relacionada à capacitância (Cap) e à taxa de variação de potencial ($\frac{dV}{dt}$) de acordo com a Equação 3.18 (Mohamad, 2025).

$$i = \text{Cap} \times \frac{dV}{dt} \quad (3.18)$$

Em altas velocidades de varredura, a corrente tende a ser maior, pois depende do fluxo de íons em direção ao eletrodo e da difusão desses íons até sua superfície (Mohamad, 2025). A equação de Randles-Sevcik, representada na Equação 3.19 (Mutić et al., 2024), descreve esse comportamento da corrente de pico (I_p), considerando fatores como o número

de elétrons transferidos (n_e), a área do eletrodo de trabalho (A_e), a concentração do eletrólito de suporte (C_o), o coeficiente de difusão dos íons (C_D) e a velocidade de varredura (v).

$$I_p = 2,69 \times 10^5 (n_e)^{3/2} A_e C_o \sqrt{C_D \times v} \quad (3.19)$$

A equação de Randles-Sevcik é amplamente utilizada para descrever corrente controlada por difusão em sistemas eletroquímicos, pois permite a incorporação do coeficiente de difusão (C_D), que pode ser utilizado para avaliar se o processo eletroquímico é limitado pela difusão dos íons.

Segundo Yao et al. (2021), a capacitância total de um eletrodo é predominantemente formada pelas contribuições das correntes Faradaicas, associadas aos processos de oxidação/redução de espécies químicas, bem como pelos processos de difusão controlada entre a superfície do eletrodo e o eletrólito. Assim, com a utilização da Equação 3.20, torna-se possível determinar qual dos dois processos domina as reações eletroquímicas.

$$I = a v^b \quad (3.20)$$

Onde a e b são constantes, I representa a corrente, e v é a velocidade de varredura. Para processos dominados por difusão controlada, b é igual a 0,5, enquanto para capacitância controlada b é igual a 1. O valor de b pode ser obtido a partir da inclinação da linha ajustada linearmente do logaritmo da corrente de pico catódico (I_{pc}) ou do logaritmo da corrente de pico anódico (I_{pa}) versus o logaritmo taxa de varredura (v) durante o ensaio eletroquímico do analito.

A contribuição do comportamento difusivo para amostra na medição de voltametria cíclica pode ser quantificada, separando a resposta de corrente em um determinado potencial (Equação 3.20) em efeito capacitivo ($k_1 v$) e processo controlado por difusão ($k_2 v^{1/2}$) através da Equação 3.21.

$$I(v) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (3.21)$$

Reescrevendo a Equação 3.21, chega-se na Equação 3.22, onde pode ser observado que a corrente estabilizada em um potencial aplicado específico depende do produto da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) pelos respectivos constantes, k_1 e k_2 .

$$\frac{I(v)}{v^{1/2}} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad (3.22)$$

Conseqüentemente, através de diferentes velocidades de varredura, é possível obter os valores de k_1 e k_2 , e assim estimar a contribuição percentual dos processos dominados pela difusão controlada e pela capacitância controlada do analito.

3.2.1 - Componentes da célula eletroquímica

Embora a voltametria cíclica (VC) possa ser realizada em uma célula com conexão de dois eletrodos, a configuração de três eletrodos é a mais comum em pesquisas (Figura 2.22). O uso de três eletrodos permite a análise individual do eletrodo de trabalho, minimizando interferências de reações colaterais de outros eletrodos. A seguir, são descritos os principais componentes utilizados na caracterização por VC dos niobatos de metais alcalinos terrosos sintetizados neste trabalho.

Eletrodo de Trabalho (ET):

O eletrodo de trabalho é o componente sob análise, composto pelo material ativo e outros elementos auxiliares. Seus principais constituintes incluem:

- Materiais ativos:

- Função: Responsáveis pelo armazenamento de carga no eletrodo de trabalho.
- Materiais utilizados neste trabalho: Os niobatos de metais alcalinos ($MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ e $SrNb_2O_6$) foram analisados de forma individual para posterior comparação dos resultados.

- Agente condutor:

- Função: Melhora a conectividade entre o material ativo e o substrato condutor, otimizando a eficiência dos processos de carga e descarga.
- Materiais utilizados neste trabalho: Carbono *black*, sintetizado a partir da calcinação de sementes de maracujá a uma temperatura de 700 °C por 1 hora e caracterizado pelas técnicas por difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman.

- Polímero de ligação:

- Função: Atua como um agente dispersante, promovendo a coesão dos materiais do eletrodo e garantindo sua aderência estável ao substrato condutor.
- Materiais utilizados neste trabalho: Fluoreto de polivinilideno (PVDF) dissolvido em N-metil-2-pirrolidona (NMP).

- Substrato condutor:

- Função: Suporte estrutural para o material ativo, além de conduzir a corrente elétrica do material ativo para o circuito externo.
- Materiais utilizados neste trabalho: Dióxido de estanho dopado com flúor (FTO) com uma área geométrica de 1 cm².

Os eletrodos de trabalho foram preparados e analisados individualmente para cada niobato de metal alcalino-terroso (MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, BaNb₂O₆ e SrNb₂O₆), todos submetidos a um tempo de moagem de 3 horas. A formulação dos eletrodos consistiu em uma pasta contendo o material ativo (niobatos), carbono *black* (agente condutor) e o polímero de fluoreto de polivinilideno (PVDF) (polímero de ligação), na proporção mássica de 80:10:10. A pasta foi dispersa no solvente N-metilpirrolidona (NMP) e, em seguida, depositada sobre um substrato de dióxido de estanho dopado com flúor (FTO), com área geométrica de 1 cm², que atua como substrato condutor. A aplicação foi realizada com o auxílio de uma micropipeta, garantindo a distribuição uniforme sobre a superfície do FTO. Posteriormente, o solvente foi evaporado em chapa aquecida a 80 °C por 1 hora. Todo esse processo está ilustrado na Figura 3.2.

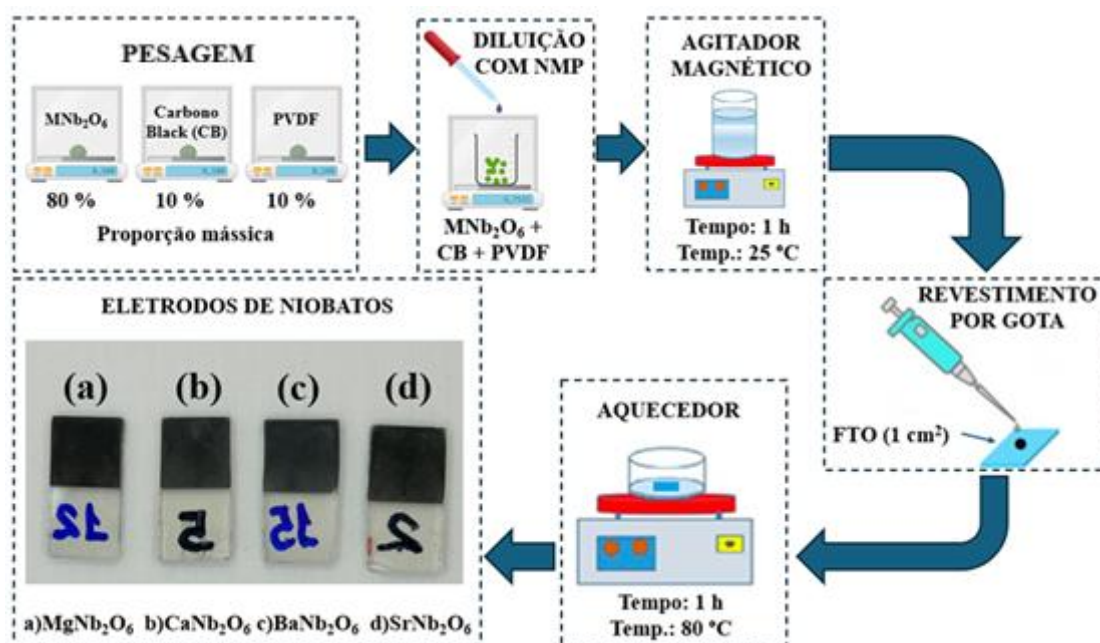


Figura 3.2 – Diagrama esquemático do processo de fabricação dos eletrodos de trabalho.

Contra Eletrodo (CE):

- Função: Atua como um eletrodo inerte, facilitando o fluxo de elétrons no sistema eletroquímico.

- Materiais utilizados neste trabalho: Fio de Platina (Pt).

Eletrodo de referência (RE):

- Função: Mantém um potencial fixo e conhecido, servindo como referência para a medição e controle do potencial do eletrodo de trabalho.
- Materiais utilizados neste trabalho: Ag / AgCl (3M KCl).

Eletrólito:

- Função: Completa o circuito elétrico ao permitir a condução de íons entre os eletrodos. Existem três categorias principais de eletrólitos: aquosos, orgânicos e líquidos iônicos.
- Materiais utilizados neste trabalho: Solução aquosa contendo $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em eletrólito suporte de cloreto de potássio (KCl) com concentração de 0,1 mol/L.

As medições eletroquímicas foram realizadas usando um Autolab PGSTAT 204 Potentiostat / Galvanostat. Foi utilizada uma célula eletroquímica com sistema convencional de três eletrodos, fio de platina como contra eletrodo, Ag / AgCl (3 M KCl) como eletrodo de referência e os filmes dos niobatos de alcalinos terrosos sintetizados neste trabalho com 3 horas de moagem, como eletrodo de trabalho. Equipamento instalado no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) / Polo de Inovação Manaus / IFAM. Um diagrama esquemático pode ser observado na Figura 3.3.

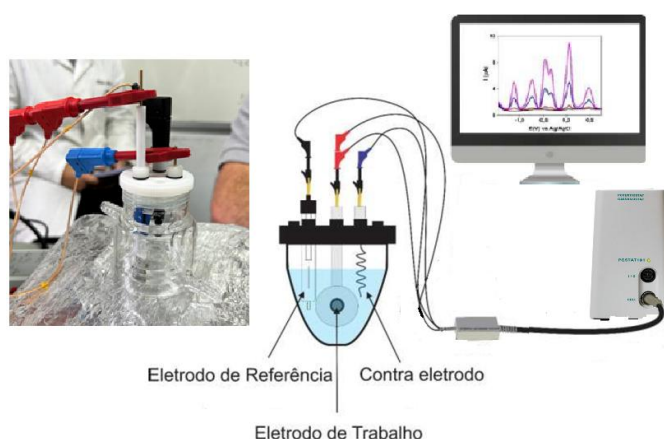


Figura 3.3 – Diagrama esquemático da célula eletroquímica com sistema convencional de três eletrodos. Fonte: Adaptado de Ferreira (2021).

3.2.2 - Voltamograma das curvas de voltametria cíclica

Segundo Mohamad (2025), as curvas resultantes da voltametria cíclica, geralmente, apresentam-se com três padrões principais: Retangular, Arredondada ou Quase retangular, com picos redox amplos ou bem definidos.

– Curvas da VC com padrão retangular ou em formato de caixa (Figura 3.4a):

Esse formato indica um processo não faradaico, no qual o armazenamento de carga ocorre por separação física das cargas na interface eletrodo-eletrólito. A forma retangular reflete um comportamento capacitivo quase ideal, com ciclos rápidos de carga e descarga e desempenho estável em uma ampla faixa de potenciais. Materiais com essas características são chamados de capacitores de dupla camada elétrica.

– Curvas da VC com padrão quase retangular ou arredondado, podendo apresentar picos largos ou uma forma semelhante a uma folha (Figura 3.4b):

Esse formato indica a ocorrência de reações faradaicas ou redox na superfície ou próximo à superfície do eletrodo, contribuindo para o armazenamento de carga. Este comportamento induz a um aumento na capacitância em comparação aos materiais que apresentam um padrão de curvas retangulares. A curva de VC pode exibir picos correspondentes a reações redox específicas. Materiais com essas características são chamados de pseudocapacitores.

– Curvas da VC que apresentam picos redox bem definidos (Figura 3.4c):

Esses picos representam reações faradaicas, nas quais o armazenamento de carga envolve transferência de elétrons e transformações químicas no material do eletrodo. Esse mecanismo é semelhante ao das baterias, razão pela qual esses dispositivos são frequentemente chamados de supercapacitores. A área sob os picos está correlacionada com a carga armazenada.

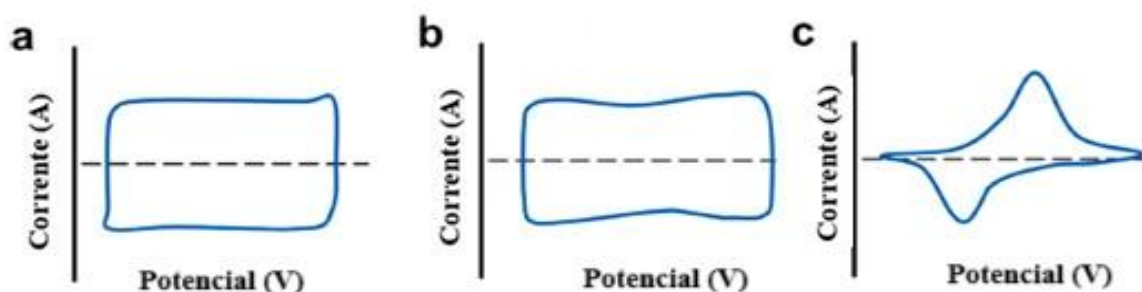


Figura 3.4 – Representação típica de um voltamograma cíclico: (a) Curva com padrão retangular (semelhantes a capacitores quase ideal), (b) Curvas com padrão quase retangular (pseudocapacitores) e (c) Curvas que apresentam picos redox bem definidos (semelhantes a baterias). Fonte: Adaptado de Mohamad (2025).

Reversibilidade dos processos eletroquímicos:

A reversibilidade eletroquímica em voltamogramas cíclicos pode ser classificada como reversível, quase-reversível ou irreversível, sendo avaliada com base nas características das curvas obtidas. Segundo Yamada et al. (2022), os voltamogramas cíclicos são fortemente influenciados pela relação entre a taxa de transferência de elétrons e a taxa de transporte de massa por difusão, conforme descrito a seguir:

- Processo reversível: taxa de transferência de elétrons aproximadamente igual à taxa de difusão;
- Processo quase-reversível: transição do comportamento reversível para o irreversível;
- Processo irreversível: taxa de transferência de elétrons muito menor que a taxa de difusão.

De acordo com Yamada et al. (2022), para que um processo eletroquímico seja considerado reversível, o voltamograma deve apresentar as seguintes características:

- 1 – A separação entre os potenciais dos picos anódicos e catódicos deverá ser igual ou inferior a 59 mV a 25 °C;
- 2 – A diferença de potencial entre os picos anódico e catódico deverá ser independente da velocidade de varredura;
- 3 – A corrente de pico deverá crescer linearmente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura;
- 4 – A relação entre as correntes dos picos anódicos e catódicos deverá ser igual a 1 (um).

Em situações específicas, voltamogramas de sistemas irreversíveis podem apresentar apenas um único pico, sem evidência de reação reversa. Ainda assim, a corrente de pico nesses processos mantém dependência com a raiz quadrada da velocidade de varredura, de forma semelhante aos sistemas reversíveis (Yamada et al., 2022). A Figura 3.5(a) apresenta o gráfico de Randles–Sevcík (Equação 3.19), no qual são comparados os coeficientes angulares das curvas correspondentes aos processos reversível e irreversível.

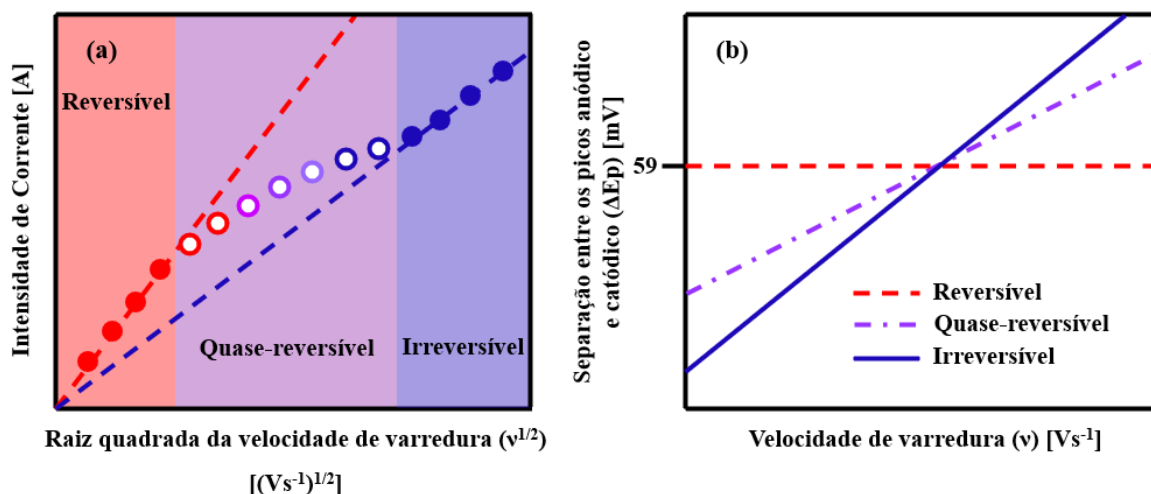


FIGURA 3.5 – (a) Diagrama da reversibilidade no gráfico I_p de Randles–Sevcík versus $v^{1/2}$. Fonte: Adaptado de (Yamada et al., 2022). (b) Comportamento da separação entre os picos anódico e catódico (ΔE_p) em função da velocidade de varredura (v): **Processos reversíveis** - ΔE_p permanece constante em torno de 59 mV, mesmo com aumento de v ; **Processos quase-reversíveis** - ΔE_p aumenta gradualmente com a varredura, sinalizando perda de equilíbrio entre transferência eletrônica e difusão; **Processos irreversíveis** - ΔE_p cresce rapidamente, indicando que a cinética da reação não acompanha a variação de potencial.

Na Figura 3.5(a) é observado que a inclinação varia gradualmente com o aumento da taxa de varredura, resultando na formação de duas retas que partem da origem: uma correspondente ao processo reversível e outra representando o processo irreversível. O processo quase-reversível ocorre nessa região intermediária, entre o comportamento reversível e irreversível, e nesse caso, a corrente de pico não apresenta dependência linear com raiz quadrada da velocidade de varredura. À medida que a taxa de varredura aumenta, a transferência de elétrons torna-se significativamente mais rápida que a difusão, e o passo limitante da reação muda completamente: de transporte de massa para transferência de carga (Yamada et al., 2022). Portanto, o tempo disponível para que o sistema atinja o equilíbrio eletroquímico diminui, a taxa de transferência de massa por difusão não consegue acompanhar a variação rápida do potencial e como resultado pode ser observado nos voltamogramas dos sistemas quase-reversíveis e irreversíveis (Figura 3.5(b)), que a separação entre os picos anódico e catódico aumenta, fazendo com que o sistema se afaste do comportamento idealmente reversível.

Neste trabalho, os voltamogramas foram utilizados para caracterizar os processos eletroquímicos, em uma faixa de velocidade de varredura entre 1 mV/s e 100 mV/s, como

reversíveis, quase-reversíveis ou irreversíveis, empregando os niobatos sintetizados como materiais ativos.

3.2.3 – Janela de potencial da voltametria cíclica

A faixa de potencial operacional de um material pode ser determinada por meio da análise de voltametria cíclica (VC). A avaliação da janela de potencial estável baseia-se na observação das variações no formato e na amplitude da curva de VC, que refletem as propriedades eletroquímicas do material em estudo. Essas variações podem estar associadas à dissolução do material do eletrodo ou à perda de contato elétrico com a superfície, resultante do desgaste causado pelos ciclos repetitivos de carga e descarga dos materiais ativos (Mohamad, 2025).

O eletrólito exerce um papel fundamental na definição da janela de potencial e na otimização da densidade de energia do sistema. A escolha do eletrólito impacta diretamente a estabilidade eletroquímica e a faixa de operação do dispositivo, influenciando a eficiência do armazenamento e a durabilidade do material analisado (Ye et al., 2021). Neste trabalho, os diferentes eletrodos contendo os niobatos sintetizados (MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6) foram avaliados individualmente em uma solução aquosa contendo 5×10^{-3} mol/L de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em eletrólito suporte de KCl com concentração de 0,1mol/L.

A determinação da janela de potencial teve início com a definição da faixa de potencial de referência. De acordo com Mohamad (2025), eletrólitos aquosos geralmente possuem uma janela de potencial em torno de 1,0 V. Com base nessa informação, para este estudo, foi adotada uma faixa de -1,0 V a 1,0 V, estabelecendo um parâmetro fundamental para os experimentos realizados em diferentes condições. Essas medições foram realizadas com uma taxa de varredura de 100 mV/s. Este procedimento permitiu uma análise detalhada do comportamento eletroquímico do conjunto niobatos sintetizados e eletrólitos aquosos, identificando as estabilidades operacionais e os possíveis processos redox envolvidos.

3.2.4 – Taxa de varredura na voltametria cíclica

A taxa de varredura na voltametria cíclica (VC) representa a velocidade com que o potencial aplicado à célula eletroquímica é modificado linearmente ao longo do tempo. A análise da taxa de varredura na voltametria cíclica é fundamental para compreender os

mecanismos de armazenamento de carga em materiais para supercapacitores híbridos. A seleção apropriada da taxa de varredura possibilita a diferenciação entre processos controlados por difusão e por adsorção, além de fornecer informações valiosas sobre a reversibilidade das reações redox e a capacidade específica do material, contribuindo para a otimização do desempenho eletroquímico (Mohamad, 2025).

A obtenção de curvas de VC em diferentes taxas de varredura fornece informações valiosas sobre o comportamento eletroquímico do material, sendo relevante por duas razões principais: (i) influência na intensidade da corrente de pico, que permite distinguir mecanismos de armazenamento de carga controlados por difusão ou adsorção, e (ii) influência no potencial de pico, que auxilia na identificação da reversibilidade das reações redox e na avaliação da eficiência da transferência de carga (Mohamad, 2025).

Não existe um valor padrão para a taxa de varredura nos ensaios eletroquímicos, sendo escolhida conforme as características dos materiais analisados (Mohamad, 2025). A literatura apresenta uma ampla gama de taxas de varredura, variando entre 1mV/s e 300mV/s. Para este trabalho foi selecionada uma variação entre 1mV/s e 100mV/s, com intervalos de 2mV/s na faixa de 1mV/s e 10mV/s e de 10mV/s e 100mV/s.

Os resultados da voltametria cíclica foram apresentados por meio de três abordagens principais: (i) corrente em função do potencial, permitindo a avaliação da janela de estabilidade eletroquímica, bem como a identificação dos picos anódicos e catódicos dos conjuntos de eletrodos contendo material ativo à base dos niobatos sintetizados em eletrólito aquoso; (ii) corrente de pico (I_p) em relação a taxa de varredura, possibilitando a identificação do mecanismo dominante do processo eletroquímico e (iii) capacidade específica em função da taxa de varredura, permitindo avaliar a influência dessa variável sobre o desempenho eletroquímico dos eletrodos.

Essas representações permitem uma análise detalhada do comportamento eletroquímico dos materiais, facilitando a identificação de processos redox, a avaliação da eficiência de armazenamento de carga e a compreensão da influência da taxa de varredura na resposta eletroquímica.

3.3 – Espectroscopia da impedância eletroquímica potenciostática (EIS)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica potenciostática (EIS) é uma alternativa promissora por ser uma técnica não destrutiva, permitindo a análise dos sistemas de armazenamento de energia durante sua operação. Esse método consiste na aplicação de

um pequeno sinal de corrente alternada sobre um potencial fixo, medindo a resposta do sistema em uma ampla faixa de frequências (Middlemiss et al., 2020).

Neste trabalho, a técnica EIS foi empregada para analisar os fenômenos eletroquímicos nas interfaces entre niobatos de metais alcalino-terrosos e eletrólitos à base de uma solução aquosa contendo $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em eletrólito suporte de KCl com concentração de 0,1 mol/L. Essa abordagem permitiu investigar os diferentes eletrodos de trabalho, possibilitando a identificação das combinações mais eficientes para os processos eletroquímicos. Os experimentos foram conduzidos utilizando um potenciostato disponíveis no equipamento da Autolab PGSTAT 204 Potentiostat/Galvanostat.

Para medição da impedância eletroquímica foi utilizada a célula eletroquímica demonstrada na Figura 3.3, com sistema convencional de três eletrodos, fio de platina como contra eletrodo, Ag / AgCl (3 M KCl) como eletrodo de referência e os filmes dos niobatos de alcalinos terrosos sintetizados com 3 horas de moagem, como eletrodo de trabalho. O ARF aplica um sinal à célula através do contra eletrodo, e o sinal é retornado pelo eletrodo de trabalho. Além disso, há uma conexão com o eletrodo de referência, utilizado para medir o potencial da célula. A impedância foi medida através da aplicação de um sinal de corrente alternada, com uma faixa de frequência de 10 mHz a 1 MHz, potencial fixo de 10 mV e o registro da corrente resultante do sistema.

A impedância (Z) é um número complexo dependente da frequência, definido pela razão entre potencial e corrente e pelo deslocamento de fase (Φ) entre esses sinais (Equação 3.23).

$$Z = \frac{V}{I} = Z_0 e^{j\Phi} = (\cos\Phi + j\text{sen}\Phi) = Z' + jZ'' \quad \text{onde } j = \sqrt{-1} \quad (3.23)$$

Os espectros de impedância foram representados em diagramas de Nyquist, que exibem a parte imaginária da impedância (Z'') em função da parte real (Z'). Segundo Middlemiss et al. (2020), essas curvas apresentam padrões típicos que refletem diferentes processos eletroquímicos dentro dos sistemas de armazenamento de energia.

Em uma célula eletroquímica a maior parte dos fenômenos ocorre próximo à interface eletrodo–eletrólito e podem ser modelados por um circuito contendo capacitores, que representam a separação de cargas na interface, e resistores, que representa a resistência à movimentação de carga (geralmente de elétrons) através da interface. Na região não-

faradaica, onde não ocorre transferência de carga, apenas a capacitância da dupla camada é relevante, como esses processos ocorrem simultaneamente, são representados em paralelo no modelo elétrico equivalente. A região fora da interface eletrodo–eletrólito (solução eletrolítica) é representada por uma resistência ôhmica em série (Brett, 2022). A Figura 3.6 apresenta um espectro idealizado para um sistema de armazenamento de energia, junto a um circuito elétrico equivalente com quatro elementos.

A primeira região do espectro (Figura 3.6), observada em altas frequências, é caracterizada por uma resistência ôhmica distinta de zero (R_{HF}), representada pelo ponto de intercepção com o eixo real (Z'). Esse valor corresponde à resistência interna total da célula eletroquímica, incluindo contribuições do eletrólito, dos eletrodos e das conexões do sistema.

A segunda e a terceira regiões do espectro (Figura 3.6) são representadas por arcos semicirculares, geralmente de tamanhos distintos, correspondentes a elementos resistivos e capacitivos dispostos em paralelo. Esses arcos estão associados aos processos de transferência de carga nas interfaces eletrodo–eletrólito. Segundo Brett (2022), em eletrodos modificados, a resposta eletroquímica costuma ser não ideal, apresentando semicírculos achatados nos espectros de impedância. Essas distorções indicam irregularidades na superfície do eletrodo, como rugosidade, porosidade ou heterogeneidade estrutural. Para representar esse comportamento, emprega-se o elemento de fase constante (EFC), cuja impedância é descrita por (Equação 3.24).

$$Z_{EFC} = \frac{1}{(j\omega C)^\alpha} \quad (3.24)$$

onde, C é uma constante, ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$) e o expoente α é responsável pelo achatamento do semicírculo. Quando $\alpha = 1$, o EFC se comporta como um capacitor ideal, já para $\alpha = 0$, seu comportamento equivale ao de um resistor.

A quarta região (Figura 3.6), observada tipicamente em baixas frequências, é caracterizada por uma reta inclinada a 45° , atribuída ao processo de difusão de íons no interior dos materiais ativos do eletrodo. Esse comportamento é interpretado como impedância de Warburg (W), associada ao transporte de massa controlado por difusão.

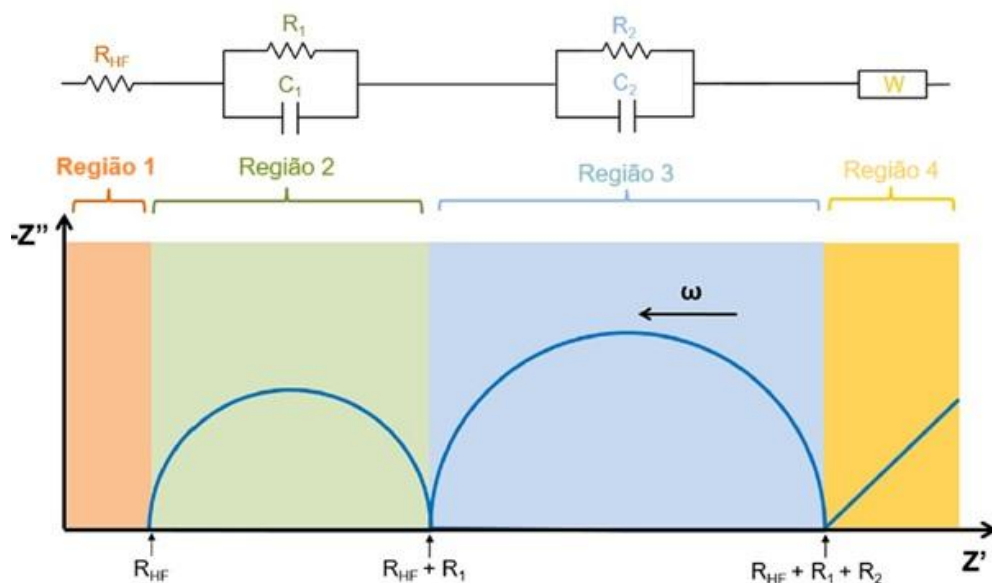


Figura 3.6 – Espectro idealizado por Middlemiss et al. (2020) para um sistema e armazenamento de energia, junto a um circuito elétrico equivalente.

Para estimar a condutividade iônica total da célula eletroquímica nos ensaios realizados no laboratório, considerando as contribuições combinadas do eletrólito, dos eletrodos e das conexões do sistema, foi necessário foi adotado o modelo de circuito equivalente $R_{HF} - [R_1 \parallel EFC_1] - [R_2 \parallel EFC_2]$, conforme demonstrado na Figura 3.7, onde R_{HF} representa a resistência ôhmica do analito (resistência série), e os pares $R \parallel EFC$ modelam os processos interfaciais não ideais. O uso de EFCs (elementos de fase constante) é justificado pela natureza distribuída das capacitâncias reais, influenciadas por rugosidade superficial, porosidade, distribuição de tamanhos de grãos ou heterogeneidades na estrutura do material (Brett, 2022).

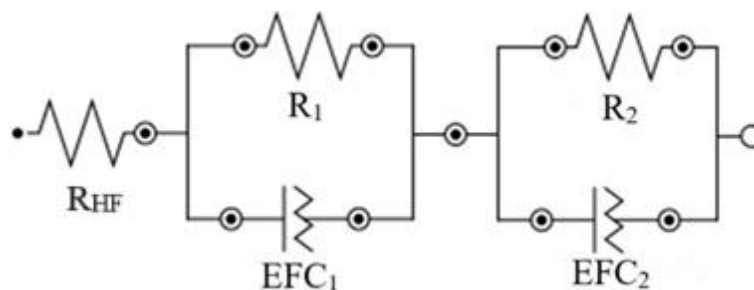


Figura 3.7 – Circuito elétrico equivalente ajustado aos espectros de impedância eletroquímica potenciostática obtidos nos ensaios com eletrodos contendo como material ativo os niobatos $MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ e $SrNb_2O_6$.

A partir do circuito equivalente, apresentado na Figura 3.7, foi possível determinar as Equações 3.25, 3.26, 3.27 e 3.28, para determinar a impedância total o sistema eletroquímico.

$$\mathbf{Z}_t(\omega) = R_{HF} + \frac{R_1}{[R_1 C_1(j\omega)]^{\alpha_1} + 1} + \frac{R_2}{[R_2 C_2(j\omega)]^{\alpha_2} + 1} \quad (3.25)$$

$$Z'(\omega) = R_{HF} + \frac{R_1 + R_1^2 C_1 \omega^{\alpha_1} \cos\left(\frac{\alpha_1 \pi}{2}\right)}{1 + 2R_1 C_1 \omega^{\alpha_1} \cos\left(\frac{\alpha_1 \pi}{2}\right) + (R_1 C_1 \omega^{\alpha_1})^2} + \frac{R_2 + R_2^2 C_2 \omega^{\alpha_2} \cos\left(\frac{\alpha_2 \pi}{2}\right)}{1 + 2R_2 C_2 \omega^{\alpha_2} \cos\left(\frac{\alpha_2 \pi}{2}\right) + (R_2 C_2 \omega^{\alpha_2})^2} \quad (3.26)$$

$$Z''(\omega) = -\frac{R_1^2 C_1 \omega^{\alpha_1} \sin\left(\frac{\alpha_1 \pi}{2}\right)}{1 + 2R_1 C_1 \omega^{\alpha_1} \cos\left(\frac{\alpha_1 \pi}{2}\right) + (R_1 C_1 \omega^{\alpha_1})^2} - \frac{R_2^2 C_2 \omega^{\alpha_2} \sin\left(\frac{\alpha_2 \pi}{2}\right)}{1 + 2R_2 C_2 \omega^{\alpha_2} \cos\left(\frac{\alpha_2 \pi}{2}\right) + (R_2 C_2 \omega^{\alpha_2})^2} \quad (3.27)$$

$$|Z(\omega)| = \sqrt{[Z'(\omega)]^2 + [Z''(\omega)]^2} \quad (3.28)$$

onde, $\mathbf{Z}_t(\omega)$ é a impedância do sistema eletroquímico, $Z'(\omega)$ é a parcela real de $\mathbf{Z}_t(\omega)$, $Z''(\omega)$ é a parcela imaginária de $\mathbf{Z}_t(\omega)$, $|Z(\omega)|$ é a módulo de $\mathbf{Z}_t(\omega)$, R_{HF} é a resistência ôhmica do analito, R_1 e R_2 são as resistências interfaciais relacionadas, respectivamente, a segunda e a terceira regiões do espectro, C_1 e C_2 são constantes, ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$) e os expoentes α_1 e α_2 são responsáveis pelo achatamento do primeiro e segundo semicírculo.

A partir da análise da Equação 3.25, pode-se observar que, para uma frequência angular tendendo ao infinito ($\omega \rightarrow \infty$), a impedância do sistema se reduz a resistência ôhmica do analito. Por outro lado, quando a frequência angular é igual a zero ($\omega = 0$), a impedância passa a ser a soma das resistências elétricas envolvidas do processo, ou seja:

$$Z_t = R_{HF}, \text{ para } \omega \rightarrow \infty \quad (3.29)$$

e

$$Z_t = R_{HF} + R_1 + R_2, \text{ para } \omega = 0 \quad (3.30)$$

Com base nas Equações 3.26 e 3.27, e nos parâmetros C_1 , C_2 , α_1 e α_2 estimados por meio da ferramenta *Electrochemical Circle Fit* do software Nova (versão 2.1.8), a partir dos

dados obtidos na espectroscopia da impedância eletroquímica potenciostática, foi possível, após ajustes apropriados, determinar os valores das resistências R_1 e R_2 para todos os eletrodos avaliados. Esses valores permitiram estimar a condutividade iônica total da célula eletroquímica, considerando as contribuições combinadas do eletrólito, dos eletrodos e das conexões do sistema, conforme expressa a Equação 3.31.

$$\sigma = \frac{L}{A \cdot (R_{HF} + R_1 + R_2)} \quad (3.31)$$

onde L representa a espessura do filme depositado sobre o substrato condutor (FTO) e A corresponde à área eletroquimicamente ativa dos eletrodos modificados com os diferentes niobatos.

3.4 – Voltametria de Onda Quadrada (VOQ)

A técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ) se destaca pela capacidade de minimizar a contribuição da corrente não faradaica nos voltamogramas (Pilz; Kielb, 2023). Diferentemente da VC, em que o potencial é aplicado por meio de uma varredura linear com taxa constante (Figura 3.8a), na VOQ o potencial é imposto como uma sequência de pulsos de amplitude (E) e tempo (t_s) definido, dispostos em formato de escada. Em cada ciclo, aplica-se um pulso de potencial positivo, imediatamente seguido por um pulso de potencial negativo de mesma amplitude. O ciclo subsequente tem início em um potencial acrescido de um incremento ΔE (Figura 3.8b).

Na VOQ a forma de onda do potencial é inicialmente aplicada em direção positiva, sendo posteriormente revertida para a direção negativa (Figura 3.8c). A corrente é registrada ao final de cada salto de potencial (t_s), permitindo duas medições por ciclo: uma ao término do salto positivo (I_{Direta}) e outra ao final do salto negativo ($I_{Reversa}$). O voltamograma exibe a corrente resultante ($I_{Resultante} = I_{Direta} - I_{Reversa}$) em função do potencial (E) (Figura 3.7d). Esse procedimento elimina a contribuição da corrente não faradaica, desde que a frequência utilizada seja suficientemente baixa (Pilz; Kielb, 2023).

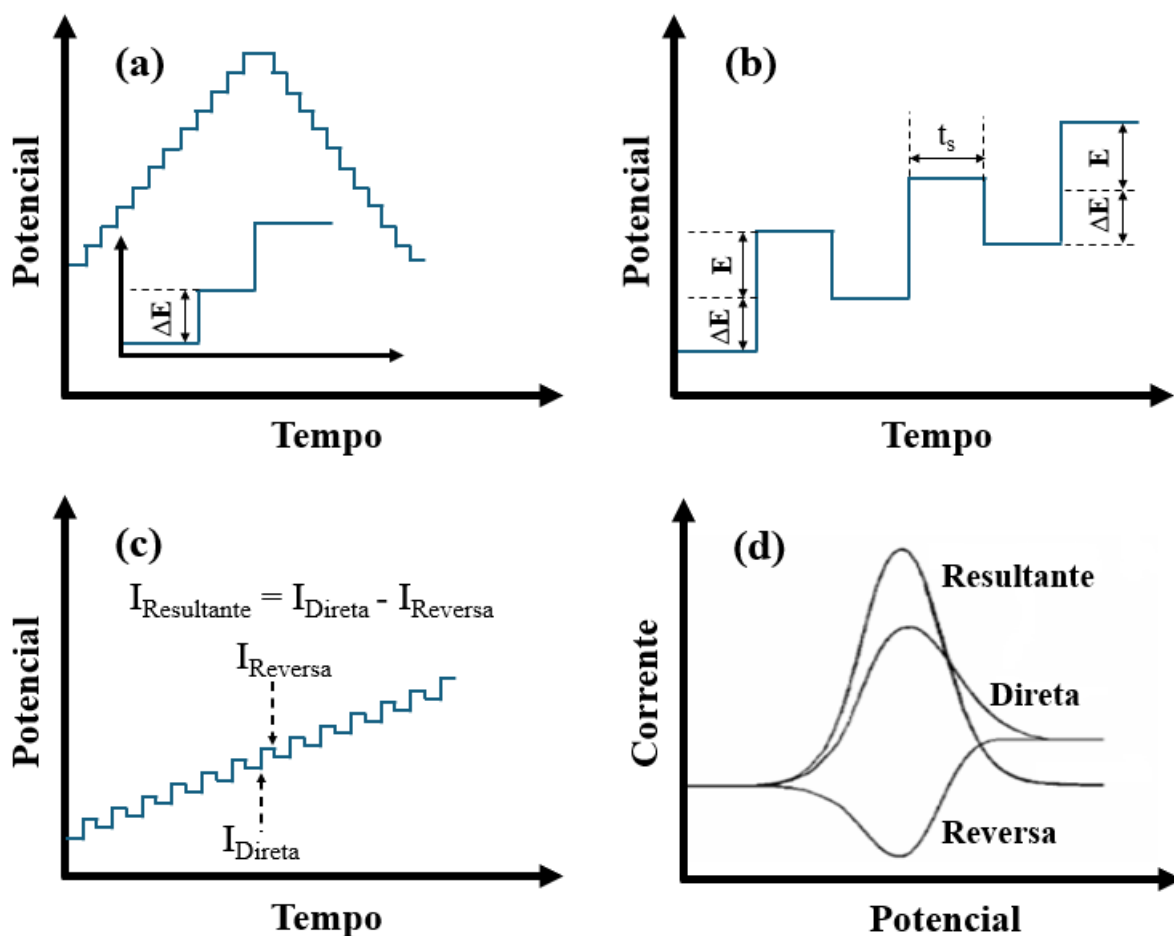


Figura 3.8 – (a) Forma de onda do potencial versus tempo da técnica da Voltametria Cíclica; (b) Ciclo do potencial na voltametria de onda quadrada; (c) Modulação do potencial em voltametria de onda quadrada; (d) Voltamograma típico de onda quadrada.

Neste trabalho, a técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ) foi empregada para investigar o comportamento eletroquímico dos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} na superfície de eletrodos modificados com niobatos de metais alcalino-terrosos. Foram realizados ensaios voltamétricos variando-se os parâmetros experimentais da VOQ em meio aquoso de KCl com concentração de 0,1mol/L. A concentração das espécies metálicas foi fixada em 0,5 mg/L para os íons Pb^{2+} e 0,2 mg/L para os íons Cd^{2+} , estabelecidas pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº 430, de 13 de maio de 2011, que define os limites, condições e padrões de lançamento de efluentes. Após a otimização dessas condições, foram construídas curvas analíticas visando à estimativa dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) da espécie Pb^{2+} , através das Equações 3.25 e 3.26, propostas por Shrivastava; Gupta (2011).

$$LD = 3,3 \frac{Sb}{B} \quad (3.25)$$

e

$$LQ = 10 \frac{Sb}{B} \quad (3.26)$$

O cálculo do Limite de Detecção (LD) e do Limite de Quantificação (LQ) foi realizado com base na relação entre o desvio padrão das medidas (Sb) e o coeficiente angular da curva de calibração (B). Inicialmente, foram obtidas 10 (dez) medidas do sinal da corrente de pico, realizadas por voltametria de onda quadrada, de uma solução sem a presença da espécie analisada (Pb²⁺), sob as mesmas condições experimentais, a fim de determinar o desvio padrão (Sb). Em seguida, construiu-se uma curva de calibração relacionando a concentração da espécie analisada (Pb²⁺) com o sinal eletroquímico obtido, sendo o coeficiente angular dessa reta (B) utilizado no cálculo dos limites. Esses parâmetros permitem avaliar a sensibilidade e a capacidade de quantificação do método proposto, sendo o LD o menor sinal detectável do ruído e o LQ a menor concentração quantificável com precisão e exatidão aceitáveis.

O efeito do pH do eletrólito suporte no comportamento eletroquímico da espécie Pb²⁺ foi estudado utilizando a técnica VOQ no intervalo de pH de 3,0 a 5,5 em eletrólito suporte de KCl com concentração de 0,1 mol/L.

Nesta etapa, investigou-se o processo de oxidação da espécie Pb²⁺ na superfície de eletrodos modificados com niobatos de metais alcalino-terrosos, variando-se o potencial de acumulação no intervalo de - 0,7 V a - 1,2V, tempo de acumulação no intervalo de 180s a 360s, frequência entre 15 e 25 Hz e amplitude de modulação entre 20 mV e 60 mV conforme reportado nos estudos de Pu et al. (2021) e Ferreira et al. (2021).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES DA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS NIOBATOS SINTETIZADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos a partir das técnicas de caracterização descritas no Capítulo 3. Tais resultados referem-se às amostras de niobatos de metais alcalino-terrosos (MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6), sintetizadas conforme os procedimentos experimentais também detalhados naquele capítulo. As técnicas de caracterização foram empregadas desde a etapa inicial da mistura física dos precursores (Nb_2O_5 , MgO e ACO_3 , onde A representa Ca, Ba e Sr) até a análise dos materiais após diferentes tempos de moagem, variando de 0,5, 1, 2, 3 e 4 horas. Serão fornecida uma série de análises e discussões sobre os resultados das caracterizações das propriedades estruturais, fotocatalíticas, fotoluminescentes e térmicas.

4.1 – Difração Raio X (DRX) das amostras de MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6

A evolução das transformações de fases ocorridas nas amostras sintetizadas com diferentes tempos de moagem (0,5h, 1h, 2h, 3h e 4h) e identificação da fase pretendida foi acompanhada pela técnica de Difração de Raio X. As Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam a evolução das transformações de fases durante o processo de síntese das amostras de MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6 , respectivamente. Para relacionar os números dos cartões cadastrados no banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (do inglês, *Inorganic Crystal Structure Database - ICSD*) com as informações cristalográficas das fases precursoras e obtidas, foi utilizado o software *HighScore Plus*, Versão 3.0.5.

Nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, é evidente que a indexação dos planos cristalográficos dos materiais obtidos nos diferentes tempos de moagem confirma a estabilidade da fase cristalina no tempo de 3 h, pois não há variações significativas na intensidade e na posição dos planos cristalográficos no padrão de difração em comparação com a amostra obtida em 4 h de moagem.

Ainda nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, pode-se observar na mistura física planos de difração que foram indexados como característicos dos polimorfos do óxido de nióbio, onde foi verificada a presença da fase monocíclica (Nb_2O_5) do grupo espacial $P2/m$, com alta semelhança às informações cristalográficas contidas no ICSD nº. 000029, enquanto a

segunda fase indexada para o óxido de nióbio tem a fórmula $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ e o grupo espacial $A2/a$ de acordo com o ICSD n°. 024111.

Por outro lado, os demais planos cristalográficos apresentados na mistura física da Figura 4.1, são característicos do óxido de magnésio (MgO), com estrutura cúbica ($Fm-3m$), com parâmetros de rede $a = b = c = 4,209 \text{ \AA}$, concordando com as informações cristalográficas contidas no cartão ICSD n°. 060692.

Na Figura 4.1, observa-se ainda que a evolução do tempo de moagem resultou na alteração dos planos cristalográficos característicos do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e do óxido de magnésio (MgO), indicando a formação de MgNb_2O_6 , com estrutura ortorômbica, grupo espacial $Pbcn$ e com parâmetros de rede $a = 14,1875 \text{ \AA}$, $b = 5,7001 \text{ \AA}$ e $c = 5,0331 \text{ \AA}$. Esses resultados estão alinhados com as informações cristalográficas registradas no ICSD n°. 85008 e estão em consonância com as referências bibliográficas consultadas (Khatun et al., 2023; Morkhova et al., 2023).

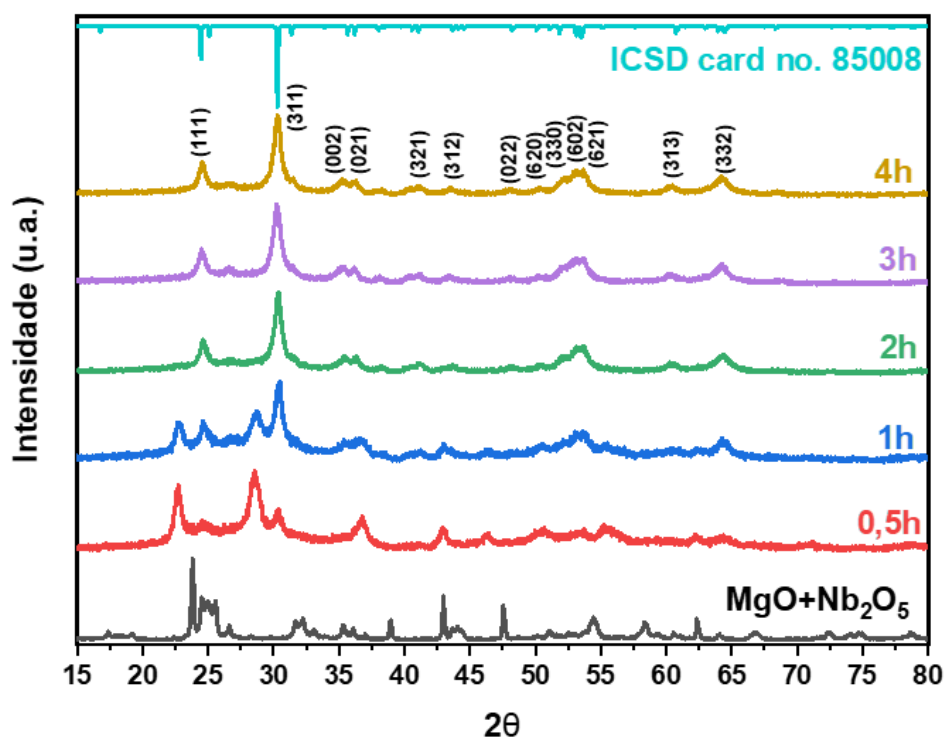


Figura 4.1 – Padrão de difração das amostras de $\text{MgO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes tempos de moagem.

Na Figura 4.2 observa-se que a mistura física apresenta, além dos planos cristalográficos relacionados aos óxidos de nióbio (Nb_2O_5 e $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$), planos cristalográficos característicos do carbonato de cálcio (CaCO_3), com estrutura rômbrica ($R\bar{3}c$), com

parâmetros de rede $a = b = 4,990 \text{ \AA}$ e $c = 17,002 \text{ \AA}$, concordando com as informações cristalográficas contidas no cartão ICSD n°. 18166.

Ainda na Figura 4.2, pode-se observar que a evolução do tempo de moagem levou à modificação dos planos cristalográficos característicos do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e do carbonato de cálcio (CaCO_3), indicando a formação de um novo material isomorfo semelhante a Rinersonita (ICSD n°. 24091), com estrutura ortorrômbica ($Pmnb$) e parâmetros de rede $a = 7,5050 \text{ \AA}$, $b = 11,0630 \text{ \AA}$ e $c = 5,3700 \text{ \AA}$. A fórmula química da Rinersonita pode assumir a estrutura $\text{Ca}(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_6$ (Graeser; Schwander; Nni, 1979), no entanto, uma vez que a composição das amostras obtidas neste estudo não contém o elemento tântalo, é pertinente confirmar a obtenção do niobato de cálcio com a fórmula CaNb_2O_6 .

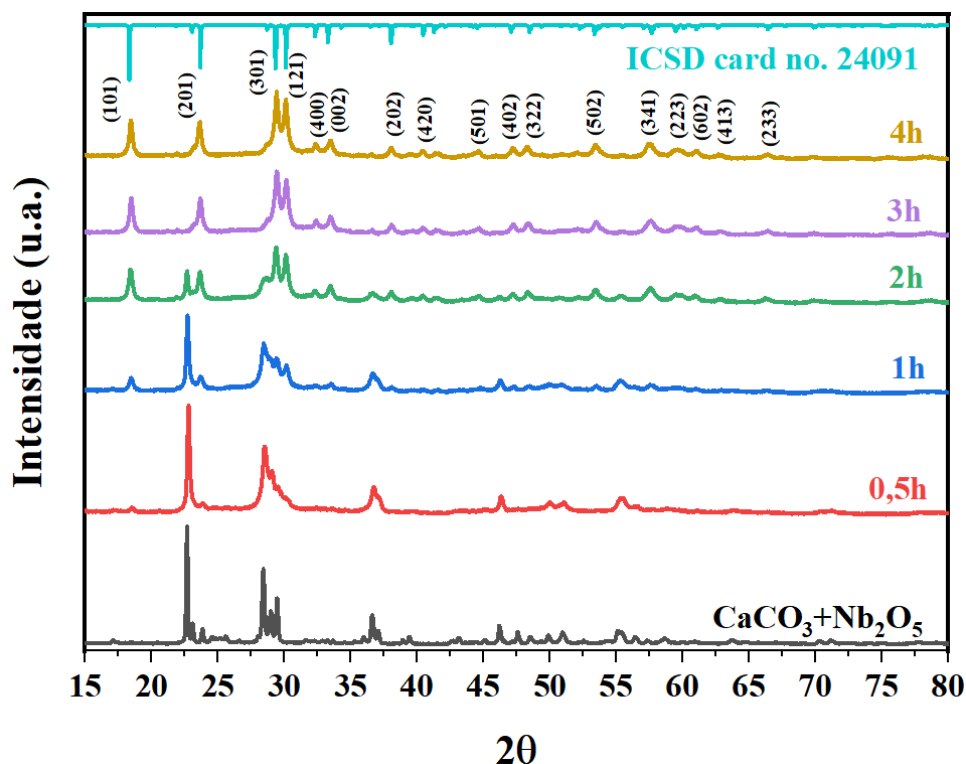


Figura 4.2 – Padrão de difração das amostras de $\text{CaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes tempos de moagem.

Na Figura 4.3, também é possível identificar que a mistura física exhibe, além dos planos cristalográficos associados aos óxidos de nióbio (Nb_2O_5 e $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$), planos cristalográficos característicos do carbonato de bário (BaCO_3), o qual apresenta estrutura ortorrômbica ($Pm\bar{c}n$) com parâmetros de rede de $a = 5,3140 \text{ \AA}$, $b = 8,9040 \text{ \AA}$ e $c = 6,4300 \text{ \AA}$, em conformidade com os dados cristalográficos registrados no ICSD n° 5196.

A Figura 4.3, demonstra que o aumento do tempo de moagem levou à modificação dos planos cristalográficos característicos do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e do carbonato de bário (BaCO_3), sugerindo a formação de BaNb_2O_6 . Este composto apresenta estrutura ortorrômbica, grupo espacial $C2221$ e parâmetros de rede de $a = 7,8800 \text{ \AA}$, $b = 12,2150 \text{ \AA}$ e $c = 10,2920 \text{ \AA}$. Esses resultados estão em concordância com os dados cristalográficos registrados no ICSD nº 39320 e corroboram as referências bibliográficas analisadas (Beck, 2013).

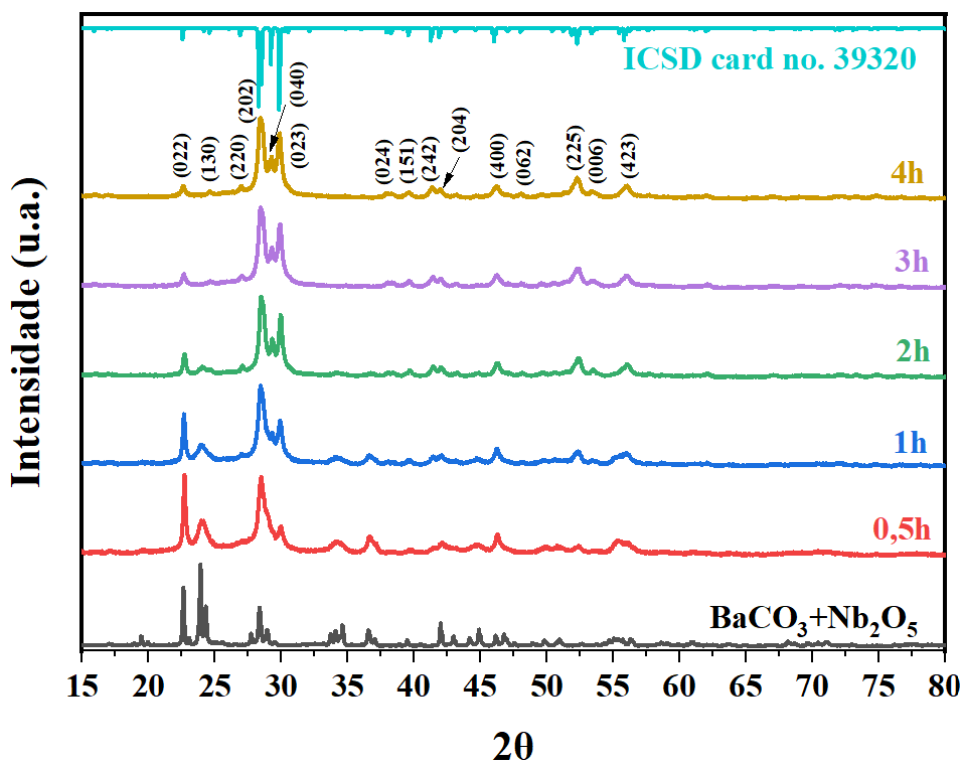


Figura 4.3 – Padrão de difração das amostras de $\text{BaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes tempos de moagem.

Assim como nas misturas físicas do MgO com o Nb_2O_5 , CaCO_3 com o Nb_2O_5 e BaCO_3 com o Nb_2O_5 , na Figura 4.4 observa-se que a mistura física (SrCO_3 com o Nb_2O_5) que além dos planos cristalográficos relacionados aos óxidos de nióbio (Nb_2O_5 e $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$), são apresentados planos cristalográficos característicos do carbonato de estrôncio (SrCO_3), com estrutura rômica ($Pm\bar{c}n$), com parâmetros de rede $a = 5,1039 \text{ \AA}$, $b = 8,4022 \text{ \AA}$ e $c = 6,0210 \text{ \AA}$, concordando com as informações cristalográficas contidas no ICSD nº. 202793.

Na Figura 4.4 também é observada que a evolução do tempo de moagem resultou na alteração dos planos cristalográficos característicos do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e do carbonato de estrôncio (SrCO_3), indicando a formação de SrNb_2O_6 , com estrutura monoclinica, grupo espacial $P21/c$ e com parâmetros de rede $a = 7,7223 \text{ \AA}$, $b = 5,5944 \text{ \AA}$ e

$c = 10,9862 \text{ \AA}$. Esses resultados estão alinhados com as informações cristalográficas registradas no ICSD nº. 60782 e estão em consonância com as referências bibliográficas consultadas (Fang et al., 2011).

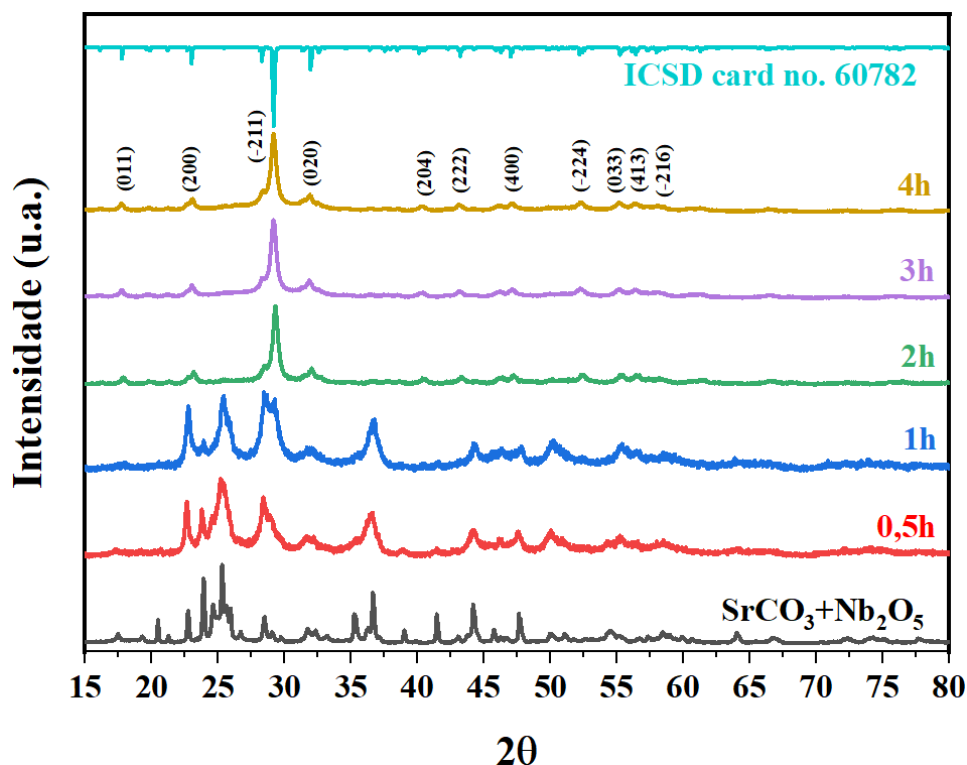


Figura 4.4 – Padrão de difração das amostras de SrCO₃ + Nb₂O₅ em diferentes tempos de moagem.

4.2 – Refinamento Rietveld das amostras de MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, BaNb₂O₆ e SrNb₂O₆

Neste estudo, os ajustes nos padrões de difração de raios X para os pós de MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, BaNb₂O₆ e SrNb₂O₆, realizados com refinamento pelo método de Rietveld, visíveis nas Figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8, indicam a formação completa da fase. O refinamento estrutural das amostras com tempo de moagem de 3h (Figuras 4.5 b, 4.6 b, 4.7 b e 4.8 b) e 4h (Figuras 4.5 c, 4.6 c, 4.7 c e 4.8 c), foi conduzido utilizando o método de Rietveld, baseado nas informações cristalográficas obtidas do banco de dados ICSD e no processamento dos dados do DRX através do software Fullprof, versão de janeiro de 2023.

O software de Análise Eletrônica e Estrutural de Visualização (VESTA) possibilitou identificar a representação da célula unitária dos pós obtidos de MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, BaNb₂O₆ e SrNb₂O₆ (Figuras 4.5 d, 4.6 d, 4.7 d e 4.8 d).

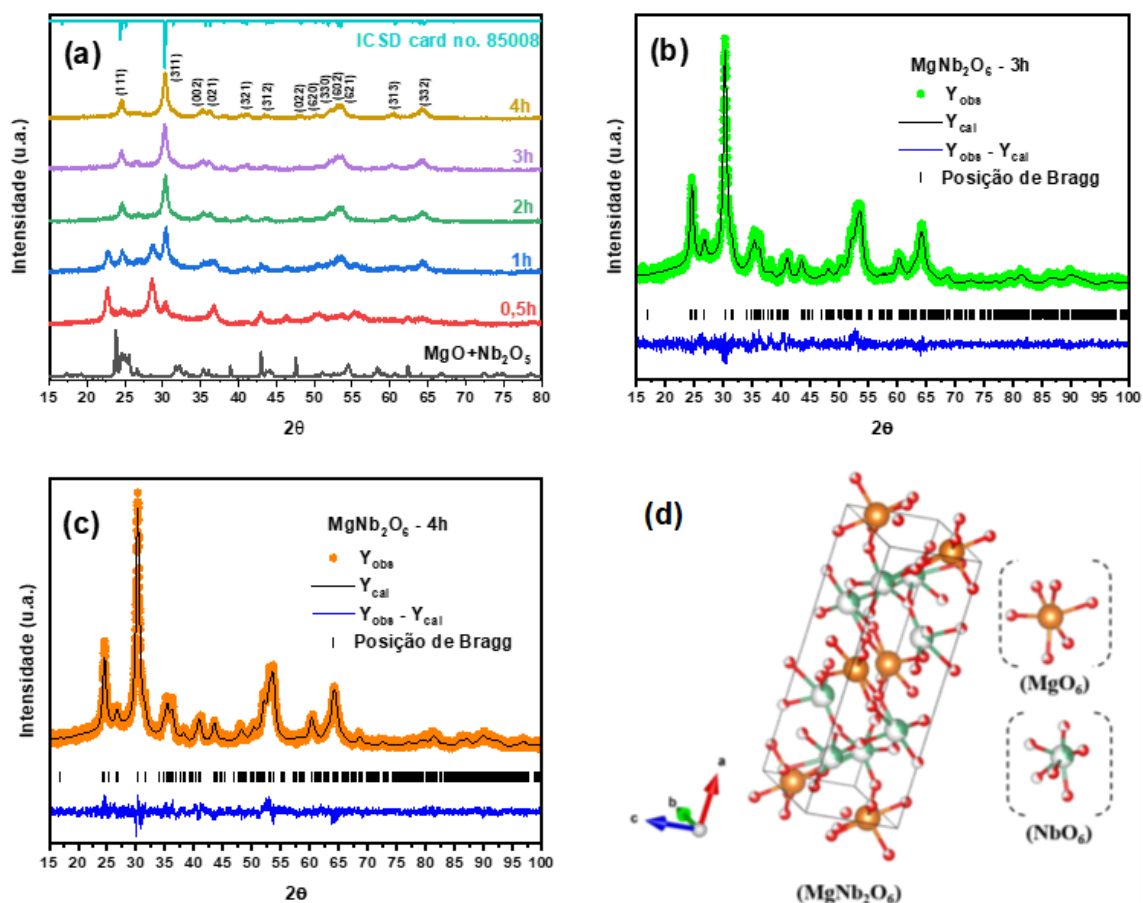


Figura 4.5 – (a) Padrão de difração das amostras de $\text{MgO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ sob diferentes tempos de moagem, (b, c) gráficos para o refinamento de Rietveld realizado para as amostras de 3 e 4 horas, e (d) representação da célula unitária do niobato de magnésio obtido.

Na Figura 4.5(d), pode-se notar que a célula unitária de MgNb_2O_6 exibe aglomerados distorcidos de $[\text{NbO}_6]$ com simetria octaédrica, caracterizados por diferentes comprimentos e ângulos nos vínculos Nb-O, simultaneamente, os átomos de magnésio coordenam-se com seis átomos de oxigênio, resultando em aglomerados distorcidos $[\text{MgO}_6]$. Enquanto que na Figura 4.6(d) pode-se observar que a célula unitária de CaNb_2O_6 também exibe aglomerados distorcidos de $[\text{NbO}_6]$ com simetria octaédrica e átomos de cálcio se coordenando com oito átomos de oxigênio, resultando em aglomerados distorcidos $[\text{CaO}_8]$. Na Figura 4.5(d), observa-se que a célula unitária de BaNb_2O_6 também apresenta aglomerados distorcidos de $[\text{NbO}_6]$ com simetria octaédrica, além disso, os átomos de bário coordenam-se com dez átomos de oxigênio, formando aglomerados distorcidos $[\text{BaO}_{10}]$. Na Figura 4.6(d), é evidenciado que a célula unitária de SrNb_2O_6 exibe aglomerados distorcidos de $[\text{NbO}_6]$ com simetria octaédrica, ao mesmo tempo, os átomos de estrôncio coordenam-se com sete átomos de oxigênio, resultando em aglomerados distorcidos $[\text{SrO}_7]$.

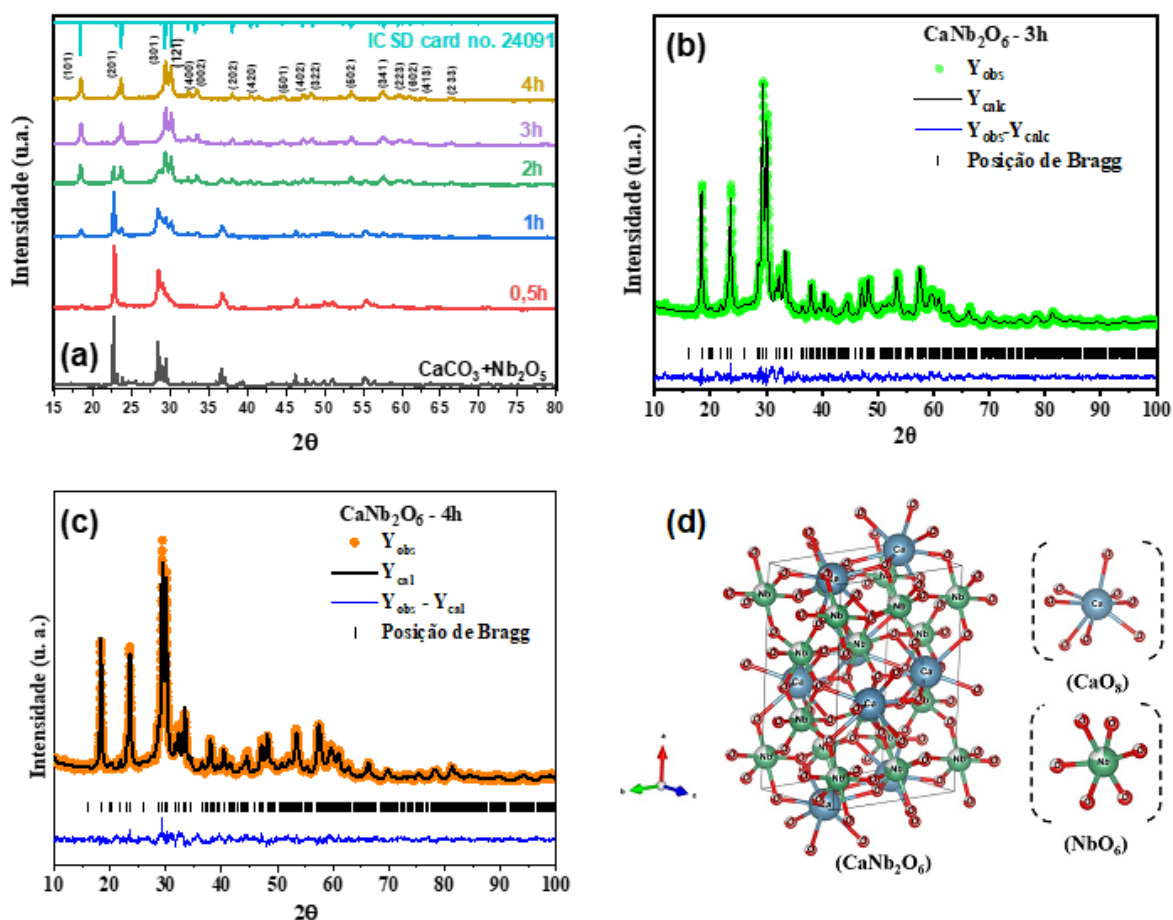


Figura 4.6 – (a) Padrão de difração das amostras de $\text{CaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ sob diferentes tempos de moagem, (b, c) gráficos para o refinamento de Rietveld realizado para as amostras de 3 e 4 horas, e (d) representação da célula unitária do niobato de cálcio obtido.

O refinamento pelo método de Rietveld foi possível determinar, para cada amostra, a composição química da fase, densidade cristalográfica, estrutura cristalina e grupo espacial, parâmetros de rede, volume da célula unitária, coordenadas e ocupações atômicas, e indicadores estatísticos da qualidade do refinamento, conforme pode ser observado nas Tabelas 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5.

Comparando os dados do tempo de moagem de 4h em relação ao tempo de moagem de 3h na Tabela 4.1 é observado que na amostra de MgNb_2O_6 , os parâmetros de rede nos eixos a e b mostram um aumento de 0,01(3)% e 0,03(7)%, enquanto o eixo c reduziu 0,07(5)%, o volume de célula unitária foi reduzido em 0,02(4)%. Na amostra de CaNb_2O_6 , os parâmetros de rede nos eixos a e c mostram uma redução de 0,05(5)% e 0,03(5)%, enquanto o eixo b aumenta 0,07(6)%, para os volumes de célula unitária foi observado uma redução de 0,01(3)%. Na amostra de BaNb_2O_6 , os parâmetros de rede nos eixos a e c mostram uma redução de 0,02(5)% e 0,02(8)%, enquanto o eixo b aumenta 0,01(1)%, entre

os volumes de célula unitária foi observado uma redução 0,03(4)%. Para amostra de SrNb_2O_6 é observada uma maior estabilidade para os parâmetros de rede a , b e c , com aumentos de 0,00(6)%, 0,00(3)% e 0,00(2)%, respectivamente, enquanto que o volume de célula é aumentado em 0,01(1)%. Nas Tabelas 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 é observado que as coordenadas atômicas das amostras de CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 , SrNb_2O_6 e MgNb_2O_6 refinadas se aproximam, respectivamente, as coordenadas atômicas dos cartões ICSD 24091, ICSD 39320, ICSD 60782 e ICSD 85008.

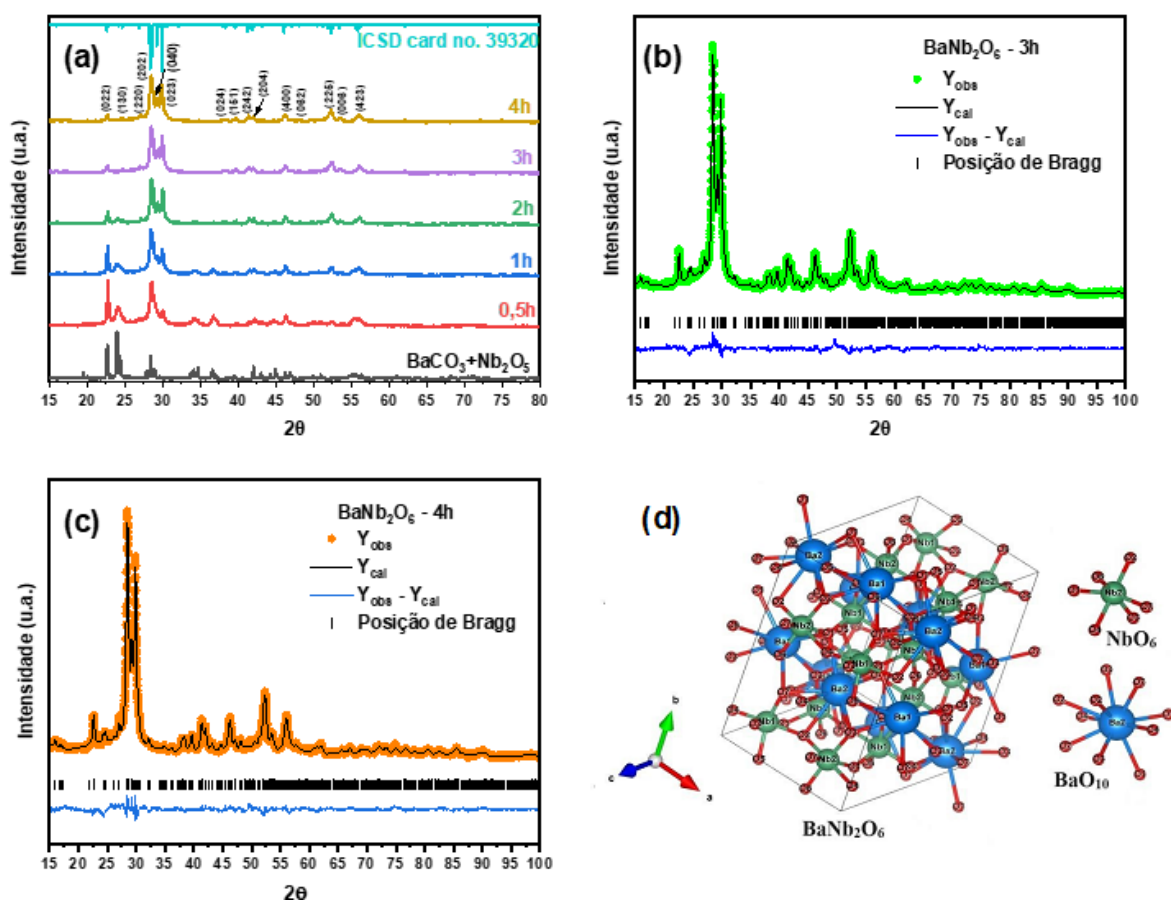


Figura 4.7 – (a) Padrão de difração das amostras de $\text{BaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ sob diferentes tempos de moagem, (b, c) gráficos para o refinamento de Rietveld realizado para as amostras de 3 e 4 horas, e (d) representação da célula unitária do niobato de bário obtido.

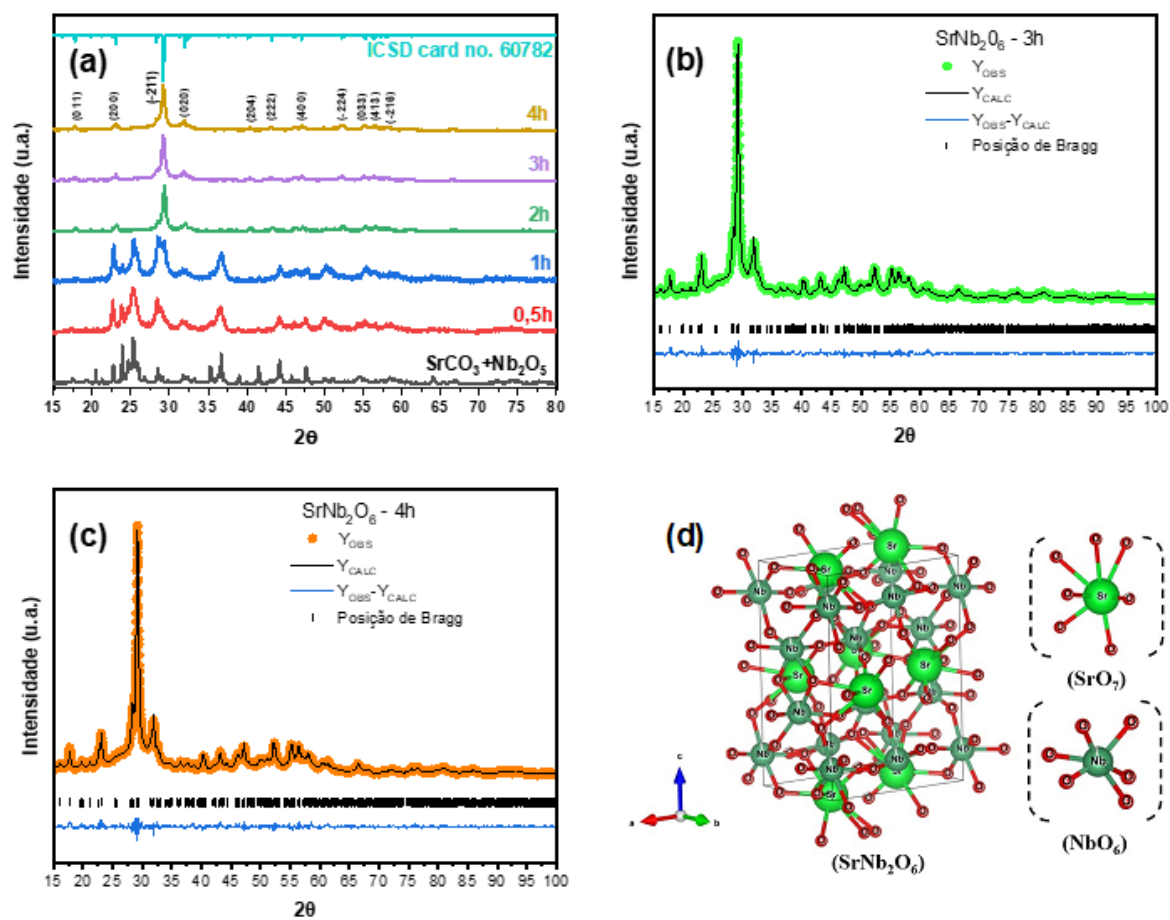


Figura 4.8 – (a) Padrão de difração das amostras de SrCO₃ + Nb₂O₅ sob diferentes tempos de moagem, (b, c) gráficos para o refinamento de Rietveld realizado para as amostras de 3 e 4 horas, e (d) representação da célula unitária do niobato de estrôncio obtido.

Tabela 4.1: Resultados dos refinamentos pelo método de Rietveld para as amostras

MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, BaNb₂O₆ e SrNb₂O₆

	Tempo de moagem (h)	Densidade do Cristal (g/cm ³)	Estrutura Cristalina	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede (Å)	Volume da Célula Unitária (Å ³)	Indicadores de qualidade (refinamento)
MgNb ₂ O ₆	3 h	2,326	Ortorombica	<i>Pbcn</i>	<i>a</i> =14,1466 <i>b</i> =5,6773 <i>c</i> =5,0812	408,09(8)	R _{exp} = 18,5 % R _{wp} = 21,2 % GoF = 1,1
	4 h	2,327	Ortorombica	<i>Pbcn</i>	<i>a</i> =14,1484 <i>b</i> =5,6794 <i>c</i> =5,0774	407,99(7)	R _{exp} = 17,0 % R _{wp} = 20,1 % GoF = 1,2
	% da Diferença (3h e 4h)	0,04(3) %	-	-	<i>a</i> : 0,01(3)% <i>b</i> : 0,03(7)% <i>c</i> : 0,07(5)%	0,02(4)%	-
CaNb ₂ O ₆	3 h	4,404	Ortorombica	<i>Pnma</i>	<i>a</i> =11,0861 <i>b</i> =7,5424 <i>c</i> =5,3627	448,40(4)	R _{exp} = 9,6 % R _{wp} = 12,3 % GoF = 1,3
	4 h	4,048	Ortorombica	<i>Pnma</i>	<i>a</i> =11,0800 <i>b</i> =7,5481 <i>c</i> =5,3608	448,34(2)	R _{exp} = 9,5 % R _{wp} = 13,1 % GoF = 1,4
	% da Diferença (3h e 4h)	8,79(4) %	-	-	<i>a</i> : 0,05(5)% <i>b</i> : 0,07(6)% <i>c</i> : 0,03(5)%	0,01(3)%	-
BaNb ₂ O ₆	3 h	5,646	Ortorombica	<i>C2221</i>	<i>a</i> =7,8493 <i>b</i> =12,2088 <i>c</i> =10,2918	986,27(1)	R _{exp} = 8,9 % R _{wp} = 12,5 % GoF = 1,4
	4 h	5,648	Ortorombica	<i>C2221</i>	<i>a</i> =7,8473 <i>b</i> =12,2101 <i>c</i> =10,2899	985,93(6)	R _{exp} = 8,6 % R _{wp} = 12,7 % GoF = 1,5
	% da Diferença (3h e 4h)	0,03(5) %	-	-	<i>a</i> : 0,02(5)% <i>b</i> : 0,01(1)% <i>c</i> : 0,02(8)%	0,03(4)%	-
SrNb ₂ O ₆	3 h	5,177	Monoclinica	<i>P21/c</i>	<i>a</i> =7,7095 <i>b</i> =5,6101 <i>c</i> =10,9876	475,21(4)	R _{exp} = 10,8 % R _{wp} = 13,8 % GoF = 1,3
	4 h	5,177	Monoclinica	<i>P21/c</i>	<i>a</i> =7,7100 <i>b</i> =5,6103 <i>c</i> =10,9878	475,26(6)	R _{exp} = 11,2 % R _{wp} = 14,1 % GoF = 1,2
	% da Diferença (3h e 4h)	0,00(0) %	-	-	<i>a</i> : 0,00(6)% <i>b</i> : 0,00(3)% <i>c</i> : 0,00(2)%	0,01(1)%	-

Tabela 4.2: Resultados de refinamento de Rietveld obtidos para padrão de difração experimental do CaNb_2O_6 e parâmetros cristalográficos do cartão ICSD 24091

		Coordenadas (X Y Z) e Ocupações atômicas (O_{cc})				
		Átomo	X	Y	Z	O_{cc}
Padrão de difração experimental do CaNb_2O_6		Ca	0,0486(3)	0,2500(0)	0,5185(2)	0,2809(2)
		Nb	0,1411(1)	-0,0037(2)	0,0315(4)	0,4982(1)
		O1	-0,0290(9)	0,0604(5)	0,2570(9)	0,6067(3)
		O2	0,2125(2)	0,0089(7)	0,3417(4)	0,4494(8)
		O3	0,1605(4)	0,02500(0)	-0,0623(4)	0,2859(5)
		O4	0,1323(1)	-0,2500(0)	0,1165(8)	0,2813(8)
Parâmetros cristalográficos do cartão ICSD 24091		Ca	0,0420(0)	0,2500(0)	0,5400(0)	-
		Nb	0,1412(0)	-0,0056(0)	0,0376(0)	-
		O1	-0,0240(0)	0,0350(0)	0,2250(0)	-
		O2	0,2130(0)	0,0490(0)	0,3830(0)	-
		O3	0,1460(0)	0,2500(0)	-0,0330(0)	-
		O4	0,1220(0)	-0,2500(0)	0,1620(0)	-

Tabela 4.3: Resultados de refinamento de Rietveld obtidos para padrão de difração experimental do BaNb_2O_6 e parâmetros cristalográficos do cartão ICSD 39320

		Coordenadas (X Y Z) e Ocupações atômicas (O_{cc})				
		Átomo	X	Y	Z	O_{cc}
Padrão de difração experimental do BaNb_2O_6		Ba1	0,0000(0)	0,5742(0)	0,2500(0)	0,5000(0)
		Ba2	0,5000(0)	0,6245(0)	0,2500(0)	0,5000(0)
		Nb1	0,2781(0)	0,3599(0)	0,4259(0)	1,0000(0)
		Nb2	0,7735(0)	0,6418(0)	0,5755(0)	1,0000(0)
		O1	0,2880(0)	0,4180(0)	0,2570(0)	1,0000(0)
		O2	0,0250(0)	0,3410(0)	0,3860(0)	1,0000(0)
		O3	0,2090(0)	0,2980(0)	0,6140(0)	1,0000(0)
		O4	0,5080(0)	0,3800(0)	0,4660(0)	1,0000(0)
		O5	0,1860(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)
		O6	0,7960(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)
		O7	0,2570(0)	0,2040(0)	0,4010(0)	1,0000(0)
Parâmetros cristalográficos do cartão ICSD 39320		Ba1	0,0000(0)	0,5742(0)	0,2500(0)	-
		Ba2	0,5000(0)	0,6245(0)	0,2500(0)	-
		Nb1	0,2781(0)	0,3599(0)	0,4259(0)	-
		Nb2	0,7735(0)	0,6418(0)	0,5755(0)	-
		O1	0,2880(0)	0,4180(0)	0,2570(0)	-
		O2	0,0250(0)	0,3410(0)	0,3860(0)	-
		O3	0,2090(0)	0,2980(0)	0,6140(0)	-
		O4	0,5080(0)	0,3800(0)	0,4660(0)	-
		O5	0,1860(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	-
		O6	0,7960(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	-
		O7	0,2570(0)	0,2040(0)	0,4010(0)	-

Tabela 4.4: Resultados de refinamento de Rietveld obtidos para padrão de difração experimental do SrNb₂O₆ e parâmetros cristalográficos do cartão ICSD 60782

		Coordenadas (X Y Z) e Ocupações atômicas (O_{cc})				
		Átomo	X	Y	Z	O_{cc}
Padrão de difração experimental do SrNb₂O₆		Sr	0,2606(2)	0,5287(3)	0,0325(0)	1,0271(2)
		Nb1	0,0125(3)	0,0197(2)	0,1413(2)	0,9700(8)
		Nb2	0,5184(0)	0,4739(0)	0,6410(1)	0,9697(2)
		O1	0,0071(7)	0,2400(3)	0,9864(4)	1,2512(2)
		O2	0,3654(4)	0,1882(0)	0,4082(5)	0,8460(9)
		O3	0,0466(8)	0,2667(9)	0,2001(2)	1,1378(7)
		O4	0,5070(2)	0,1439(1)	0,7062(9)	1,2437(4)
		O5	0,2829(8)	1,0926(6)	0,1743(7)	1,1258(2)
		O6	0,7469(8)	0,1206(6)	0,1238(1)	1,2843(4)
Parâmetros cristalográficos do cartão ICSD 60782		Sr	0,2523(0)	0,5360(0)	0,0393(0)	-
		Nb1	0,0143(0)	0,0294(0)	0,1448(0)	-
		Nb2	0,5232(0)	0,4698(0)	0,6428(0)	-
		O1	0,0440(0)	0,2280(0)	0,9750(0)	-
		O2	0,4560(0)	0,2620(0)	0,4670(0)	-
		O3	0,0700(0)	0,3760(0)	0,2060(0)	-
		O4	0,4540(0)	0,1290(0)	0,7010(0)	-
		O5	0,2580(0)	0,9630(0)	0,1490(0)	-
	O6	0,7580(0)	0,1490(0)	0,1160(0)	-	

Tabela 4.5: Resultados de refinamento de Rietveld obtidos para padrão de difração experimental do MgNb₂O₆ e parâmetros cristalográficos do cartão ICSD 85008

		Coordenadas (X Y Z) e Ocupações atômicas (O_{cc})				
		Átomo	X	Y	Z	O_{cc}
Padrão de difração experimental do MgNb₂O₆		Mg	0,0000(0)	0,1603(5)	0,2500(0)	1,4247(6)
		Nb	0,1729(7)	0,3239(5)	0,7312(6)	0,9427(1)
		O1	0,0887(1)	0,5766(2)	0,6218(0)	1,9121(7)
		O2	0,0823(1)	0,1351(3)	0,9204(6)	2,1775(8)
		O3	0,2640(8)	0,1341(2)	0,5839(6)	1,0000(0)
Parâmetros cristalográficos do cartão ICSD 85008		Mg	0,0000(0)	0,1688(0)	0,2500(0)	-
		Nb	0,1599(3)	0,3181(0)	0,7538(0)	-
		O1	0,0955(0)	0,3944(0)	0,4321(0)	-
		O2	0,0796(0)	0,1163(0)	0,9077(0)	-
		O3	0,2560(0)	0,1222(0)	0,5833(0)	-

As médias dos tamanhos do cristalito (D) das amostras, apresentados na Tabela 4.6, foram estimadas pela equação de Scherrer, como pode ser observado na Equação 3.1. O tamanho do cristalito é obtido pelo produto entre a constante do fator de forma de Scherrer (K), considerado neste trabalho igual a 0,91 (adotando que as partículas são aproximadamente esféricas) e o comprimento de onda da radiação utilizada para coletar os

dados, neste caso, radiação de cobre ($\lambda_{Cu} = 0,15406$ nm), dividido pelo produto entre a largura a meia altura dos picos de difração ($FWHM$) e o cosseno do ângulo de difração ($\cos\theta$). Os valores das $FWHM$ foram obtidos através dos dados de saída dos refinamentos realizados pelo software *Fullprof*, utilizando o método de Rietveld para as amostras de difração de raios X experimental de $MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ e $SrNb_2O_6$.

Na Tabela 4.6, observa-se que, na amostra de $CaNb_2O_6$, o tamanho do cristalito aumenta em 4,35% quando o tempo de moagem passa de 3h para 4h. Na amostra de $BaNb_2O_6$, ocorre uma redução de 4,54% no tamanho do cristalito. Já nas amostras de $MgNb_2O_6$ e $SrNb_2O_6$, verifica-se uma maior estabilidade frente à variação do tempo de moagem, mantendo-se o tamanho do cristalito inalterado na escala nanométrica.

Tabela 4.6: Tamanhos dos cristalitos, estimados pela equação de Scherrer, das amostras de $MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ e $SrNb_2O_6$ refinadas pelo método de Rietveld

	Tempo de moagem	Ângulo de difração (Graus)	Intensidade Normalizada	$FWHM$	Tam. do Cristalito (nm)	Média do Tam. do Cristalito (nm)	Dif. (%)
$MgNb_2O_6$	3h	12,260(0)	0,330(7)	0,692(3)	12	11	0,00(0)
		15,124(0)	1,000(0)	0,744(2)	11		
		15,162(5)	0,497(3)	0,744(9)	11		
	4h	12,260(5)	0,304(1)	0,690(0)	12	11	
		15,126(5)	1,000(0)	0,722(7)	11		
		15,165(0)	0,497(3)	0,723(2)	11		
$CaNb_2O_6$	3h	11,786(0)	0,530(8)	0,341(9)	24	23	4,34(7)
		14,663(5)	1,000(0)	0,369(5)	22		
		15,022(0)	0,798(6)	0,373(0)	22		
	4h	11,777(0)	0,531(2)	0,318(0)	26	24	
		14,671(0)	1,000(0)	0,357(5)	23		
		15,017(0)	0,939(3)	0,362(3)	23		
$BaNb_2O_6$	3h	14,184(0)	0,920(1)	0,372(1)	22	22	4,54(5)
		14,290(0)	0,651(7)	0,373(5)	22		
		14,925(5)	1,000(0)	0,381(5)	22		

	4h	14,186(5)	0,920(1)	0,402(6)	21	21	
		14,293(5)	0,651(4)	0,403(8)	21		
		14,927(0)	1,000(0)	0,411(2)	20		
SrNb₂O₆	3h	14,546(5)	1,000(0)	0,175(5)	47	47	0,00(0)
		14,583(5)	0,497(3)	0,175(4)	47		
		14,594(5)	0,710(6)	0,175(4)	47		
	4h	14,551(5)	1,000(0)	0,175(4)	47	47	
		14,588(5)	0,497(3)	0,175(4)	47		
		14,599(0)	0,694(8)	0,175(4)	47		

4.3 – Espectroscopia Raman das amostras de MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, BaNb₂O₆ e SrNb₂O₆

Os resultados do DRX e Refinamento pelo método de Rietveld para as amostras de MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, BaNb₂O₆ e SrNb₂O₆, demonstraram que a indexação dos planos cristalográficos dos materiais obtidos nos diferentes tempos de moagem atingiu a estabilidade da fase cristalina no tempo de 3 horas, pois não há variações significativas na intensidade dos picos cristalográficos, na posição dos planos cristalográficos, na densidade cristalográfica, parâmetros de rede e volume da célula unitária, em comparação com a amostra obtida em 4 horas de moagem, portanto, neste trabalho as informações vibracionais das amostras de MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, BaNb₂O₆ e SrNb₂O₆, foram estudadas por espectroscopia Raman com tempo de moagem de 3 horas.

Na Figura 4.9 é demonstrado a comparação entre o espectro Raman para a amostra de MgNb₂O₆ sintonizada neste trabalho pela técnica de moagem de alta energia, na faixa de 200 a 1400 cm⁻¹, e o espectro Raman do pó de MgNb₂O₆ sintetizado pelo método químico úmido e relatado por Santos et al. (2007). Na Figura 4.10 é apresentado o espectro Raman da amostra de CaNb₂O₆, sintonizada neste trabalho pelo método de moagem de alta energia, na faixa de 50 a 1000 cm⁻¹, e o espectro Raman teórico da Tantalato de Cálcio (CaTa₂O₆), disponível em <https://rruff.info/Rynersonite/R080064>, para fins de comparação. Na Figura 4.11 é demonstrado a comparação entre o espectro Raman para a amostra de BaNb₂O₆ sintonizada neste trabalho pela técnica de moagem de alta energia, na faixa de 150 a 1000 cm⁻¹, e o espectro Raman do filmes finos de BaNb₂O₆ com estrutura ortorrômbica relatados por Kim et al. (2004). Na Figura 4.12 é observado o espectro Raman do SrNb₂O₆, sintonizada

neste trabalho, pelo método de moagem de alta energia, na faixa de 150 a 1000 cm^{-1} , neste caso, a amostra é comparada com o espectro Raman do pó de SrNb_2O_6 , sintetizado pela técnica hidrotermal e descrito por Cho et al. (2010a).

A Figura 4.9 apresenta o espectro Raman vibracional da amostra de MgNb_2O_6 sintetizada pela técnica de moagem de alta energia, sem tratamento térmico posterior. A ausência de bandas características do Nb_2O_5 ou MgO nos espectros Raman, mais precisamente nos números de onda em 1350 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , indica que o Nb_2O_5 reagiu completamente com o MgO ao longo do processo de síntese. Esse resultado confirma as observações apresentadas na análise por difração de raios X, confirmando a formação da estrutura ortorrômbica do MgNb_2O_6 , o qual exibe grupo espacial *Pbcn*. Em adição, como já reportado na caracterização por DRX, o material obtido no tempo de 3h, apresenta fase única, e corrobora ao espectro Raman do pó de MgNb_2O_6 sintetizado pelo método químico úmido, conforme relatado por Santos et al. (2007).

A diferença nos modos vibracionais observada na amostra em comparação com os dados de Santos et al. (2007), se devem as características do método de síntese, que neste estudo, apresenta maior densidade de defeitos cristalinos e distorções das ligações Mg-O e Nb-O, ao comparado com a rota química em meio aquoso, na obtenção do MgNb_2O_6 . E que, em virtude da ausência de tratamento térmico por calcinação, nota-se um perfil de bandas largas, com baixa resolução dos modos vibracionais (Figura 4.9), característico de materiais que são obtidos por moagem de alta energia. Segundo Santos et al. (2007), a desordem estrutural no MgNb_2O_6 diminui com o aumento da temperatura de calcinação, resultando em uma maior cristalinidade da fase.

Com base no espectro Raman vibracional da amostra de CaNb_2O_6 , mostrado na Figura 4.10, é possível identificar bandas associadas a 10 (dez) modos vibracionais ativos, os quais são categoricamente diferentes, em termos de sua posição, quando comparados com o espectro Raman teórico do CaTa_2O_6 . No entanto, todos os picos também diferem do niobato de cálcio relatado na literatura (Moreira et al., 2010; Zhou et al., 2013), confirmando a obtenção de um novo polimorfo do niobato de cálcio com propriedades estruturais e vibracionais distintas.

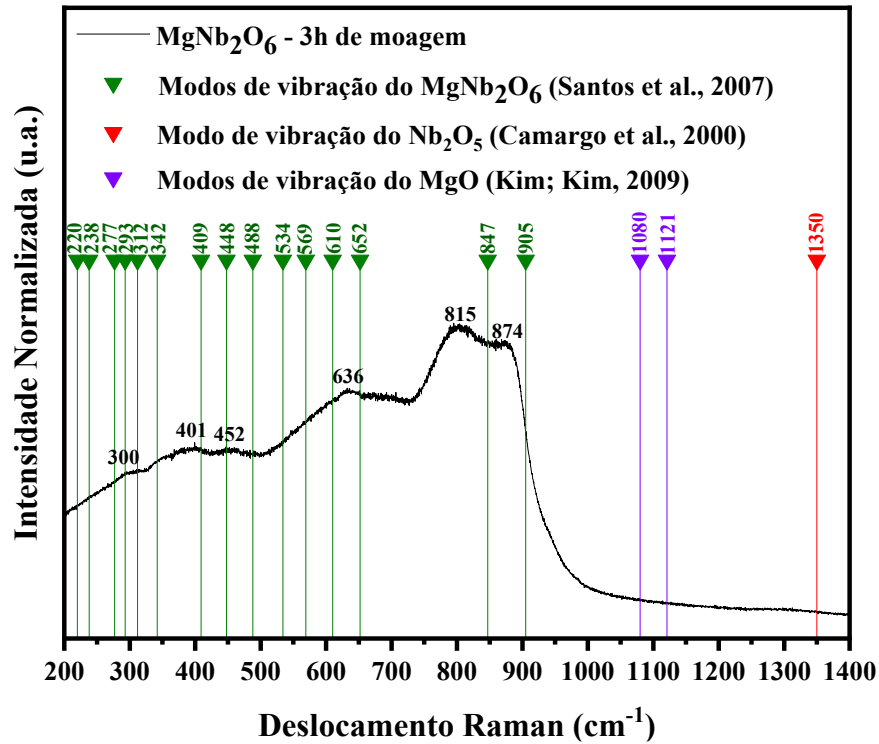


Figura 4.9 – Comparação dos modos vibracionais do espectro Raman do pó de MgNb₂O₆ (Santos et al., 2007), de Nb₂O₅ (Camargo; Longo; Leite, 2000), de MgO (Kim; Kim, 2009) versus o espectro Raman da amostra de MgNb₂O₆ sintetizado.

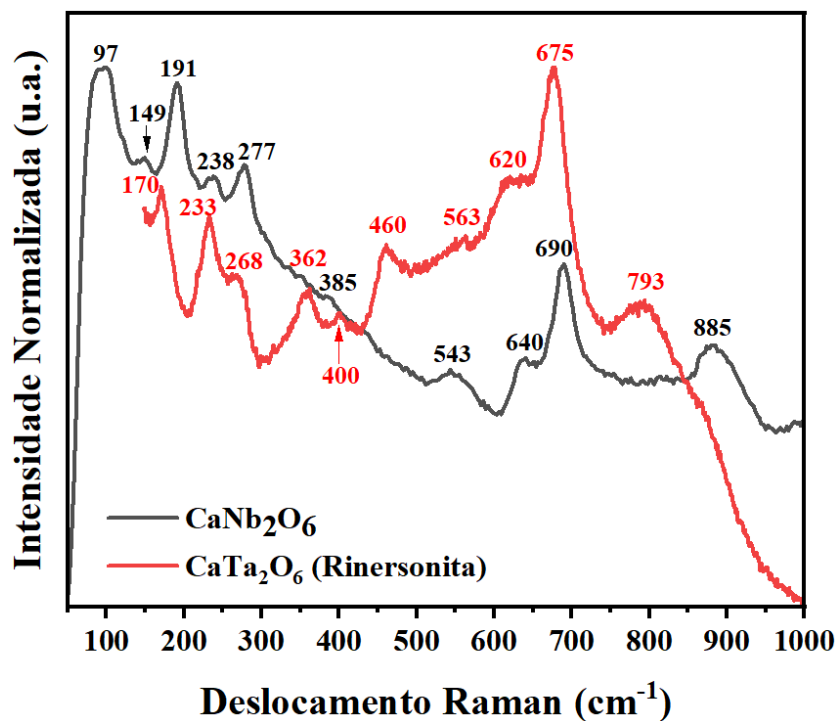


Figura 4.10 – Espectro Raman teórico de CaTa₂O₆, disponível em <https://ruff.info/Rynersonite/R080064> versus o espectro Raman da amostra de CaNb₂O₆ sintetizado.

A Figura 4.11 exibe o espectro Raman da amostra de BaNb_2O_6 , abrangendo a faixa de 150 a 1000 cm^{-1} . Nota-se 1(um) modo vibracional principal em 668 cm^{-1} . Embora esse modo apresente certa correspondência com o espectro relatado por Kim et al. (2004) para filmes finos de BaNb_2O_6 com estrutura ortorrômbica, nota-se a ocorrência de leves deslocamentos de frequência, o que sugere variações no grau de ordenamento local e maior desordem estrutural no material sintetizado por moagem de alta energia. Tais desvios podem estar associados à presença de defeitos cristalinos, distorções nos octaedros $[\text{NbO}_6]$ e ao efeito da ausência de tratamento térmico pós-síntese, característicos de materiais obtidos por processos mecânicos de alta energia.

A Figura 4.12 apresenta os espectros Raman da amostra de SrNb_2O_6 , cobrindo a faixa de 150 a 1000 cm^{-1} . É observado a presença de 10 (dez) modos vibracionais principais em 182, 226, 262, 350, 426, 466, 566, 626, 682 e 869 cm^{-1} . Embora o perfil espectral apresente algumas semelhanças com os resultados reportados por Cho et al. (2010a) para o pó de SrNb_2O_6 sintetizado por via hidrotermal, a correspondência entre os modos não é totalmente evidente. Observam-se deslocamentos de frequência, indicando diferenças estruturais significativas em relação ao material de referência. Esses desvios podem estar relacionados à desordem cristalina, distorções nas ligações Nb–O e à redução do grau de simetria local, efeitos típicos de materiais obtidos por moagem de alta energia, nos quais a introdução de defeitos e tensões internas influencia diretamente o comportamento vibracional observado.

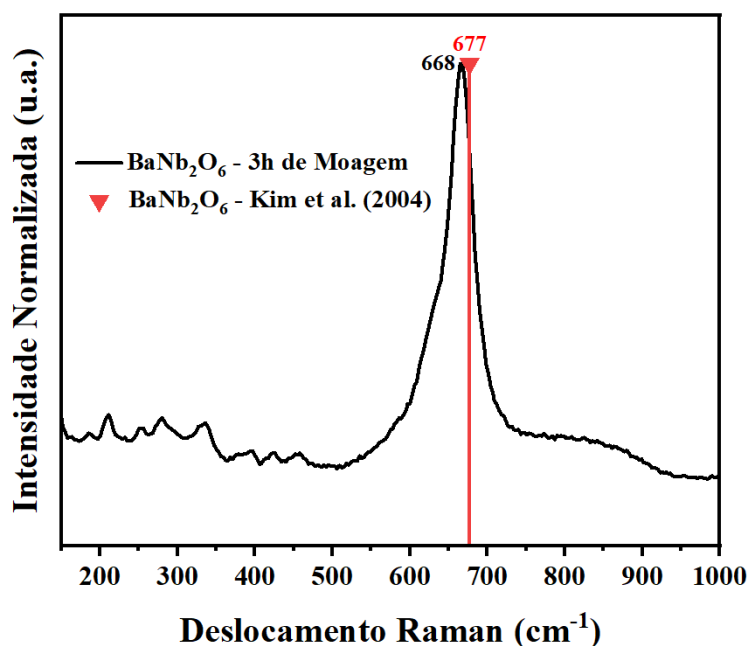


Figura 4.11 – Modo vibracional do espectro Raman de um filme fino de BaNb_2O_6 com estrutura ortorrômbica (Kim et al., 2004) versus o espectro Raman da amostra de BaNb_2O_6 sintetizado.

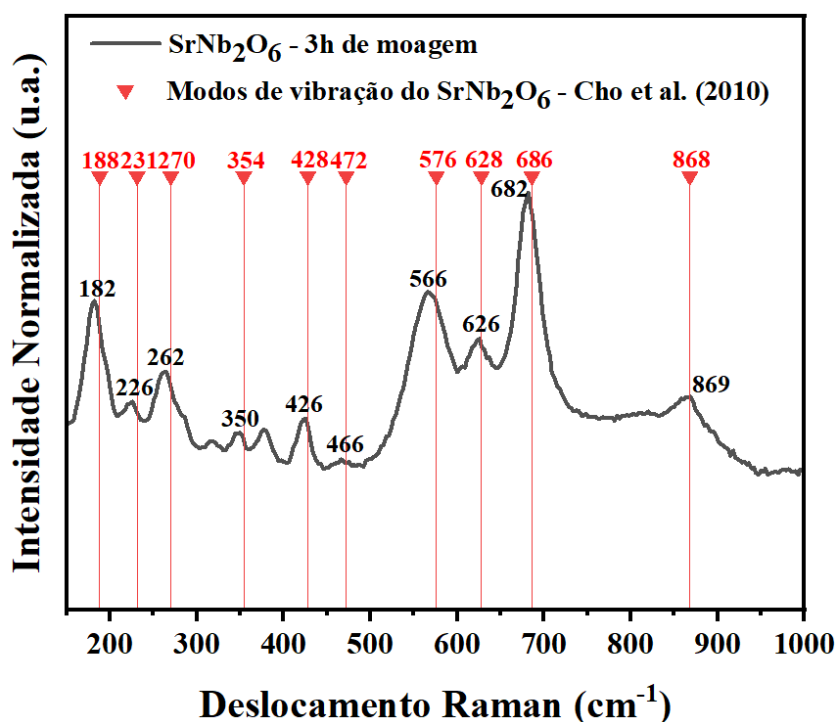


Figura 4.12 – Modos vibracionais do Espectro Raman do pó de SrNb₂O₆ sintetizado pela técnica hidrotermal (Cho et al., 2010a) versus o espectro Raman da amostra de SrNb₂O₆ sintetizado.

4.4 – Espectroscopia UV-vis das amostras de MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, BaNb₂O₆ e SrNb₂O₆

Para investigar as propriedades semicondutoras das amostras sintetizadas neste estudo (MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, BaNb₂O₆ e SrNb₂O₆), empregou-se o método de Tauc, conforme discutido na seção 3.1.3.4. Os gráficos de Tauc (Figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16) foram gerados a partir dos dados obtidos pelas espectroscopias ultravioleta-visível (UV-vis) realizadas nas amostras. O procedimento para estimar o *bandgap* óptico dos semicondutores foi conduzido utilizando a equação de Tauc (Equação 3.7) para ajustar o coeficiente de absorção determinado experimentalmente. O valor adotado para o expoente de Tauc (n_T) foi de 0,5, considerando que as transições eletrônicas são dominantes de forma direta e permitida. Em seguida, os valores de comprimento de onda (λ) registrados foram convertidos em energia dos fótons usando a Equação 3.9. Finalmente, é observado nas Figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16 os intervalos dos *bandgaps* ópticos (E_g) que foram obtidos através da extrapolação das porções lineares das curvas até o valor de $(\alpha_\lambda h\nu)^2 = 0$.

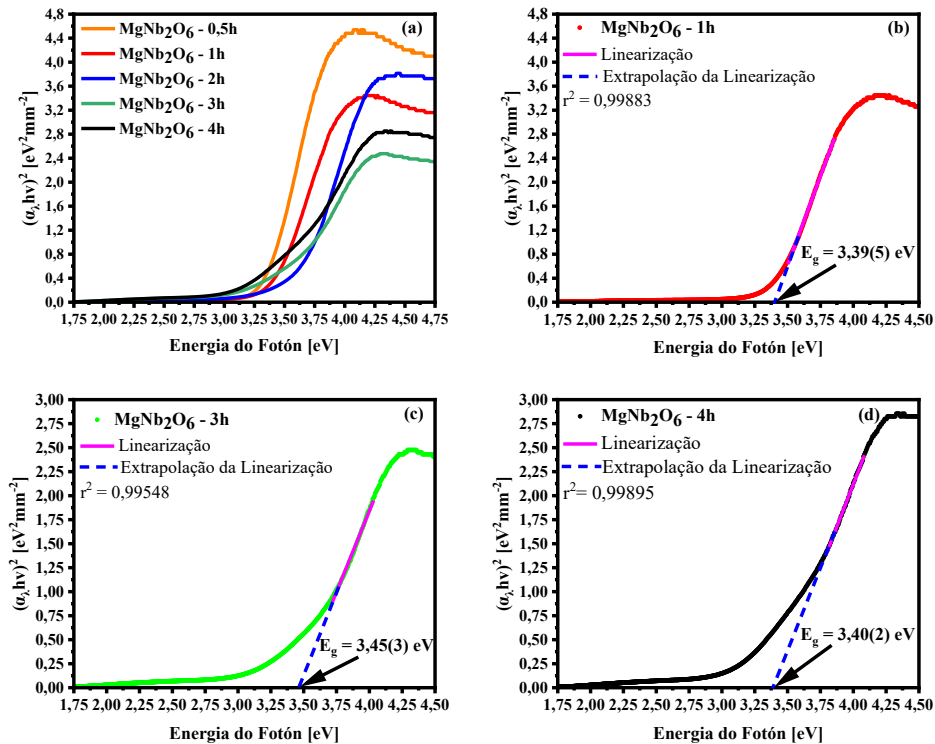


Figura 4.13 – (a) Espectros UV-vis da amostra de MgNb_2O_6 com tempo de moagem de 0,5, 1, 2, 3 e 4h; *Bandgaps* ópticos (E_g) com tempo de moagem de (b) 1h, (c) 3h e (d) 4h.

Nas Figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16, observa-se a evolução dos espectros UV-vis para a amostra de MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6 em diferentes tempos de síntese. Com base no resultado obtido para um tempo de moagem de 3 horas (Figuras 4.13(c), 4.14(c), 4.15(c) e 4.16(c)), são obtidos *bandgaps* (E_g) de 3,45(3)eV, 3,26(3)eV, 3,21(4)eV e 2,70(9)eV, respectivamente relacionados as amostras de MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6 . Esse valores de *bandgaps* são típicos de semicondutores sintetizados a partir de óxidos metálicos. Esses semicondutores contêm cátions de metal de transição com orbitais d (como Nb e Ta) e orbitais de oxigênio 2p, resultando em um *bandgap* em torno de 3eV, como observado nos seguintes estudos: Thaweesak et al. (2017) sintetizaram o semicondutor $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$, que apresentou um *bandgap* de 3,67eV, Qu et al. (2018) sintetizaram o semicondutor KNbO_3 , apresentando um *bandgap* de 3,30eV, Vlazan et al. (2019) obtiveram o semicondutor NaNbO_3 , com um *bandgap* de 3,61eV, enquanto que o Guithi et al. (2023) produziram o semicondutor LiNbO_3 , o qual apresentou um *bandgap* de 3,96eV.

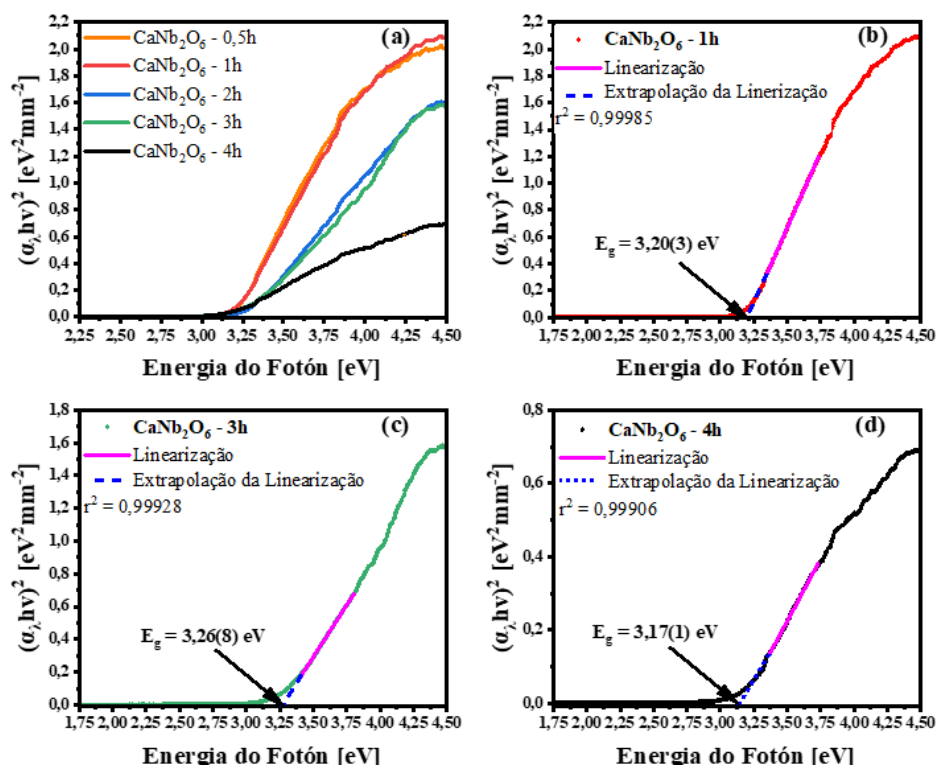


Figura 4.14 – (a) Espectros UV-vis da amostra de CaNb_2O_6 com tempo de moagem de 0,5, 1, 2, 3 e 4h; *Bandgaps* ópticos (E_g) com tempo de moagem de (b) 1h, (c) 3h e (d) 4h.

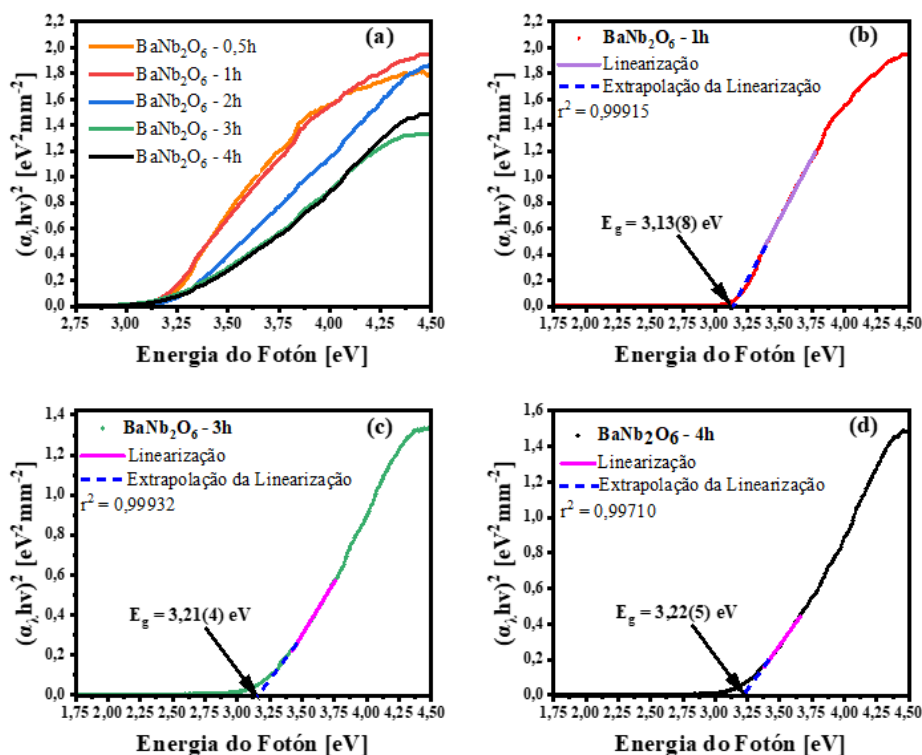


Figura 4.15 – (a) Espectros UV-vis da amostra de BaNb_2O_6 com tempo de moagem de 0,5, 1, 2, 3 e 4h; *Bandgaps* ópticos (E_g) com tempo de moagem de (b) 1h, (c) 3h e (d) 4h.

Com base no *bandgap* óptico (E_g) obtido no gráfico de Tauc, para um tempo de moagem de 3h, foi possível calcular as posições da banda de condução (E_{BC}) e da banda de valência (E_{BV}) para as amostras de niobatos de alcalino terrosos sintetizadas pela técnica de moagem de alta energia. Inicialmente, foi determinada a média geométrica da eletronegatividade absoluta de Pearson para os semicondutores ($\chi_{MgNb_2O_6}$, $\chi_{CaNb_2O_6}$, $\chi_{BaNb_2O_6}$ e $\chi_{SrNb_2O_6}$) através das Equações 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13, onde foi possível obter $\chi_{MgNb_2O_6} = 6,06(0)$ eV, $\chi_{CaNb_2O_6} = 5,71(1)$ eV, $\chi_{BaNb_2O_6} = 5,76(7)$ eV e $\chi_{SrNb_2O_6} = 5,65(1)$ eV. Em seguida, as posições das bandas de condução (E_{BC}) e da bandas de valência (E_{BV}) das amostras foram estimadas utilizando as Equações 3.14 e 3.15, onde foram obtidas a $E_{BC} = -0,16(6)$ eV e $E_{BV} = 3,28(7)$ eV para a amostra de $MgNb_2O_6$; $E_{BC} = -0,41(9)$ eV e $E_{BV} = 2,84(3)$ eV para a amostra de $CaNb_2O_6$; $E_{BC} = -0,34(0)$ eV e $E_{BV} = 2,87(4)$ eV para a amostra de $BaNb_2O_6$; e $E_{BC} = -0,20(3)$ eV e $E_{BV} = 2,50(5)$ eV para a amostra de $SrNb_2O_6$.

Cho et al. (2010b) sintetizaram os niobatos $CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$, $SrNb_2O_6$ pelo método convencional de reação de estado sólido e relataram *bandgaps* ópticos para essas amostras de 3,87eV, 3,54eV e 3,85eV, respectivamente, o que possibilitou o cálculo de E_{BC} e E_{BV} para cada amostra, resultando em -0,72(3)eV e 3,14(6)eV para o $CaNb_2O_6$; -0,50(3)eV e 3,03(7)eV para o $BaNb_2O_6$; e -0,77(3) eV e 3,07(6) eV para o $SrNb_2O_6$.

Basavaraju et al. (2021) sintetizaram o $MgNb_2O_6$ pelo método hidrotermal a 750 °C. Após a síntese, a amostra foi calcinada a 950 °C por 6 horas e posteriormente submetida a caracterizações espectroscópicas na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). A análise revelou que a amostra apresenta uma banda de energia de 4,4 eV.

Os valores de *bandgaps* ópticos encontrados nos estudos de Cho et al. (2010b) e Basavaraju et al. (2021) se aproximam as amostras de niobatos sintetizadas pelo método de moagem de alta energia, apresentados nas Figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16. A diferença nos *bandgaps* ópticos observados na amostra em comparação com os dados de Cho et al. (2010b) e Basavaraju et al. (2021), se devem as característica do método de síntese e a ausência de tratamento térmico por calcinação.

Também pode ser observado nas Figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16 os *bandgaps* das amostras sofrem ligeiras alterações conforme o tempo de moagem aumenta. Essas variações podem ser atribuídas ao tamanho das partículas, à distribuição das partículas e à distorção da rede cristalina, fatores que podem exercer influência nas propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais, incluindo o *bandgap*. Ummadisingu et al. (2021) propõem uma abordagem sistemática para o ajuste do *bandgap*, induzido pelo tamanho do cristal em

estruturas do tipo perovskita, destacando seu grande potencial para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos altamente eficientes.

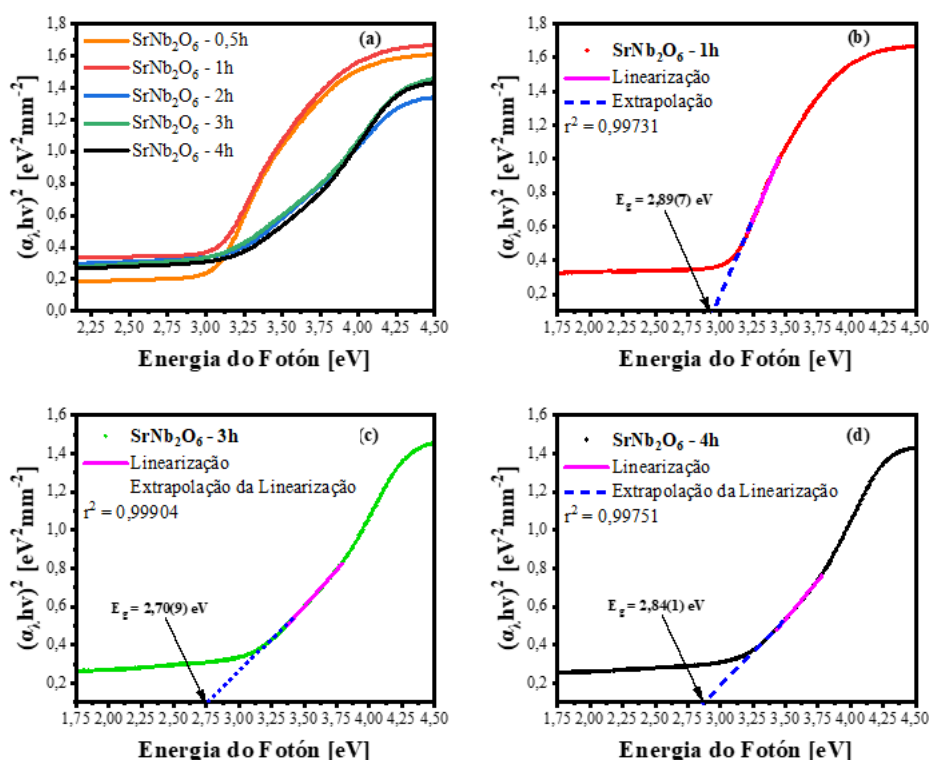


Figura 4.16 – (a) Espectros UV-vis da amostra de SrNb_2O_6 com tempo de moagem de 0,5, 1, 2, 3 e 4h; E_g ópticos com tempo de moagem de (b) 1h, (c) 3h e (d) 4h.

As variações no *bandgap* óptico entre os niobatos alcalino-terrosos sintetizados por moagem de alta energia pode ser atribuídas à influência do tamanho iônico do cátion M^{2+} e ao grau de desordem cristalina induzido durante a síntese. O SrNb_2O_6 , por apresentar maior distorção estrutural e densidade de defeitos, exibe o menor E_g (2,70 eV), enquanto o MgNb_2O_6 , com estrutura mais compacta e ordenada, mantém o maior E_g (3,45 eV).

4.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) das amostras de MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6

Neste estudo, as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raio X por Dispersão de Energia (EDS) foram utilizadas para obtenção de resultados qualitativos e quantitativos sobre a composição do material das amostras dos niobatos de metais alcalinos terrosos (MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6) sintetizadas pela técnica de moagem de alta energia. As imagens de MEV e os mapeamentos

de elementos por EDS das amostras de MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6 , com tempo de moagem de 3h, são mostrados nas Figuras 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20.

Com base nas Figuras 4.17 (a, b), 4.18 (a, b), 4.19 (a, b) e 4.20 (a, b), as imagens de superfície das amostras preparadas com 3 horas de síntese por moagem de bolas é composta por uma morfologia irregular, na qual várias partículas de diferentes tamanhos são mostradas. Portanto, esses resultados concordam com a análise de difração de raios X (Figura 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4), onde picos de difração com um fundo deslocado na região de 2θ de 15° a 80° , característicos de cristais de diferentes tamanhos, podem ser observados.

O mapeamento da amostra de MgNb_2O_6 com tempo de moagem de 3h (Figura 4.17(c)), assim como o espectro EDS (Figura 4.17(d)), confirmam a predominância da fase desejada nas amostras sintetizadas, onde foram observados apenas picos de EDS do nióbio (Nb), magnésio (Mg) e oxigênio (O). As porcentagens atômicas dos elementos são 24,81%, 10,57% e 64,61% para Nb, Mg e O, respectivamente.

O mapeamento da amostra de CaNb_2O_6 com tempo de moagem de 3h (Figura 4.18(c)), assim como o espectro EDS (Figura 4.18(d)), confirmam a predominância da fase desejada nas amostras sintetizadas, onde foram observados apenas picos de EDS do nióbio (Nb), cálcio (Ca) e oxigênio (O). As porcentagens atômicas dos elementos são 10,30%, 6,30% e 83,40% para Nb, Ca e O, respectivamente.

O mapeamento da amostra de BaNb_2O_6 com tempo de moagem de 3h (Figura 4.19(c)), assim como o espectro EDS (Figura 4.19(d)), confirmam a predominância da fase desejada nas amostras sintetizadas, onde foram observados apenas picos de EDS do nióbio (Nb), bário (Ba) e oxigênio (O). As porcentagens atômicas dos elementos são 14,78%, 7,31% e 77,91% para Nb, Ba e O, respectivamente.

O mapeamento da amostra de SrNb_2O_6 com tempo de moagem de 3h (Figura 4.20(c)), assim como o espectro EDS (Figura 4.20(d)), confirmam a predominância da fase desejada nas amostras sintetizadas, onde foram observados apenas picos de EDS do nióbio (Nb), estrôncio (Sr) e oxigênio (O). As porcentagens atômicas dos elementos são 11,64%, 5,61% e 82,75% para Nb, Sr e O, respectivamente.

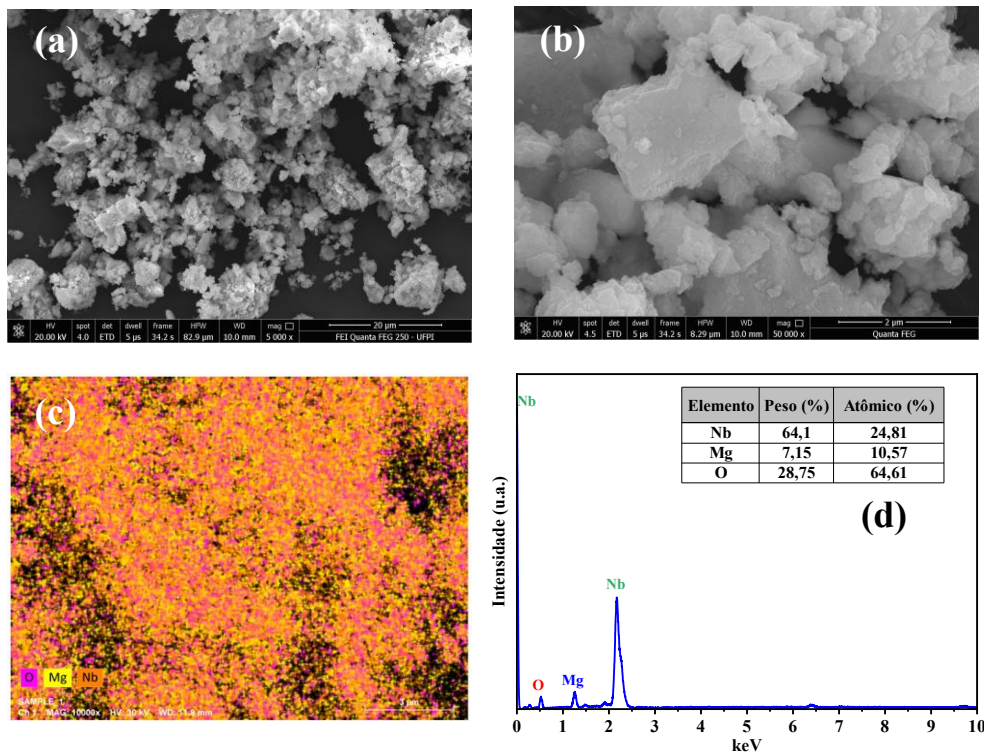


Figura 4.17 – (a) MEV com ampliação de 5 kX, (b) MEV com ampliação de 50 kX, (c) Mapeamento das camadas do EDS e (d) Espectro do EDS da amostra de MgNb_2O_6 com tempo de moagem de 3h.

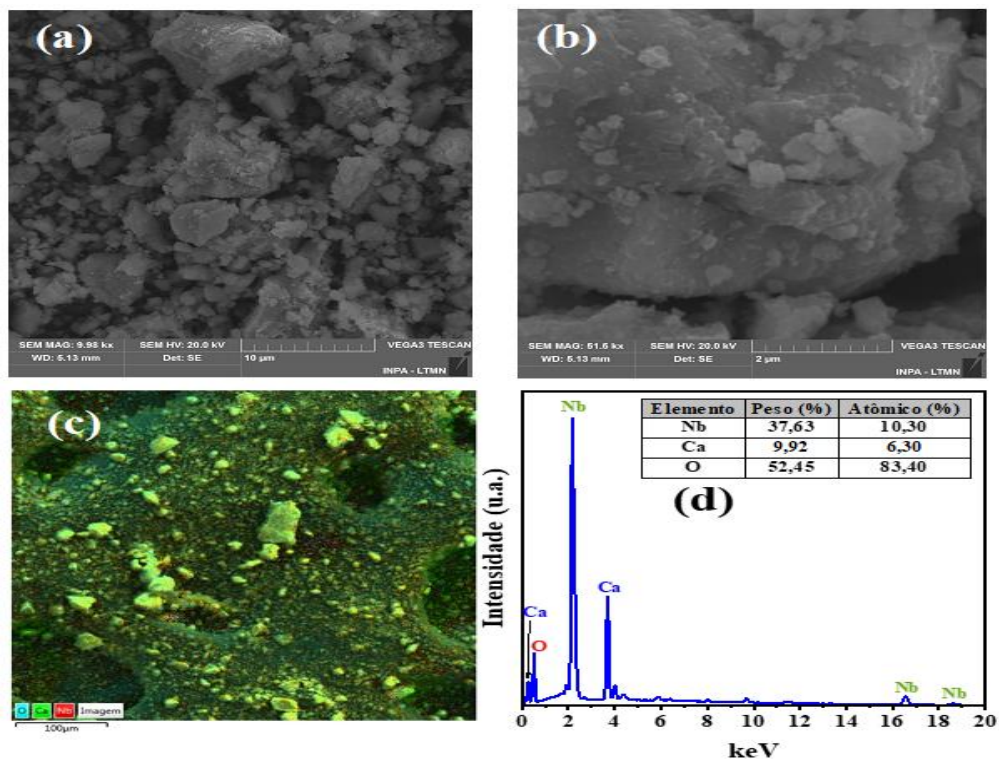


Figura 4.18 – (a) MEV com ampliação de 9,98 kX, (b) MEV com ampliação de 51,50 kX, (c) Mapeamento das camadas do EDS e (d) Espectro do EDS da amostra de CaNb_2O_6 com tempo de moagem de 3h.

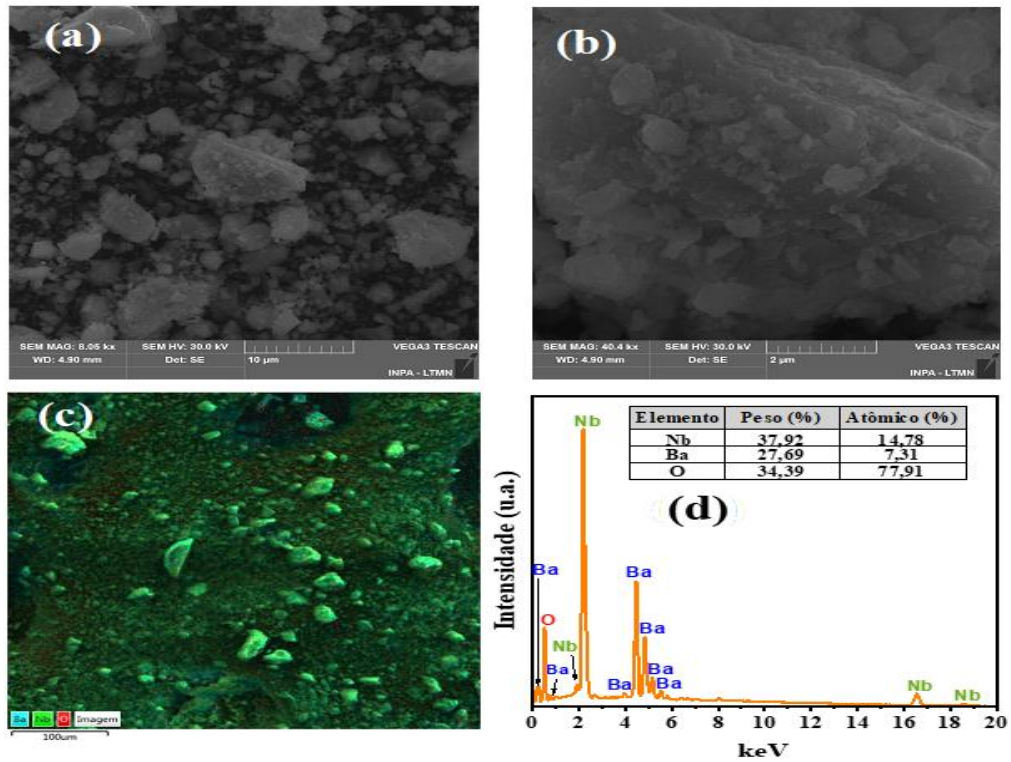


Figura 4.19 – (a) MEV com ampliação de 8,05 kX, (b) MEV com ampliação de 40,40 kX, (c) Mapeamento das camadas do EDS e (d) Espectro do EDS da amostra de BaNb_2O_6 com tempo de moagem de 3h.

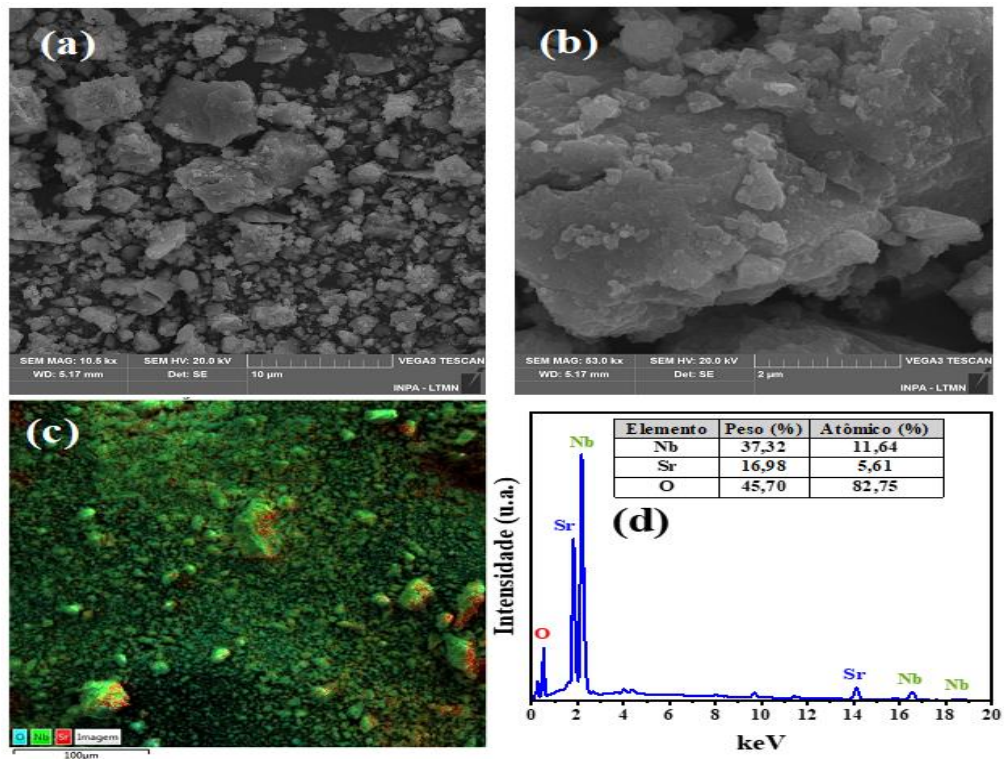


Figura 4.20 – (a) MEV com ampliação de 10,5 kX, (b) MEV com ampliação de 53,00 kX, (c) Mapeamento das camadas do EDS e (d) Espectro do EDS da amostra de SrNb_2O_6 com tempo de moagem de 3h.

4.6 – Análise da estabilidade térmica das amostras de MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6

Para o estudo da estabilidade térmica dos niobatos de metais de alcalinos terrosos sintetizados, foram utilizadas as técnicas de termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração raio X (DRX), após a realização do tratamento térmico das amostras em diferentes temperaturas (400, 500, 600 e 700 °C) por 1h.

4.6.1 – Termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras de MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6

O estudo da estabilidade térmica das amostras de MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6 , que foram sintetizadas por 3h, foi iniciado com a utilização das técnicas de Termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), cujos resultados estão apresentados nas Figuras 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24.

Nas Figuras 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24 são observadas 2(duas) regiões distintas, as quais merecerem uma análise detalhada:

- Na primeira região, as perdas de massa são de 0,62% para a amostra de MgNb_2O_6 (Figura 4.21(a)), 1,60% para a amostra de CaNb_2O_6 (Figura 4.22(a)), 1,61% para a amostra de BaNb_2O_6 (Figura 4.23(a)), e 0,40% para a amostra de SrNb_2O_6 (Figura 4.24(a)). Ao relacionar o único pico DSC endotérmico, com temperatura em torno de 120°C, observado nesta região (Figuras 4.21(b), 4.22(b), 4.23(b) e 4.24(b)), com suas características de origem física (Tabela 3.2), conforme sugerido por Bernal et al. (2002), e ao assumir que as amostras apresentam predominância da fase desejada, ou seja, sem aditivos e/ou produtos de decomposição voláteis, conclui-se que essa região está associada à perda de moléculas por evaporação de água.

- Na segunda região, onde as perdas de massa são de 0,51% para a amostra de MgNb_2O_6 (Figura 4.21(a)), 1,30% para a amostra de CaNb_2O_6 (Figura 4.22(a)), 0,48% para a amostra de BaNb_2O_6 (Figura 4.23(a)), e 1,09% para a amostra de SrNb_2O_6 (Figura 4.24(a)), observa-se um pico DSC endotérmico em torno de 780°C para a amostra de MgNb_2O_6 (Figuras 4.21(b)), de 521°C para a amostra de CaNb_2O_6 (Figuras 4.22(b)), de 481°C para a amostra de BaNb_2O_6 (Figuras 4.23(b)), e de 500°C para a amostra de SrNb_2O_6 (Figuras 4.24(b)), além de um pico DSC exotérmico com temperaturas aproximadas de 800°C para a amostra de MgNb_2O_6 (Figuras 4.21(b)), de 630°C para a amostra de CaNb_2O_6 (Figuras 4.22(b)), de

552°C para a amostra de BaNb₂O₆ (Figuras 4.23(b)), e de 590°C para a amostra de SrNb₂O₆ (Figuras 4.24(b)). Ao relacionar esses picos DSC com as características de origem física (Tabela 3.2), conclui-se que essa região está associada à perda de massa ocorrida durante a recristalização molecular. Durante esse processo, ocorre a fusão dos cristais, reduzindo os defeitos cristalinos característicos de materiais sintetizados pela técnica de moagem de alta energia. Essa recristalização na estrutura do material provoca a perda de massa observada. Com a utilização das técnicas de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), foi possível observar que a recristalização da estrutura das amostras de MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, BaNb₂O₆ e SrNb₂O₆, sintetizadas pela técnica de moagem de alta energia, ocorrem em uma faixa de temperatura entre 300 e 800°C. Esses resultados tornaram possível uma avaliação mais detalhada da estabilidade térmica das amostras através da técnica DRX, realizadas após as amostras serem submetidas a tratamentos térmico a temperatura de 400, 500, 600, 700 e 800°C por 1 hora, os resultados são apresentados no item 4.6.2.

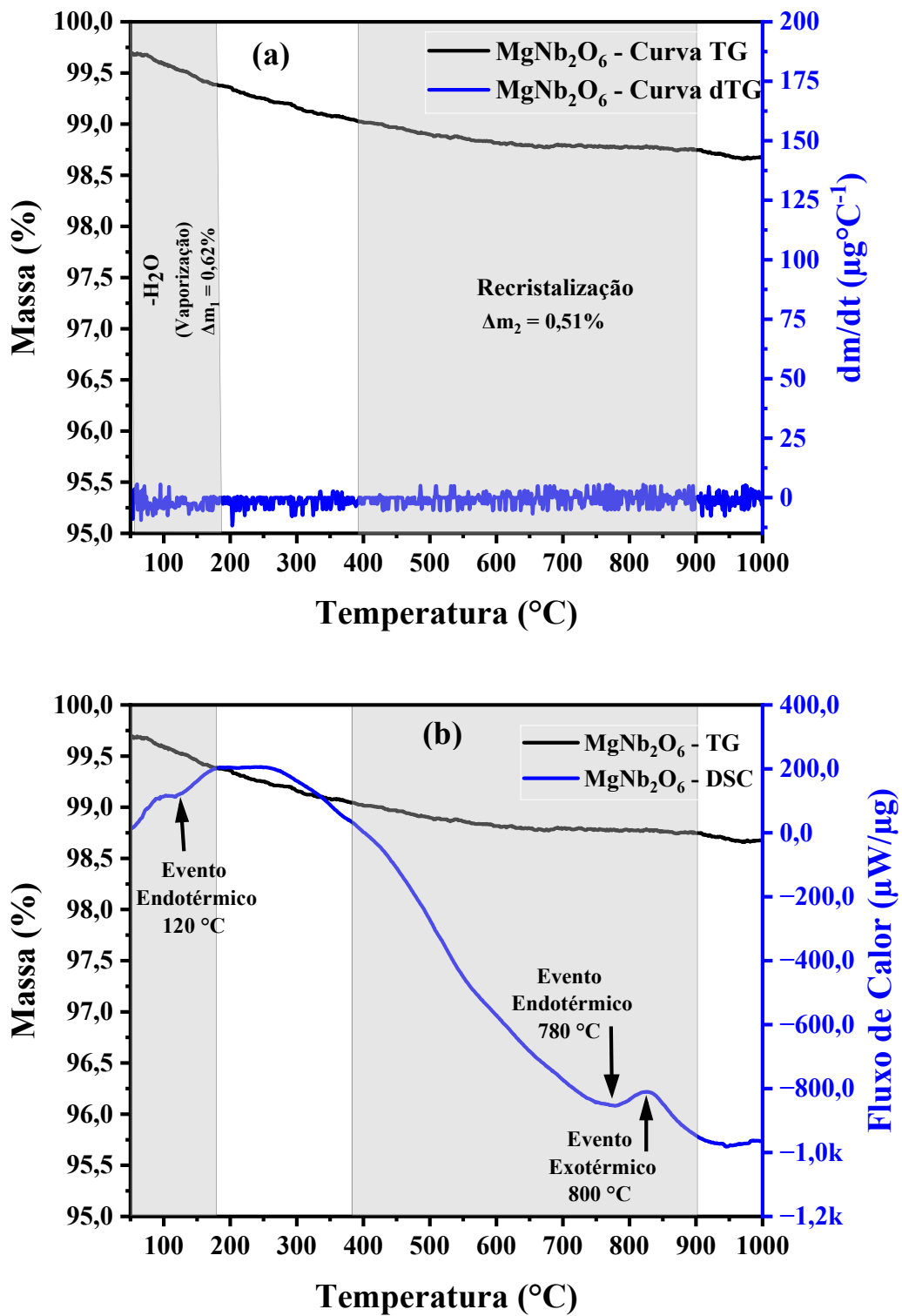


Figura 4.21 – (a) Curvas TGA e dTGA e (b) Curvas TGA e DSC da amostra de MgNb₂O₆ com tempo de moagem de 3h.

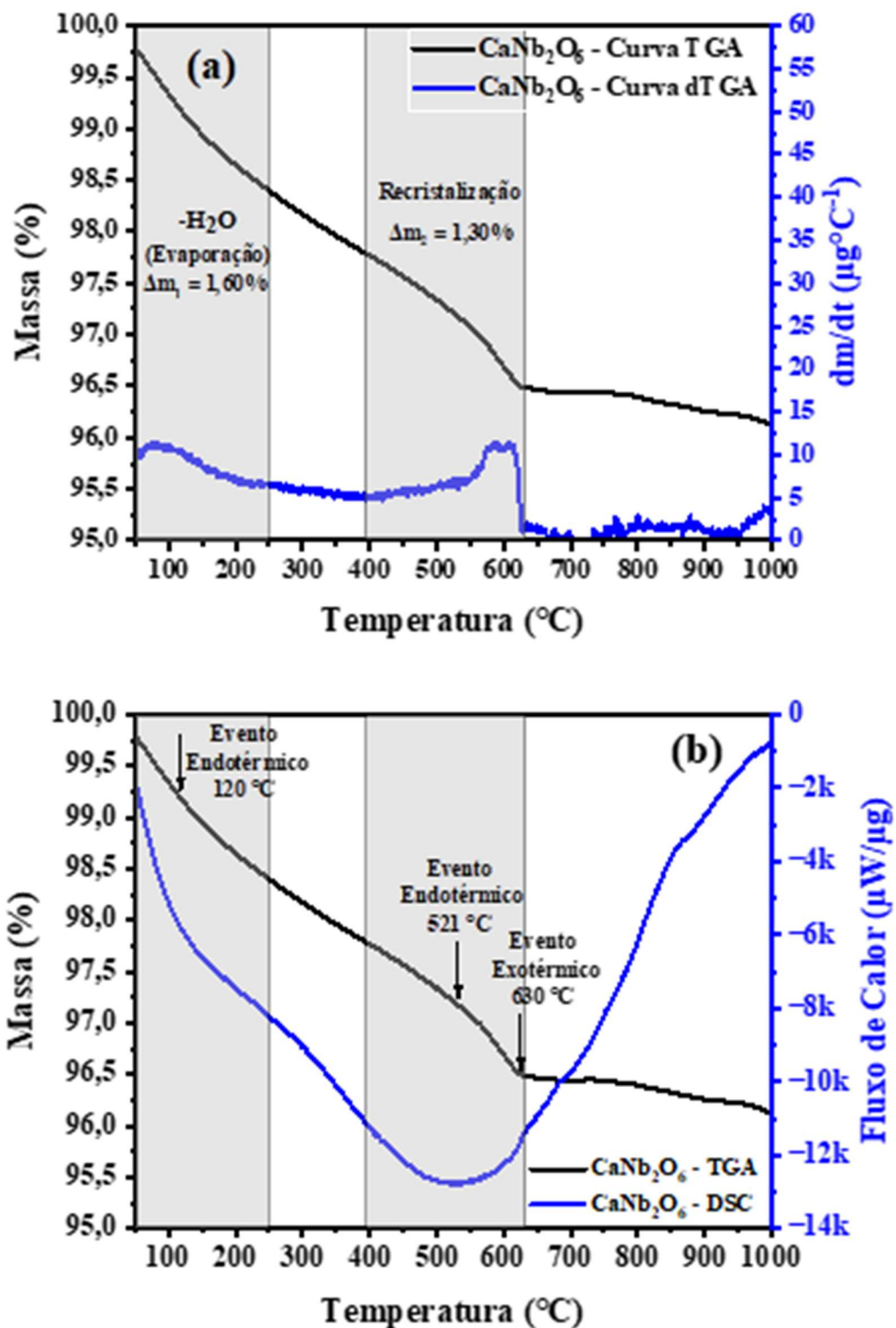


Figura 4.22 – (a) Curvas TGA e dTGA e (b) Curvas TGA e DSC da amostra de CaNb_2O_6 com tempo de moagem de 3h.

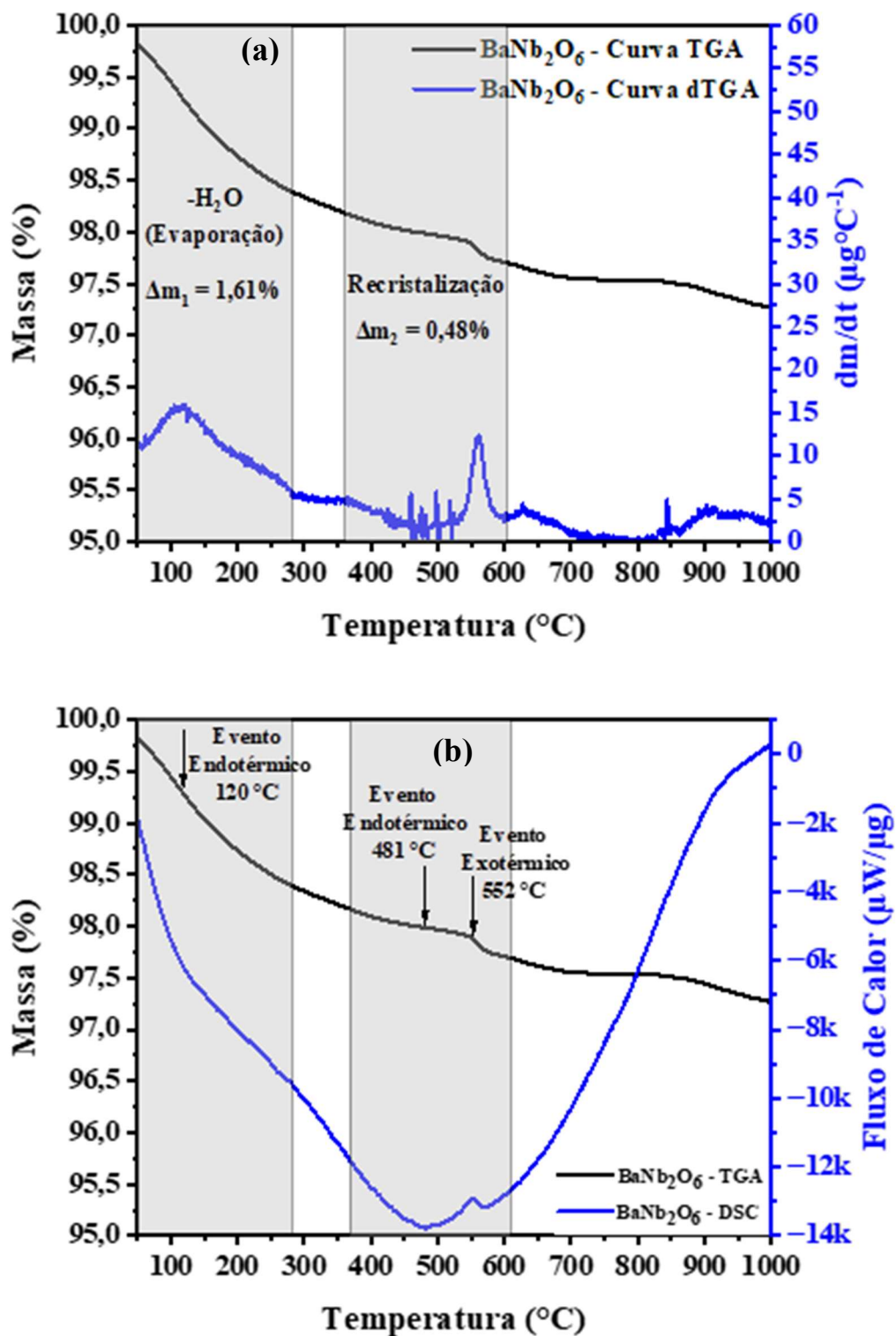


Figura 4.23 – (a) Curvas TGA e dTGA e (b) Curvas TGA e DSC da amostra de BaNb₂O₆ com tempo de moagem de 3h.

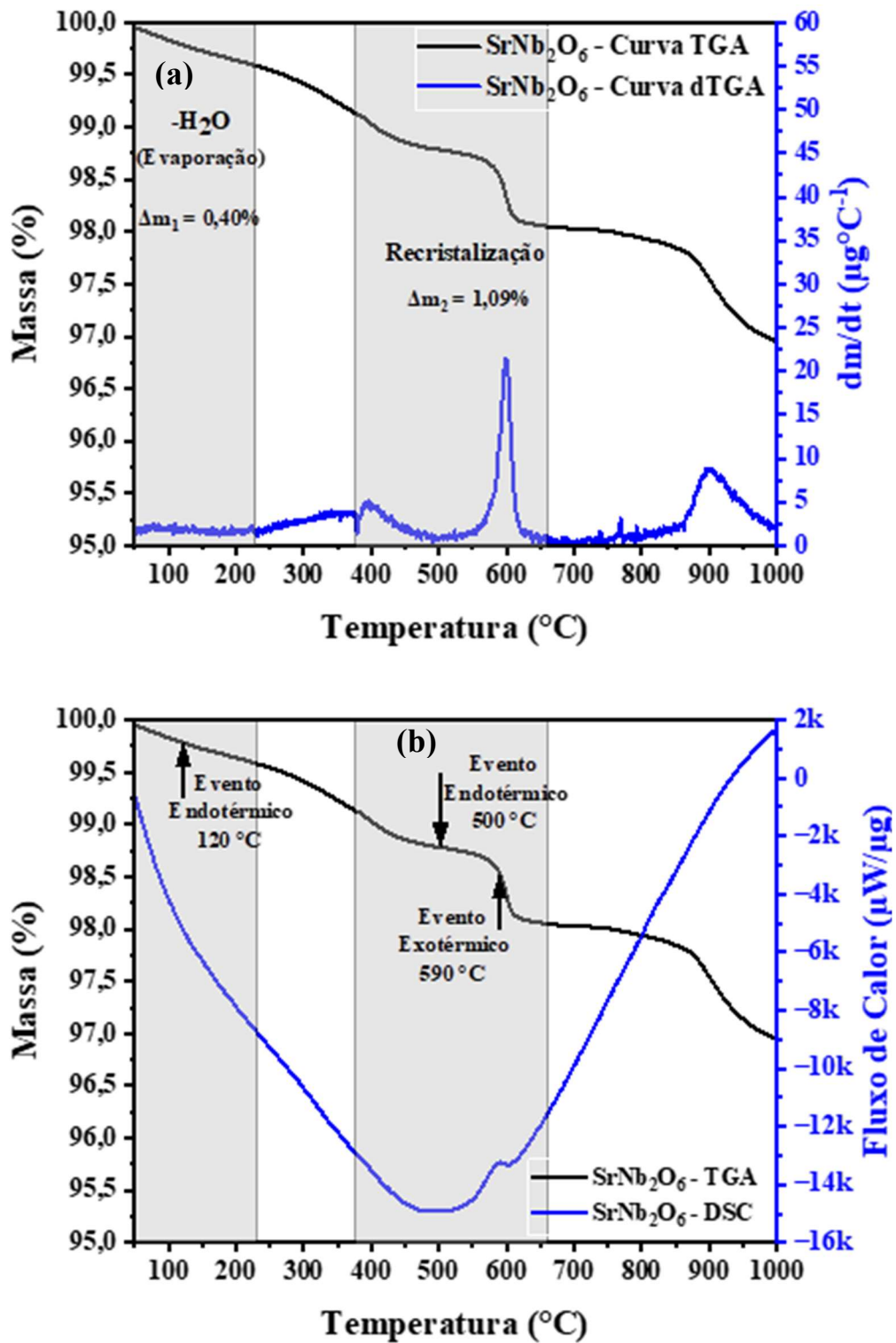


Figura 4.24 – (a) Curvas TGA e dTGA e (b) Curvas TGA e DSC da amostra de SrNb₂O₆ com tempo de moagem de 3h.

4.6.2 – Difração de raio X (DRX) após a exposição das amostras em diferentes temperatura

Para contribuir com as discussões sobre a estabilidade térmica das amostras de MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6 , que foram sintetizadas por 3h, as amostras foram submetidas a tratamentos térmico a temperatura de 400, 500, 600, 700 e 800°C por 1 hora. Posteriormente, foi realizada a caracterização por difração de raios X (DRX), cujos resultados estão apresentados nas Figuras 4.25, 4.26, 4.27 e 4.28.

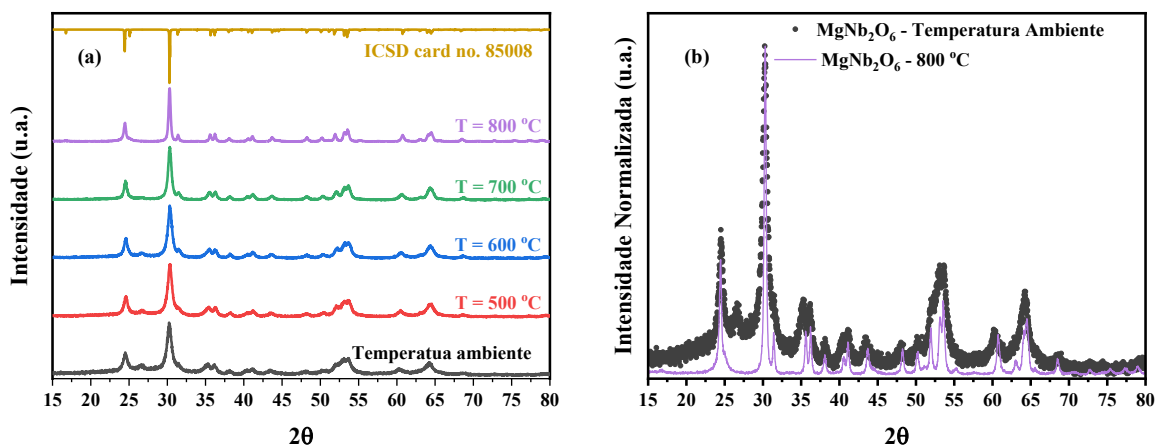


Figura 4.25 – (a) Difração de raios X do MgNb_2O_6 , sintetizado por 3h utilizando a técnica de moagem de alta energia à temperatura ambiente, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C, (b) Comparação entre os espectros da difração de raios X do MgNb_2O_6 sintetizado sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 800 °C.

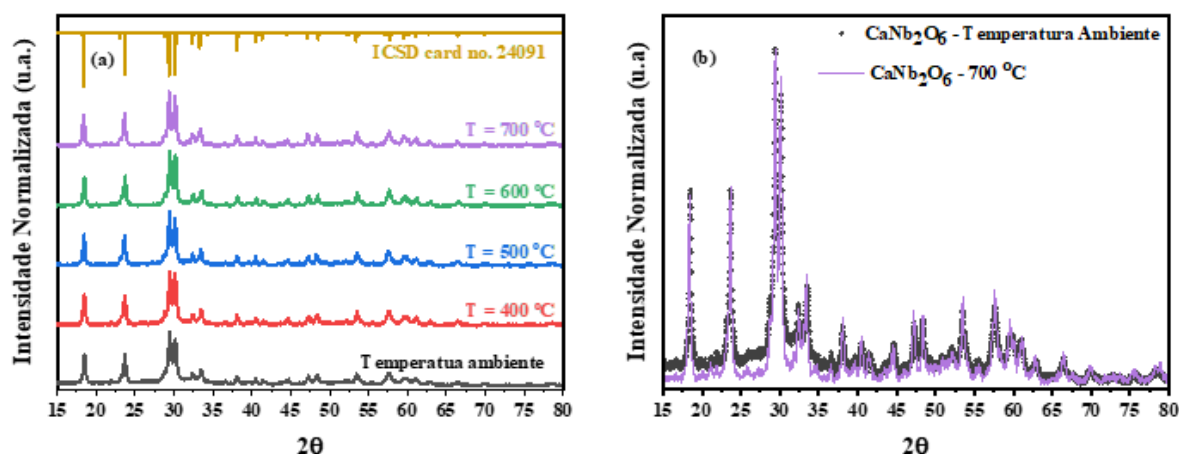


Figura 4.26 – (a) Difração de raios X do CaNb_2O_6 , sintetizado por 3h utilizando a técnica de moagem de alta energia à temperatura ambiente, 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C, (b) Comparação entre os espectros da difração de raios X do CaNb_2O_6 sintetizado sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 700 °C.

Pode-se observar nas Figuras 4.25(a), 4.26(a), 4.27(a) e 4.28(a) que as estruturas das amostras sintetizadas se apresentam estáveis até 800°C para a amostra de MgNb_2O_6 e 700°C para as amostras de CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6 , relacionados com aparecimento ou desaparecimento de picos associados à planos cristalográficos de estruturas secundárias ou polimorfos não estequiométricos, confirmando que os eventos identificados nas técnicas termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) na região de temperatura entre 400 e 800 °C (Figuras 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24) estão relacionados a estabilidade estrutural no intervalo térmico investigado.

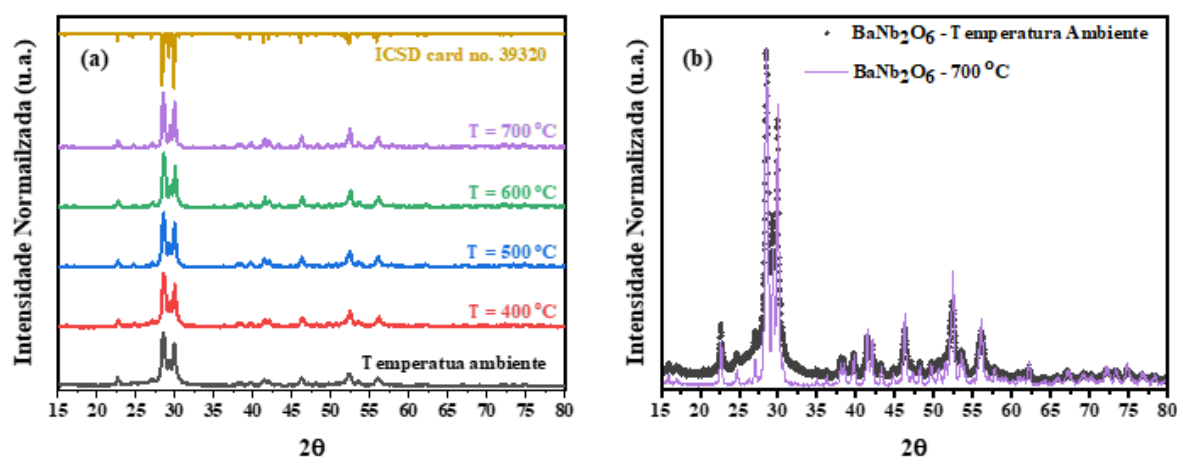


Figura 4.27 – (a) Difração de raios X do BaNb_2O_6 , sintetizado por 3h utilizando a técnica de moagem de alta energia à temperatura ambiente, 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C, (b) Comparação entre os espectros da difração de raios X do BaNb_2O_6 sintetizado sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 700 °C.

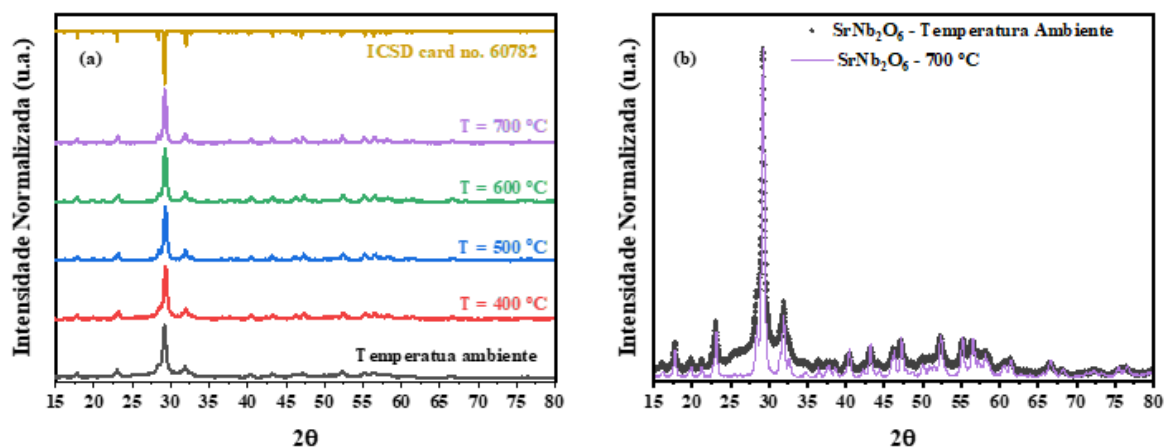


Figura 4.28 – (a) Difração de raios X do SrNb_2O_6 , sintetizado por 3h utilizando a técnica de moagem de alta energia à temperatura ambiente, 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C, (b) Comparação entre os espectros da difração de raios X do SrNb_2O_6 sintetizado sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 700 °C.

As modificações evidenciadas nas Figuras 4.25(b), 4.26(b), 4.27(b) e 4.28(b), que dizem respeito às variações nas intensidades e nos perfis dos picos dos padrões de difração coletados das amostras de MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6 sintetizadas em condições de temperatura ambiente e após tratamento térmico a 800°C para a amostra de MgNb_2O_6 e 700°C para as amostras de CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6 , sugerem um aumento do grau de cristalinidade e predominância da fase desejada nas amostras.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES DA CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS MODIFICADOS COM OS NIOBATOS SINTETIZADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados decorrentes das técnicas de caracterização propostas no Capítulo 3 para estudo das propriedades e estabilidade eletroquímica de eletrodos modificados com os niobatos de metais alcalinos terrosos (MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6), sintetizados por meio da rota de moagem de alta energia, sem a necessidade de tratamento térmico posterior. Serão fornecida uma série de análises e discussões sobre os resultados das caracterizações utilizando as técnicas de voltametria cíclica, espectroscopia da impedância eletroquímica potenciostática e voltametria de onda quadrada.

5.1 – Técnica de voltametria cíclica para avaliação dos eletrodos modificados por MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada neste trabalho para estudar o comportamento eletroquímico dos materiais sintetizados, facilitando a identificação de processos redox, a avaliação da eficiência de armazenamento de carga e a compreensão da influência da taxa de varredura na resposta eletroquímica.

5.1.1 – Janela de potencial da voltametria cíclica para eletrodos modificados

Com base em Mohamad (2025), que relata que eletrólitos aquosos geralmente apresentam uma janela de potencial de aproximadamente 1,0 V, neste estudo foi adotada uma faixa de varredura de -1,0 V a 1,0 V para avaliação eletroquímica dos eletrodos contendo material ativo com diferentes niobatos sintetizados (MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 , SrNb_2O_6). As análises foram realizadas em solução aquosa contendo $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em eletrólito suporte de KCl com concentração de 0,1 mol/L, utilizando uma velocidade de varredura de 100 mV/s.

A Figura 5.1 apresenta os voltamogramas cíclicos, realizados na faixa de -1,0 V a +1,0 V, que revelaram a presença de variações discretas nos valores de corrente, caracterizadas por picos bem definidos, o que indica a ocorrência de processos redox

específicos do material analisado. No entanto, não foram observados aumentos abruptos da corrente anódica ou catódica que caracterizariam a dissolução do material do eletrodo ou à perda de contato elétrico entre a superfície do material ativo (niobatos / carbono black / PVDF) e o substrato condutor (FTO), conforme indicado por Mohamad (2025), o que demonstrariam uma instabilidade eletroquímica, possivelmente resultante da eletrólise da água (Ferreira, 2021).

O comportamento observado na Figura 5.1 sugere que a faixa de potencial empregada está dentro da janela de estabilidade eletroquímica do sistema, sendo eletroquimicamente segura para estudos de reações redox do material, sem interferência de processos parasitas. Assim, a janela de potencial entre -1,0 V e +1,0 V pode ser considerada adequada para a caracterização eletroquímica do sistema, permitindo a investigação seletiva dos eventos redox de interesse sem degradação do meio eletrolítico.

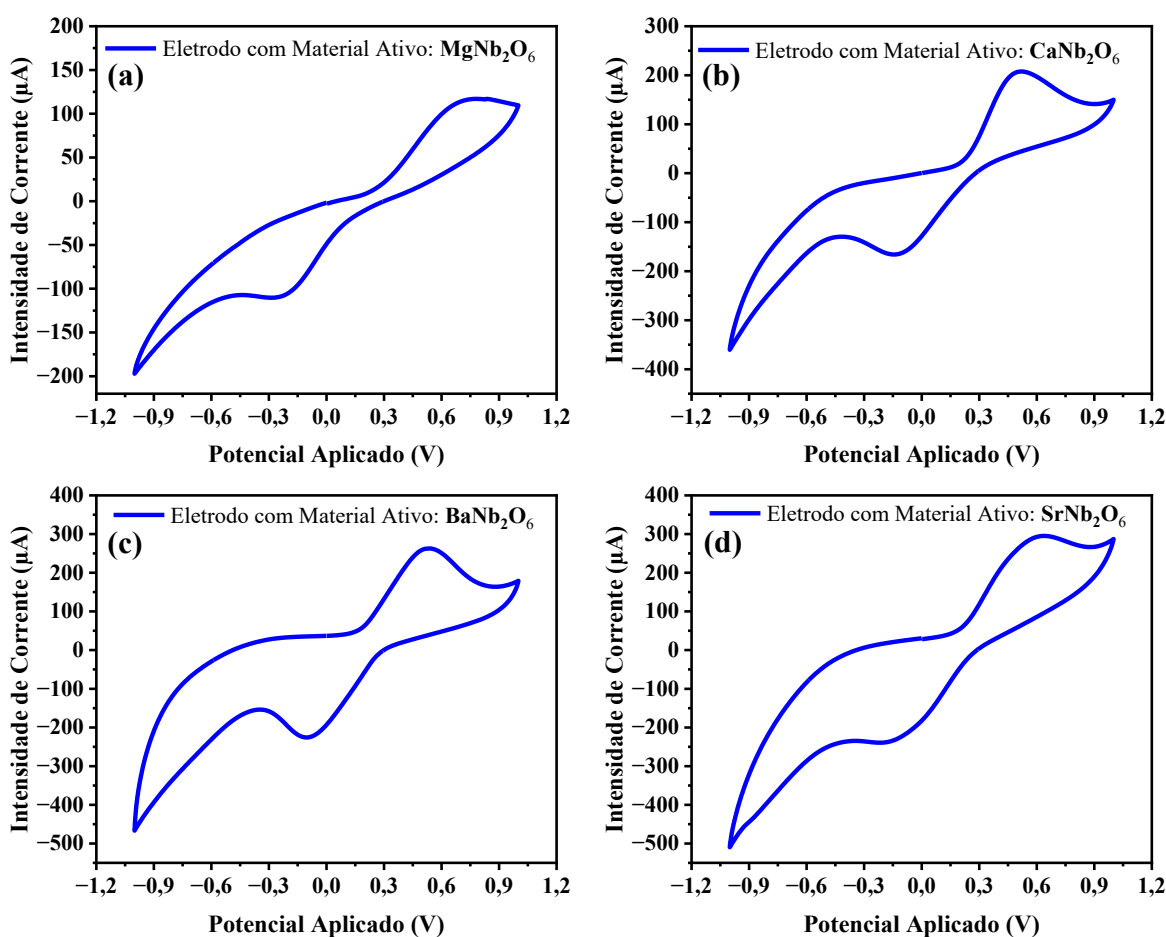


Figura 5.1 – Voltamograma cíclico dos eletrodos com material ativo composto por (a) MgNb_2O_6 , (b) CaNb_2O_6 , (c) BaNb_2O_6 e (d) SrNb_2O_6 em solução aquosa contendo 5×10^{-3} mol.L⁻¹ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em eletrólito suporte de KCl 0,1 mol/L, utilizando uma velocidade de varredura de 100 mV/s.

Essa ampla janela de potencial permite que os eletrodos à base de niobatos de metais alcalino terrosos, sintetizados neste trabalho, sejam capazes de detectar diferentes espécies redox com potenciais de redução compreendidos entre -1,0 V e +1,0 V. Isso inclui os íons de metais pesados como chumbo (Pb^{2+}) e cádmio (Cd^{2+}), sem a ocorrência de interferências associadas à eletrólise da água, garantindo assim maior seletividade e estabilidade durante as análises eletroquímicas.

5.1.2 – Reversibilidade e área de atividade dos eletrodos

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos modificados com os niobatos de metais alcalinos terrosos (MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6), sintetizados por meio da rota de moagem de alta energia, sem a necessidade de tratamento térmico posterior, em solução aquosa contendo 5×10^{-3} mol/L de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em eletrólito suporte de KCl com concentração de 0,1 mol/L, foram investigadas por meio de voltamogramas cíclicos, obtidos pela aplicação de uma diferença de potencial no intervalo de -0,7V a 1,0V, em diferentes velocidades de varredura (1 a 100 mV/s). Os resultados estão apresentados na Figura 5.2, todas as análises foram realizadas em triplicatas.

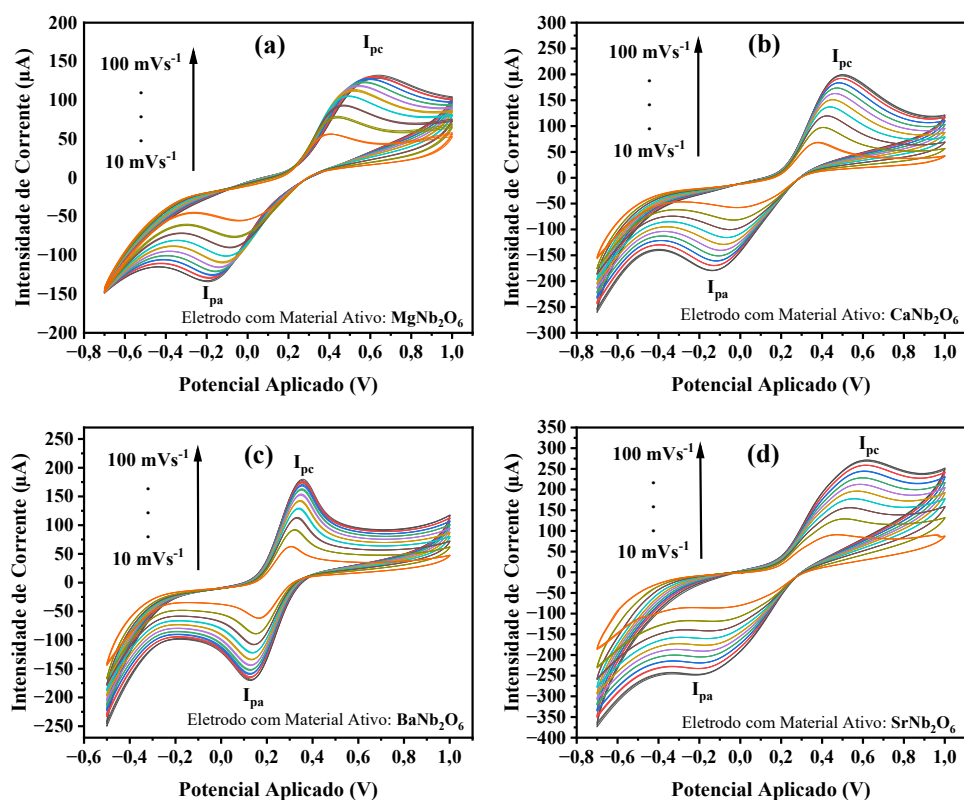


Figura 5.2 – Voltamograma cíclico dos eletrodos com material ativo de: (a) MgNb_2O_6 , (b) CaNb_2O_6 , (c) BaNb_2O_6 e (d) SrNb_2O_6 .

A partir dos resultados obtidos nos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 5.2, foi possível avaliar a relação das intensidades de correntes de pico (I_{PA} e I_{PC}) com o quadrado da taxa de varredura (v) durante o ensaio eletroquímico dos eletrodos, esses resultados são apresentados na Figura 5.3.

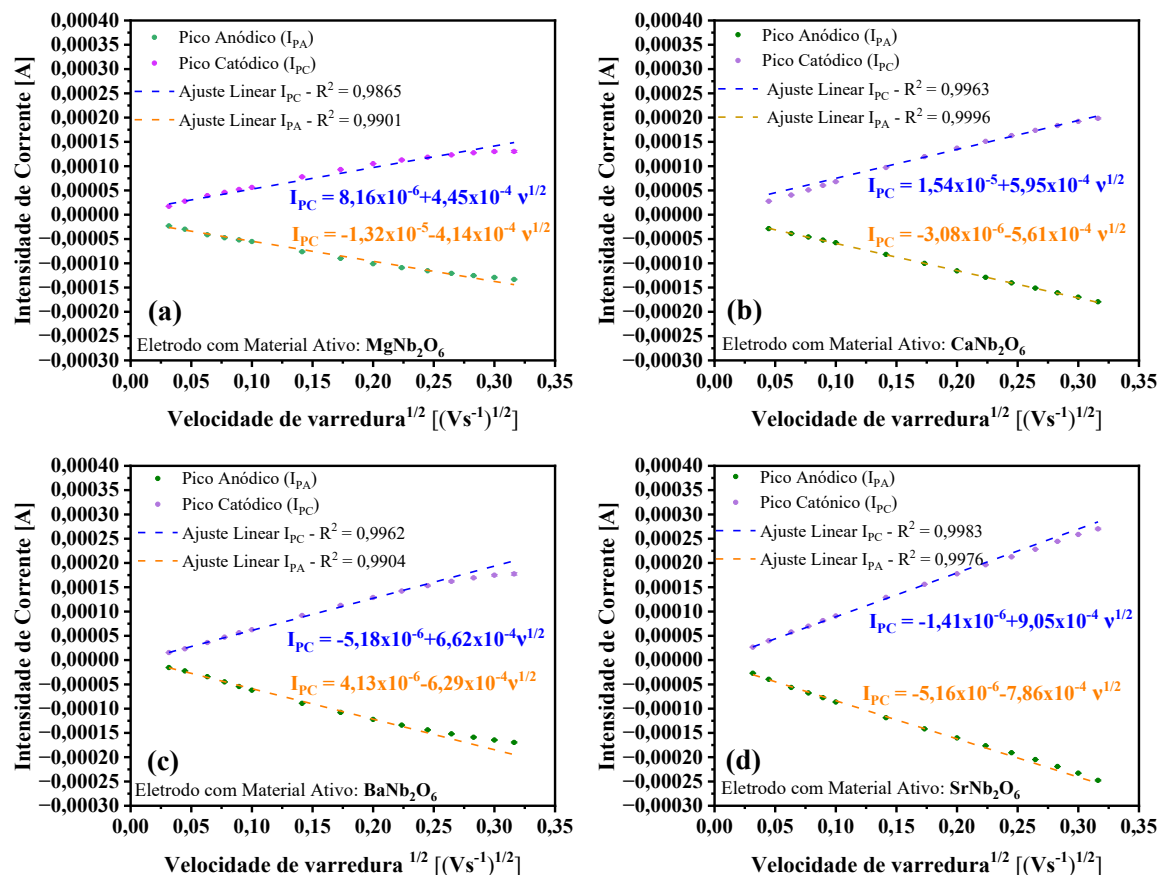


Figura 5.3 – Intensidade de corrente versus quadrado da taxa de varredura durante o ensaio eletroquímico dos eletrodos com material ativo de: (a) MgNb₂O₆, (b) CaNb₂O₆, (c) BaNb₂O₆ e (d) SrNb₂O₆.

Com base nas regressões lineares obtidas a partir das curvas apresentadas na Figura 5.3, foi possível determinar o coeficiente angular de cada equação da reta correspondente à relação entre a corrente de pico (I_p) e a raiz quadrada da taxa de varredura ($v^{1/2}$). A partir desses coeficientes e aplicando a equação de Randles-Sevcik (Equação 3.19), foram calculadas as áreas eletroquimicamente ativas dos eletrodos modificados. Os valores obtidos foram: 0,12 cm² para o eletrodo de MgNb₂O₆, 0,16 cm² para CaNb₂O₆, 0,18 cm² para BaNb₂O₆ e 0,25 cm² para SrNb₂O₆. Esses resultados indicam uma redução da área ativa eletroquímica em relação à área geométrica do eletrodo de FTO com 1,00 cm², sugerindo que apenas uma fração da superfície do eletrodo está efetivamente disponível para os

processos de transferência de carga. Este resultado pode ser atribuído a diversos fatores relacionados à composição e estrutura do eletrodo, os quais merecem uma análise crítica.

Com base nos estudos de Xie; Holze (2022), se pode deduzir que esses resultados não estão associados apenas às propriedades intrínsecas dos materiais sintetizados, mas também à qualidade da dispersão, proporção e integração entre os componentes do eletrodo. Estratégias como otimização da proporção de polímero de ligação, controle da granulometria dos materiais e uso de técnicas de deposição mais homogêneas podem contribuir significativamente para o aumento da área eletroquimicamente ativa e para o desempenho eletroquímico global dos materiais propostos.

O material ativo, constituído pelos niobatos de metais alcalino-terrosos (MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6), apresentam propriedades físico-químicas distintas, que influenciam diretamente a exposição de sítios ativos. Morfologias mais compactas, baixa porosidade ou aglomeração de partículas podem reduzir a superfície acessível ao eletrólito, comprometendo a área eletroquimicamente ativa, mesmo quando a massa do material é elevada.

O agente condutor, neste caso o carbono *black* obtido por calcinação de sementes de maracujá, também exerce papel crítico. A distribuição inadequada do carbono pode gerar zonas com baixa conectividade elétrica ou bloqueios físicos sobre os sítios ativos do material principal. Ainda que apresente boa condutividade intrínseca, a má dispersão do carbono no composto pode limitar sua efetividade em conectar eletricamente todo o volume ativo ao substrato condutor.

O polímero de ligação (PVDF) é possivelmente um dos componentes mais impactantes na redução da área eletroquimicamente ativa. Quando presente em excesso ou mal homogeneizado, o PVDF pode recobrir parcialmente a superfície dos niobatos e do carbono condutor, formando uma barreira física que restringe o contato entre o material ativo e o eletrólito. Além disso, sua natureza hidrofóbica pode prejudicar a molhabilidade da superfície do eletrodo, reduzindo a difusão iônica e a eficiência dos processos eletroquímicos.

O substrato condutor de FTO também pode influenciar a área eletroquimicamente ativa, especialmente se houver falhas de aderência ou irregularidades na superfície de contato. Deficiências na interface entre a pasta eletroativa e o FTO podem gerar zonas com baixa transferência de carga, comprometendo a coleta eficiente da corrente gerada no material ativo.

Com base na Figura 5.2, a Figura 5.4 apresenta as variações da diferença de potencial entre os picos anódico e catódico (ΔE_p) em função da velocidade de varredura (v) para os diferentes eletrodos modificados com os materiais ativos ($MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ e $SrNb_2O_6$). Observa-se que o valor de ΔE_p aumenta gradualmente com o aumento da velocidade de varredura, o que indica que, nessas condições, o sistema se afasta da reversibilidade ideal e passa a apresentar um comportamento característico de um processo quase reversível (Yamada et al., 2022). O comportamento quase reversível do processo justifica as distorções observadas nos pontos do gráfico de I_p em função de $v^{1/2}$ em relação às respectivas regressões lineares (Figura 5.3) (Yamada et al., 2022).

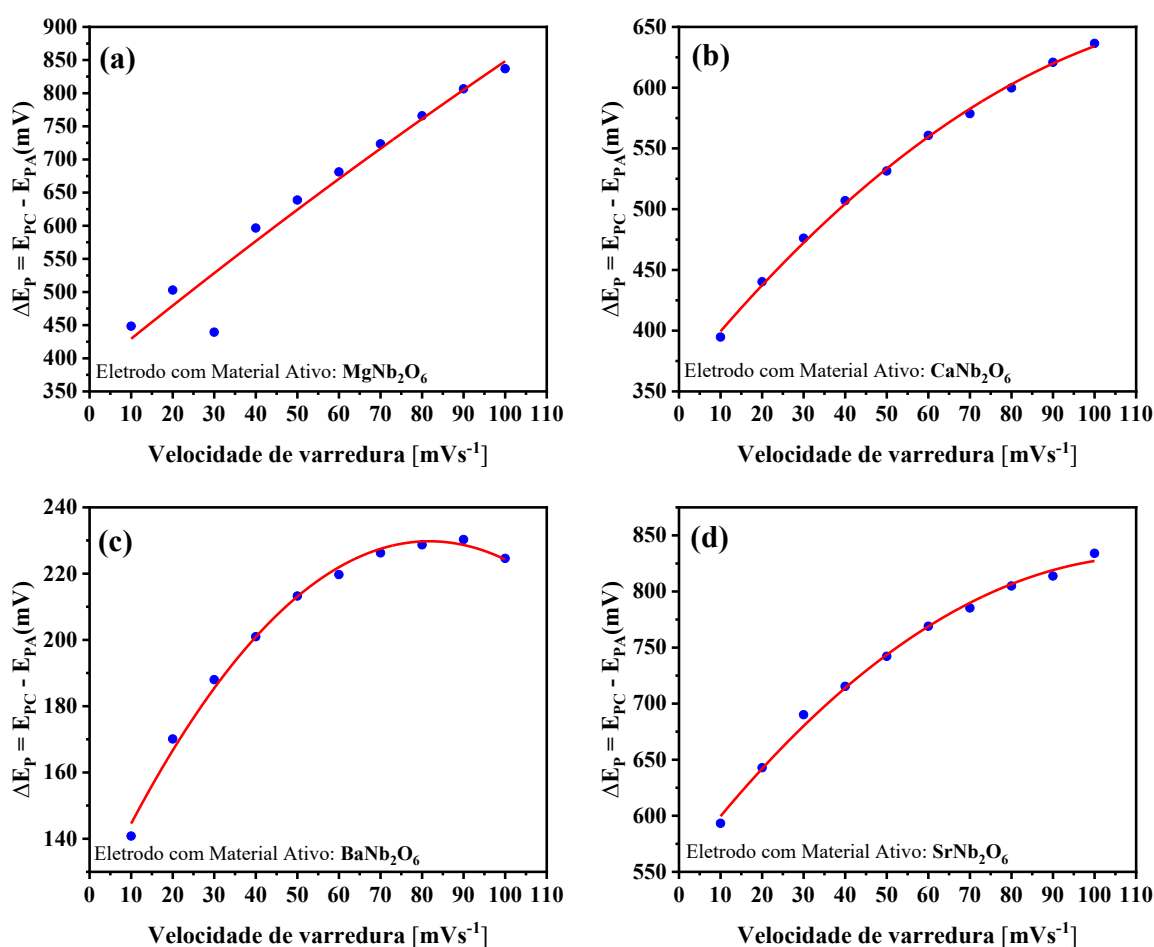


Figura 5.4 – Variações da diferença de potencial entre os picos anódico e catódico (ΔE_p) em função da velocidade de varredura (v) durante o ensaio eletroquímico dos eletrodos com material ativo de: (a) $MgNb_2O_6$, (b) $CaNb_2O_6$, (c) $BaNb_2O_6$ e (d) $SrNb_2O_6$.

Por fim, com base na abordagem apresentada por Yao et al. (2021) e discutido na secção 3.2, foi realizada uma análise do comportamento eletroquímico dos eletrodos

modificados por meio das curvas de voltametria cíclica, com o objetivo de identificar se o processo é predominantemente controlado por difusão ou se apresenta um comportamento dominado por capacitância. Inicialmente, traçou-se a curva do logaritmo da corrente de pico anódico (I_{PA}) ou catódico (I_{PC}) em função do logaritmo da velocidade de varredura (v), conforme descrito na Equação 3.20 (Figura 5.5). A inclinação da reta obtida nesse gráfico corresponde ao valor do parâmetro b , que fornece informações sobre o mecanismo predominante no processo eletroquímico. Valores de b próximos a 0,5 indicam que o processo é controlado por difusão, enquanto valores próximos a 1,0 sugerem que o processo é dominado por capacitância superficial. Conforme pode ser observado na Figura 5.5, os valores do parâmetro b para os eletrodos modificados com os materiais ativos $MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ e $SrNb_2O_6$ variaram entre 0,39 e 0,53. Esses valores estão próximos de 0,5, o que indica que as reações eletroquímicas nesses sistemas são predominantemente controladas por um processo de difusão.

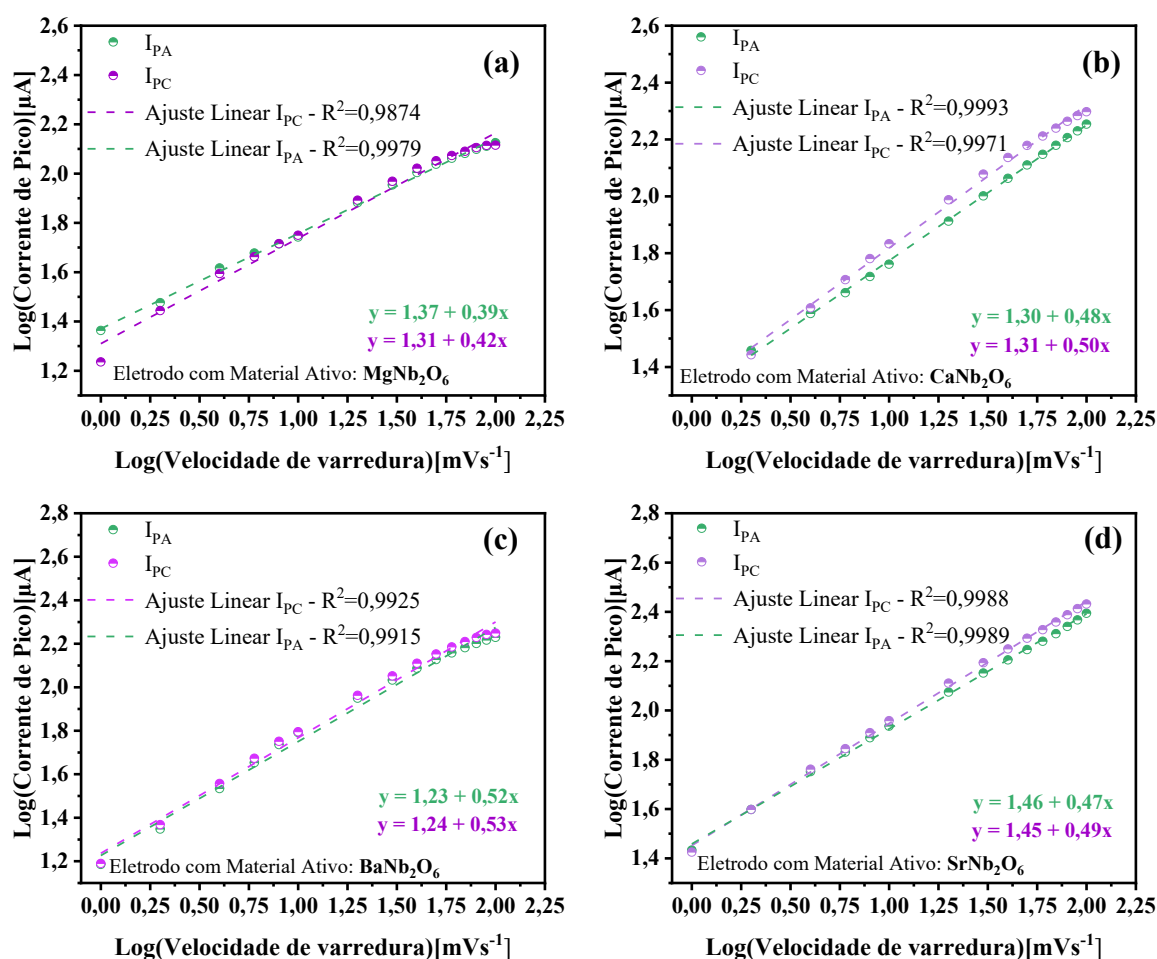


Figura 5.5 – Logaritmo da corrente de pico anódico (I_{PA}) ou catódico (I_{PC}) em função do logaritmo da velocidade de varredura (v) durante o ensaio eletroquímico dos eletrodos com material ativo de: (a) $MgNb_2O_6$, (b) $CaNb_2O_6$, (c) $BaNb_2O_6$ e (d) $SrNb_2O_6$.

Em uma segunda etapa, a Equação 3.22 foi utilizada para investigar de forma mais quantitativa a contribuição relativa de cada mecanismo (difusivo e capacitivo) na resposta de corrente do sistema. Para isso, a corrente obtida em diferentes velocidades de varredura foi normalizada por $v^{1/2}$ e representada graficamente em função de $v^{1/2}$. A partir da reta ajustada, foram determinados os coeficientes k_1 (relacionado à capacitância) e k_2 (relacionado à difusão), permitindo calcular a fração percentual da corrente atribuída a cada processo em diferentes condições experimentais (Figuras 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9). Essa análise combinada permitiu caracterizar com maior precisão a natureza do processo eletroquímico envolvido, evidenciando a influência das propriedades dos materiais ativos utilizados na modificação dos eletrodos sobre a dominância do comportamento difusivo.

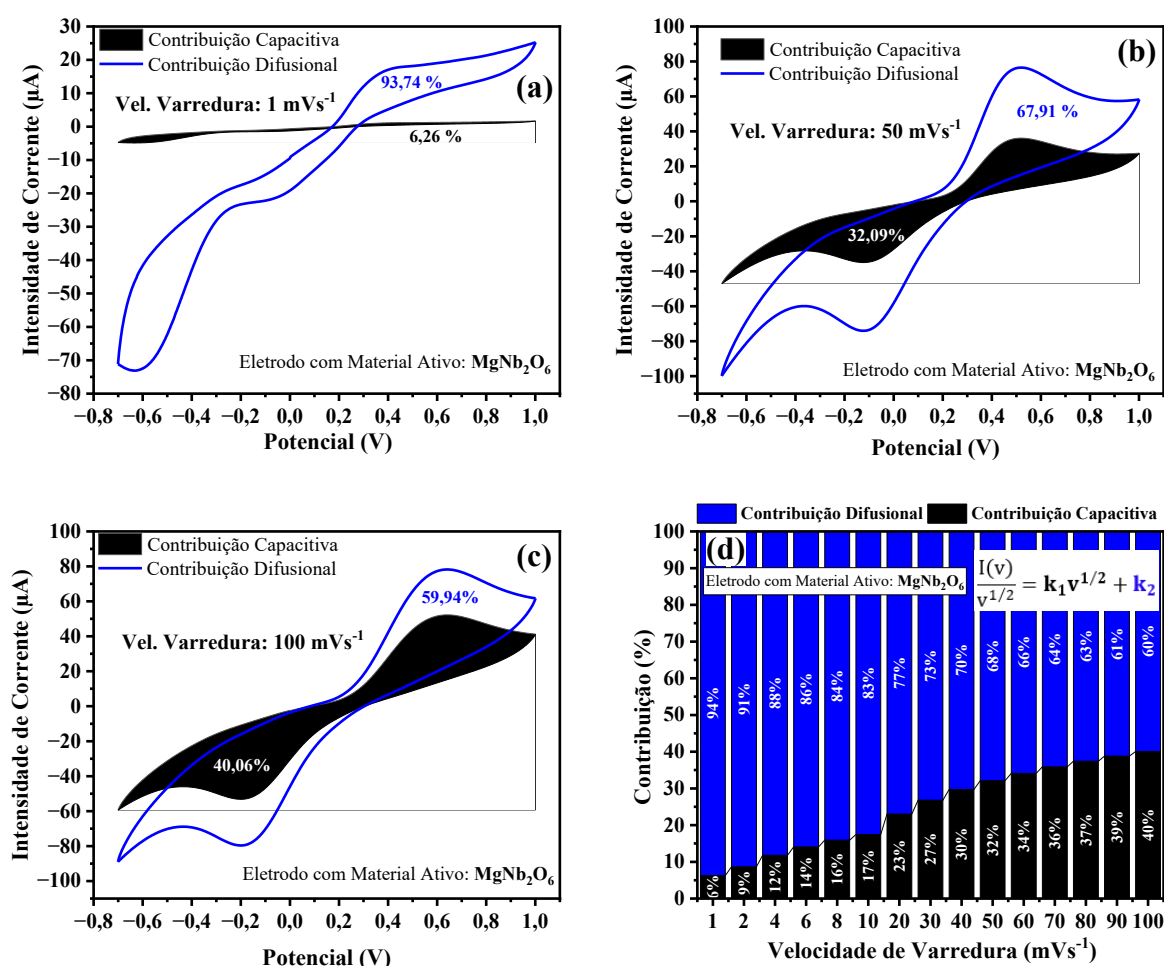


Figura 5.6 – Contribuição das correntes capacitiva e difusiva do eletrodo com material ativo de MgNb_2O_6 nas seguintes velocidades de varredura: (a) 1 mV/s, (b) 50 mV/s (c) 100 mV/s e (d) variação de 1 a 100 mV/s.

A difusão iônica nos eletrólitos é um fator determinante para o desempenho de dispositivos eletroquímicos, sendo responsável pelo transporte eficiente de espécies carregadas entre os eletrodos. Seja em eletrólitos líquidos, sólidos ou gelificados, a capacidade de sustentar reações eletroquímicas está diretamente associada à mobilidade iônica e ao coeficiente de difusão dos materiais ativos. Limitações nesse transporte levam à formação de gradientes de concentração, aumentando a polarização e reduzindo a eficiência energética dos dispositivos (Heubner; Schneider; Michaelis, 2020). Dessa forma, a contribuição difusiva do eletrólito constitui um elemento central na manutenção da corrente eletroquímica e na estabilidade de operação dos sistemas.

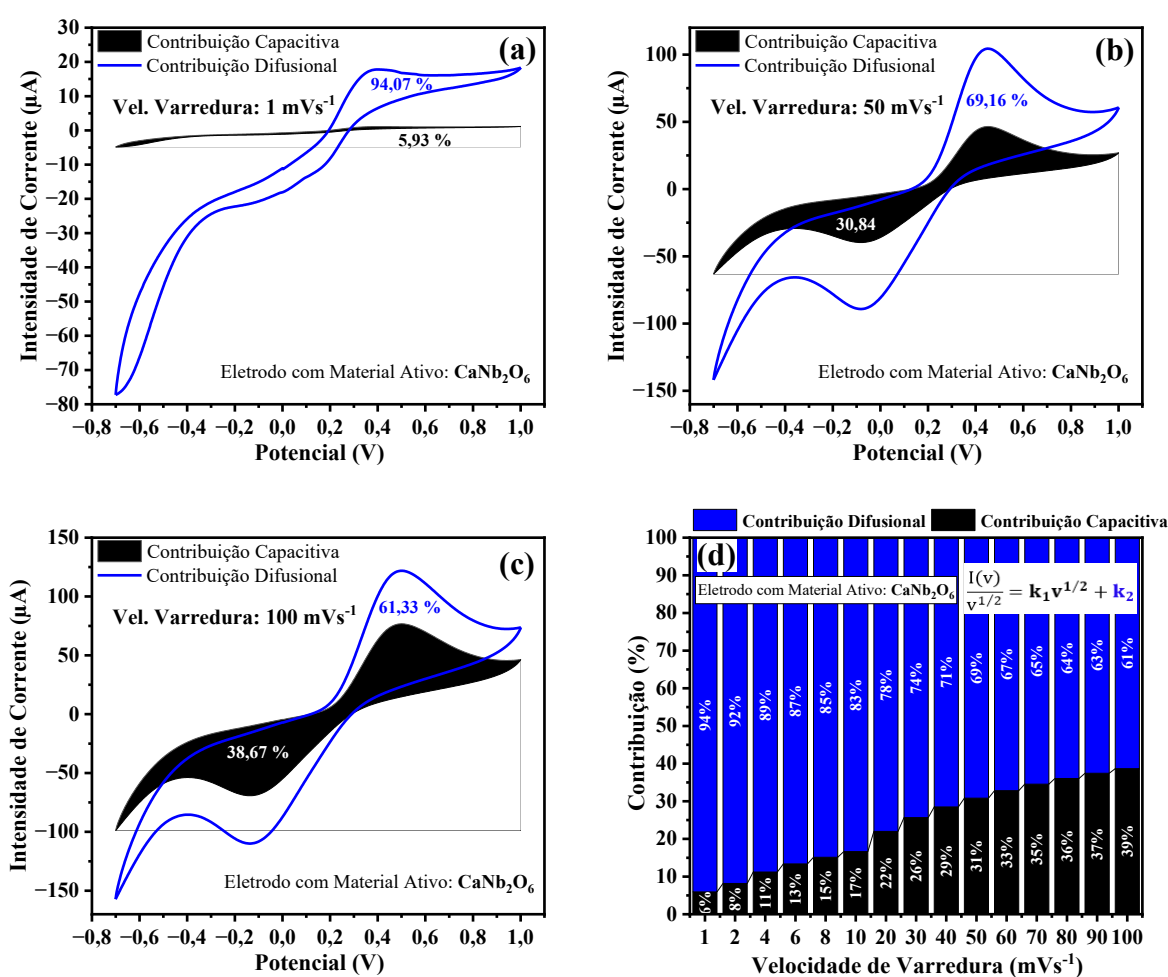


Figura 5.7 – Contribuição das correntes capacitiva e difusiva do eletrodo com material ativo de CaNb_2O_6 nas seguintes velocidades de varredura: (a) 1 mV/s, (b) 50 mV/s (c) 100 mV/s e (d) variação de 1 a 100 mV/s.

No contexto das baterias recarregáveis, especialmente as de íons de lítio, a difusão iônica no eletrólito torna-se crítica durante regimes de alta taxa de carga e descarga. Nesses

casos, a demanda por transporte rápido de íons lítio pode superar a capacidade de difusão do eletrólito, gerando forte polarização por concentração e queda acentuada do potencial terminal (Heubner et al., 2021). Tais limitações difusivas tornam-se ainda mais relevantes em baterias de próxima geração, que utilizam íons maiores (como Na^+ , Mg^{2+} ou Ca^{2+}), cujas mobilidades e coeficientes de difusão são intrinsecamente menores (Balaouras et al., 2025). Assim, o desempenho da célula, em termos de densidade de corrente, eficiência de carga e durabilidade, depende diretamente da eficiência do transporte difusivo no eletrólito.

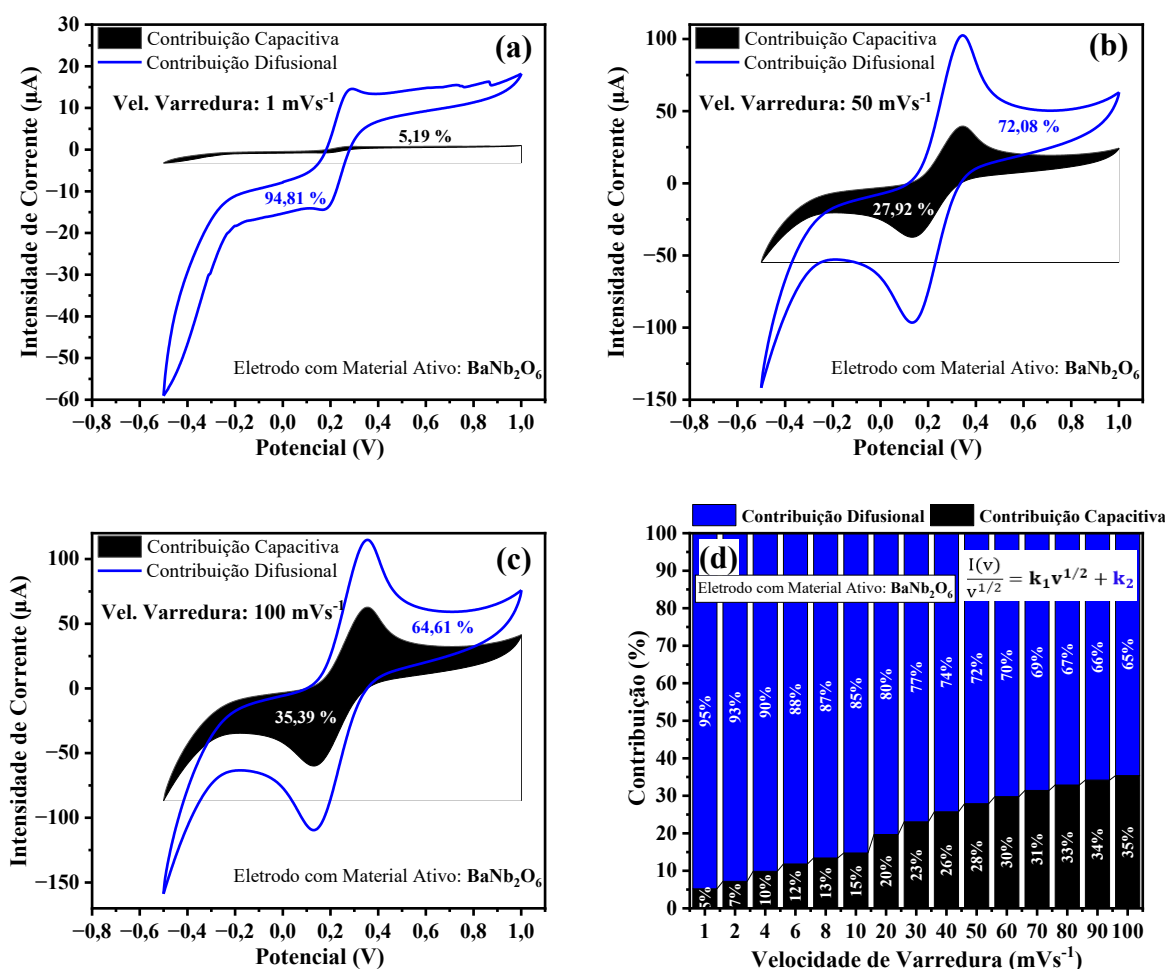


Figura 5.8 – Contribuição das correntes capacitiva e difusiva do eletrodo com material ativo de BaNb_2O_6 nas seguintes velocidades de varredura: (a) 1 mV/s, (b) 50 mV/s (c) 100 mV/s e (d) variação de 1 a 100 mV/s.

Em supercapacitores, que armazenam energia por meio da formação de dupla camada elétrica ou por pseudocapacitância superficial, a difusão dos íons do eletrólito até os poros ativos do eletrodo é essencial para garantir alta densidade de potência. Quando o transporte iônico é restrito, observa-se perda de capacitância em altas frequências e diminuição da

eficiência de carregamento dos eletrodos (Mendhe; Panda, 2023). Estratégias como o uso de eletrodos em camadas e otimização da estrutura porosa têm sido adotadas para reduzir limitações difusivas e melhorar o desempenho eletroquímico, especialmente em altas taxas de varredura (Drummond et al., 2019).

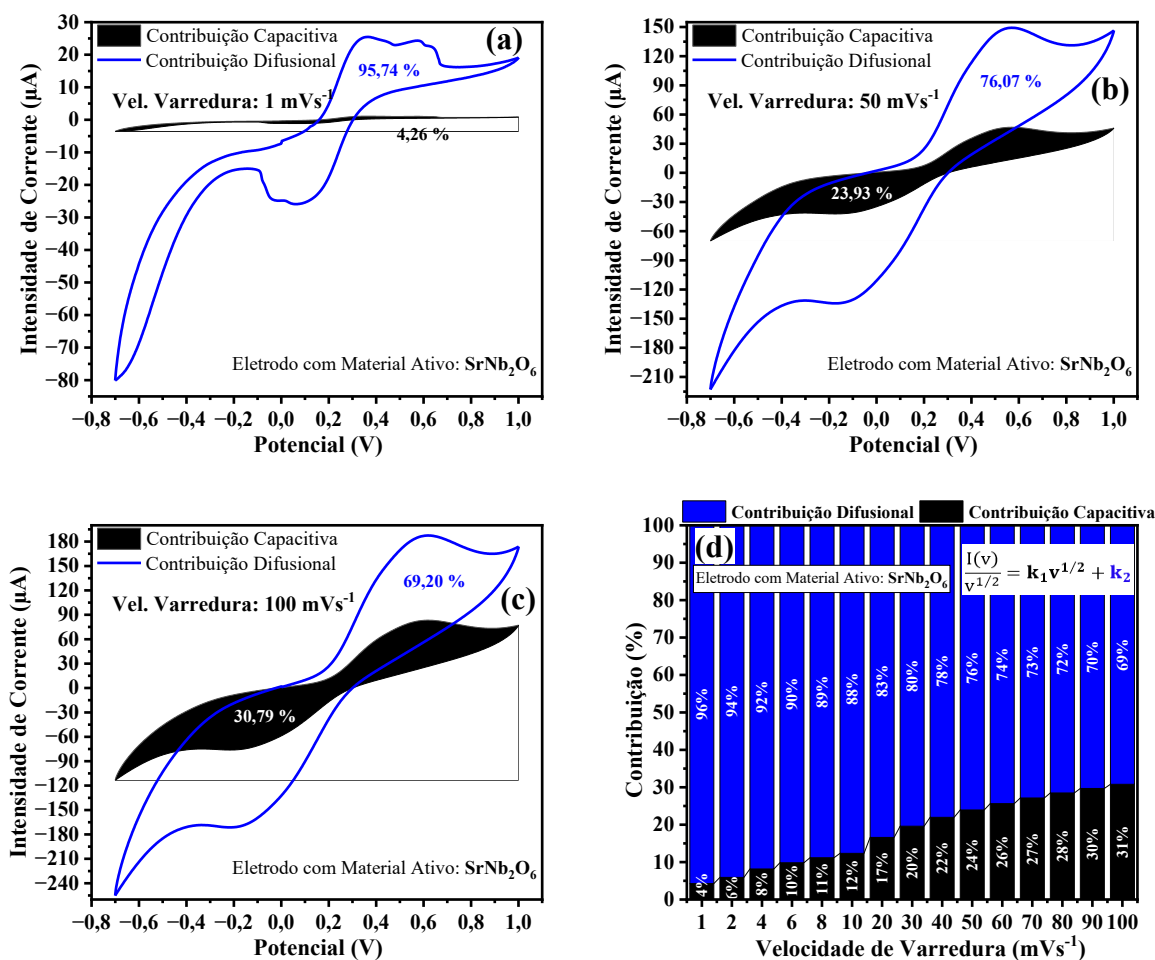


Figura 5.9 – Contribuição das correntes capacitiva e difusiva do eletrodo com material ativo de SrNb₂O₆ nas seguintes velocidades de varredura: (a) 1 mV/s, (b) 50 mV/s (c) 100 mV/s e (d) variação de 1 a 100 mV/s.

Já nos sensores eletroquímicos, a difusão é frequentemente a etapa limitante da resposta analítica. Em sensores amperométricos, por exemplo, a corrente medida é proporcional à taxa com que o analito se difunde até a superfície do eletrodo, tornando a eficiência difusiva um fator determinante da sensibilidade, da linearidade e do tempo de resposta do sensor (Karyakin et al., 2009). Portanto, em sistemas sensores, a difusão iônica no eletrólito é fundamental para a precisão e reprodutibilidade dos resultados.

Diante do exposto, conclui-se que os niobatos de metais alcalino-terrosos (MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6), sintetizados por meio da rota de moagem de alta energia, sem a necessidade de tratamento térmico posterior, quando utilizados como material aditivo em eletrodos de sistemas eletroquímicos, demonstraram predominância de comportamento difusivo (Figuras 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9). Essa característica é essencial para que materiais ativos possam ser empregados em eletrólitos de baterias, supercapacitores e sensores eletroquímicos, contribuindo para o transporte eficiente de íons e, conseqüentemente, para o desempenho eletroquímico dos dispositivos.

5.2 – Técnica da espectroscopia da impedância eletroquímica potenciostática para avaliação dos eletrodos modificados por MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6

Neste trabalho, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, operando em modo potenciostático, foi empregada para investigar as propriedades de transporte dos sistemas eletroquímicos cujos eletrodos de trabalho continham como material ativo os niobatos sintetizados (MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6), com medições realizadas na faixa de 10 mHz a 1 MHz. Os diagramas de Nyquist, apresentados na Figura 5.10, exibem para todos os analitos, uma resposta complexa, composta por dois arcos semicirculares sobrepostos, indicando a ocorrência de múltiplos processos relacionais característicos de sistemas eletroquímicos heterogêneos.

Com base na morfologia dos gráficos apresentados na Figura 5.10, foi adotado o modelo de circuito equivalente apresentado no item 3.3 (Figura 3.7).

A partir das Equações 3.26 e 3.27 e da estimativa dos parâmetros C_1 , C_2 , α_1 e α_2 , utilizando o método descrito no item 3.3, foi possível, estimar os valores das resistências R_1 e R_2 para todos os eletrodos avaliados (Tabela 5.1 e Figura 5.11). Esses valores permitiram estimar a condutividade iônica total da célula eletroquímica, considerando as contribuições combinadas do eletrólito, dos eletrodos e das conexões do sistema, conforme a Equação 3.31.

A Tabela 5.2 apresenta os valores de condutividade elétrica obtidos para cada eletrodo avaliado.

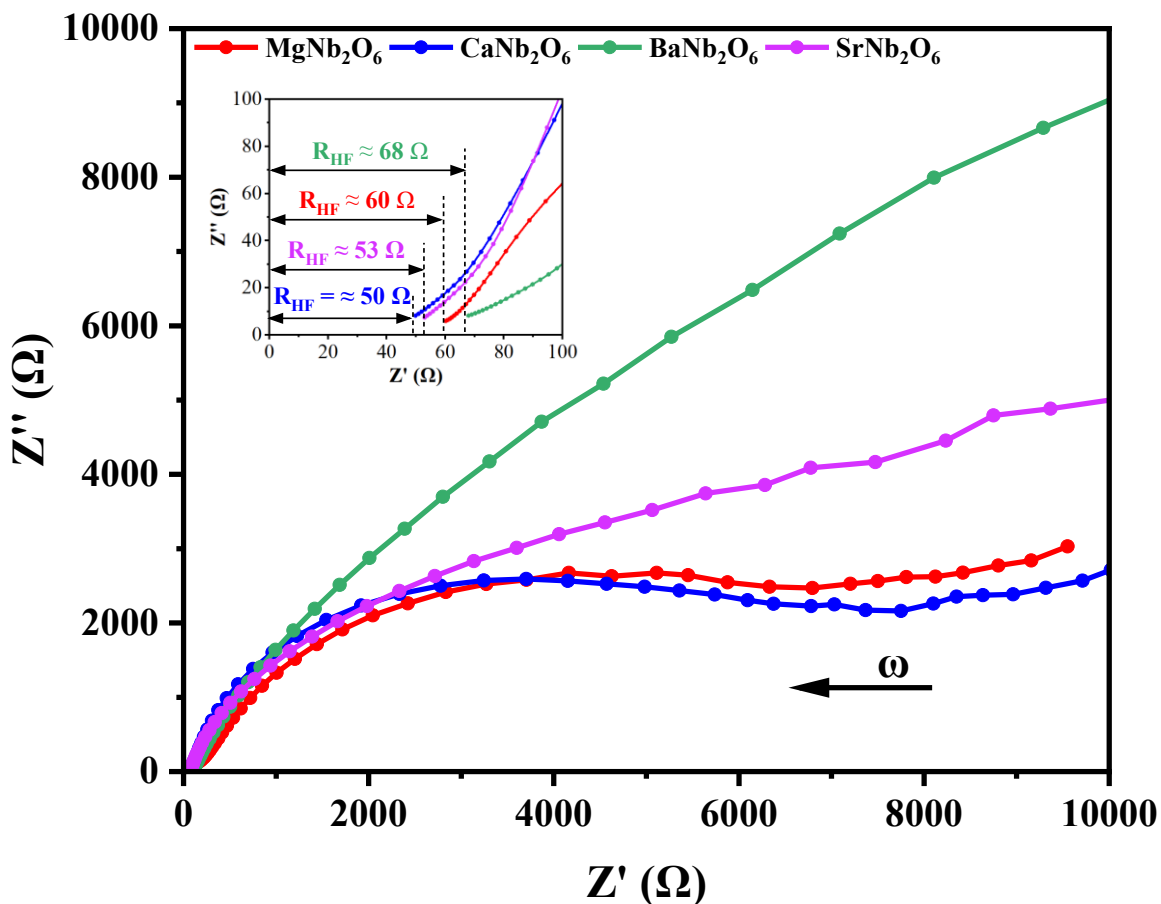


Figura 5.10 – Diagramas de Nyquist dos eletrodos com material ativo de MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6 , com medições realizadas na faixa de 10 mHz a 1 MHz.

Tabela 5.1: Parâmetros estimados por meio da ferramenta *Electrochemical Circle Fit* (Nova 2.1.8) e ajustados a partir da espectroscopia da impedância eletroquímica potenciostática, para eletrodos contendo ativos MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6 .

Material Ativo	Primeiro arco semicircular			Segundo arco semicircular		
	C_1 (μF)	α_1	$\approx R_1$ (Ω)	C_2 (μF)	α_2	$\approx R_2$ (Ω)
MgNb_2O_6	23,28	0,74	1025	74,64	0,75	7730
CaNb_2O_6	14,15	1,00	939	16,49	0,83	6867
BaNb_2O_6	167,45	0,77	6872	319,36	0,61	49835
SrNb_2O_6	22,34	0,86	4790	81,00	0,64	18316

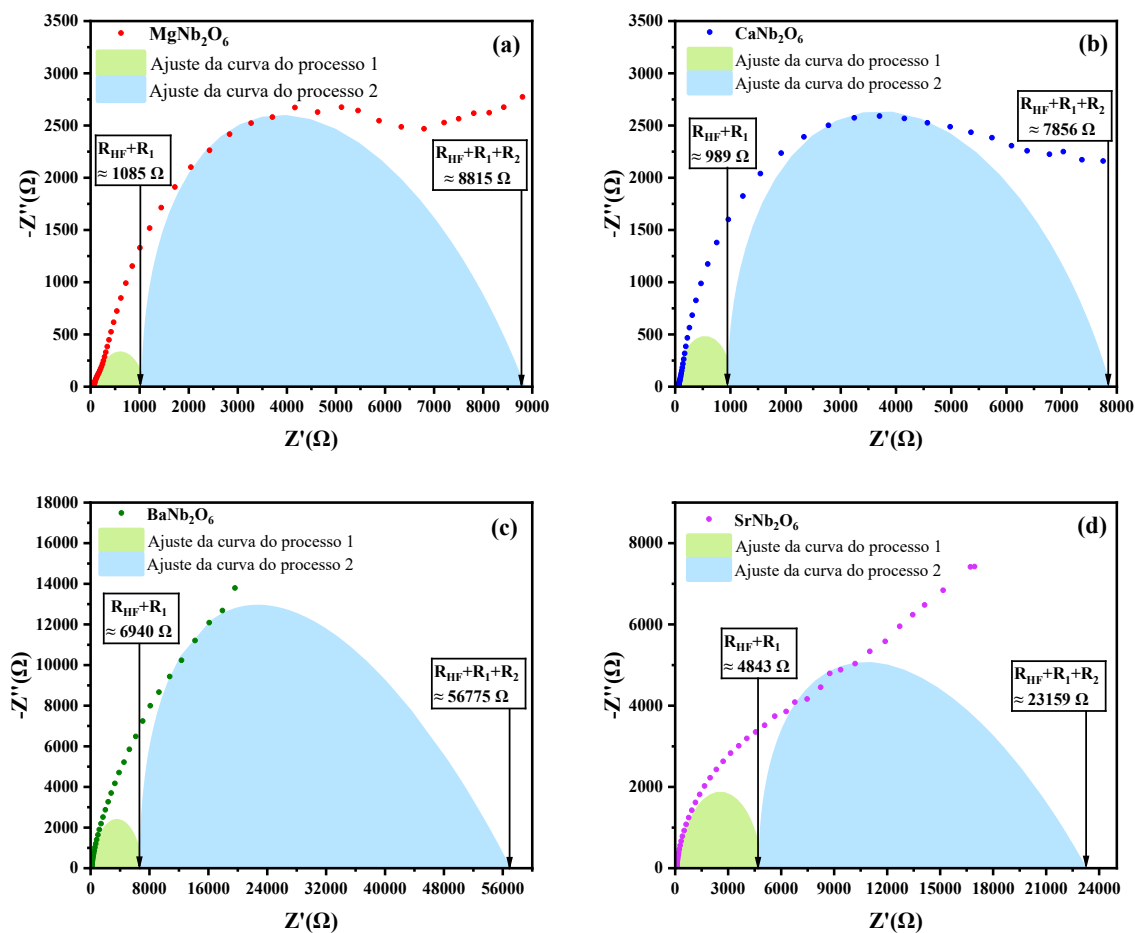


Figura 5.11 – Diagramas de Nyquist com desconvocação das curvas compostas por dois arcos semicirculares, indicando a ocorrência de múltiplos processos relacionais característicos de sistemas eletroquímicos heterogêneos nos eletrodos com material ativo de (a) MgNb_2O_6 , (b) CaNb_2O_6 , (c) BaNb_2O_6 e (d) SrNb_2O_6 , com medições realizadas na faixa de 10mHz a 1 MHz.

Huang et al. (2024), em sua revisão sobre o desempenho global dos principais eletrólitos sólidos utilizados, apresentam uma comparação entre as condutividades iônicas típicas de diferentes eletrólitos sólidos utilizados em baterias de lítio. Esse comparativo é apresentado na Tabela 5.3, na qual pode observar uma variação entre 10^{-6} e 10^{-2} S/cm.

Hou et al. (2023), desenvolveram um eletrólito polimérico de gel, utilizando madeira deslenificada como suporte estrutural, poliuretano como matriz e LiClO_4 como fonte de íons lítio. O material alcançou uma condutividade iônica de $2,9 \times 10^{-4}$ S/cm à temperatura ambiente. Quando empregado em supercapacitores de estado sólido com eletrodos de carvão ativado, o sistema apresentou uma capacitância de 155,7 F/g, energia específica de 11,49

Wh/kg e ciclagem estável por mais de 4000 ciclos, destacando-se como uma solução promissora e sustentável para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia.

Shoyiga; Fayemi (2025), apresentaram uma análise sobre o uso de polímeros condutores, como polianilina, polipirrol e politiofeno, e seus derivados em sensores eletroquímicos para a detecção de aditivos alimentares e farmacêuticos. O estudo destaca as propriedades desses materiais, especialmente suas condutividades elétricas típicas variando de 10^{-6} a 10^{-1} S/cm, que podem ser moduladas por dopagem e estrutura química. Tais polímeros atuaram como elementos de reconhecimento devido à sua alta sensibilidade, seletividade e estabilidade, permitindo o desenvolvimento de sensores eficientes baseados em técnicas como voltametria e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Tabela 5.2: Condutividade iônica total estimada para células eletroquímicas com eletrodos de trabalho contendo os materiais ativos MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6

Material Ativo	L (cm)	A (cm ²)	$\approx R_{\text{HF}}$ (Ω)	$\approx R_1$ (Ω)	$\approx R_2$ (Ω)	ΣR (Ω)	$\approx \sigma$ (S/cm)
MgNb_2O_6	0,03	0,12	60	1025	7730	8815	$2,84 \times 10^{-5}$
CaNb_2O_6	0,02	0,16	50	939	6867	7856	$1,59 \times 10^{-5}$
BaNb_2O_6	0,02	0,18	68	6872	49835	56775	$1,96 \times 10^{-6}$
SrNb_2O_6	0,02	0,25	53	4790	18316	23159	$3,45 \times 10^{-6}$

Diante de valores de condutividade observados na literatura (Hou et al., 2023; Huang et al., 2024; Shoyiga; Fayemi, 2025) (Tabela 5.3), é possível concluir que as condutividades iônicas estimadas para células eletroquímicas contendo materiais ativos sintetizados neste trabalho em seus eletrodos de trabalho (Tabela 5.2) estão em um nível inferior, quando comparados com eletrodos sólidos do tipo fosforeto, mas apresentam desempenhos comparados aos eletrólitos sólidos do tipo hidroboreto e óxidos, sintetizados por Sakamoto et al. (2023) e Ahmad et al. (2024a), com a vantagem de ser de baixo custo, devido ao nióbio ser um elemento com boa disponibilidade mundial, com maior reserva no Brasil. Tal condutividade indica que a amostra possui uma mobilidade iônica significativa, mas limitada para aplicações de alta corrente, sendo mais adequada para dispositivos como baterias de estado sólido, sensores eletroquímicos ou supercapacitores.

Tabela 5.3: Comparação de condutividades iônica entre diferentes tipos de eletrólitos sólidos utilizados em baterias de lítio

Tipos de Eletrólitos Sólidos	Fórmula Química	Condutividade Iônica - σ (S/cm)	Referências Bibliográfica
Sulfetos	Li ₆ PS ₅ Cl com terpolímero EMG	1,88x10 ⁻³	Hong et al. (2024)
	LiF@Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂	1,46 x10 ⁻³	Jin et al. (2023)
Óxidos	AlPO ₄ -SiO ₂ -Li ₄ P ₂ O ₇ com 8% em massa de LiBr	De 1,63x10 ⁻⁶ a 1,68x10 ⁻⁴	Ahmad et al. (2024a)
	Li _{1,5} Al _{0,5} Ge _{1,5} (PO ₄) ₃	2,50x10 ⁻⁴	Sun et al. (2024)
Haletos	ZrO ₂ (-ACl)-A ₂ ZrCl ₆ (A = Li ou Na)	De 4,00x0 ⁻⁴ a 1,30x10 ⁻³	Kwak et al. (2023)
Hidroboretos	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ -LiBH ₄	5,80x10 ⁻⁵	Sakamoto et al. (2023)
	Li ₂ (B ₁₁ H ₁₄)(CB ₁₁ H ₁₂) e Li ₃ (B ₁₁ H ₁₄)(CB ₉ H ₁₀) ₂	1,10x10 ⁻⁴ e 1,10x10 ⁻³	Payandeh et al. (2021)
Fosforeto	Li ₃ P, LiP, Li ₃ P ₇ , Li ₃ P ₁₁ , LiP ₇ , Li ₄ P ₃ , Li ₅ P ₄ e LiP ₅	De 10 ⁻⁴ a 10 ⁻²	Maltsev et al., (2023)
Polímero sólido	PFVS	6,30x10 ⁻⁴	Peng et al. (2024)
Matriz Polimérico	LiOTf, LLZTO e o compósito de PVDF/PVAC	5,09x10 ⁻⁴	Fan et al. (2024)

Fonte: Adaptado de Huang et al. (2024)

A resistência interfacial elevada ($(R_1 + R_2) \geq 10 \text{ k}\Omega$), observadas nos materiais ativos BaNb₂O₆ e SrNb₂O₆ (Tabela 5.2), sugere que a interface eletrodo/eletrólito pode ser um fator limitante no desempenho do dispositivo, podendo ser mitigada por dopagens (Ahmad et al., 2024a), modificações superficiais (Jiang et al., 2022) ou introdução de camadas interfaciais condutoras (Sakamoto et al., 2023).

Ahmad et al., (2024a), desenvolveram um eletrólito à base de óxido (AlPO₄-SiO₂-Li₄P₂O₇), sintetizado por rota convencional em estado sólido, que apresentou elevada estabilidade estrutural e excelente resistência à umidade. Embora a condutividade iônica inicial do material contendo Mn sinterizado a 900 °C tenha sido relativamente baixa (1,63x10⁻⁶ S/cm à temperatura ambiente), os autores demonstraram que a adição de 8% em massa de LiBr promoveu um aumento expressivo da condutividade, atingindo 1,68x10⁻⁴ S/cm. Esse aprimoramento foi atribuído à redução significativa das fronteiras de grão, sem a necessidade de sinterização em altas temperaturas, indicando que a dopagem com LiBr atua como estratégia eficaz para otimizar o transporte iônico em matrizes óxidas. Assim, os

compósitos ternários dopados com LiBr revelam-se candidatos promissores para aplicação em baterias de lítio, reunindo estabilidade, segurança e desempenho eletroquímico superior.

Jiang et al. (2022), com o objetivo de superar a limitação da baixa condutividade iônica apresentada por eletrólitos poliméricos sólidos, propuseram estratégias baseadas na modificação da morfologia superficial de matrizes à base de PVDF. Em um dos estudos, foi desenvolvido um eletrólito compósito contendo oxalato de níquel, o qual promoveu alterações significativas na estrutura superficial do PVDF, resultando em uma superfície mais densa e homogênea. Essa modificação demonstrou ser eficaz na redução da resistência à transferência de carga, favorecendo o transporte de íons lítio e refletindo-se em melhor desempenho eletroquímico. A análise por espectroscopia de impedância evidenciou uma melhoria substancial na condutividade iônica, que atingiu $1,5 \times 10^{-4}$ S/cm em temperatura ambiente, valor atribuído à menor porosidade superficial e à otimização dos caminhos de condução. Tais resultados indicam que o controle da microestrutura superficial é uma abordagem promissora para o desenvolvimento de eletrólitos sólidos com propriedades aprimoradas para aplicação em baterias de íons de lítio.

Sakamoto et al. (2023), com o intuito de superar as limitações relacionadas à baixa condutividade iônica do LiBH_4 isolado, foi desenvolvido um eletrólito sólido compósito à base de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) e LiBH_4 , ambos compatíveis com ânodos de lítio metálico. A preparação do LLZ por moagem manual, em substituição à moagem por bolas, favoreceu a obtenção de um compósito mais denso, sem formação de fases secundárias, conforme verificado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear com rotação em ângulo mágico. Durante a formulação do compósito, o LiBH_4 atuou como fase de preenchimento entre as partículas de LLZ, formando camadas interfaciais condutoras que facilitaram o transporte de íons Li^+ . Essa estrutura interfacial contínua promoveu um aumento significativo da condutividade iônica, atingindo $5,80 \times 10^{-5}$ S/cm, valor, aproximadamente 670 vezes superior ao do LiBH_4 isolado, mesmo em temperatura ambiente.

A análise de impedância permitiu extrair parâmetros relevantes para a compreensão da resposta elétrica e interfacial do material, e forneceu subsídios para o seu aprimoramento estrutural e funcional visando aplicações energéticas.

5.3 – Técnica da voltametria de onda quadrada (VOQ) para detecção dos metais pesados Pb^{2+} e Cd^{2+} em meio aquoso

Nesta etapa, foram realizados ensaios em triplicata para avaliar o comportamento eletroquímico das espécies Pb^{2+} (0,5 mg/L) e Cd^{2+} (0,2 mg/L), na superfície de eletrodos de trabalho modificados com os niobatos sintetizados ($MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ e $SrNb_2O_6$). As concentrações de Pb^{2+} (0,5 mg/L) e Cd^{2+} (0,2 mg/L) são estabelecidas pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº 430, de 13 de maio de 2011, que define os limites, condições e padrões de lançamento de efluentes. Os testes voltamétricos foram conduzidos em meio de eletrólito suporte composto por solução de KCl a 0,1 mol/L. Com o objetivo de avaliar o potencial dos eletrodos modificados com os niobatos sintetizados neste trabalho na quantificação de espécies de metais pesados, foram investigados os parâmetros eletroquímicos da técnica de Voltametria de Onda Quadrada (VOQ). A partir desses estudos, foram construídas curvas analíticas visando à estimativa dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para o íon Pb^{2+} .

5.3.1 – Estudo comparativo entre os eletrodos de trabalho modificados com os niobatos sintetizados ($MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ e $SrNb_2O_6$)

O estudo comparativo entre os eletrodos modificados com os niobatos sintetizados ($MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ e $SrNb_2O_6$), voltado à detecção das espécies Pb^{2+} e Cd^{2+} em suas superfícies, foi conduzido por meio da técnica de Voltametria de Onda Quadrada (VOQ), utilizando como eletrólito suporte uma solução de KCl a 0,1 mol/L. Para a realização dos ensaios, as etapas foram baseadas no procedimento sugerido por (Pu et al., 2021):

1 – Protocolo de limpeza da superfície dos eletrodos: antes e após cada ciclo de ensaio, o eletrodo de trabalho modificados com os niobatos sintetizados, o contra eletrodo de platina e o eletrodo de referência (Ag/AgCl em KCl 3 mol/L) foram imersos em uma solução de KCl 0,1 mol/L sob agitação e condicionados a um potencial constante de +0,4 V durante 300 segundos, com o objetivo de promover a limpeza da superfície dos eletrodos.

2 – Procedimento para detecção das espécies Pb^{2+} e Cd^{2+} na superfície dos eletrodos de trabalho: o eletrodo de trabalho, modificado com os niobatos sintetizados, juntamente com o contra eletrodo de platina e o eletrodo de referência (Ag/AgCl em KCl 3 mol/L), foi imerso em uma solução de KCl a 0,1 mol/L contendo íons Pb^{2+} (0,5 mg/L) ou Cd^{2+} (0,2 mg/L). Após a etapa de agitação e pré-concentração em potencial constante de -1,2 V durante 300

segundos, a solução foi mantida em repouso por 30 segundos e, em seguida, submetida à análise por Voltametria de Onda Quadrada (VOQ). A varredura de potencial foi realizada na faixa de $-0,2$ V a $-1,0$ V, com amplitude de 40 mV, incremento de 5 mV e frequência de 15 Hz. O procedimento foi executado em triplicata, e entre cada ciclo foi adotado o protocolo de limpeza da superfície dos eletrodos, conforme descrito no item 1.

A Figura 5.12 apresenta as curvas de VOQ obtidas para a concentração de $0,5\text{mg/L}$ de Pb^{2+} em solução de $\text{KCl } 0,1\text{mol/L}$, utilizando diferentes eletrodos de trabalho modificados. O sinal de corrente de pico associado à oxidação do Pb^{2+} ($E \approx -0,50$ V) no eletrodo modificado com SrNb_2O_6 foi de 2,06 vezes maior do que aquele registrado para o eletrodo modificado com carbono *black* puro. Em contrapartida, os eletrodos modificados com MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 e BaNb_2O_6 apresentaram correntes de pico 1,31, 2,67 e 7,25 vezes menores, respectivamente, em comparação ao mesmo eletrodo de referência.

Na Figura 5.12 são apresentadas as curvas de VOQ obtidas para a detecção de Cd^{2+} na concentração de $0,2$ mg/L, em meio de $\text{KCl } 0,1$ mol/L, utilizando diferentes eletrodos de trabalho modificados. Verifica-se que os eletrodos modificados com SrNb_2O_6 e MgNb_2O_6 exibiram sinais de corrente de pico, associado à oxidação do Cd^{2+} ($E \approx -0,85$ V), respectivamente, de 3,54 e 1,34 vezes maiores que o observado para o eletrodo contendo apenas carbono *black*. Em contraste, os eletrodos modificados com CaNb_2O_6 e BaNb_2O_6 apresentaram respostas de corrente significativamente inferiores, sendo, respectivamente, 1,25 e 2,03 vezes menores que as do eletrodo de referência.

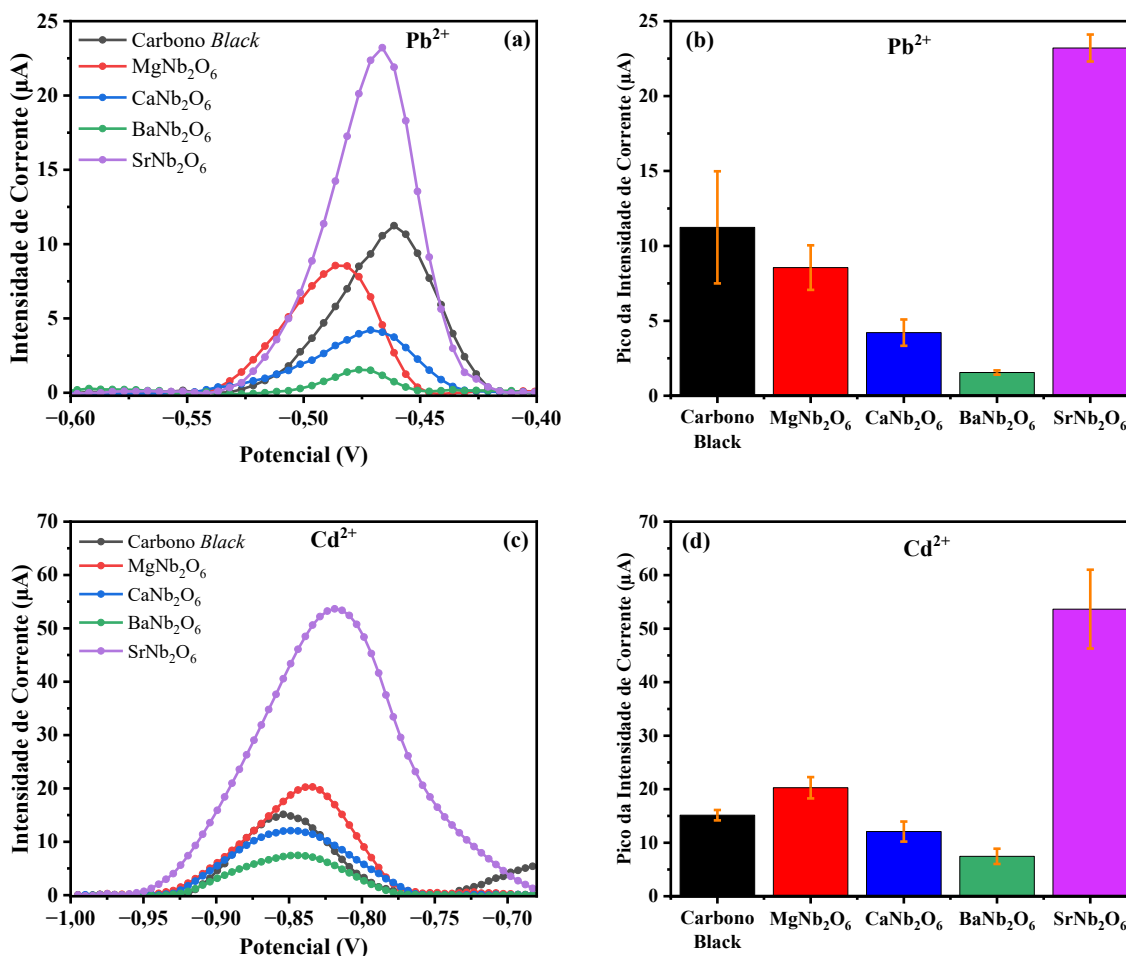


Figura 5.12 – Voltamogramas de onda quadradas correspondentes aos picos de oxidação das espécies: (a) Chumbo (Pb²⁺) a 0,5 mg/L e (c) Cádmio (Cd²⁺) a 0,2 mg/L, bem como os gráficos de intensidade de corrente com seus respectivos desvios-padrão para as espécies (b) Pb²⁺ (0,5 mg/L) e (d) Cd²⁺ (0,2 mg/L), obtidos nas superfícies dos eletrodos modificados com carbono *black* (CB), CB + MgNb₂O₆, CB + CaNb₂O₆, CB + BaNb₂O₆ e CB + SrNb₂O₆, em solução de KCl 0,1 mol/L. Condições experimentais: tempo de deposição de 300s; potencial inicial: -0,2V; potencial final: -1,0V; frequência: 15Hz; amplitude de modulação: 40mV; incremento de potencial (ΔE): 5mV; e potencial de deposição: -1,2V; pH do eletrólito de suporte: 5,5.

A introdução de cátions de um metal alcalino-terrosos em estruturas cristalinas do tipo perovskita não promove interações químicas diretas com íons metálicos pesados, como Pb²⁺ e Cd²⁺. No entanto, sua presença induz modificações estruturais e eletrônicas relevantes, capazes de influenciar de maneira expressiva o desempenho eletroquímico dos materiais, como pode ser observado na Figura 5.12. Esses cátions desempenham papel importante na estabilidade da rede cristalina, contribuindo para a formação de vacâncias e imperfeições estruturais que se comportam como sítios ativos para adsorção de espécies eletroativas.

A diferença nos raios iônicos entre os cátions incorporados permite ajustar propriedades como área superficial específica, porosidade e densidade de carga na superfície dos materiais. Tais características afetam diretamente a interação com os analitos, particularmente com os íons metálicos em solução. Esses efeitos estruturais e morfológicos se traduzem em sinais voltamétricos mais nítidos e em menores valores de resistência de transferência de carga, conforme demonstrado por análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Assim, mesmo na ausência de afinidade química direta com os metais pesados, os niobatos contendo Mg, Ca, Sr ou Ba atuam como matrizes funcionais eficientes, promovendo a detecção sensível e seletiva dessas espécies por meio da modulação das propriedades físico-químicas da superfície ativa.

Embora o BaNb_2O_6 apresente o maior raio iônico (1,35 Å) entre os niobatos de metais alcalino-terrosos utilizados na modificação dos eletrodos, sua rede cristalina excessivamente expandida pode ter comprometido a coesão estrutural do material, dificultando a transferência eficiente de carga. Esse efeito pode ter contribuído para a menor intensidade de corrente observada nas análises de Voltametria de Onda Quadrada (VOQ), durante o processo de oxidação dos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} .

Os resultados apresentados na Figura 5.12, revelaram que, entre os niobatos de metais alcalino-terrosos investigados, o SrNb_2O_6 apresentou a maior corrente de pico para a detecção dos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} . Este desempenho evidencia a influência das propriedades estruturais, eletrônicas e superficiais de cada material sobre a seletividade e sensibilidade do sensor eletroquímico. O excelente desempenho do SrNb_2O_6 pode ser atribuído ao maior raio iônico do Sr^{2+} (1,18 Å), quando comparado ao Ca^{2+} (0,99 Å) e ao Mg^{2+} (0,72 Å), que contribui para um maior espaçamento na rede cristalina e, conseqüentemente, maior área superficial e porosidade. Esses fatores favorecem a adsorção eficiente de espécies de maior raio, como os Pb^{2+} (1,20 Å) e Cd^{2+} (0,97 Å), aumentando a densidade de cargas disponíveis na interface eletroquímica e resultando em maiores correntes de pico durante os experimentos voltamétricos.

O CaNb_2O_6 , apesar de possuir uma boa estabilidade estrutural, como apresenta um raio iônico intermediário, não demonstrou seletividade preferencial para nenhum dos analitos.

Por outro lado, o destaque do MgNb_2O_6 , como o segundo maior de pico de corrente na detecção dos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} é particularmente relevante, considerando que o Mg^{2+} possui o menor raio iônico das opções (0,72 Å), resultando naturalmente em uma estrutura mais densa e compacta. No entanto, os materiais utilizados neste estudo foram sintetizados por

moagem de alta energia, uma técnica que promove a redução do tamanho de partícula, induz defeitos estruturais controlados e aumento da área superficial ativa. Esses efeitos compensam a compactação estrutural típica do MgNb_2O_6 , possibilitando maior acessibilidade superficial e favorecendo a adsorção e transferência de carga de íons.

Os resultados apresentados na Figura 5.12, demonstram que o desempenho dos niobatos na detecção de íons metálicos pesados depende não apenas do tipo de cátion M^{2+} presente na estrutura, mas também da rota de síntese empregada e da interação específica entre o material e o analito alvo. Neste estudo, o SrNb_2O_6 mostrou-se mais eficaz para a detecção dos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} , evidenciando o potencial de aplicação seletiva desses materiais em sensores eletroquímicos personalizados para detecção novos analitos.

5.3.2 – Otimização das condições dos ensaios para detecção e quantificação dos íons de Pb^{2+} em meio aquoso

As condições experimentais da técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ) foram otimizadas com o objetivo de maximizar a sensibilidade na detecção dos íons de Pb^{2+} (0,5 mg/L), utilizando o eletrodo modificado com carbono *black* + SrNb_2O_6 , em solução de KCl (0,1 mol/L). Os parâmetros avaliados incluíram o potencial de deposição, tempo de deposição, frequência, amplitude de modulação e pH do eletrólito de suporte. Todas as análises foram realizadas em triplicatas com obtenção de desvio padrão.

5.3.2.1 – Otimização do potencial de deposição

O efeito do potencial de deposição sobre a amplitude da corrente de pico associada à oxidação dos íons Pb^{2+} foi avaliado por meio da voltametria de onda quadrada, considerando a faixa de potencial de -0,7 V a -1,2 V.

Conforme ilustrado na Figuras 5.13, se observou que, durante o processo de oxidação dos íons Pb^{2+} , as correntes de pico aumentam significativamente à medida que o potencial de deposição se torna mais negativo, variando de -0,7 V a -0,8 V. No entanto, a partir desses valores, verifica-se uma redução nas correntes de pico. Segundo Pu et al., (2021), essa diminuição é atribuída à intensificação da reação de evolução do hidrogênio na superfície do eletrodo modificado, a qual compete com o processo de deposição dos íons metálicos em potenciais mais negativos. Com base nesses resultados, o potencial de deposição ideal foi definido como -0,8 V para os íons Pb^{2+} , por proporcionar maior eficiência na acumulação

do respectivo íon. Com base nos trabalhos de Ferreira et al. (2021) e Manami et al. (2025), a escolha do valor ideal para os potenciais de deposição, foi orientada pela maior intensidade de corrente de pico, pela obtenção de um perfil voltamétrico mais definido, caracterizado pela menor largura à meia altura do pico, e pela sua maior estabilidade, apresentando menores valores no desvio padrão das medidas realizadas em triplicatas.

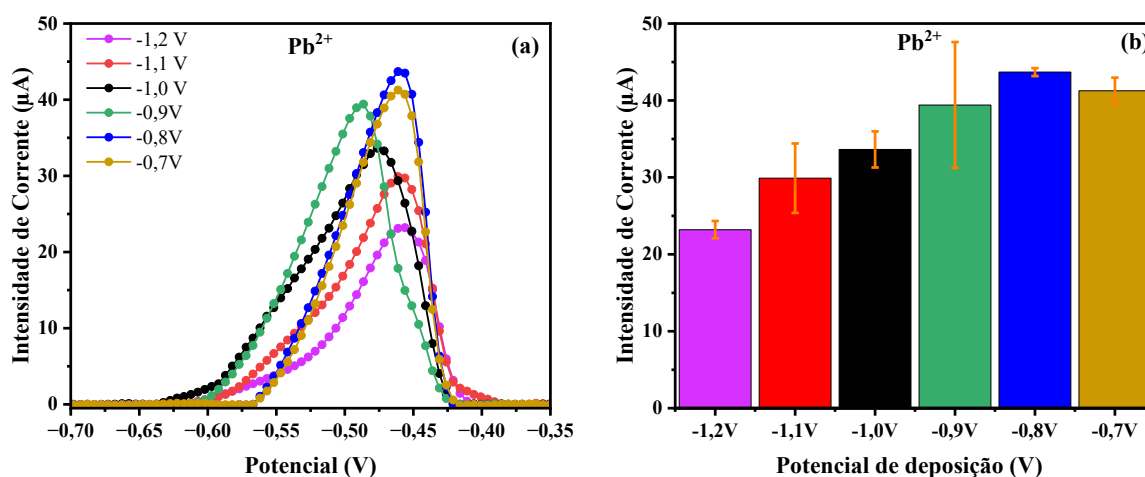


Figura 5.13 – Voltamogramas de onda quadradas correspondentes: (a) picos de oxidação dos íons de chumbo (Pb^{2+}) a 0,5 mg/L e (b) intensidade de corrente com seus respectivos desvios-padrão, obtidos nas superfícies dos eletrodos modificados com carbono *black* (CB) + $SrNb_2O_6$, em solução de KCl 0,1 mol/L, para diferentes potenciais de deposição. Condições experimentais: tempo de deposição de 300s; potencial inicial: -0,2V; potencial final: -1,0V; frequência: 15Hz; amplitude de modulação: 40mV; incremento de potencial (ΔE): 5mV, pH do eletrólito de suporte: 5,5.

Ferreira et al. (2021), investigaram a detecção das espécies metálicas Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} em meio etanólico utilizando eletrodos de diamante dopado com boro por meio da voltametria de redissolução com pulso diferencial, com eletrodos contendo 8000ppm de dopagem. Os parâmetros metodológicos da técnica: tempo e potencial de acumulação, frequência e amplitude, foram otimizados em diferentes meios eletrolíticos. Dentre os resultados, destacou-se o desempenho na detecção dos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} . Para o Pb^{2+} , o potencial de acumulação de -0,6 V apresentou a maior intensidade de corrente de pico e um perfil voltamétrico bem definido, sendo observada uma diminuição da resposta eletroquímica em potenciais mais negativos, atribuída à evolução de hidrogênio e à formação de bolhas gasosas que comprometem a deposição dos íons metálicos.

Manami et al. (2025), desenvolveram um sensor eletroquímico sensível para a detecção de íons Pb^{2+} em amostras ambientais, utilizando eletrodos de carbono vítreo modificados com um nanocompósito de óxido de cobalto e óxido de grafeno reduzido. O material foi caracterizado por diversas técnicas físico-químicas e apresentou excelente desempenho eletroquímico, avaliado por voltametria cíclica e voltametria de redissolução com pulso diferencial. A otimização do parâmetro potencial de deposição foi essencial para maximizar a sensibilidade do sensor, sendo investigada na faixa de $-0,8$ a $-1,4$ V. Se observou que a corrente de pico para Pb^{2+} aumentou até $-1,0$ V, valor a partir do qual ocorreu uma queda acentuada do sinal analítico devido à intensificação da evolução de hidrogênio, que interfere negativamente na deposição do íon metálico. Dessa forma, o potencial de $-1,0$ V foi definido como ideal, por promover maior eficiência de deposição e estabilidade do sinal.

5.3.2.2 – Otimização do tempo de deposição

O tempo de deposição exerce um papel fundamental na amplificação da sensibilidade de sensores eletroquímicos (Pu et al., 2021). O impacto dessa variável sobre a amplitude da corrente de pico associada à oxidação dos íons de Pb^{2+} foi avaliado por meio da técnica de voltametria de onda quadrada, na faixa de 180 a 360 segundos.

Conforme ilustrado na Figura 5.14, se observou um aumento progressivo das correntes de pico até 300 segundos para os íons Pb^{2+} . A partir desse ponto, uma leve redução na intensidade do sinal foi registrada, atribuída à saturação da superfície do eletrodo (Pu et al., 2021). Com base nesses resultados, o tempo de deposição ideal foi estabelecido em 300 segundos nos experimentos subsequentes.

Pu et al. (2021), apresentaram o desenvolvimento e otimização de um sensor eletroquímico modificado com $Fe_3O_4/Bi_2O_3/C_3N_4$ para a detecção simultânea dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} em soluções aquosas. A técnica de voltametria por onda quadrada foi utilizada para avaliar o desempenho eletroquímico do sensor. Entre os parâmetros otimizados, o tempo de deposição foi destacado como fator crítico para a sensibilidade do sistema. Com base nos resultados dos experimentos, um potencial de deposição de $-1,1$ V por um tempo de 300 segundos foram escolhidos como o ideal para os ensaios, garantindo máxima resposta analítica sem comprometer a estabilidade do sinal.

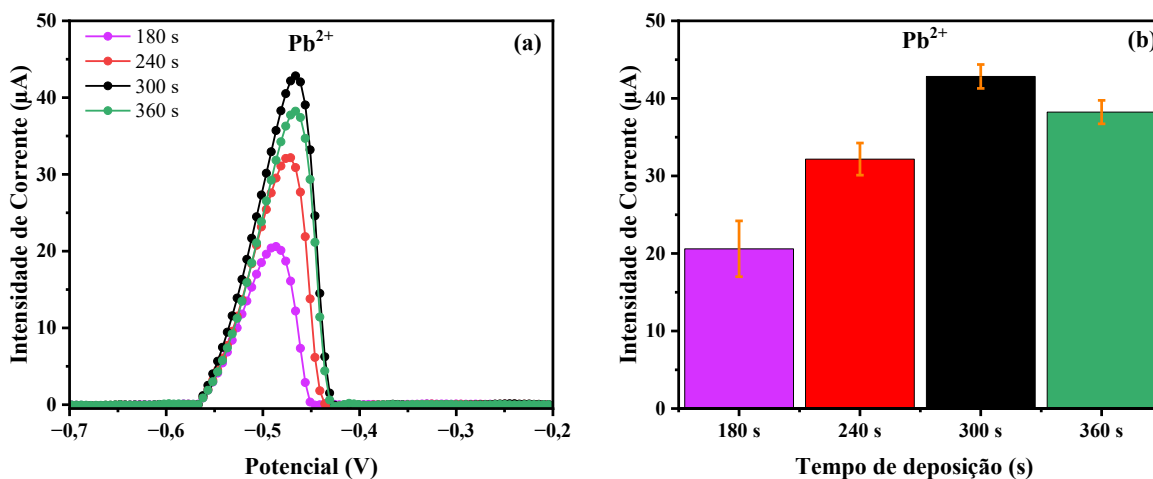


Figura 5.14 – Voltamogramas de onda quadradas correspondentes: (a) picos de oxidação dos íons de chumbo (Pb^{2+}) a 0,5 mg/L e (b) intensidade de corrente com seus respectivos desvios-padrão, obtidos nas superfícies dos eletrodos modificados com carbono *black* (CB) + $SrNb_2O_6$, em solução de KCl 0,1 mol/L, para diferentes tempos de deposição. Condições experimentais: potencial de deposição de -0,8V; potencial inicial: -0,2V; potencial final: -1,0V; frequência: 15Hz; amplitude de modulação: 40mV; incremento de potencial (ΔE): 5mV; pH do eletrólito de suporte: 5,5.

5.3.2.3 – Otimização da Frequência

Nesta fase, foi realizado um estudo a respeito da influência da variação da frequência no processo de oxidação dos íons de Pb^{2+} na superfície do eletrodo de trabalho através da técnica de voltametria de onda quadrada, na faixa de 10 a 25 Hz (Figura 5.15).

No processo de oxidação dos íons de Pb^{2+} , foi selecionado uma frequência de 15 Hz como valor ideal, pois apresentou uma maior intensidade de corrente de pico, um melhor perfil voltamétrico e uma maior estabilidade.

Hwang et al. (2019), desenvolveram um sensor eletroquímico baseado em um nanocompósito de bismuto-quitina, obtido por coeletrodeposição sobre eletrodo de carbono serigrafado, visando à detecção simultânea de íons metálicos pesados, com destaque para Pb^{2+} e Cd^{2+} em amostras de águas residuárias coletadas em áreas de mineração. A otimização dos parâmetros operacionais da técnica de redissolução anódica com onda quadrada demonstrou que a frequência aplicada tem papel decisivo na resposta analítica. A frequência de 20 Hz, proporcionou maior corrente de oxidação para ambos os analitos, refletindo sensibilidade aprimorada do sistema. No entanto, quando associada à amplitude de

modulação de 0,25 V, se observou um aumento no ruído de fundo. Assim, a combinação de frequência de 20 Hz com amplitude de modulação reduzida para 0,05 V foi considerada ideal, garantindo elevada intensidade de sinal e boa estabilidade.

Os resultados obtidos por Hwang et al. (2019) motivaram uma investigação mais aprofundada sobre a influência da amplitude de modulação utilizada na voltametria de onda quadrada, cujos detalhes são apresentados no item 5.3.2.4.

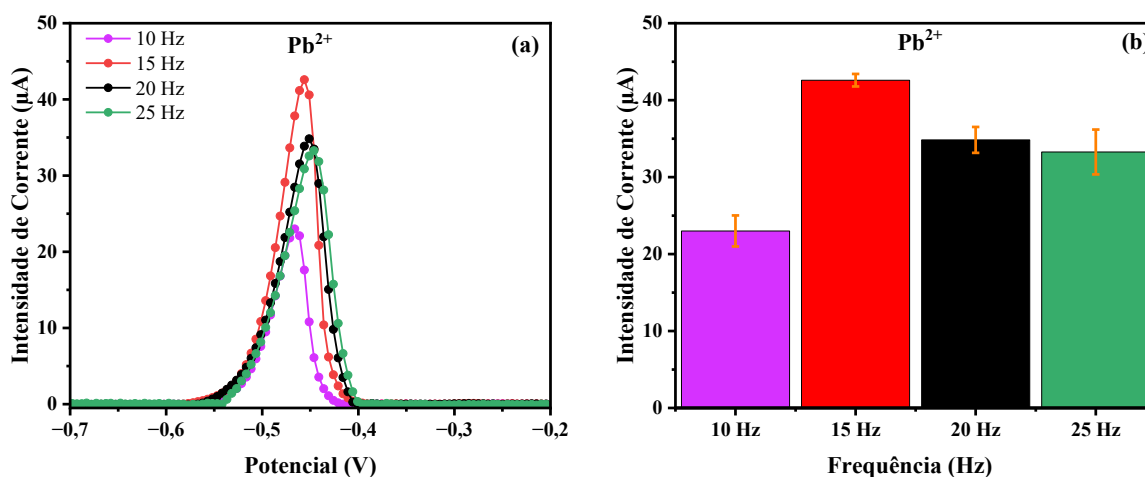


Figura 5.15 – Voltamogramas de onda quadradas correspondentes: (a) picos de oxidação dos íons de chumbo (Pb²⁺) a 0,5 mg/L e (b) intensidade de corrente com seus respectivos desvios-padrão, obtidos nas superfícies dos eletrodos modificados com carbono *black* (CB) + SrNb₂O₆, em solução de KCl 0,1 mol/L, para diferentes frequências. Condições experimentais: potencial de deposição de -0,8V; tempo de deposição de 300s; potencial inicial: -0,2V; potencial final: -1,0V; amplitude de modulação: 40mV; incremento de potencial (ΔE): 5mV; pH do eletrólito de suporte: 5,5.

5.3.2.4 – Otimização da amplitude de modulação

O efeito da amplitude de modulação sobre a intensidade da corrente de pico associada à oxidação dos íons de Pb²⁺ foi avaliado por meio da voltametria de onda quadrada, considerando a faixa de 20mV a 60mV.

Conforme ilustrado na Figuras 5.16, se observou durante o processo de oxidação dos íons de Pb²⁺, que as correntes de pico aumentam significativamente à medida que a amplitude de modulação foi incrementada, variando de 20mV a 40mV. No entanto, acima desses valores, se verificou uma redução nas correntes de pico. De acordo com Hwang et al. (2019), essa diminuição está relacionada ao aumento do ruído de fundo, que resulta em maior

largura à meia-altura e na consequente redução da amplitude do sinal de pico. Com base nesses resultados, a amplitude de modulação ideal foi estabelecida em 40mV, por proporcionar melhor definição dos picos voltamétricos sem comprometer a sensibilidade ou ampliar excessivamente a largura dos sinais.

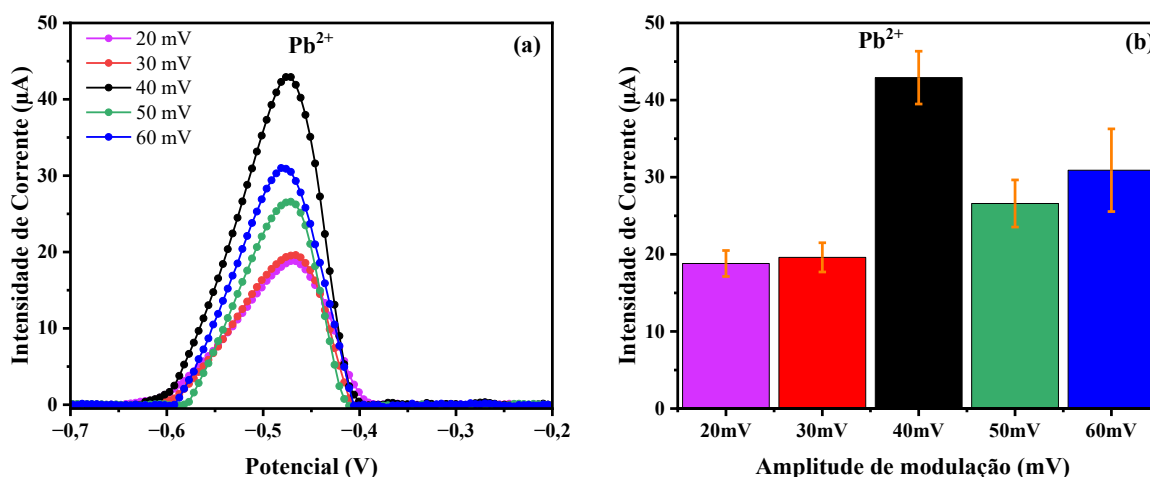


Figura 5.16 – Voltamogramas de onda quadradas correspondentes: (a) picos de oxidação dos íons de chumbo (Pb^{2+}) a 0,5 mg/L e (b) intensidade de corrente com seus respectivos desvios-padrão, obtidos nas superfícies dos eletrodos modificados com carbono *black* (CB) + $SrNb_2O_6$, em solução de KCl 0,1 mol/L, para diferentes amplitudes de modulação. Condições experimentais: potencial de deposição de -0,8V; tempo de deposição de 300s; potencial inicial: -0,2V; potencial final: -1,0V; frequência: 15Hz; incremento de potencial (ΔE): 5mV pH do eletrólito de suporte: 5,5.

Pu et al. (2021) utilizaram uma amplitude de modulação de 25mV no estudo da detecção simultânea dos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} em soluções aquosas, enquanto Hwang et al. (2019) empregaram uma amplitude de 50mV para a detecção desses mesmos íons em amostras de águas residuárias provenientes de áreas de mineração. Esses trabalhos demonstram que a amplitude de modulação adotada neste estudo encontra-se dentro da faixa amplamente utilizada na literatura, sendo adequada para a otimização da sensibilidade e resolução na detecção eletroquímica de metais pesados.

5.3.2.5 – Otimização do pH do eletrólito de suporte

O efeito do pH do eletrólito de suporte sobre a amplitude da corrente de pico associada à oxidação dos íons Pb^{2+} foi avaliado por meio da voltametria de onda quadrada, considerando uma variação de pH entre 3,0 e 5,5.

Conforme ilustrado na Figura 5.17, os resultados indicam que a corrente de pico é fortemente influenciada pelo pH do eletrólito suporte, sendo observada maior estabilidade e intensidade do sinal na faixa de pH entre 3,0 e 3,5. Em valores de pH mais elevados, se verifica uma redução na intensidade da corrente de pico. De acordo com Pu et al. (2021), esse comportamento está relacionado à formação de hidróxidos metálicos insolúveis, que reduzem a concentração de íons livres disponíveis na solução, comprometendo o processo de adsorção na superfície do eletrodo e, conseqüentemente, diminuindo a resposta eletroquímica. Com base nos resultados obtidos, o pH ideal foi estabelecido em 3,5, por apresentar boa definição dos picos voltamétricos, além de demandar menor quantidade de insumos, como o ácido clorídrico (HCl), para o preparo da solução do eletrólito suporte.

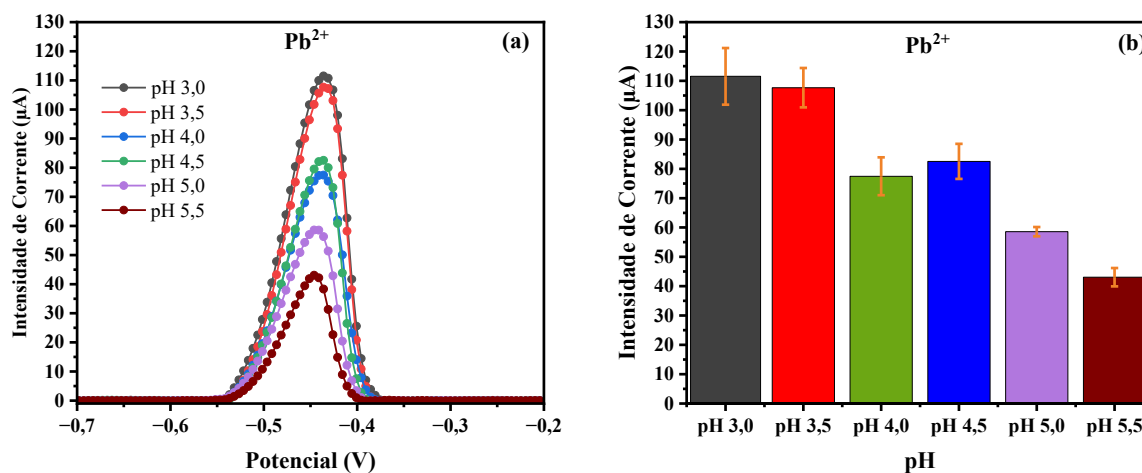


Figura 5.17 – Voltamogramas de onda quadradas correspondentes: (a) picos de oxidação dos íons de chumbo (Pb^{2+}) a 0,5 mg/L e (b) intensidade de corrente com seus respectivos desvios-padrão, obtidos nas superfícies dos eletrodos modificados com carbono *black* (CB) + $SrNb_2O_6$, em solução de KCl 0,1 mol/L, para diferentes pH do eletrólito de suporte. Condições experimentais: potencial de deposição de -0,8V; tempo de deposição de 300s; potencial inicial: -0,2V; potencial final: -1,0V; frequência: 15Hz; amplitude de modulação: 40mV; incremento de potencial (ΔE): 5mV.

Pu et al. (2021), após avaliarem a influência do pH na faixa de 4,0 a 6,0 utilizando uma solução tampão de acetato de sódio e ácido acético (0,1 mol/L), adotaram o pH 4,5 como condição ideal para a detecção simultânea dos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} em soluções aquosas. De forma semelhante, Hwang et al. (2019) utilizaram uma solução tampão de acetato com a mesma concentração (0,1 mol/L) e pH 4,5 como eletrólito de suporte na detecção desses mesmos íons em amostras de águas residuárias provenientes de áreas de mineração. Por outro lado, Ferreira et al. (2021), após testar diferentes tipos de eletrólitos, optaram por utilizar uma solução de HCl 0,1 mol/L (pH 1,0) para a detecção de íons Pb^{2+} em soluções aquosas. A escolha do pH neste estudo está em consonância com os valores reportados na literatura, demonstrando ser apropriada para melhorar tanto a sensibilidade quanto a definição dos sinais voltamétricos na detecção de metais pesados por métodos eletroquímicos.

5.3.3 – Quantificação dos íons de Pb^{2+} em meio aquoso

Após a otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ) para o processo de oxidação do íon Pb^{2+} na superfície do eletrodo modificado com niobato de estrôncio, foram construídas curvas analíticas utilizando o método de adição de padrões, considerando a faixa de concentração de 0,25 mg/L a 2,5 mg/L de chumbo. Com base nessas curvas analíticas (Figura 5.18), foi possível estimar os valores de limite de detecção (LD), conforme a Equação 3.25, e limite de quantificação (LQ), conforme a Equação 3.26. Os valores obtidos, juntamente com os parâmetros eletroquímicos otimizados, estão apresentados na Tabela 5.4.

Os resultados obtidos para quantificação dos íons de Pb^{2+} em meio aquoso, demonstram que o eletrodo modificado com niobato de estrôncio apresenta desempenho eletroquímico satisfatório, com boa linearidade da curva analítica e limites de detecção e quantificação compatíveis com padrão de lançamento de efluentes estabelecidos pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº 430, de 13 de maio de 2011 (0,5 mg/L de Pb^{2+}). A simplicidade do processo de síntese e a ausência de etapas adicionais de modificação da superfície eletroativa reforçam o potencial do material como uma alternativa viável e de baixo custo para a detecção de íons metálicos em meio aquoso. Esses resultados demonstram que, embora os ensaios de detecção de metais pesados tenham sido conduzidos em meio controlado, o niobato de estrôncio apresentou respostas

eletroquímicas estáveis e sensíveis, evidenciando seu potencial para aplicações diretas em ambientes reais, como rios da região amazônica.

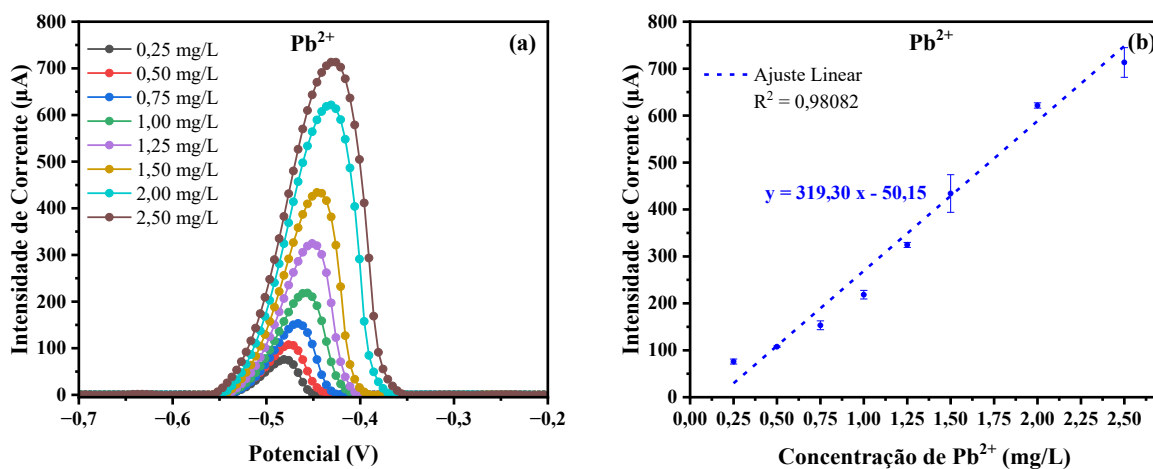


Figura 5.18 – Curvas analíticas do processo de oxidação do íon Pb²⁺ na superfície do eletrodo modificado com niobato de estrôncio, com condições experimentais otimizadas da técnica VOQ (Tabela 5.4)

Tabela 5.4: Parâmetros otimizados para técnica de VOQ, LD e LQ para o processo detecção e quantificação do íon de Pb²⁺, utilizando eletrodos modificados com carbono *black* (CB) + SrNb₂O₆, em solução de KCl 0,1 mol/L

Parâmetros	Valores Otimizados
Potencial de deposição	- 0,8 V
Tempo de deposição	300 s
Frequência	15 Hz
Amplitude de modulação	40 mV
pH do eletrólito de Suporte	3,5
Limite de Detecção	0,0353 mg/L
Limite de Quantificação	0,1033 mg/L

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 – CONCLUSÕES

Atualmente o emprego dos niobatos de metais alcalinos terrosos puros, no campo da eletroquímica, mais precisamente como eletrólito em sistemas de armazenamento de energia e sensores, encontra-se praticamente ausente na literatura, apesar de apresentar propriedades estruturais, morfológicas, texturais e termodinâmicas compatíveis com esse tipo de aplicação. Neste trabalho foram sintetizados niobatos de metais alcalinos terrosos puros com estrutura do tipo perovskita ($M^{2+}Nb_2O_6$, $M^{2+} = Mg, Ca, Sr, Ba$), através da técnica de moagem de alta energia, os quais foram investigados o potencial do emprego desses compostos com eletrólito sólido em sistemas de armazenamento de energia e sensores eletroquímicos.

Através das técnicas de caracterização, como difração de raios X (DRX), refinamento de Rietveld, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-vis, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), foi possível concluir que a formação dos niobatos sintetizados por meio da técnica de moagem de alta energia ocorreu por conversão direta da mistura estequiométrica de pentóxido de nióbio com os carbonatos de metais alcalino-terrosos ($MCCO_3$, $M = Ca, Ba$ e Sr) e com o óxido de magnésio (MgO), sem a formação de estruturas intermediárias.

Com base nos resultados obtidos por difração de raios X, foi possível concluir que a evolução do tempo de moagem promoveu alterações significativas nos planos cristalográficos característicos do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e dos compostos precursores utilizados. No sistema contendo óxido de magnésio (MgO), se observou a formação do composto $MgNb_2O_6$ com estrutura ortorrômbica, grupo espacial $Pbcn$ e parâmetros de rede $a = 14,1875 \text{ \AA}$, $b = 5,7001 \text{ \AA}$ e $c = 5,0331 \text{ \AA}$, em concordância com os dados cristalográficos do ICSD nº. 85008 e com as referências consultadas (Khatun et al., 2023; Morkhova et al., 2023). De maneira semelhante, no sistema contendo carbonato de cálcio ($CaCO_3$), a modificação dos planos cristalográficos revelou a formação de um novo material isomorfo à Rinersonita (ICSD nº. 24091), mineral sintetizado pela primeira vez em laboratório, com estrutura ortorrômbica ($Pmnb$) e parâmetros de rede $a = 7,5050 \text{ \AA}$, $b = 11,0630 \text{ \AA}$ e $c = 5,3700 \text{ \AA}$. Embora a fórmula geral da Rinersonita seja $Ca(Ta,Nb)_2O_6$ (Graeser; Schwander;

Nni, 1979), a ausência de tântalo nas amostras permite confirmar a formação do niobato de cálcio com fórmula CaNb_2O_6 . Já no sistema contendo carbonato de bário (BaCO_3), os dados de DRX indicaram a formação do composto BaNb_2O_6 , com estrutura ortorrômbica, grupo espacial $C2221$, e parâmetros de rede $a = 7,8800 \text{ \AA}$, $b = 12,2150 \text{ \AA}$ e $c = 10,2920 \text{ \AA}$, em concordância com o ICSD n°. 39320 e a literatura (Beck, 2013). Por fim, no sistema com carbonato de estrôncio (SrCO_3), a evolução do tempo de moagem resultou na formação do composto SrNb_2O_6 , com estrutura monoclinica, grupo espacial $P21/c$, e parâmetros de rede $a = 7,7223 \text{ \AA}$, $b = 5,5944 \text{ \AA}$ e $c = 10,9862 \text{ \AA}$, em alinhamento com os dados do ICSD n°. 60782 e com as referências bibliográficas consultadas (Fang et al., 2011).

Com refinamento dos dados de difração de raios X pelo método de Rietveld foi possível determinar, para as amostras de MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6 , a composição química da fase, densidade cristalográfica, estrutura cristalina e grupo espacial, parâmetros de rede, volume da célula unitária, coordenadas e ocupações atômicas, e indicadores estatísticos da qualidade do refinamento. Com o qual foi possível confirmar a formação completa da fase, além de demonstrar que a indexação dos planos cristalográficos dos materiais obtidos nos diferentes tempos de moagem atingiu a estabilidade da fase cristalina no tempo de 3 horas, pois não há variações significativas na intensidade dos picos cristalográficos, na posição dos planos cristalográficos, na densidade cristalográfica, parâmetros de rede e volume da célula unitária, em comparação com a amostra obtida em 4 horas de moagem.

Com base na análise dos espectros Raman das amostras sintetizadas por moagem de alta energia, sem tratamento térmico posterior, foi possível identificar dez modos vibracionais ativos para o CaNb_2O_6 . Esses modos apresentaram posições espectrais significativamente distintas em relação ao espectro Raman teórico do CaTa_2O_6 e também divergiram dos dados disponíveis na literatura para niobatos de cálcio previamente reportados, indicando a formação de um novo polimorfo com propriedades estruturais e vibracionais distintas. No caso do BaNb_2O_6 , foi identificado um modo vibracional predominante em 668 cm^{-1} . Embora o modo apresente certa correspondência com o espectro de BaNb_2O_6 ortorrômbico relatado por Kim et al. (2004), observam-se pequenos deslocamentos de frequência, indicativos de desordem estrutural e distorções nos octaedros $[\text{NbO}_6]$, possivelmente associadas à ausência de tratamento térmico e à introdução de defeitos durante a moagem de alta energia. Para o composto SrNb_2O_6 , foram observados dez modos vibracionais principais, localizados em 182, 226, 262, 350, 426, 466, 566, 626, 682 e 869 cm^{-1} . Embora o espectro apresente semelhanças parciais com o de SrNb_2O_6 sintetizado

por via hidrotermal (Cho et al., 2010a), são observados deslocamentos de frequência que indicam diferenças estruturais associadas à desordem cristalina, distorções Nb–O e redução da simetria local, características típicas de materiais obtidos por moagem de alta energia. A análise do MgNb_2O_6 revelou a ausência de bandas características do Nb_2O_5 e do MgO nos espectros Raman, notadamente nas regiões de 1350 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , o que indica a reação completa entre os precursores durante o processo de síntese. Esse resultado está em concordância com os dados obtidos por difração de raios X, confirmando a formação da estrutura ortorrômbica do MgNb_2O_6 , pertencente ao grupo espacial $Pbcn$. Além disso, a amostra obtida após 3 horas de moagem apresentou fase única e espectro Raman compatível com aquele descrito por Santos et al. (2007) para pós sintetizados por método químico úmido. As diferenças observadas nos modos vibracionais, em comparação com os dados de referência, são atribuídas à maior densidade de defeitos cristalinos e às distorções nas ligações Mg–O e Nb–O, características do método de moagem de alta energia. A ausência de calcinação resultou em espectros com bandas largas e baixa resolução, indicativos de desordem estrutural.

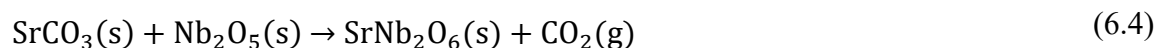
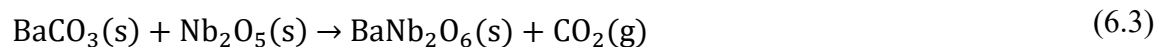
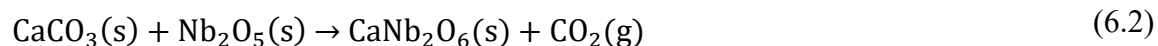
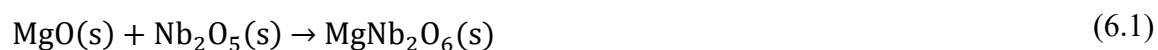
Através da técnica de espectrometria UV-vis para a amostra de MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6 , sintetizados com tempo de moagem de 3 horas, foram obtidos *bandgaps* (E_g) de $3,45(3)\text{ eV}$, $3,26(3)\text{ eV}$, $3,21(4)\text{ eV}$ e $2,70(9)\text{ eV}$, respectivamente. Esse valores de *bandgaps* são típicos de semicondutores sintetizados a partir de óxidos metálicos. Com base na literatura, pode-se afirmar que semicondutores sintetizados a partir de óxidos metálicos possuem propriedades promissoras para serem utilizados em processo eletroquímicos. Com base nos *bandgaps* ópticos (E_g) obtidos nos gráficos de Tauc, para um tempo de moagem de 3h, foi possível calcular as posições das bandas de condução (E_{BC}) e das bandas de valência (E_{BV}) para as amostras, onde foram obtidas $E_{BC} = -0,16(6)\text{ eV}$ e $E_{BV} = 3,28(7)\text{ eV}$ para a amostra de MgNb_2O_6 ; $E_{BC} = -0,41(9)\text{ eV}$ e $E_{BV} = 2,84(3)\text{ eV}$ para a amostra de CaNb_2O_6 ; $E_{BC} = -0,34(0)\text{ eV}$ e $E_{BV} = 2,87(4)\text{ eV}$ para a amostra de BaNb_2O_6 ; e $E_{BC} = -0,20(3)\text{ eV}$ e $E_{BV} = 2,50(5)\text{ eV}$ para a amostra de SrNb_2O_6 , valores próximos as amostras de niobatos de metais alcalinos terrosos encontrados na literatura.

Com base nas imagens de MEV das amostras de MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6 , com tempo de moagem de 3h, pode-se concluir que essas amostras são compostas por uma morfologia irregular, na qual várias partículas de diferentes tamanhos são mostradas, portanto, esses resultados concordam com a análise de difração de raios X, onde picos de difração com um fundo deslocado na região de 2θ de 15° a 80° , característicos de cristais de diferentes tamanhos, podem ser observados. O mapeamento das amostras de

MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, BaNb₂O₆ e SrNb₂O₆, assim como o espectro EDS, confirmam a predominância da fase desejada nas amostras sintetizadas, onde foram observados apenas picos de EDS do nióbio (Nb), magnésio (Mg) e oxigênio (O), com porcentagens atômicas dos elementos são 24,81%, 10,57% e 64,62% para Nb, Ca e O, respectivamente, na amostra de MgNb₂O₆, picos de EDS do nióbio (Nb), cálcio (Ca) e oxigênio (O), com porcentagens atômicas dos elementos são 10,30%, 6,30% e 83,40% para Nb, Ca e O, respectivamente, na amostra de CaNb₂O₆, picos de EDS do nióbio (Nb), bário (Ba) e oxigênio (O), com porcentagens atômicas dos elementos são 14,78%, 7,31% e 77,91% para Nb, Ba e O, respectivamente, na amostra de BaNb₂O₆, e picos de EDS do nióbio (Nb), estrôncio (Sr) e oxigênio (O), com porcentagens atômicas dos elementos são 11,64%, 5,61% e 82,75% para Nb, Sr e O, respectivamente, na amostra de SrNb₂O₆.

Com a utilização das técnicas de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), foi possível observar que a recristalização da estrutura das amostras de MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, BaNb₂O₆ e SrNb₂O₆, sintetizadas pela técnica de moagem de alta energia, ocorrem em uma faixa de temperatura entre 400 e 800 °C. Esses resultados tornaram possível uma avaliação mais detalhada da estabilidade térmica das amostras através da técnica DRX, realizadas após as amostras serem submetidas a tratamentos térmico a temperatura de 400, 500, 600, 700 e 800°C por 1 hora, os resultados do DRX mostram que as estruturas das amostras sintetizadas se apresentam estáveis até 800 °C, relacionados com aparecimento ou desaparecimento de picos associados à planos cristalográficos de estruturas secundárias ou polimorfos não estequiométricos, confirmando que os eventos identificados nas técnicas termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) na região de temperatura entre 400 e 800 °C estão relacionados a estabilidade estrutural no intervalo térmico investigado, mas é possível observar variações nas intensidades e nos perfis dos picos dos padrões de difração coletados das amostras de MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, BaNb₂O₆ e SrNb₂O₆ sintetizadas em condições de temperatura ambiente e após tratamento térmico (com variação de temperatura entre 400 e 800 °C), o que sugere um aumento no grau de cristalinidade e predominância da fase desejada nas amostras.

Com base nos resultados obtidos durante a caracterização das amostras, chega-se à conclusão de que a formação dos niobatos sintetizados pela técnica de moagem de alta energia, foram conduzidas pela conversão direta da mistura estequiométrica do pentóxido de nióbio com os carbonatos de metais alcalinos terrosos (MCCO₃, M = Ca, Ba e Sr) e com o óxido de magnésio (MgO) sem a ocorrência de uma estrutura intermediária. Portanto, isso pode ser resumido pelas seguintes reações:



Para estudo das propriedades e estabilidade eletroquímica de eletrodos modificados com os niobatos de metais alcalinos terrosos sintetizados neste trabalho, foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica (VC), espectroscopia da impedância eletroquímica potenciostática (EIEP) e voltametria de onda quadrada (VOQ).

O primeiro resultado obtido por voltametria cíclica (VC), referente à determinação da janela de potencial eletroquimicamente segura para a operação dos eletrodos, indica que a faixa de -1,0 V a +1,0 V é adequada para a caracterização eletroquímica do sistema. Essa faixa garante a integridade do eletrodo, evitando a dissolução do material ativo ou a perda de contato elétrico com o substrato condutor, além de permitir a investigação seletiva dos processos redox de interesse, sem comprometer a estabilidade da célula eletroquímica.

Com base na aplicação da equação de Randles-Sevcik às regressões lineares obtidas entre a corrente de pico e a raiz quadrada da taxa de varredura, foi possível estimar as áreas eletroquimicamente ativas dos eletrodos modificados. Os valores obtidos foram de 0,12 cm² para o eletrodo de MgNb₂O₆, 0,16 cm² para CaNb₂O₆, 0,18 cm² para BaNb₂O₆ e 0,25 cm² para SrNb₂O₆. Esses resultados revelam uma redução significativa em relação à área geométrica do eletrodo de FTO (1,00 cm²), indicando que apenas uma fração da superfície está efetivamente disponível para os processos de transferência de carga. Essa limitação pode ser atribuída a fatores estruturais e composicionais dos materiais utilizados, ressaltando a necessidade de investigações adicionais para otimização da interface eletrodo/material ativo e, conseqüentemente, melhoria do desempenho eletroquímico dos sensores propostos.

A análise da variação da diferença de potencial entre os picos anódico e catódicos (ΔE_P) em função da velocidade de varredura (v) indicou que o sistema eletroquímico investigado apresenta um comportamento quase reversível, evidenciado pelo aumento gradual de ΔE_P com o aumento de v . Esse desvio da reversibilidade ideal explica as distorções observadas na linearidade entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, reforçando a influência da cinética de transferência de carga nas respostas voltamétricas dos eletrodos modificados com os niobatos estudados.

Analisando das curvas de voltametria cíclica, foi possível avaliar o mecanismo predominante dos processos eletroquímicos nos eletrodos modificados. Os valores dos coeficientes de inclinação da reta (b), obtidos a partir da relação $\log(\text{IPA ou IPC})$ versus $\log(v)$, variaram entre 0,39 e 0,53 para os materiais ativos MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6 . Esses resultados indicam que os sistemas investigados operam sob controle difusional, o que evidencia a participação significativa do transporte de massa nas reações redox. Essa característica é relevante para a aplicação dos materiais como sensores eletroquímicos, uma vez que destaca a eficiência do material ativo na condução iônica em meio eletrolítico.

Utilizando uma abordagem, proposta por Yao et al. (2021), foi realizada uma análise quantitativa capaz de diferenciar as contribuições relativas dos mecanismos capacitivo e difusivo na resposta de corrente dos eletrodos modificados. A partir da normalização da corrente por $v^{1/2}$ e sua representação gráfica em função de $v^{1/2}$, foi possível determinar os coeficientes k_1 (associado ao comportamento capacitivo) e k_2 (relacionado ao processo difusional), possibilitando o cálculo da fração percentual de cada contribuição em diferentes condições experimentais. Essa análise revelou que o comportamento eletroquímico dos sistemas avaliados é governado por processos de difusão, sendo influenciado diretamente pelas propriedades estruturais e morfológicas dos materiais ativos. Esses resultados reforçam as evidências obtidas nas análises anteriores, consolidando a compreensão do mecanismo predominante nas reações redox e confirmando a adequação dos niobatos sintetizados para aplicações em dispositivos eletroquímicos sensíveis e seletivos.

Por fim, por meio da técnica de espectroscopia da impedância eletroquímica potenciostática e com base nos valores de condutividade relatados na literatura, que variam entre 10^{-6} e 10^{-2} S/cm (Hou et al., 2023; Huang et al., 2024; Shoyiga; Fayemi, 2025), conclui-se que as condutividades iônicas obtidas para células eletroquímicas contendo os materiais ativos sintetizados neste trabalho no eletrodo de trabalho, variando entre $1,96 \times 10^{-6}$ e $2,84 \times 10^{-5}$ S/cm, são compatíveis com aquelas encontradas em materiais condutores iônicos ou semicondutores, como eletrólitos sólidos, compósitos cerâmico-poliméricos ou sistemas com dopagem controlada. Esses resultados indicam que os materiais apresentam mobilidade iônica significativa, embora limitada para aplicações que demandem altas densidades de corrente. No entanto, essa característica os torna promissores para aplicações em dispositivos que operam em regime de baixa a média corrente, como baterias de estado sólido, sensores eletroquímicos e supercapacitores.

Os resultados obtidos através da técnica da voltametria de onda quadrada (VOQ) demonstraram que os eletrodos de trabalho modificados com niobatos de metais alcalino terrosos, especialmente o SrNb_2O_6 , apresentaram desempenho promissor na detecção eletroquímica de íons metálicos pesados, como Pb^{2+} e Cd^{2+} , em meio aquoso. A análise comparativa revelou que o SrNb_2O_6 promoveu os maiores sinais de corrente de pico para ambas as espécies, superando significativamente o eletrodo de referência contendo apenas carbono *black*. Esse desempenho superior foi atribuído às características estruturais e eletrônicas do SrNb_2O_6 , como maior área superficial e porosidade, resultantes da combinação entre o tamanho do raio iônico do Sr^{2+} e os efeitos da moagem de alta energia. A otimização sistemática dos parâmetros da técnica VOQ, incluindo potencial e tempo de deposição, frequência, amplitude de modulação e pH, permitiu alcançar condições experimentais ideais para maximizar a sensibilidade e a estabilidade das respostas analíticas. A partir dessas condições, foi possível construir curvas analíticas lineares e estimar limites de detecção (0,0353 mg/L) e de quantificação (0,1033 mg/L) inferiores ao valor limite estabelecido pela Resolução CONAMA nº 430/2011 (0,5 mg/L de Pb^{2+}). Apesar de os experimentos de detecção de metais pesados terem sido realizados em condições controladas de laboratório, a simplicidade do método de síntese e a eficiência dos eletrodos modificados reforçam o potencial dos niobatos de metais alcalinos terrosos sintetizados por moagem de alta energia como uma alternativa viável, seletiva e de baixo custo para a aplicação em sensores eletroquímicos voltados ao monitoramento ambiental de metais pesados.

6.2 – SUGESTÕES

Com base nos resultados obtidos, os estudos apresentados a seguir são sugeridos como desdobramentos para a continuidade desta pesquisa em trabalhos futuros:

- Estudo sistemático da influência dos parâmetros operacionais de moagem de alta energia sobre a formação de fases, desordem cristalina e desempenho eletroquímico de niobatos de metais alcalino-terrosos.
- Realizar um estudo comparativo entre os materiais de niobato de metais alcalino terrosos (MgNb_2O_6 , CaNb_2O_6 , BaNb_2O_6 e SrNb_2O_6) sintetizados por moagem de alta energia e os mesmos materiais submetidos posteriormente a diferentes condições de tratamento térmico (calcinação). Esse estudo permitirá avaliar a influência do tratamento térmico sobre as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e eletroquímicas dos materiais. Também será possível verificar em que medida o tratamento térmico contribui para o aumento da

crystalinidade, a redução da densidade de defeitos estruturais e a melhoria da condutividade iônica e da estabilidade dos materiais. Além disso, fornecerá subsídios para a definição de rotas mais eficientes e adequadas à aplicação dos niobatos em sensores eletroquímicos e outros dispositivos funcionais.

- Elaborar a modelagem matemática do processo de moagem de alta energia, visando otimizar os parâmetros operacionais e compreender as relações entre tempo, frequência, relação bola/pó e eficiência de síntese. Essa abordagem permitirá identificar condições ideais de moagem e avaliar o potencial de aumento de escala para a produção em níveis pré-industriais, ampliando as possibilidades de aplicação dos niobatos em dispositivos tecnológicos e sensores funcionais.

- Investigar estratégias de otimização voltadas à melhoria do desempenho eletroquímico dos eletrodos modificados com niobatos sintetizados. Especificamente, sugere-se o estudo de métodos de dopagem iônica controlada, modificações superficiais e/ou a introdução de camadas interfaciais condutoras, com o objetivo de reduzir a resistência interfacial e, conseqüentemente, elevar a condutividade iônica dos materiais.

- Desenvolver um protótipo de sensor eletroquímico do tipo *inkjet-printed flexible*, portátil, eficiente e de fácil manuseio, utilizando uma pasta funcional composta por niobatos, carbono *black* e PVDF, dispersos em NMP. Essa pasta será depositada sobre um substrato flexível de PET, formando um sistema com três eletrodos integrados (trabalho, referência e contra eletrodo). Os sensores serão avaliados por técnicas eletroquímicas, incluindo voltametria de onda quadrada e espectroscopia de impedância eletroquímica potenciostática, para análise da sensibilidade frente à detecção de metais pesados e determinação da condutividade. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) serão obtidos por curvas de calibração com soluções padrão.

- Aplicar os sensores eletroquímicos desenvolvidos em ambientes reais, com ênfase na detecção de íons metálicos pesados em amostras de águas de rios amazônicos. Essa etapa permitirá avaliar o desempenho analítico dos sensores em matrizes complexas, nas quais fatores como pH, condutividade, presença de matéria orgânica e interferentes naturais podem influenciar a resposta eletroquímica. Além disso, estudos de estabilidade, reprodutibilidade e seletividade deverão ser conduzidos para verificar a viabilidade do uso em campo, especialmente em sistemas portáteis de monitoramento ambiental. Essa abordagem contribuirá significativamente para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e acessíveis voltadas ao monitoramento da qualidade da água na região amazônica, fortalecendo iniciativas de vigilância ambiental e preservação dos recursos hídricos locais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFIFI, M.; EL-NAGGAR, M. E.; MUHAMMAD, S.; ALGHAMDI, N.; WAGEH, S.; TALEB, M. F. A.; MOSTAFA, M. S.; SALEM, S.; EL-TANTAWY, I., 2022, “Compositional Adjusting and Antibacterial Improvement of Hydroxyapatite/Nb₂O₅/Graphene Oxide for Medical Applications”, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 32, n. 6, p. 2160–2172.
- AGRAFIOTI, K. A.; PANAGIOTOPOULOS, N. T.; MOULARAS, C.; DELIGIANNAKIS, Y.; PROUSKAS, C.; SOUKOULI, P. P.; EVANGELAKIS, G.A., 2023, “Development of Ti-based nanocomposite oxide thin films with CuO and Nb₂O₅ additions suitable for catalytic applications”. *Thin Solid Films*, v. 775.
- AHMAD, H.; HASEEB, H. M.; SHABBIR, A.; KHAN, Z. S.; NOOR, T.; ALI, G., 2024a, “Oxide-based ternary composite solid-state electrolyte for next-generation lithium batteries”. *Energy Storage*, v. 6, n. 3, p. 1–15.
- AHMAD, N.; RINALDI, A.; SIDOLI, M.; MAGNANI, G.; MORENGHI, A.; SCARAVONATI, S.; VEZZONI, V.; PASETTI, L.; FORNASINI, L.; RIDI, F.; MILANESE, C.; RICCÒ, M.; PONTIROLI, D., 2024b. “High performance quasi-solid-state supercapacitor based on activated carbon derived from asparagus waste”. *Journal of Energy Storage*, v. 99, p. 1–16.
- AKINYELE, D. O.; RAYUDU, R. K., 2014, “Review of energy storage technologies for sustainable power networks”. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, v. 8, p. 74–91.
- ALI, A.; CHIANG, Y. W.; SANTOS, R. M., 2022, “X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions”. *Minerals*, v. 12, n. 2.
- ALVES, M. C. F., 2011, “Ca_{1-x}Sr_xSnO₃(X=0;0,25;0,5;0,75 e 1): Filmes obtidos por método físico e químicos e pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos”, 151 f., Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa - PB.
- ANDERSON, L. G., 2015, “Effects of using renewable fuels on vehicle emissions”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 47, p. 162–172.
- ANM, 2022, “Anuário Mineral Brasileiro: principais substâncias metálicas”, Disponível em: <www.anm.gov.br>. Acesso em: 23 de abril de 2023.

- ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2021, “Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis”, *Anp/Mme*, p. 8–247.
- ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2022, “Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis”. p. 265.
- AQUINO, F. T.; FERRARI, J. L.; RIBEIRO, S. J. L.; FERRIER, A.; GOLDNER, P.; GONÇALVES, R. R., 2013, “Broadband NIR emission in novel sol-gel Er³⁺-doped SiO₂-Nb₂O₅ glass ceramic planar waveguides for photonic applications”, *Optical Materials*, v. 35, n. 3, pp. 387–396.
- ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPANES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D’; ANTUNES, O. A. C., 2008, “Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids”, *Catalysis Letters*, v. 122, n. 1–2, pp. 20–25.
- ATHAYDE, D. D.; SOUZA, D. F.; SILVA, A. M. A.; VASCONCELOS, D.; NUNES, E. H. M.; COSTA, J. C. D.; VASCONCELOS, W. L., 2016, “Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods”, *Ceramics International Elsevier Ltd*.
- AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M., 2016, “Innovation in solid heterogeneous catalysis for the generation of economically viable and ecofriendly biodiesel: A review”, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, v. 58, n. 2, pp. 157–208.
- AZIZ, S. B.; BRZA, M. A.; NOFAL, M. M.; ABDULWAHID, R. T.; HUSSEM, S. A.; HUSSEIN, A. M.; KARIM, W. O., 2020, “A comprehensive review on optical properties of polymer electrolytes and composites”, *Materials MDPI AG*, v. 13, n. 3675, pp. 1–54.
- BACH, D.; STÖRMER, H.; SCHNEIDER, R.; GERTHSEN, D.; VERBEECK, J., 2006, “EELS investigations of different niobium oxide phases”, *Microscopy and Microanalysis*, v. 12, n. 5, p. 416–423.
- BACKHAUS-RICOULT, M.; RUSTAD, J.; MOORE, L.; SMITH, C.; BROWN, J., 2014, “Semiconducting large bandgap oxides as potential thermoelectric materials for high-temperature power generation?”, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, v. 116, n. 2, pp. 433–470.
- BAE, C.; KIM, J., 2017, “Alternative fuels for internal combustion engines”, *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 36, n. 3, pp. 3389–3413.

- BALAOURAS, V.; KELAIDIS, N.; DASKALOPULU, A.; KUGANATHAN, N.; CHRONEOS, A., 2025, "Ionic diffusion in post-lithium batteries". *Journal of Solid State Electrochemistry*.
- BASAVARAJU, N.; PRASHANTHA, S. C.; SURENDRA, B. S.; SHEKHAR, T. R. S.; KUMAR, M. R. A.; RAVIKUMAR, C. R.; RAGHAVENDRA, N.; SHASHIDHARA, T. S., 2021, "Structural and optical properties of MgNb₂O₆ NPs: Its potential application in photocatalytic and pharmaceutical industries as sensor". *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, v. 16, p. 1–10.
- BECK, H. P., 2013, "A study on AB₂O₆ compounds, part III: Co-ordination needs and patterns of connectivity", *Zeitschrift fur Kristallographie*.
- BEHBAHANI, E. S.; DASHTIAN, K.; GHAEDI, M., 2021, "Fe₃O₄-FeMoS₄: Promise magnetite LDH-based adsorbent for simultaneous removal of Pb (II), Cd (II), and Cu (II) heavy metal ions". *Journal of Hazardous Materials*, v. 410.
- BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G., 2002, "Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC", *Química Nova*, v. 25, n. 5, pp. 849–855.
- BESKIN, I. M.; KWON, S.; POSADAS, A. B.; KIM, M. J.; DEMKOV, A. A., 2021, "Growth and Structure of Strong Pockels Material Strontium Barium Niobate on SrTiO₃ and Si by Molecular Beam Epitaxy", *Advanced Photonics Research*, v. 2, n. 10.
- BIZETO, M. A., 2003, "Niobatos lamelares: síntese, caracterização, reatividade e estudo das propriedades luminescentes", 215 p., Universidade de São Paulo, São Paulo – SP.
- BANERJEE, S.; DE, B.; SINHA, P.; CHERUSSERI, J.; KAR, K. K., 2020, "Applications of Supercapacitors". *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I*, v. 300 p. 341–350.
- BOCKLISCH, T., 2015, "Hybrid energy storage systems for renewable energy applications". *Energy Procedia - Elsevier Ltd*, v. 73, pp. 103–111.
- BOER, E. D. et al., 2013, "Zero emissions trucks. An overview of state-of-the-art technologies and their potential", *International Council on Clean Transportation*. United States of America.
- BP, 2022, "BP Statistical Review of World Energy 2022", 71st edition, *BP*, pp. 1–60.
- BRETT, C. M. A., 2022, "Electrochemical Impedance Spectroscopy in the Characterisation and Application of Modified Electrodes for Electrochemical Sensors and Biosensors". *Molecules*, v. 27, n. 5.

- BRUZIQUESI, C. G. O.; BALENA, J. G. B.; PEREIRA, M. C.; SILVA, A. C.; OLIVEIRA, L. C. A., 2019, “Niobium: A strategic chemical element for Brazil”, *Química Nova*, v. 42, n. 10, pp. 1184–1188.
- CALIFANO, M.; ZHOU, Y., 2021, “Inverse-designed semiconductor nanocatalysts for targeted CO₂ reduction in water”, *Nanoscale*, v. 13, n. 22, pp. 10024–10034.
- CAMARGO, E. R.; LONGO, E.; LEITE, E. R., 2000 “Synthesis of Ultra-Fine Columbite Powder MgNb₂O₆ by the Polymerized Complex Method”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 17, pp. 111–121.
- CHEETHAM, A. K.; RAO, C. N. R. A., 1976, “Neutron Diffraction Study of Niobium Dioxide”, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, v. B, n. 12, pp. 1579–1580.
- CHEN, C.; ZHENG, Y.; LI, B., 2022, “Achieving ultrafast discharge speed and excellent energy storage efficiency in environmentally friendly niobate-based glass ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 42, n. 15, pp. 6977–6984.
- CHEN, C.; WANG, Y.; LI, J.; WU, C.; YANG, G., 2022a, “Piezoelectric, ferroelectric and pyroelectric properties of (100-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ ceramics”. *Journal of Advanced Dielectrics*, v. 12, n. 3.
- CHEN, H.; CONG, T. N.; YANG, W.; TAN, C.; LI, Y.; DING, Y., 2009, “Progress in electrical energy storage system: A critical review”, *Progress in Natural Science*, v. 19, pp. 291–312.
- CHEN, H.; CHENG, H.; LIU, H.; HU, Y.; YUAN, T.; DAI, S.; LIU, M.; HU, H., 2023, “Design of phase interface and defect in niobium-nickel oxide for ultrafast Li-ion storage”, *Journal of Materials Science and Technology*, v. 147, pp. 145–152.
- CHEN, J. N.; WANG, Q.; LU, H. T.; ZHAO, X.; WANG, C. M., 2022b, “Enhanced electrical properties and conduction mechanism of A-site rare-earth Nd-substituted CaBi₂Nb₂O₉”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 55, n. 31.
- CHEN, X.; HUANG, D.; HE, L.; ZHANG, L.; REN, Y.; CHEN, X.; YUE, B.; HE, H., 2021, “Effect of adsorbed water molecules on the surface acidity of niobium and tantalum oxides studied by MAS NMR”, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 125, n. 17, pp. 9330–9341.
- CHEN, Y.; NIU, J.; ZHANG, S.; DONG, Z.; XU, J.; LEI, C., 2024a, “Composite polymer electrolytes based on poly(ether-ester) and Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ enabling high-performance all-solid-state flexible lithium metal batteries”. *Journal of Power Sources*, v. 624, pp. 1–10.

- CHEN, Z.; XIE, M.; ZHAO, F.; HAN, S., 2022c, “Application of Nanomaterial Modified Aptamer-Based Electrochemical Sensor in Detection of Heavy Metal Ions”. *Foods MDPI*, v. 11, n. 1404, pp. 1–22.
- CHEN, Z.; HOU, J.; YANG, M.; ZHU, J.; ZHUANG, X., 2024b, “Sulfide-based solid electrolyte and electrode membranes for all-solid-state lithium batteries”. *Chemical Engineering Journal*, v. 502, pp. 1–23.
- CHERMAHINI, M. D.; SAFAEE, I.; KAZAZI, M.; SHAHRAKI, M. M., 2018, “Enhanced multiferroic properties of sono-synthesized BiFeO₃ nanoceramics by co-doping of Sm and Mn elements”, *Ceramics International*, v. 44, n. 12, pp. 14281–14285.
- CHHABRA, T.; KRISHNAN, V., 2023, “Nanoarchitectonics of niobium (V) oxide with grafted sulfonic acid groups for solventless conversion of biomass derivatives to high carbon biofuel precursors”, *Fuel*, v. 341.
- CHO, I. S.; LEE, S.; NOH, J. H.; KIM, D. W.; LEE, D. K.; JUNG, H. S.; KIM, D. W.; HONG, K. S., 2010a, “SrNb₂O₆ nanotubes with enhanced photocatalytic activity”, *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, n. 19, p. 3979–3983.
- CHO, I. S.; BAE, S. T.; KIM, D. H.; HONG, K. S., 2010b, “Effects of crystal and electronic structures of ANb₂O₆ (A=Ca, Sr, Ba) metaniobate compounds on their photocatalytic H₂ evolution from pure water”, *International Journal of Hydrogen Energy*.
- CHO, S., 2019, “Photoluminescence properties of Eu-doped CaNb₂O₆ thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering”, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 37, n. 1, p. 011503.
- CHU, L.; LIU, W.; YU, A.; QIN, Z.; HUB, R.; SHU, H.; LUO, Q. P.; MIN, Y.; YANG, J.; LI, X., 2017, “Effect of TiO₂ modification on urchin-like orthorhombic Nb₂O₅ nanospheres as photoelectrodes in dye-sensitized solar cells”, *Solar Energy*, v. 153, pp. 584–589.
- CHYBCZYŃSKA, K.; MARKIEWICZ, E.; BŁASZYK, M.; HILCZER, B.; ANDRZEJEWSKI, B., 2016, “Dielectric response and electric conductivity of ceramics obtained from BiFeO₃ synthesized by microwave hydrothermal method”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 671, pp. 493–501.
- CLELLAND, I.; PRICE, R.; SARJEANT, W. J., 2000, “Advances in Capacitor Technology for Modern Power Electronics”, *IEEE*, pp. 145–148.
- CORADO, H. P. R.; SORAES, F. M. S.; BARBOSA, D. M.; LIMA, A. M.; ELIAS, C. N., 2022, “Titanium Coated with Graphene and Niobium Pentoxide for Biomaterial Applications”, *International Journal of Biomaterials*, v. 2022.

- COSTA, L. N.; NOBRE, F. X.; LOBO, A. O.; MATOS, J. M. E., 2021, “Photodegradation of ciprofloxacin using Z-scheme TiO₂/SnO₂ nanostructures as photocatalyst”, *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, v. 16.
- CUI, H.; ZHU, G.; XIE, Y.; ZHAO, W.; YANG, C.; LIN, T.; GUA, H.; HUANG, F., 2015, “Black nanostructured Nb₂O₅ with improved solar absorption and enhanced photoelectrochemical water splitting”, *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, n. 22, pp. 11830–11837.
- DAI, Y. M.; LI, Y. Y.; LIN, J. H.; CHEN, B. Y.; CHEN, C. C., 2021, “One-pot synthesis of acid-base bifunctional catalysts for biodiesel production”, *Journal of Environmental Management*, v. 299.
- DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z., 2016, “The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis”, *Materials Horizons*, v. 3, n. 2, pp. 91–112.
- DE LIMA, J. M. G., 2020, “Relatório 20 - Perfil da Mineração do Nióbio”, 49 p., Ministério de Minas e Energia - MME.
- DIAZ LEON, J. J.; NORRIS, K. J.; YANG, J. J.; SEVIC, J. F.; KOBAYASHI, N. P., 2017, “A niobium oxide-tantalum oxide selector-memristor self-aligned nanostack”, *Applied Physics Letters*, v. 110, n. 10.
- DOBLEY, A., 2013, “Catalytic Batteries”, *New and Future Developments in Catalysis: Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells*, p. 1–16.
- DOU, X.; WANG, Y.; CIAIS, P.; CHEVALLIER, F.; DAVIS, S. J.; CRIPPA, M.; MAENHOUT, G. J.; GUIZZARDI, D.; SOLAZZO, E.; YAN, F.; HUO, D.; ZHENG, B.; ZHU, B.; CUI, D.; KE, P.; SUN, T.; WANG, H.; ZHANG, Q.; GENTINE, P.; DENG, Z.; LIU, Z., 2022, “Near-real-time global gridded daily CO₂ emissions”, *The Innovation*, v. 3, n. 1, pp. 1–15.
- DRUMMOND, R.; Huang, C.; Grant, S.; Duncan, S.R., 2019, “Overcoming diffusion limitations in supercapacitors using layered electrodes”, *Journal of Power Sources*, v. 433.
- DUDINA, D. V.; BOKHONOV, B. B., 2022, “Materials Development Using High-Energy Ball Milling: A Review Dedicated to the Memory of M.A. Korchagin”, *Journal of Composites Science*, MDPI.
- DUNN, B.; KAMATH, H.; TARASCON, J. M., 2011, “Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices”, *Science*, v. 334, p. 928–935.

- DUTTA, Arindam et al., 2023, “A comprehensive review on batteries and supercapacitors: Development and challenges since their inception”. *Energy Storage - John Wiley and Sons Ltd*, v. 5, p. 1–36.
- EKMEKÇI, M. K.; ERDEM, M.; BASAK, A. S.; DANIS, Ö., 2016, “Structural and optical properties of Nd³⁺ doped columbite SrNb₂O₆”, *Optik*, v. 127, n. 8, pp. 4123–4126.
- EL SIKAILY, A.; GHONIEM, D. G.; RAMADAN, O.; EL-NAHRERY, E. M.; SHAHAT, A.; HASSAN, R. Y.A., 2025, “Highly selective detection of heavy metal ions in food and water using a 5-BHAHS@NC/MnO₂-based electrochemical sensor”, *Biochemical Engineering Journal*, v. 216, p. 1–12.
- ELMAHGARY, M. G.; MAHRAN, A. M.; GANOUB, M.; ABDELLATIF, S. O., 2023, “Optical investigation and computational modelling of BaTiO₃ for optoelectronic devices applications”, *Scientific Reports*, v. 13, n. 1.
- FAN, E.; LI, L.; WANG, Z.; LIN, J., HUANG, Y.; YAO, Y.; CHEN, R.; WU, F., 2020, “Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects”, *Chemical Reviews - American Chemical Society*, v. 120, p. 7020–7063.
- FAN, X.; ZHOU, Y.; WANG, M.; LAI, J.; SHAN, W.; XING, Z.; TANG, H.; DAI, G.; ZHANG, G.; TAN, L., 2024, “Effects of H₂O on Improving the Performance of a Solid Composite Electrolyte Fabricated via an Air-Processable Technique”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 16, n. 14, p. 17587–17597.
- FANG, J.; MA, J.; SUN, Y.; LIU, Z.; GAO, C., “Electrochemical synthesis of nanocrystalline SrNb₂O₆ powders and characterization of their photocatalytic property”, *Materials Science and Engineering: B*, v. 176, n. 9, p. 701–705.
- FERRARI, V. Z.; TAVARES, A. C.; MARTINS, V.; MALFATTI, C. F., 2021, Usinagem do nióbio comercialmente puro, uma revisão bibliográfica. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 1, pp. 1475–1494.
- FERREIRA, R.; CHAAR, J.; BALDAN, M.; BRAGA, N., 2021, “Simultaneous voltammetric detection of Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ e Cd²⁺ in fuel ethanol using anodic stripping voltammetry and boron-doped diamond electrodes”. *Fuel*, v. 291, pp. 1–11.
- FUKUHARA, M.; YOKOTSUKA, T.; MORITA, M.; ITO, T.; YADA, M.; NAKATANI, T.; HASHIDA, T., 2024, “High-energy density cellulose nanofibre supercapacitors enabled by pseudo-solid water molecules”, *Scientific Reports*, v. 14, n. 1.

- GARCIA, A. B. S.; BISPO-JR, A. G.; LIMA, S. A. M.; PIRES, A. M., 2021, “Effects of the Pechini’s modified synthetic route on structural and photophysical properties of Eu^{3+} or Tb^{3+} - doped LaAlO_3 ”, *Materials Research Bulletin*, v. 143.
- GARCÍA-GONZÁLEZ, E.; MARÍN-GAMERO, R.; KUHN-G’OMEZ, M.; KUHN, A.; GARCÍA-ALVARADO, F.; GARCÍA-MARTÍN, S., 2024, “In search of widening the electrochemical window of solid electrolytes for Li-batteries: the $\text{La}_{0.29}\text{Li}_{0.12+x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (M = Nb, Ta) perovskite-type systems. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 12.
- GŁOWNIAK, S.; SZCZESNIAK, B.; CHOMA, J.; JARONIEC, M., 2023, “Recent Developments in Sonochemical Synthesis of Nanoporous Materials”, *Molecules*, v. 28, n. 6, p. 2639.
- GORDON, S., 1963, “Differential Thermal Analysis”, *Chemical Instrumentation*, v. 40, n. 2, pp. A87 – A116.
- GRABOWSKA, E., 2016, “Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties-A review. Applied Catalysis B: Environmental”, *Elsevier B.V.*
- GRAÇA, M. P. F.; MEIRELES, A.; NICO, C.; VALENTE, M. A., 2013, “ Nb_2O_5 nanosize powders prepared by sol-gel-Structure, morphology and dielectric properties”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 553, pp. 177–182.
- GRAESER, S.; SCHWANDER, H.; HANNI, H., 1979, “Vigezzite, $(\text{Ca,Ce})(\text{Nb, Ta,Ti})_2\text{O}_6$, a new aeschynite-type mineral from the Alps”, v. 43, pp. 469 - 462.
- GRUEHN, R., 1966, “Eine weitere neue modifikation des niobpentoxids”, *J Common Met*, v. 11, pp. 119–126.
- GUITHI, K.; SEKRAFI, H. E.; KHARRAT, B. J.; KHIROUNI, K.; BOUJELBEN, W., 2023, “Synthesis, structural and optical characterization of LiNbO_3 material for optical applications”, *Journal of Optics (India)*, v. 52, n. 3, p. 1494–1506.
- GUNEY, M. S.; TEPE, Y., “Classification and assessment of energy storage systems”, 2017, *Renewable and Sustainable Energy Reviews - Elsevier Ltd*, v. 75, p. 1187–1197.
- GÜR, T. M., “Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: Challenges and prospects for large-scale grid storage”, *Energy and Environmental Science Royal Society of Chemistry*, v. 11, p. 2696–2797.
- HAMMAMI, I.; GAVINHO, S. R.; PÁDUA, A. S.; LANÇA, M. C.; BORGES, J. P.; SILVA, J. C.; SÁ-NOGUEIRA, I.; GRAÇA, M. P. F., 2023, “Extensive Investigation on the Effect of Niobium Insertion on the Physical and Biological Properties of 45S5

- Bioactive Glass for Dental Implant”, *International Journal of Molecular Sciences*, v. 24, n. 6, p. 5244.
- HAN, C.; LIU, J.; XUE, X.; YANG, W.; WU, Q.; YANG, H., 2017, “Photocatalytic activity of CaTiO₃ synthesized by solid state, sol–gel and hydrothermal methods”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 81, n. 3, pp. 806–813.
- HARALD, S.; GRUEHN, R.; SCHULTE, F., 1966, “The Modifications of Niobium Pentoxide”, *Angew. Chem. internation*, v. 5, n. 1, pp. 40–52.
- HARIKUMAR, M. E.; BATABYAL, S. K., 2024, “Biopolymer pectin with calcium ion crosslinker as biocompatible electrolyte for energy storage applications”. *Electrochimica Acta*, v. 489.
- HARYŃSKI, Ł.; OLEJNIJ, A.; GROCHOWSKA, K.; SIUZDAK, K., 2022, “A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV–Vis spectroscopy data”, *Optical Materials*, v. 127.
- HEMMATI, R.; SABOORI, H., 2016, “Emergence of hybrid energy storage systems in renewable energy and transport applications – A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews - Elsevier Ltd*, v. 65, pp. 11–23.
- HEUBNER, C.; NIKOLOWSKI, K.; REUBER, S.; SCHNEIDER, M.; WOLTER, M.; MICHAELIS, A., 2021, “Recent Insights into Rate Performance Limitations of Li-ion Batteries”, *Batteries and Supercaps - Wiley-VCH Verlag*, v. 4, pp. 268–285.
- HEUBNER, C.; SCHNEIDER, M.; MICHAELIS, A., 2020, “Diffusion-Limited C-Rate: A Fundamental Principle Quantifying the Intrinsic Limits of Li-Ion Batteries”, *Advanced Energy Materials*, v. 10, n. 2.
- HIRANO, M.; IWATA, H.; TANAKA, K., 2020, “Synthesis, photoluminescence, and up-conversion luminescence of niobates co-doped with Er³⁺ and Yb³⁺”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 128, n. 11, pp. 866–874.
- HONG, S. B.; JANG, Y. R.; JUNG, Y. C.; CHO, W.; KIM, D. W., 2024, “Sulfide-Based Flexible Solid Electrolyte Enhancing Cycling Performance of All-Solid-State Lithium Batteries”, *ACS Applied Energy Materials*, v. 7, n. 12, p. 5193–5201.
- HOSSAIN, E.; Faruque, H., M. R.; Sunny, M. S. H.; Mohammad, N.; Nawar, N., 2020, “A comprehensive review on energy storage systems: Types, comparison, current scenario, applications, barriers, and potential solutions, policies, and future prospects”, *Energies MDPI AG*, v. 13, n. 3651, p. 1–129.
- HOU, P.; GAO, C.; WANG, J.; ZHANG, J.; LIU, Y.; GU, J.; HUO, P., 2023, “A semi-transparent polyurethane/porous wood composite gel polymer electrolyte for solid-state

- supercapacitor with high energy density and cycling stability”, *Chemical Engineering Journal*, v. 454.
- HREŠČAK, J.; BENCAN, A.; ROJAC, T.; MALIČ, B., 2013, “The influence of different niobium pentoxide precursors on the solid-state synthesis of potassium sodium niobate”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 33, n. 15–16, pp. 3065–3075.
- HUANG, B.; CHAN, C.; WONG, H.; LIANG, S.; SUN, M.; WU, T.; LU, Q.; LU, L.; CHEN, B., 2024, “Electrolyte Developments for All-Solid-State Lithium Batteries: Classifications, Recent Advances and Synthesis Methods”, *Batteries & Supercaps*, v. 7, pp. 1–28.
- HUANG, L.; WU, J.; HAN, P.; AL-ENIZI, A. M.; ALMUTAIRI, T. M.; ZHANG, L.; ZHENG, G., 2019, “NbO₂ Electrocatalyst Toward 32% Faradaic Efficiency for N₂ Fixation”, *Small Methods*, v. 3, n. 6.
- HULM, J. K.; JONES, C. K.; HEIN, R. A.; GIBSON, J. W., 1972, “Superconductivity in the TiO and NbO Systems”, *Journal of Low Temperature Physics*, v. 7, n. 3/4, pp. 291–307.
- HWANG, J. H.; Pathak, P.; Wang, X.; Rodriguez, K.; Cho, H.; Lee, W., 2019, “A novel bismuth-chitosan nanocomposite sensor for simultaneous detection of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) in wastewater”, *Micromachines*, v. 10, n. 8.
- IEA - International Energy Agency, 2023a, “CO₂ Emissions in 2022”, *Global Energy*, v.62, n. 10, pp. 20–21.
- IEA - International Energy Agency, 2023b, “Renewable Energy Market Update - Outlook for 2021 and 2022”, Disponível em: <<https://iea.blob.core.windows.net/assets/18a6041d-bf13-4667-a4c2-8fc008974008/RenewableEnergyMarketUpdate-Outlookfor2021and2022.pdf>>. Acesso em: 29 mar. 2023b.
- IEA - International Energy Agency, 2023c, “Electricity Market Report”, *Electricity Market Report - a*.
- İLHAN, M.; KESKIN, İ. Ç., 2020, “Analysis of Judd-Ofelt parameters and radioluminescence results of SrNb₂O₆:Dy³⁺ phosphors synthesized via molten salt method. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 22, n. 35, pp. 19769–19778.
- ISOBE, S.; Kudoh, K.; Hino, S.; Hara, K.; Hashimoto, N.; Ohnuki, S., 2015, “Catalytic efficiency of Nb and Nb oxides for hydrogen dissociation”, *Applied Physics Letters*, v.107, n. 8.

- ISSA, A. A.; EL-AZAZY, M.; LUYT, A. S., 2019, “Kinetics of alkoxysilanes hydrolysis: An empirical approach”, *Scientific Reports*, v. 9, n. 1.
- JAIN, A.; PANWAR, A. K.; JHA, A. K., 2018, “Significant improvement in morphological, dielectric, ferroelectric and piezoelectric characteristics of $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3\text{-BaNb}_2\text{O}_6$ nanocomposites”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, n. 22, pp. 19086–19098.
- JANGID, M. K.; CHO, T.; MA, T.; LIAO, D.; KIM, H.; KIM, Y.; CHI, M.; DASGUPTA, N., 2024, “Eliminating chemo-mechanical degradation of lithium solid-state battery cathodes during > 4.5 V cycling using amorphous Nb_2O_5 coatings”, *Nature Communications*, v. 15, n. 1.
- JANNINCKT, R. F.; WHITMORE, D. H., 1966, “Electrical conductivity and thermoelectric power of niobium dioxide”, *J. Phys. Chem. Solids*, Pergamon Press.
- JANOTA, L.; SUROVEZHKO, A.; IGISSENOV, A., 2022, “Comprehensive evaluation of the planned development of intermittent renewable sources within the EU”, *Energy Reports*, v. 8, pp. 214–220.
- JI, Q.; GAO, X.; ZHANG, Q.; JIN, L.; WANG, D.; XIA, Y.; YIN, S.; XIA, S.; HOHN, N.; ZUO, X.; WANG, X.; XIE, S.; XU, Z.; MA, L.; CHEN, L.; CHEN, G. Z.; ZHU, J.; HU, B.; MÜLLER-BUSCHBAUM, P.; BRUCE, P. G.; CHENG, Y. J., 2019, “Dental Resin Monomer Enables Unique $\text{NbO}_2/\text{Carbon}$ Lithium-Ion Battery Negative Electrode with Exceptional Performance”, *Advanced Functional Materials*, v. 29, n. 43.
- JIANG, R.; ZHANG, X.; ZHAO, S. E.; FLEETWOOD, D. M.; SCHRIMPF, R. D.; REED, R. A.; ALLES, M. L.; SHANK, J. C.; DOOLITTLE, W. A., 2018, “Total-Ionizing-Dose Response of Nb_2O_5 -Based MIM Diodes for Neuromorphic Computing Applications”, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, v. 65, n. 1, pp. 78–83.
- JIANG, Y.; Xu, C.; Xu, K.; Li, S.; Ni, J.; Wang, Y.; Liu, Y.; Cai, J.; Lai, C., 2022, “Surface modification and structure constructing for improving the lithium ion transport properties of PVDF based solid electrolytes”, *Chemical Engineering Journal*, v. 442.
- JIN, Y.; He, Q.; Liu, G.; Gu, Z.; Wu, M.; Sun, T.; Zhang, Z.; Huang, L.; Yao, X., 2023, “Fluorinated $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ Enables Stable All-Solid-State Lithium Batteries”, *Advanced Materials*, v. 35, n. 19.
- JOY, J.; KRISHNAMOORTHY, A.; TANNA, A.; KAMATHE, V.; NAGAR, R.; SRINIVASAN, S., 2022, “Recent Developments on the Synthesis of Nanocomposite Materials via Ball Milling Approach for Energy Storage Applications”, *Applied Sciences (Switzerland) - MDPI*.

- KUMAR, K. S.; REDDY, L.; HATSHAN, M. R.; ROY, N.; KIM, J., S.; JOO, S. W., 2024, “Comprehensive characterization of octahedral Co_3O_4 doped with Cu induces oxygen vacancies as a battery-type redox active electrode material for supercapacitors”, *Ceramics International*, v. 50.
- KACHHWAHA, A.; RASHED, G. I.; GARG, A. R.; MAHELA, O. P.; KHAN, B.; SHAFIK, M. B.; HUSSIEN, M. G., 2022, “Design and Performance Analysis of Hybrid Battery and Ultracapacitor Energy Storage System for Electrical Vehicle Active Power Management”, *Sustainability (Switzerland)*, v. 14, n. 2.
- KAMPOURIS, K. P.; DROSOU, V.; KARYTSAS, C.; KARAGIORGAS, M., 2020, “Energy storage systems review and case study in the residential sector”, *Institute of Physics Publishing*, v. 410.
- KANG, X.; FLOYD, R.; CABRAL, M.; DICKEY, E.; LOWUM, S.; MARIA, J. P., 2019, “Mechanism studies of hydrothermal cold sintering of zinc oxide at near room temperature”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 102, n. 8, pp. 4459–4469.
- KARYAKIN, A. A.; KURITSYNAA, E. A.; KARYAKINAA, E. E.; SUKHANOV, V. L., 2009, “Diffusion controlled analytical performances of hydrogen peroxide sensors: Towards the sensor with the largest dynamic range”, *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 22, p. 5048–5052.
- KHAN, Y.; BUTT, M.; KAZANSKIY, N.; KHONINA, S. N., 2022, “Numerical Study of Fabrication-Related Effects of the Structural-Profile on the Performance of a Dielectric Photonic Crystal-Based Fluid Sensor”, *Materials*, v. 15, n. 9.
- KHAN, Z.; JAVED, F.; SHAMAIR, Z.; HAFEEZ, A.; FAZAL, T.; ASLAM, A.; ZIMMERMAN, W. B.; REHMAN, F., 2021, “Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 103, pp. 80–101.
- KHATUN, A. A.; TAKEI, T.; PERMANA, M. D.; SAITO, N.; KUMADA, N., 2023, “Effect of Silver Hybridization to Magnesium and Calcium Niobate Columbite on Their Photocatalytic and Antibacterial Activity”, *Journal of the Society of Inorganic Materials*, p. 119–126.
- KHOR, A.; Leung, P.; Mohamed, M. R.; Flox, C.; Xu, Q.; An, L.; Wills, R. G. A.; Morante, J. R.; Shah, A. A., 2018, “Review of zinc-based hybrid flow batteries: From fundamentals to applications”, *Materials Today Energy - Elsevier Ltd*, v. 8, pp. 80–108.

- KHOR, C. M.; KHAN, M. M.; KHAN, A.; KHAN, M. Y.; HARUNSANI, M. H., 2022, “Zr-doped silver niobates for photocatalytic degradation of methylene blue and Rhodamine B dyes”, *Optik*, v. 267.
- KHORAMSHAHI, A.; DAMGHANI, H.; DAMGHANI, L., 2023, “Modeling the Hybrid Battery/Super-Storage System for a Solar Standalone Microgrid”, *International Journal of Energy and Power Engineering*, v. 17, n. 2, pp. 58–61.
- KIM, D. W.; HONG, K. S.; KIM, C. H.; CHAR, K., 2004, “Crystallographic orientation dependence of the dielectric constant in polymorphic BaNb₂O₆ thin films deposited by laser ablation”, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, v. 79, n. 3, pp. 677–680.
- KIM, H. S.; KIM, H. W., 2009, “Fabrication and Raman Studies of MgO/SnO₂ Core-Shell Heteronanowires”, *Acta Physica Polonica A*, v. 116, pp. 677–680.
- KIM, J. H.; JUNG, J. M.; CHO, S. H.; TSANG, Y. F.; WANG, C. H.; LEE, J.; KWON, E. E., 2019a, “Upgrading bio-heavy oil via esterification of fatty acids and glycerol”, *Journal of Cleaner Production*, v. 217, pp. 633–638.
- KIM, S. J.; SONG, J. K.; KIM, H. K., 2013, “Cell surface display of Staphylococcus haemolyticus L62 lipase in Escherichia coli and its application as a whole cell biocatalyst for biodiesel production”, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 97, p. 54–61.
- KIM, Y. S.; CHO, Y.; NOGALES, P. M.; JEONG, S. K., 2019b, “NbO₂ as a noble zero-strain material for li-ion batteries: Electrochemical redox behavior in a nonaqueous solution”. *Energies*, v. 12, n. 15.
- KOCSOR, L.; PÉTER, L.; CORRADI, G.; KIS, Z.; GUBICZA, J.; KOVÁCS, L., 2019, “Mechanochemical Reactions of Lithium Niobate Induced by High-Energy Ball-Milling”. *Crystals*, v. 9, n. 7.
- KOCSOR, L.; KOVÁCS, L.; BENCS, L.; KOLONITS, T.; LENGYEL, K.; BAZSÓ, G.; KIS, Z.; PÉTER, L., 2022, “Lithium oxide loss of lithium niobate nanocrystals during high-energy ball-milling”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 909.
- KREPS, B. H., 2020, “The Rising Costs of Fossil-Fuel Extraction: An Energy Crisis That Will Not Go Away”, *American Journal of Economics and Sociology*, v. 79, n. 3, pp. 695–717.
- KRISHAN, O.; SUHAG, S., 2019, “An updated review of energy storage systems: Classification and applications in distributed generation power systems incorporating

- renewable energy resources”, *International Journal of Energy Research*, v. 43, n. 12, p. 6171–6210.
- KUDELSKI, A., 2008, “Analytical applications of Raman spectroscopy”, *Talanta Elsevier*, v. 76, pp. 1-8.
- KUMAR, D.; SINGH, B., 2019, “BaZrO₃ and Cs-BaZrO₃ catalysed transesterification of Millettia Pinnata oil and optimisation of reaction variables by response surface Box-Behnken design”, *Renewable Energy*, v. 133, pp. 411–421.
- KUMAR, S.; STRACHAN, J. P.; WILLIAMS, R. S., 2017, “Chaotic dynamics in nanoscale NbO₂ Mott memristors for analogue computing”. *Nature*, v. 548, n. 7667, pp. 318–321.
- KUMARI, N.; ROUT, S. K., 2023, “Structural and electrical properties of Ca²⁺-substituted barium magnesium niobate ceramics”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 34, n. 3.
- KURMAEV, E. Z.; MOEWES, A.; BUREEV, O. G.; NEKRASOV, I. A.; CHERKASHENKO, V. M.; KOROTIN, M. A.; EDERER, D. L., 2002, “Electronic structure of niobium oxides”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 347, pp. 2013–2018.
- KURZWEIL, P.; GARCHE, J., 2017, “Overview of batteries for future automobiles”, *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles - Elsevier Inc.*, p. 27–96.
- KUSHVAHA, D. K.; ROUT, S. K.; TIWARI, B., 2022, “Significant modulation in field-induced energy storage capability of BNKT-BN ceramics”, *Physica B: Condensed Matter*, v. 640.
- KUSHVAHA, D. K.; TIWARI, B.; ROUT, S. K., 2020, “Enhancement of electrical energy storage ability by controlling grain size of polycrystalline BaNb₂O₆ for high density capacitor application”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 829.
- KWAK, H.; Kim, J. S.; Han, D.; Kim, J. S.; Park, J.; Kwon, G.; Bak, S. M.; Heo, U.; Park, C.; Lee, H. W.; Nam, K. W.; Jung, Y. S., 2023, “Boosting the interfacial superionic conduction of halide solid electrolytes for all-solid-state batteries”, *Nature Communications*, v. 14, n. 1.
- LAKSHMANAN, A.; et al., 2024, “Densification effect of perovskite-type Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃ solid-state electrolytes for energy storage applications”, *Ceramics International*, v. 50, n. 17, p. 30240–30251.
- LAMAS, D. G.; OLIVEIRA NETO, M.; KELLERMANN, G.; CRAIEVICH, A. F., 2017, “5 - X-Ray Diffraction and Scattering by Nanomaterials”, *Nanocharacterization Techniques*, pp. 111 - 182.

- LAMIRI, I.; BLANCO, D. M.; ABDLBAKY, M. S. M.; MARI, D.; HAMANA, D.; GRANDA, S. G., 2019, "Investigation of the order -disorder phase transition series in AuCu by in-situ temperature XRD and mechanical spectroscopy", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 770, p. 748–754.
- LEE, J. H.; CHAB, E. J.; KIMB, Y. T.; CHAEB, B. K.; KIMA, J. J.; LEEA, S. Y.; HWANGB, H. S.; PARK, C. G., 2015, "A study of threshold switching of NbO₂ using atom probe tomography and transmission electron microscopy", *Micron*, v. 79, pp. 101–109.
- LEE, S.; XU, H., 2020, "Using complementary methods of synchrotron radiation powder diffraction and pair distribution function to refine crystal structures with high quality parameters - A review", *Minerals MDPI AG*, v. 10, n. 124, pp. 1 - 17.
- LEE, T.; QI, J.; GADRE, C. A.; HUYAN, H.; KO, S. T.; ZUO, Y.; DU, C.; LI, J.; AOKI, T.; WU, R.; LUO, J.; ONG, S. P.; PAN, X., 2023, "Atomic-scale origin of the low grain-boundary resistance in perovskite solid electrolyte Li_{0.375}Sr_{0.4375}Ta_{0.75}Zr_{0.25}O₃", *Nature Communications*, v. 14, n. 1.
- LEMOES, R. M. J.; BALBONI, R. D. C.; CHOLANT, C. M.; AZEVEDO, C. F.; PAWLICKA, A.; GÜNDEL, A.; FLORES, W. H.; AVELLANEDA, C. O., 2021, "Molybdenum doping effect on sol-gel Nb₂O₅:Li⁺ thin films: Investigation of structural, optical and electrochromic properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 134.
- LESTARI, W. W.; HASANAH, D. N.; PUTRA, R.; MUKTI, R. R.; NUGRAHANINGTYAS, K. D., 2018, "Transformation of Indonesian Natural Zeolite into Analcime Phase under Hydrothermal Condition", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Anais, Institute of Physics Publishing.
- LI, C.; SONG, D.; LI, M.; TANG, C.; XUE, D.; WAN, D.; PENNYCOOK, S. J., 2019, "Atomic scale characterization of point and extended defects in niobate thin films", *Ultramicroscopy*, v. 203, pp. 82–87.
- LI, C.; DENG, L.; LIANG, H.; PENG, S.; QIU, L.; HUANG, S., 2024a, "Fe₃O₄-CuO-MgNb₂O₆ Ternary Ceramics with Heterogeneous Interfaces for Efficient Microwave Absorption", *Journal of Electronic Materials*, v. 53, n. 7, p. 4059–4070.
- LI, J.; YANG, X.; MA, D.; LIU, J.; MA, C.; LIU, N.; LU, L.; WANG, T.; PANG, X.; YANG, Y.; ZHANG, Q.; LI, X., 2024B, "Multi-layered carbon accommodation of MnO₂ enabling fast kinetics for highly stable zinc ion batteries", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 676, p. 927–936.

- LIAO, J.; YANGA, F.; WANGD, C. Z.; LIN, S., 2018, “The crystal facet-dependent electrochemical performance of TiO₂ nanocrystals for heavy metal detection: Theoretical prediction and experimental proof”, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 271, p. 195–202.
- LIN, J.; ZHAO, S.; TRANTER, T. G.; ZHANG, Z.; PENG, F.; BRETT, D.; JERVIS, R.; SHEARING, P. R., 2023, “Modelling and experimental investigation of Nb₂O₅ as a high-rate battery anode material”, *Electrochimica Acta*, v. 443.
- LIN, J. H.; PATIL, R. A.; WU, M. A.; YU, L. G.; LIU, K. D.; GAO, W. T.; DEVAN, R. S.; HO, C. H.; LIOUB, Y.; MA, Y. R., 2014, “Large-area nanoscale farmland-like surfaces of one-dimensional NbO₂ nanorods with multi-growth directions: Studies on the purple-blue photoluminescence and low-field electron emissions”, *Journal of Materials Chemistry C*, v. 2, n. 41, pp. 8667–8672.
- LIN, T.; DENG, Z.; SHEN, T.; WANG, H.; SUN, X.; ZHENG, R.; CHEN, W.; AN, S.; SONG, Y. F., 2024, “Revisiting the super-stable mineralization mechanism of CaAl-LDHs for Cu²⁺ and complete removal of Cu²⁺ by structured CaAl-LDHs”, *Chemical Engineering Science*, v. 288.
- LIU, L.; WANG, T.; HE, Z.; YI, Y.; WANG, M.; LUO, Z.; LIU, Q.; HUANG, J.; ZHONG, X.; DU, K.; DIAO, X., 2021, “All-solid-state electrochromic Li-ion hybrid supercapacitors for intelligent and wide-temperature energy storage”, *Chemical Engineering Journal*, v. 414.
- LIU, Y.; ZHOU, Y.; LV, C.; ZHANG, C.; JIN, X.; MENG, Q.; CHEN, G., 2018, “Construction of 2D-composite HCa₂Nb₃O₁₀/CaNb₂O₆ heterostructured photocatalysts with enhanced hydrogen production performance”, *New Journal of Chemistry*, v. 42, n. 1, pp. 681–687, 2018.
- LOGOFĂTU, P. C.; UDREA, C.; ION, V.; SCĂRIȘOREANU, N. D.; MÜLLER, R., 2010, “Preliminary ellipsometric studies and tests for measuring the birefringence of electro-optic materials”, *Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies V*. Anais, SPIE.
- LONDOÑO-PULGARIN, D.; CARDONA-MONTOYA, G.; RESTREPO, J. C.; MUÑOZ-LEIVA, F., 2021, “Fossil or bioenergy? Global fuel market trends”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 143.
- LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C., 2015, “Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea”, *Química Nova*, Sociedade Brasileira de Química.

- LU, J.; LI, Y., 2018, “Conductivity and stability of $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16-3x/2}\text{La}_x\text{Zr}_{1/4}\text{Ta}_{3/4}\text{O}_3$ superionic solid electrolytes”, *Electrochimica Acta*, v. 282, p. 409–415.
- LU, J.; LI, Y., 2021, “Perovskite-type Li-ion solid electrolytes: a review”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics Springer*, v. 32, p. 9736–9754.
- LU, J.; LI, Y.; DING, Y., 2020, “Structure and Conductivity of $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16-x}\text{A}_x\text{Zr}_{1/4}\text{Nb}_{3/4}\text{O}_3$ (A = Ca, Ba) Li-ion Solid Electrolytes”, *JOM*, v. 72, n. 9, p. 3256–3261.
- LUO, X.; Wang, J.; Dooner, M.; Clarke, J., 2015, “Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation”, *Applied Energy*, v. 137, p. 511–536.
- MAHMUDUL, H. M.; HAGOS. F. Y.; MAMAT, R.; ADAM, A. A.; ISHAK, W. F. W.; ALENEZI, R., 2017, “Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 72, n. November 2016, pp. 497–509.
- MALODE, S. J.; PRABHU, K.; MASCARENHAS, R. J.; SHETTI, N. P.; AMINABHAVI, T. M., 2021, “Recent advances and viability in biofuel production”, *Energy Conversion and Management: X*, v. 10, n. December 2020, p. 100070.
- MALTSEV, A. P.; CHEPKASOV, I. V.; KVASHNIN, A.G.; OGANOV, A. R., 2023, “Ionic Conductivity of Lithium Phosphides”, *Crystals*, v. 13, n. 5.
- MANAMI, R. B.; MEGALAMANI, M. B.; KALKHAMBKAR, R. G.; NANDIBEWOOR, S. T.; ADARAKATTI, P. S.; REFAT, M. S.; ALSUHAIBANI, A. M.; ARSHAD, M., 2025, “Ultra-sensitive electro sensing of Pb (II) using newly designed $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ sensor: an advancement in Pb (II) detection”, *Ionics*.
- MARTINEZ, J. F. T.; Ambriz-Vargas, F.; Rodríguez-Kessler, P. L.; Morales, F. M.; Gámez, A. M.; Gomez-Yañez, C., 2024, “Open-circuit energy band diagram for a $\text{Ag}/\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiPON}/\text{ZnO}$ solid-state battery”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 35, n. 6.
- MATHAI, K. C.; VIDYA, S.; JOHN, A.; SOLOMON, S.; THOMAS, J. K., 2014, “Structural, optical, and compactness characteristics of nanocrystalline CaNb_2O_6 synthesized through an autoigniting combustion method”, *Advances in Condensed Matter Physics*, v. 2014.
- MAUGER, A.; JULIEN, C. M.; PAOLELLA, A.; ARMAND, M.; ZAGHIB, K., 2019, “Building Better Batteries in the Solid State: A Review”, *Materials*, v. 12, n. 23, p. 3892.

- MAY, G. J.; DAVIDSON, A.; MONAHOV, B., 2018, “Lead batteries for utility energy storage: A review”, *Journal of Energy Storage Elsevier Ltd*, v. 15, pp. 145–157.
- MENDHE, A.; PANDA, H. S., 2023, “A review on electrolytes for supercapacitor device”, *Discover Materials Discover*, v. 3, n. 1.
- MENG, R.; ZHU, Q.; LONG, T.; HE, X.; LUO, Z.; GU, R.; WANG, W.; XIANG, P., 2023, “The innovative and accurate detection of heavy metals in foods: A critical review on electrochemical sensors”, *Food Control Elsevier Ltd*, v. 150.
- MENG, X.; GUAN, Z.; ZHAO, J.; CAI, Z.; LI, S.; BIAN, L.; SONG, Y.; GUO, D.; LIU, X., 2022, “Lithium-pre-intercalated T-Nb₂O₅/graphene composite promoting pseudocapacitive performance for ultralong lifespan capacitors”, *Chemical Engineering Journal*, v. 438.
- MIDDLEMISS, L. A.; RENNIEB, A. J. R.; SAYERSB, R.; WESTET, A. R., 2020, “Characterisation of batteries by electrochemical impedance spectroscopy”, *Energy Reports Elsevier Ltd*, v. 6, pp. 232–241.
- MINDAT, 2023, “Bariopyrochlore (of Hogarth 1977)”. Disponível em: <<https://www.mindat.org/min-527.html>>. Acesso em: 30 abr. 2023.
- MITALI, J.; DHINAKARAN, S.; MOHAMAD, A. A., 2022, “Energy storage systems: a review”, *Energy Storage and Saving Elsevier B.V.*, v. 1, n. 3, pp. 166–216.
- MOHAMAD, A. A., 2025, “Cyclic voltammetry of hybrid supercapacitors: A characterization review”, *Inorganic Chemistry Communications Elsevier B.V.*, v. 172.
- MOHAMMED, A.; ABDULLAH, A., 2018, “Scanning electron microscopy (SEM): a review”, *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics – HERVEX*, Anais, pp. 77-85.
- MORAES CALVALCANTE, P. M.; SILVA, R. L.; FREITAS, J. J. R.; FREITAS, J. C. R.; FREITAS FILHO, J. R., 2015, “Proposta de preparação e caracterização de ésteres: Um experimento de análise orgânica na graduação”, *Educacion Quimica*, v. 26, n. 4, pp. 319–329.
- MOREIRA, R. L.; TEIXIRA, N. G.; ANDREETA, M. R. B.; HERNANDES, A. C.; DIAS, A., 2010, “Polarized micro-raman scattering of CaNb₂O₆ single crystal fibers obtained by laser heated pedestal growth”, *Crystal Growth and Design*, v. 10, n. 4, p. 1569–1573.
- MORKHOVA, Y. A.; KOROLEVA, M. S.; EGOROVA, A. V.; PIMENOV, A. A.; KRASNOV, A. G.; MAKEEV, B. A.; BLATOV, V. A.; KABANOV, A. A., 2023, “Magnocolumbites Mg_{1-x}M_xNb₂O_{6-δ} (x = 0,0.1, and 0.2; M = Li and Cu) as New

- Oxygen Ion Conductors: Theoretical Assessment and Experiment”, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 127, n. 1, p. 52–58.
- MUSIC, D.; KRAUSE, A. M.; OLSSON, P. A. T., 2021, “Theoretical and experimental aspects of current and future research on NbO₂ thin film devices”, *Crystals - MDPI*.
- MUTIĆ, T.; OGNJANOVIĆ, M.; IVKOVIĆ, D.; NIKOLIĆ, V.; STANKOVIĆ, V.; RISTIVOJEVIĆ, P.; STANKOVIĆ, D., 2024, “Improving gallic acid detection in plant samples: Fabrication and optimization of a sensitive and selective NiO-supported carbon paste electrode”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 960.
- NADEEM, F.; HUSSAIN, S. M. S.; TIWARI, P. K.; GOSWAMI, A. K.; USTUN, T. S., 2019, “Comparative review of energy storage systems, their roles, and impacts on future power systems”, *IEEE Access Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.*, v. 7, p. 4555–4585.
- NARAYANAN, S.; PARIKH, N.; TAVAKOLI, M. M.; PANDEY, M.; KUMAR, M.; KALAM, A.; TRIVEDI, S.; PROCHOWICZ, D.; YADAV, P., 2021, “Metal Halide Perovskites for Energy Storage Applications”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2021, n. 13, pp. 1201–1212.
- NARESH, P.; KISHORE, N. S. V.; KUMAR, V. S. K., 2024, “A new configuration for enhanced integration of a battery–ultracapacitor system”, *Renewable Energy*, v. 229.
- NASCIMENTO, J. F. DE L.; NOBRE, F. X.; BATISTA, F. M. C.; CABOT, A.; VENDRELL, X.; MESTRES, L.; MENDES, O. DA C.; FERREIRA, R. D.; RUIZ, Y. L.; QUARESMA, J. N. N., 2023, “Synthesis of CaNb₂O₆ with a Rynersonite-like Structure: Morphology, Rietveld Refinement, Optical, and Vibrational Properties”, *Inorganic Chemistry*.
- NAVAS, D.; Fuentes, S.; Castro-Alvarez, A.; Chavez-Angel, E., 2021, “Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials”, *Gels - MDPI*.
- NGUYEN, H. L.; Luu, V. T.; Nguyen, M. C.; Kim, S. H.; Nguyen, Q. H.; Nungu, N. I.; Jun, Y. S.; Ahn, W., 2022, “Nb/Al co-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ Composite Solid Electrolyte for High-Performance All-Solid-State Batteries”, *Advanced Functional Materials*, v. 32, n. 45.
- NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F., 2016, “Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects”, *Progress in Materials Science*, v. 80, pp. 1–37.

- NOWAK, I.; ZIOLEK, M., 1999, "Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis", *Chemical Reviews*, v. 99, n. 12, pp. 3603–3624.
- OKEJIRI, F.; ZHANG, Z.; LIU, J.; LIU, M.; YANG, S.; DAI, S., 2020, "Room-Temperature Synthesis of High-Entropy Perovskite Oxide Nanoparticle Catalysts through Ultrasonication-Based Method", *ChemSusChem*, v. 13, n. 1, pp. 111–115.
- OLABI, A. G.; OLABI, A.; ONUMAEGBU, C.; WILBERFORCE, T.; RAMADAN, M.; ABDELKAREEM, M.; AL-ALAMI, A., 2021, "Critical review of energy storage systems", *Energy*, v. 214.
- OMPRAKASH, P.; P., V.; BHAT P., D., 2021, "A Review of 2D Perovskites and Carbon-Based Nanomaterials for Applications in Solar Cells and Photodetectors", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, v. 10, n. 3, p. 031009.
- ORLANDO, A.; FRANCESCHINI, F.; MUSCAS, C.; PIDKOVA, S.; BARTOLI, M.; ROVERE, M.; TAGLIAFERRO, A., 2021, "A comprehensive review on Raman spectroscopy applications", *Chemosensors MDPI*, v. 9, n. 262.
- PAGOLA, S.; et al., 1997, "Crystal Structure Refinement of MgNb_2O_6 Columbite from Neutron Powder Diffraction Data and Study of the Ternary System $\text{MgO-Nb}_2\text{O}_5\text{-NbO}$, with Evidence of Formation of New Reduced Pseudobrookite $\text{Mg}_{5-x}\text{Nb}_{4x}\text{O}_{15-\delta}$ ($1.14 \leq x \leq 1.60$) Phases", *Journal of Solid State Chemistry*, pp. 76–84.
- PARASHAR, M.; SHUKLA, V. K.; SINGH, R., 2020, "Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics Springer*.
- PARK, J.; HADAMEK, T.; POSADAS, A. B.; CHA, E.; DEMKOV, A. A.; HWANG, H., 2017, "Multi-layered $\text{NiO}_y/\text{NbO}_x/\text{NiO}_y$ fast drift-free threshold switch with high $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ ratio for selector application", *Scientific Reports*, v. 7, n. 1.
- PARK, S. K.; HAN, Y. S., 2014, "Efficient dye-sensitized solar cells with surface-modified photoelectrodes", *Solar Energy*, v. 110, pp. 260–267.
- PAYANDEH, S. H.; RENTSCH, D.; ŁODZIANA, Z.; ASAKURA, R.; BIGLER, L.; ČERNÝ, R.; BATTAGLIA, C.; REMHOF, A., 2021, "Nido-Hydroborate-Based Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries", *Advanced Functional Materials*, v. 31, n. 18.
- PENG, H.; LONG, T.; PENG, J.; CHEN, H.; JI, L.; SUN, H.; HUANG, L.; SUN, S. G., 2024, "Molecular Design for In-Situ Polymerized Solid Polymer Electrolytes Enabling Stable Cycling of Lithium Metal Batteries", *Advanced Energy Materials*, v. 14, n. 22.

- PEREIRA JÚNIOR, R. F., 2018, “Nióbio”, pp.129–147, Belo Horizonte.
- PILZ, F. H.; KIELB, P., 2023, “Cyclic voltammetry, square wave voltammetry or electrochemical impedance spectroscopy? Interrogating electrochemical approaches for the determination of electron transfer rates of immobilized redox proteins”, *BBA Advances*, v. 4.
- POKHREL, N.; VABBINA, P. K.; PALA, N., 2016, “Sonochemistry: Science and Engineering. Ultrasonics Sonochemistry”, *Elsevier B.V.*
- PU, Y.; GAO, P.; WU, T.; LIU, X.; DONG, Z., 2015, “Dielectric and Piezoelectric Properties of Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃-BaNb₂O₆ Lead-Free Piezoelectric Ceramics”, *Journal of Electronic Materials*, v. 44, n. 1, pp. 332–340.
- PU, Y.; WU, Y.; YU, Z.; LU, L.; WANG, X., 2021, “Simultaneous determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ by an electrochemical sensor based on Fe₃O₄/Bi₂O₃/C₃N₄ nanocomposites”, *Talanta Open*, v. 3.
- PULLAR, R. C., 2009, “The synthesis, properties, and applications of columbite niobates (M²⁺Nb₂O₆): A critical review”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 92, n. 3, p. 563–577.
- QI, K.; ZHUANG, C.; ZHANG, M.; GHOLAMI, P.; KHATAEE, A., 2022, “Sonochemical synthesis of photocatalysts and their applications”, *Journal of Materials Science and Technology*, v. 123, pp. 243–256.
- QIAN, X.; LYU, Y.; ZHOU, S.; QIU, Y.; SUN, Y.; YUAN, Y.; SHAO, M., 2024, “Enhancing Long Stability of Solid-State Batteries Through High-Energy Ball Milling-Induced Decomposition of Sulfide-Based Electrolyte to Sulfur”, *Advanced Materials*, v. 36.
- QIAO, Z.; LIA, T.; QIB, H.; ZUO, R., 2022, “Excellent energy storage properties in NaNbO₃-based lead-free ceramics by modulating antiferrodistortive of P phase”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 898.
- QU, Z.; WANG, J.; TANG, J.; SHU, X.; LIU, X.; ZHANG, Z.; WANG, J., 2018, “Carbon quantum dots/KNbO₃ hybrid composites with enhanced visible-light driven photocatalytic activity toward dye waste-water degradation and hydrogen production”, *Molecular Catalysis*, v. 445, p. 1–11.
- RAMANUJAM, B. T. S.; NANJUNDAN, A. K.; ANNAMALAI, P. K., 2020, “Nanocellulose-based carbon as electrode materials for sodium-ion batteries”, *Nanocellulose Based Composites for Electronics*, p. 295–312.

- RAMOS M.; DIAS, A. P. S.; PUNA, J. F.; GOMES, J.; BORDADO, J. C., 2019. “Biodiesel Production Processes and Sustainable Raw Materials”. *Energies*, v. 12, n. 23, p. 4408.
- RANI, R. A.; ZOOLFAKAR, A. S.; O’MULLANE, A. P.; AUSTINA, M. W.; KALANTAR-ZADEH, K., 2014, “Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: Fundamental properties, synthesis methods and applications”, *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 38, pp. 15683–15703.
- REDDY, L. P. B.; RAJ PRAKASH, H. G.; RAVIKIRAN, Y. T.; GANIGER, S. K.; ANGADI, V. J., 2020, “Structural and humidity sensing properties of niobium pentoxide-mixed nickel ferrite prepared by mechano-chemical mixing method”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 31, n. 24, pp. 21981–21999.
- REVANKAR, S. T., 2019, “Chemical Energy Storage”, *Storage and Hybridization of Nuclear Energy: Techno-economic Integration of Renewable and Nuclear Energy*, p. 177–227.
- ROJAS, O. G.; DAVIS, S. A.; NAKAYAMA, T.; HALL, S. R., 2021, “Facile synthesis of five strontium niobate metastable crystal compositions via sol-gel ionic liquid synthesis”, *Ceramics International*, v. 47, n. 10, pp. 14168–14177.
- ROY, R., 1987, “Ceramics by the Solution-Sol-Gel Route”, *Science*, v. 238, n. 4834, pp. 1664–1669.
- RUAN, Y.; RUAN, Y.; HUANG, X.; LEI, H.; LIU, Y.; WANG, J.; SUN, W.; SONG, S., 2023, “A flexible and free-standing composite solid electrolyte with a pomegranate-like structure for solid-state sodium-ion batteries”, *Solid State Ionics*, v. 403.
- SAADATKHAH, N.; GARCIA, A. C.; ACKERMANN, A.; LECLERC, P.; LATIFI, M.; SAMIH, S.; PATIENCE, G. S.; CHAOUKI, J., 2020, “Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA”, *Canadian Journal of Chemical Engineering Wiley-Liss Inc.*, pp. 1-18.
- SABOURI, Z.; SABOURI, S.; MOGHADDAS, S. S. T. H.; MOSTAFAPOUR, A.; GHEIBIHAYAT, S. M.; DARROUDI, M., 2024, “Plant-based synthesis of Ag-doped ZnO/MgO nanocomposites using *Caccinia macranthera* extract and evaluation of their photocatalytic activity, cytotoxicity, and potential application as a novel sensor for detection of Pb²⁺ ions”, *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 14, n. 7, p. 8293–8305.
- SAKAMOTO, Y.; ISHII, A.; SHIRATORI, T.; OIKAWA, I.; TAKAMURA, H., 2023, “Sintering-free preparation of Li₇La₃Zr₂O₁₂-LiBH₄-based solid-state electrolytes and their electrical conductivities”, *Electrochimica Acta*, v. 457.

- SANDAKA, B. P.; KUMAR, J., 2023, “Alternative vehicular fuels for environmental decarbonization: A critical review of challenges in using electricity, hydrogen, and biofuels as a sustainable vehicular fuel”, *Chemical Engineering Journal Advances*, v. 14, n. January, p. 100442.
- SANTOS JÚNIOR, A. G.; ANTONINI, L. M.; SAMPAIO, E. J. P.; ANDRADE, A. M. H.; MALFATTI, C. F., 2022, “Sodium niobates and protonic niobates nanowires obtained from hydrothermal synthesis: Electrochemical behavior in aqueous electrolyte”, *Ceramics International*, v. 48, n. 2, p. 1522–1531.
- SANTOS, L. P. S.; CAMARGO, E. R.; FABBRO, M. T.; LONGO, E.; LEITE, E. R., 2007, “Wet-chemical synthesis of magnesium niobate nanoparticles powders”, *Ceramics International*, v. 33, n. 7, p. 1205–1209.
- SAUX, C.; MARCHENA, C. L.; DINAMARCA, R.; PECCHI, G.; PIERELLA, L., 2016, “Active potassium niobates and titanoniobates as catalysts for organic sulfide remediation”, *Catalysis Communications*, v. 76, pp. 58–61.
- SELVAM, G. S.; DHEIVASIGAMANI, T.; AMMASAI, K.; PITCHAI, J. S. K., 2024, “Lutetium gallium garnet ($\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$): A potential material for supercapacitor and pesticide detection applications”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 973.
- SHA, J.; HAO, L.; FANG, X.; ZHU, N.; YANG, Y.; PENG, K.; YE, T.; CAO, H.; GU, H.; XU, F., 2025, “pH stability improved electrochemical biosensor based on dopamine/aptamer imprinted polymer modified electrodes for simultaneous detection of four toxic metal ions”, *Food Control*, v. 171.
- SHAO, J.; LI, Z.; ZENG, Y.; CHEN, S.; YANG, L.; ZHANG, H., 2020, “ $\text{Li}_{29}\text{Zr}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}$ based Li-ionic conductors as a new system of solid-state electrolytes”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 816.
- SHEN, P.; Zhang, B.; Wang, Y.; Liu, X.; Yu, C.; Xu, T.; Mofarah, S. S.; Yu, Y.; Liu, Y.; Sun, H.; Arandiyani, H., 2021, “Nanoscale niobium oxides anode for electrochemical lithium and sodium storage: a review of recent improvements”, *Journal of Nanostructure in Chemistry Springer Medizin*, v. 11, n. 1, p. 33–68.
- SHERIF EL-ESKANDARANY, M.; AL-HAZZA, A.; AL-HAJJI, L. A.; ALI, N.; AL-DUWEESH, A. A.; BANYAN, M.; AL-AJMI, F., 2021, “Mechanical milling: A superior nanotechnological tool for fabrication of nanocrystalline and nanocomposite materials”, *Nanomaterials - MDPI*.

- SHIFERAW, K. A.; MATHEWS, J. M.; YU, E.; CHOI, E. Y.; TARTE, N. H., 2023, “Sodium Methoxide/Zeolite-Supported Catalyst for Transesterification of Soybean Waste Cooking Oil for Biodiesel Production”, *Inorganics*, v. 11, n. 4.
- SHLAPA, Y.; SOLOPAN, S.; BELOUS, A., 2020, “Nanoparticles of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.23 \leq x \leq 0.25$) manganite: Features of synthesis and crystallochemical properties”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 510.
- SHOYIGA, H. O.; FAYEMI, O. E., 2025, “Conductive polymers and derivatives as recognition element for electrochemical sensing of food and drug additives: A brief perspective”, *Heliyon Elsevier Ltd*, v. 11, n. 2.
- SHRIVASTAVA, A.; GUPTA, V., 2011, “Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods”, *Chronicles of Young Scientists*, v. 2, n. 1, p. 21.
- SIDDIQUI, S.; SINGH, D.; SINGH, B., 2024, “Increased lithium-ionic conductivity with Nb-and Ta-doping in garnet-structured solid electrolyte oxides”, *Bull. Mater. Sci.*, v. 218, p. 1–6.
- SINGH, D.; SHAKTAWAT, S.; YADAV, S. K.; VERMA, R.; SINGH, K. R. B.; SINGH, J., 2024, “Chitosan-assisted self-assembly of flower-shaped $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles on screen-printed carbon electrode for Impedimetric detection of Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Hg^{2+} heavy metal ions in various water samples”, *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 265.
- SINGH, S. K.; DHAR, A.; PAUL, M. C., 2021, “Hydrothermal synthesis, characterization, and the influence of Bi^{3+} doping over nanocomposite thin films”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 32, n. 5, p. 5504–5519.
- SINGH, T. I.; RAJESHKHANNA, G.; KSHETRI, T.; KIM, N. H.; LEE, J. H., 2020, “High-performance solid-state hybrid supercapacitor enabled by metal-organic framework-derived multi-component hybrid electrodes of Co-N-C nanofibers and $\text{Co}_2\text{-: xFexP-N-C}$ micropillars”, *Journal of Materials Chemistry A*, v. 8, n. 48, p. 26158–26174.
- SOMERVILLE, W. R. C.; RU, E. C. L.; NORTHCOTE, P. T.; ETCHEGOIN, P. G., 2010, “High performance Raman spectroscopy with simple optical components”, *American Journal of Physics*, v. 78, n. 7, p. 671–677.
- STRAMARE, S.; THANGADURAI, V.; WEPPNER, W., 2003, “Lithium Lanthanum Titanates: A Review”, *Chemistry of Materials*, v. 15, n. 21, p. 3974–3990.
- SULTHANA, S. F.; IQBAL, U. M.; SUSEELA, S. B.; ANBAZHAGAN, R.; CHINTHAGINJALA, R.; CHITATHURU, D.; AHMAD, I.; KIM, T., 2024,

- “Electrochemical Sensors for Heavy Metal Ion Detection in Aqueous Medium: A Systematic Review”, *ACS Omega American Chemical Society*, v. 9, n. 24, p. 25493–25512.
- SUN, H.; LIU, Z.; XIN, M.; SHI, Y.; WANG, Y.; MA, S.; YANG, X.; XIE, H.; LIU, Y., 2024, “Enabling long-term oxide based solid-state lithium metal battery through a near room-temperature sintering process”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 653, p. 908–916.
- SUN, J.; SUN, W.; DU, L.; DU, C.; GAO, Y.; YIN, G., 2018. “Tailored NbO₂ Modified Pt/Graphene as Highly Stable Electrocatalyst Towards Oxygen Reduction Reaction”, *Fuel Cells*, v. 18, n. 4, pp. 360–368.
- SUN, Z.; FU, Z.; MA, L.; CAO, H.; WANG, M.; CAO, H.; ZHANG, A., 2022a, “Excellent multi-color emission and multi-mode optical ratiometric thermometer in (Ca, Tb, Eu, Sm)Nb₂O₆ phosphors based on wide O²⁻→Nb⁵⁺ CTB”, *Applied Surface Science*, v. 575.
- SUN, Z.; ZHANG, A.; FU, Z.; MA, L., 2022b “Designing Color-tunable luminescent thermometers and information encryption based on Pr³⁺ or Sm³⁺ doped SrNb₂O₆: Tb³⁺ phosphors via energy transfer”. *Optics and Laser Technology*, v. 156.
- SUTANTO, D.; CHENG, K. W. E., 2009, “Superconducting Magnetic Energy Storage Systems for Power System Applications”, *IEEE International Conference on Applied Superconductivity and Electromagnetic Devices*, pp. 377–380.
- SUZUKI, H.; TOMITA, O.; HIGASHI, M.; NAKADA, A.; ABE, R., 2018, “Improved visible-light activity of nitrogen-doped layered niobate photocatalysts by NH₃-nitridation with KCl flux”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 232, pp. 49–54.
- SVITLANA KHALAMEIDA, V. S.; VOLODYMYR STARCHEVSKYY, I. K., 2017, “Synthesis of Nano-dispersed Perovskites under Sonochemical Treatment and their Catalytic Properties”, *2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP)*.
- TAKENO, M. L.; MENDONÇA, I. M.; BARROS, S. S.; MAIA, P. J. S.; PESSOA JR., W. A. G.; SOUZA, M. P.; SOARES, E. R.; BIND, R. S.; CALDERARO, F. L.; SÁ, I. S. C.; SILVA, C. C.; MANZATO, L.; IGLAUER, S.; FREITAS, F. A., 2021, “A novel CaO-based catalyst obtained from silver croaker (*Plagioscion squamosissimus*) stone for biodiesel synthesis: Waste valorization and process optimization”, *Renewable Energy*, v. 172, pp. 1035–1045. 2021.

- TARIQUE, H.; SHAHID, R.; SINGH, A. K.; NOKHWAL, R.; DIXIT, V.; PANDEY, R., 2023, “Structural and electrical properties of Ba₃NbMoO_{8.5} (BNM) hexagonal perovskite for solid electrolyte application”, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, v. 129, n. 11.
- THAWEESAK, S.; LYU, M.; PEERAKIATKHAJOHN, P.; BUTBUREE, T.; LUO, B.; CHEN, H.; WANG, L., 2017, “Two-dimensional g-C₃N₄/Ca₂Nb₂TaO₁₀ nanosheet composites for efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 202, p. 184–190.
- TRON, A., 2024, “Insight of transport properties of glassy solid electrolytes for energy storage applications”, *Solid State Sciences*, v. 153.
- UMMADISINGU, A.; et al., 2021, “Crystal-Size-Induced Band Gap Tuning in Perovskite Films”, *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 60, n. 39, p. 21368–21376.
- USGS – US Geological Survey, 2022, “Mineral Commodity Summaries 2022”, *U.S. Geological Survey*, 202 p., <https://doi.org/10.3133/mcs2022>.
- VALENCIA-BALVÍN, C.; PÉREZ-WALTON, S.; DALPIAN, G. M.; OSORIO-GUILLÉN, J. M., 2014, “First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide”, *Computational Materials Science*, v. 81, pp. 133–140.
- VAZQUEZ, S.; LUKIC, S. M.; GALVAN, E.; FRANQUELO, L. G.; CARRASCO, J. M., 2010, “Energy storage systems for transport and grid applications”, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, v. 57, n. 12, p. 3881–3895.
- VICENTINI, R.; BERALDO, R.; AGUIAR, J. P.; OLIVEIRA, F. E.; RUFINO, F. C.; LARRUDE, D. R. G.; SILVA, L. M.; ZANIN, H., 2021, “Niobium pentoxide nanoparticles decorated graphene as electrode material in aqueous-based supercapacitors: Accurate determination of the working voltage window and the analysis of the distributed capacitance in the time domain”, *Journal of Energy Storage*, v. 44.
- VIJAYA, B.; USHA RANI, M., 2024, “Study on structural, electrical, morphological, thermal and mechanical properties of P(VdC-co-AN)/PEG polymer electrolyte for energy storage applications”, *Materials Science and Engineering: B*, v. 309.
- VLAZAN, P.; RUS, S. F.; POIENAR, M.; SFIRLOAGA, P., 2019, “The effect of dopant concentrations on the structural, morphological and optical properties of NaNbO₃ semiconductor materials”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 102.

- WANG, H.; LIN, T.; HE, T.; AN, S.; CHEN, W.; SONG, Y., 2025, “Simultaneous super-stable mineralization of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} using MIL-101(Fe)@MgFe-LDH”, *Separation and Purification Technology*, v. 353.
- WANG, K.; HAN, C.; SHAO, Z.; QIU, J.; WANG, S.; LIU, S., 2021, “Perovskite Oxide Catalysts for Advanced Oxidation Reactions”, *Advanced Functional Materials*, v. 31, n. 30, pp. 1–31.
- WANG, K.; LI, J. F., 2012, “(K, Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics: Phase transition, sintering and property enhancement”, *Journal of Advanced Ceramics*, Tsinghua University.
- WANG, L.; LI, J.; LU, G.; LI, W.; TAO, Q.; SHI, C.; JIN, H.; CHEN, G.; WANG, S., 2020, “Fundamentals of Electrolytes for Solid-State Batteries: Challenges and Perspectives”, *Frontiers in Materials Frontiers Media S.A.*, v. 7.
- WEI, L. K.; RAHIM, S. Z. A.; ABDULLAH, M. M. A. B.; YIN, A. T. M.; GHAZALI, M. F.; OMAR, M. F.; NEMES, O.; VIZUREANU, P.; ABDELLAH, A. E., 2023, “Producing Metal Powder from Machining Chips Using Ball Milling Process: A Review”, *Materials - Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*.
- WONG, F. J.; HONG, N.; RAMANATHAN, S., 2014, “Orbital splitting and optical conductivity of the insulating state of NbO₂”, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 90, n. 11.
- WU, Q. Y.; ZHENG, D.; MAO, R. Y.; LIU, C., 2024, “Effect of Sr and Nb co-doped on the total conductivity of Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ ceramic electrolytes”, *Materials Research Express*, v. 11, n. 3.
- WU, T.; QIN, Z.; WANG, Y.; WU, Y.; CHEN, W.; ZHANG, S.; CAI, M.; DAI, S.; ZHANG, J.; LIU, J.; ZHOU, Z.; LIU, X.; SEGAWA, H.; TAN, H.; TANG, Q.; FANG, J.; LI, Y.; DING, L.; NING, Z.; QI, Y.; ZHANG, Y.; HAN, L., 2021, “The Main Progress of Perovskite Solar Cells in 2020–2021”, *Nano-Micro Letters*, v. 13, n. 1.
- XIE, X.; HOLZE, R., 2022, “Electrode Kinetic Data: Geometric vs. Real Surface Area”, *Batteries*, v. 8, n. 10.
- XUE, J.; GUO, Y.; MOON, B. K.; PARK, S. H.; JEONG, J. H.; KIM, J. H.; WANG, L., 2017, “Improvement of photoluminescence properties of Eu³⁺ doped SrNb₂O₆ phosphor by charge compensation”, *Optical Materials*, v. 66, p. 220–229.
- YADAV, J.; DEPPENKEMPER, K.; PISCHINGER, S., 2023, “Impact of renewable fuels on heavy-duty engine performance and emissions” *Energy Reports*, v. 9, p. 1977–1989.

- YADAV, M.; SHARMA, Y. C., 2018 “Process optimization and catalyst poisoning study of biodiesel production from kusum oil using potassium aluminum oxide as efficient and reusable heterogeneous catalyst”, *Journal of Cleaner Production*, v. 199, p. 593–602.
- YAMADA, H.; YOSHII, K.; ASAHI, M.; CHIKU, M.; KITAZUMI, Y., 2022, “Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals”, *Electrochemistry*, v. 90, n. 10.
- YAN, S.; YIM, C.; PANKOV, V.; BAUER, M.; BARANOVA, E.; WECK, A.; MERATI, A.; ABU-LEBDEHET, Y., 2021, “Perovskite solid-state electrolytes for Lithium metal batteries”, *Batteries MDPI*, v. 7, n. 4.
- YANG, G.; PARK, S. J., 2019, “Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review”, *Materials - MDPI*.
- YANG, Z.; NAKAYAMA, M., 2022, “Materials Simulation for the Modulated Arrangement in A-Site Deficient Perovskite-Type Lithium Doped Lanthanum Niobate as Solid Electrolytes for All Solid-State Li Ion Batteries”, *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 91, n. 9.
- YAO, J.; LI, Y.; HUANG, R.; JIANG, J.; XIAO, S.; YANG, J., 2021, “Crucial role of water content on the electrochemical performance of α -Ni(OH)₂ as an anode material for lithium-ion batteries”, *Ionics*, v. 27, n. 1, p. 65–74.
- YAO, Y.; GUO, K.; BI, D.; TAO, T.; LIANG, B.; MAK, C. L.; LU, S. G., “Pyroelectric properties of calcium doped strontium barium niobate ceramics Sr_{0.65-x}Ca_xBa_{0.35}Nb₂O₆ (x = 0.05–0.425)”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, n. 20, pp. 17777–17785.
- YE, W.; WANG, H.; NING, J.; ZHONG, Y.; HU, Y., 2021, “New types of hybrid electrolytes for supercapacitors”. *Journal of Energy Chemistry Elsevier B.V.*, v. 57, p. 219–232.
- YIM, H.; YOO, S. Y.; SUNG, Y. E.; CHOI, J. W., 2015, “Synthesis and dielectric properties of strontium substituted calcium niobate ceramics”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 622, pp. 373–378.
- ZAHRA, N.; SABAHAH, S.; SAIRA, F.; SALEEM, R. S. Z.; RAHIM, A.; KHAN, Z. U. H.; NAZIR, F., 2024, “Fabrication of nickel ferrite@MWCNTs for super-capacitor applications”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 54, p. 1969–1981.
- ZHANG, C.; YU, J.; CUI, Y.; LV, Y.; ZHANG, Y.; GAO, T.; HE, Y.; CHEN, X.; LI, T.; LIN, T.; MI, Q.; YU, Y.; LIU, W., 2024a, “An electron-blocking interface for garnet-based quasi-solid-state lithium-metal batteries to improve lifespan”, *Nature Communications*, v. 15, n. 1.

- ZHANG, F.; WANG, X.; LIU, H.; LIU, C.; WAN, Y.; LONG, Y.; CAI, Z., 2019a, “Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology”, *Applied Sciences (Switzerland)*, v. 9, n. 12.
- ZHANG, H., 2015, “Polysulfide-bromine flow batteries (PBBs) for medium- and large-scale energy storage”, *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage: Types and Applications*, p. 317–327.
- ZHANG, H.; KLIMPEL, M.; WIECZERZAK, K.; DUBEY, R.; OKUR, F.; MICHLER, J.; JEURGENS, L. P. H.; CHERNYSHOV, D.; BEEK, W. V.; KRAVCHYK, K. V.; KOVALENKO, M. V., 2024b, “Unveiling Surface Chemistry of Ultrafast-Sintered LLZO Solid-State Electrolytes for High-Performance Li-Garnet Solid-State Batteries”, *Chemistry of Materials*, v. 36, p. 11254–11263.
- ZHANG, J.; HUANG, K.; YUAN, L.; FENG, S., 2018, “Mineralizer effect on facet-controllable hydrothermal crystallization of perovskite structure YbFeO_3 crystals”, *CrystEngComm*, v. 20, n. 4, pp. 470–476.
- ZHANG, L.; NYAHUMA, F. M.; ZHANG, H.; CHENG, C.; ZHENG, J.; WU, F.; CHEN, L., 2022, “Metal organic framework supported niobium pentoxide nanoparticles with exceptional catalytic effect on hydrogen storage behavior of MgH_2 ”, *Green Energy and Environment*.
- ZHANG, S.; HWANG, J.; SATO, Y.; MATSUMOTO, K.; HAGIWARA, R., 2023b, “Inducing a Conductive Surface Layer on Nb_2O_5 via Argon-Ion Bombardment: Enhanced Electrochemical Performance for Li-Ion Batteries”, *ACS Applied Energy Materials*, v. 6, n. 4, pp. 2333–2339.
- ZHANG, W.; XU, Y.; ZOU, X., 2017, “A ZnO-RGO-modified electrode coupled to microwave digestion for the determination of trace cadmium and lead in six species fish”, *Analytical Methods*, v. 9, n. 30, p. 4418–4424.
- ZHANG, Y.; MA, C.; YANG, X.; SONG, Y.; LIANG, X.; ZHAO, X.; WANG, Y.; GAO, Y.; LIU, F.; LIU, F.; SUN, P.; LU, G., 2019b, “NASICON-based gas sensor utilizing MMnO_3 (M: Gd, Sm, La) sensing electrode for triethylamine detection”, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 295, p. 56–64.
- ZHAO, B.; CHEN, Y.; XUE, Y.; MAO, Q.; BAI, G.; LIU, M.; ZHONG, J., 2023, “Tunable emission color and anti-thermal-quenching behaviors in niobates for high-sensitive optical thermometry”, *Materials and Design*, v. 227.

- ZHAO, C.; LIU, L.; QI, X.; LU, Y.; WU, F.; ZHAO, J.; YU, Y.; HU, Y.; CHEN, L., 2018, “Solid-State Sodium Batteries”, *Advanced Energy Materials Wiley-VCH Verlag*, v. 8, n. 17.
- ZHAO, C.; YAO, S.; LI, C.; NA, Y.; ZHAO, S.; SUN, X.; WANG, K.; ZHANG, X.; MA, Y., 2024a, “Recent advances in transition metal oxides as anode materials for high-performance lithium-ion capacitors”, *Chemical Engineering Journal Elsevier B.V.*, v. 497.
- ZHAO, T.; GAI, Q.; DENG, X.; MA, J.; GAO, H., 2023b, “A new type of LATP doped PVDF-HFP based electrolyte membrane with flame retardancy and long cycle stability for solid state batteries”, *Journal of Energy Storage*, v. 73.
- ZHAO, Z.; WANG, X.; WU, S.; ZHOU, P.; ZHAO, Q.; XU, G.; SUN, K.; LI, H., 2024b, “Deep learning-driven evaluation and prediction of ion-doped NASICON materials for enhanced solid-state battery performance”, *AAPPS Bulletin*, v. 34, n. 1.
- ZHENG, G.; ZENG, Z.; CHEN, Y.; WANG, X.; SUN, D.; CUI, C., 2024, “Versatile electrospinning technology on solid-state electrolytes for energy storage: A brief review”, *Journal of Energy Storage Elsevier Ltd*, v. 86.
- ZHOU, C.; SHI, R.; GEOFFREY, I. N. W.; ZHANG, T., 2020, “Recent advances in niobium-based semiconductors for solar hydrogen production. Coordination Chemistry Reviews”, *Elsevier B.V.*
- ZHOU, J.; FENG, G.; LI, L.; HUANG, F.; SHEN, H.; YANG, H.; WANG, W.; ZHOU, Q.; XU, D., 2013, “In situ Raman spectroscopy and X-ray diffraction of pressure-induced phase transition in columbite CaNb_2O_6 ”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 579, p. 267–271.
- ZHU, J.; ZHU, J.; LI, H.; ZHONG, L.; XIAO, P.; XU, X.; YANG, X.; ZHAO, Z.; LI, J., 2014, “Perovskite oxides: Preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis”, *ACS Catalysis*, v. 4, n. 9, pp. 2917–2940.
- ZIBROV, I. P.; FILONENKO, V. P.; WERNER, P. E.; MARINDER, B. O.; SUNDBERG, M., 1998, “A New High-Pressure Modification of Nb_2O_5 ”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 141, pp. 205–211.
- ZOU, C.; QUN, Z.; JIANJUN, C.; JIAN, L.; ZHI, Y.; QINPING, S.; JIALIANG, L.; ZHANG, G., 2018, “Natural gas in China: Development trend and strategic forecast”, *Natural Gas Industry B*, v. 5, n. 4, pp. 380–390.

ANEXOS

Anexo 1 - Pedido Nacional de Invenção Depositado no INPI: Síntese inédita, técnica da moagem de alta energia, sem tratamento térmico posterior, para obtenção do niobato de cálcio com estrutura semelhante a Rinersonita.

Anexo 2 - Artigo Publicado em Revista: Synthesis of CaNb_2O_6 with a Rynersonite-like Structure: Morphology, Rietveld Refinement, Optical, and Vibrational Properties.

Anexo 3 - Pedido Nacional de Invenção Depositado no INPI: Obtenção do BaNb_2O_6 , através da técnica da moagem de alta energia em temperatura ambiente, com propriedades que permitem sua utilização como eletrólito de estado sólido para armazenamento de energia e sensor eletroquímico.

Anexo 4 - Artigo Publicado em Revista: BaNb_2O_6 at Room Temperature by Ball Milling Method: Structural, Optical, Morphology, and Electrochemistry Properties.

Anexo 5 - Pedido Nacional de Invenção Depositado no INPI: Sensor eletroquímico à base de niobatos de metais alcalino terrosos, obtidos por moagem de alta energia, para detecção de íons Pb^{2+} e Cd^{2+} em soluções aquosas.

ANEXO 1:

Pedido Nacional de Invenção Depositado no INPI

Número do Processo: BR 10 2023 009418 0

Título da Invenção:

Síntese inédita, técnica da moagem de alta energia, sem tratamento térmico posterior, para obtenção do niobato de cálcio com estrutura semelhante a Rinersonita.



Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2023 009418 0

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 34621748000123

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Av. Augusto Correa n. 1 Cidade Universitaria José da Silveira Netto,
Guamá

Cidade: Belém

Estado: PA

CEP: 66075-110

País: Brasil

Telefone: (91) 3201-8314

Fax: (91) 3201-8022

Email: spi@ufpa.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): SÍNTESE INÉDITA, TÉCNICA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA, SEM TRATAMENTO TÉRMICO POSTERIOR, PARA OBTENÇÃO DO NIOBATO DE CÁLCIO COM ESTRUTURA SEMELHANTE A RINERSONITA

Resumo: SÍNTESE INÉDITA, TÉCNICA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA, SEM TRATAMENTO TÉRMICO POSTERIOR, PARA OBTENÇÃO DO NIOBATO DE CÁLCIO COM ESTRUTURA SEMELHANTE A RINERSONITA.

O presente pedido objetiva a patente de invenção para a produção do composto niobato de cálcio (CaNb_2O_6) por meio da moagem mecânica dos precursores pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e carbonato de cálcio (CaCO_3), eliminando a necessidade de tratamento térmico posterior. Isso permite obter o niobato de cálcio por uma nova rota. A análise estrutural das amostras foi realizada por difração de raios-X, mostrando a presença da fase niobato de cálcio (CaNb_2O_6), com uma estrutura similar à da Rinersonita, mineral sintetizado pela primeira vez em laboratório. Os percentuais dessas fases foram determinados por refinamento Rietveld. Na amostra moída por 3 horas e sem tratamento térmico, o niobato de cálcio representa 100% da massa. Os resultados obtidos foram confirmados pela análise do espectro Raman, que revelou modos de vibração semelhantes aos previstos na literatura para o CaNb_2O_6 . Esses resultados indicam que a rota proposta é altamente promissora.

Figura a publicar: 1

Dados do Inventor (72)

Inventor 1 de 4

Nome: JOSÉ FÁBIO DE LIMA NASCIMENTO

CPF: 85418200410

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Doutorando

Endereço: Avenida André Araújo, 1423, Condomínio Reserva Morada, Torre 1,
Apto 1603

Cidade: Belém

Estado: PA

CEP: 69060-000

País: BRASIL

Telefone: (92) 984 138241

Fax:

Email: fabio_lima@ifam.edu.br

Inventor 2 de 4

Nome: FRANCISCO XAVIER NOBRE

CPF: 05040640374

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Rua Governador José Lindoso, 57, Petropolis

Cidade: Manaus

Estado: AM

CEP: 69067-395

País: BRASIL

Telefone: (92) 984 463086

Fax:

Email: francisco.nobre@ifam.edu.br

Inventor 3 de 4

Nome: LIZANDRO MANZATO

CPF: 15339457800

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Avenida Maneca Marques, 16, Apto 509, Parque Dez de Novembro

Cidade: Manaus

Estado: AM

CEP: 69055-021

País: BRASIL

Telefone: (92) 981 188520

Fax:

Email: lizandro@ifam.edu.br

Inventor 4 de 4

Nome: JOÃO NAZARENO NONATO QUARESMA

CPF: 16917820253

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Rua dos Mundurucus, 584

Cidade: Belém

Estado: PA

CEP: 66025-660

País: BRASIL

Telefone: (91) 988 550561

Fax:

Email: quaresma@ufpa.br

ANEXO 2:

Artigo Publicado:

Revista: Inorganic Chemistry **Ano de Publicação:** 2023 **Volume:** 62 **Página:** 16323-1632

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c01311>

Título do Artigo:

Synthesis of CaNb₂O₆ with a Rynersonite-like Structure: Morphology, Rietveld Refinement, Optical, and Vibrational Properties

Synthesis of CaNb_2O_6 with a Rynersonite-like Structure: Morphology, Rietveld Refinement, Optical, and Vibrational Properties

José Fábio de Lima Nascimento, Francisco Xavier Nobre,* Francisco Marcos Costa Batista, Andreu Cabot, Xavier Vendrell, Lourdes Mestres, Otoniel da Cunha Mendes, Robson Dantas Ferreira, Yurimiler Leyet Ruiz, and João Nazareno Nonato Quaresma

Cite This: *Inorg. Chem.* 2023, 62, 16323–16328

Read Online

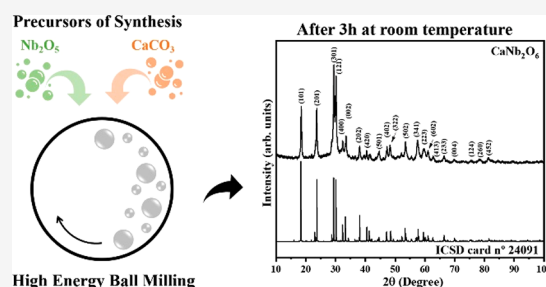
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: In this study, we report the easy and low-cost synthesis of calcium niobate (CaNb_2O_6) with the isomorphous structure of the Rynersonite mineral for CaTa_2O_6 . The samples were prepared by the ball milling method at room temperature at a synthesis time of 0.5, 1, 2, 3, and 4 h. The structural analysis by XRD, Rietveld refinement, and vibrational Raman spectroscopy confirms all diffraction peaks and active mode characteristics of the pure phase of CaNb_2O_6 for the 3-h and 4-h samples, with a crystallite size of 22.5 and 23.2 nm, respectively. The optical band gap obtained was 3.18(2) eV (3-h sample), lower than the optical band gap for niobium oxide, characteristic of materials with strong photon absorption in the UVA region of the spectrum. The surface analysis by scanning electron microscopy reveals the obtention of several agglomerates of irregular particles ranging in the submicro and micro scales. Therefore, the present approach successfully obtained calcium niobate with the formula CaNb_2O_6 at a short synthesis time and room temperature.



INTRODUCTION

The study of niobium-based oxides, such as pyrochlores, perovskites, and columbites, has led to numerous applications in energy storage,^{1,2} photocatalysis,^{3,4} piezoelectricity,^{5–7} optics,¹ and magnetism.⁸ One important member of this family is Calcium Niobate – CaNb_2O_6 .⁹ Among all structure types, orthorhombic columbite with a space group of *Pbcn*¹⁰ is a well-known semiconductor with interesting luminescence properties, which is the key to optical applications.^{2,9–11} Most traditional methods require high temperatures and long processing times.^{10,12–14} On the other hand, wet chemistry methods like sol–gel may require expensive and unstable materials like alkoxides¹⁰ or chlorides.¹⁵

New methods have been explored to reduce the synthesis time and the use of high temperatures; among these methods, the high energy ball milling approach (HEBM) is a promissory method used to obtain materials through direct solid-state reactions.^{16,17} This method involves mixing the precursors (powder) in the reactor and adding certain spheres.¹⁸ The friction energy from this movement promotes the conversion of precursors to products by eight continuous movements.¹⁹ The progress of precursor conversion is commonly monitored by diffraction analysis or Raman spectroscopy.

In the present work, CaNb_2O_6 with a Rynersonite-like structure was prepared by the HEBM method.¹⁸ Rynersonite

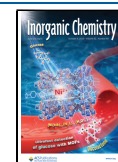
was found in San Diego, California, and first described in 1978.²⁰ The X-ray diffraction data for Rynersonite confirm that the mineral was isostructural with CaTa_2O_6 , characterized by Jahnberg et al.²¹ As far as we know, this study is the first report of CaNb_2O_6 with a Rynersonite-like structure. Therefore, the sample prepared at 3 h was systematically investigated by Rietveld refinement, Raman spectroscopy, diffuse reflectance, and scanning electron microscopy.

METHODS

Experimental Procedure. Calcium carbonate (CaCO_3 , Sigma-Aldrich %) with a particle size of 50 μm and niobium pentoxide (Nb_2O_5 , Sigma-Aldrich %) with a particle size of 40 μm were used without previous treatment. CaNb_2O_6 was synthesized using 8000 M Mixer Mill High-Energy Ball Mill equipment. Stoichiometric amounts of CaCO_3 (0.7793g) and Nb_2O_5 (1.5370g) were introduced in a stainless-steel reactor (50 mL capacity) with 18.2 g of steel balls, in this case, six spheres of 10 mm (523.59 mm^3) and eight spheres of 5 mm (65.45 mm^3) diameter and a ball-to-powder ratio (BPR)

Received: May 14, 2023

Published: September 27, 2023



ANEXO 3:

Pedido Nacional de Invenção Depositado no INPI

Número do Processo: BR 10 2024 017825 4

Título da Invenção:

Obtenção do BaNb_2O_6 , através da técnica da moagem de alta energia em temperatura ambiente, com propriedades que permitem sua utilização como eletrólito de estado sólido para armazenamento de energia e sensor eletroquímico.

Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2024 017825 4

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 34621748000123

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Av. Augusto Correa n. 1 Cidade Universitaria José da Silveira Netto,
Guamá

Cidade: Belém

Estado: PA

CEP: 66075-110

País: Brasil

Telefone: (91) 3201-8314

Fax: (91) 3201-8022

Email: spi@ufpa.br

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): OBTENÇÃO DO BaNb2O6, ATRAVÉS DA TÉCNICA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA EM TEMPERATURA AMBIENTE, COM PROPRIEDADES QUE PERMITEM SUA UTILIZAÇÃO COMO ELETRÓLITO DE ESTADO SÓLIDO PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA E SENSOR ELETROQUÍMICO.

Resumo: OBTENÇÃO DO BaNb2O6, ATRAVÉS DA TÉCNICA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA EM TEMPERATURA AMBIENTE, COM PROPRIEDADES QUE PERMITEM SUA UTILIZAÇÃO COMO ELETRÓLITO DE ESTADO SÓLIDO PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA E SENSOR ELETROQUÍMICO.

Este pedido de patente descreve a síntese do niobato de bário (BaNb2O6) por moagem mecânica de pentóxido de nióbio (Nb2O5) e carbonato de bário (BaCO3), sem tratamento térmico adicional. Esta rota de síntese é inédita em laboratórios e indústrias para este composto. O material proposto é destinado ao uso como eletrólito de estado sólido para armazenamento de energia e sensor eletroquímico. A caracterização dos materiais sintetizados, em diferentes tempos de síntese, foi realizada por difração de raios X e refinamento de Rietveld, confirmando uma estrutura ortorrômbica altamente cristalina após 3 horas de síntese. Os modos vibracionais principais foram identificados por espectroscopia Raman, enquanto a espectroscopia UV-vis de refletância difusa revelou um band gap de 3,21(4) eV para a amostra sintetizada após 3 horas de moagem. Testes eletroquímicos usando um eletrodo de carbono vítreo modificado com BaNb2O6, sintetizado por 3 horas, mostraram um perfil quase reversível nas curvas de voltametria cíclica em ferrocianeto de potássio, na faixa de velocidade de varredura de 1 a 100 mVs⁻¹. A decomposição das contribuições capacitivas e da difusão controlada indicou a predominância da difusão controlada nos processos redox. Portanto, sugere-se que a amostra de BaNb2O6, sintetizada por esta rota apresenta propriedades promissoras para aplicações como eletrólito de estado sólido para armazenamento de energia e sensor eletroquímico.

Figura a publicar: 1

Dados do Inventor (72)

Inventor 1 de 3

Nome: JOSÉ FÁBIO DE LIMA NASCIMENTO

CPF: 85418200410

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Doutorando

Endereço: Av. André Araújo, 1423 - Condomínio Reserva Morada, Torre 1, Apto 1603, Aleixo

Cidade: Manaus

Estado: AM

CEP: 69060-000

País: BRASIL

Telefone: (92) 984 138241

Fax:

Email: fabio_lima@ifam.edu.br

Inventor 2 de 3

Nome: FRANCISCO XAVIER NOBRE

CPF: 05040640374

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Rua Governador José Lindoso, nº 57, Petropolis

Cidade: Manaus

Estado: AM

CEP: 69067-395

País: BRASIL

Telefone: (92) 984 463086

Fax:

Email: francisco.nobre@ifam.edu.br

Inventor 3 de 3

Nome: JOÃO NAZARENO NONATO QUARESMA

CPF: 16917820253

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Rua dos Mundurucus, 584

Cidade: Belém

Estado: PA

CEP: 66025-660

País: BRASIL

Telefone: (91) 988 550561

Fax:

Email: quaresma@ufpa.br

ANEXO 4:

Artigo Publicado:

Revista: Industrial & Engineering Chemistry Research **Ano de Publicação:** 2024

Volume: 63 **Número:** 46 **Página:** 20020-20033

<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c02578>

Título do Artigo:

BaNb₂O₆ at Room Temperature by Ball Milling Method: Structural, Optical, Morphology, and Electrochemistry Properties.

BaNb₂O₆ at Room Temperature by Ball Milling Method: Structural, Optical, Morphology, and Electrochemistry Properties

José Fábio de Lima Nascimento,* Yurimiler Leyet Ruiz, Otoniel da Cunha Mendes, Francisco Marcos Costa Batista, Andreu Cabot, José Milton Elias de Matos, Robson Dantas Ferreira, Marcus Valério Botelho do Nascimento, Libertalamar Bilhalva Saraiva, João Nazareno Nonato Quaresma, and Francisco Xavier Nobre*

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c02578>

Read Online

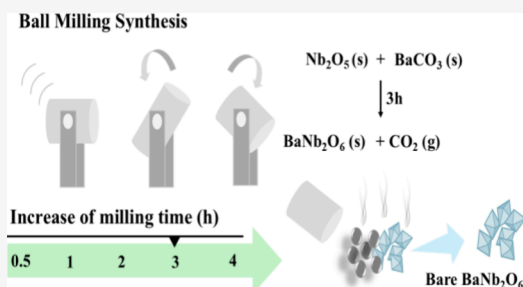
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Materials that depend on high temperature, pressure, or long periods of crystallization in the obtention of the pure phase have been the focus of several studies due to the economic and ecological aspects. The high-energy ball milling method (HEBM) has been adopted to synthesize different materials using solid-state reactions. In this study, bare barium niobate was efficiently synthesized at room temperature using the HEBM. The materials synthesized at different synthesis times were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Rietveld refinement, which confirms the orthorhombic structure for BaNb₂O₆, with a high crystallinity degree at 3 h (BaNb₃) and 4 h (BaNb₄) of synthesis. The main vibrational modes of the structure were identified by Raman spectroscopy. In contrast, band-gap values between 3.77 and 3.84 eV were obtained by diffuse reflectance spectroscopy for the samples BaNb₃ and BaNb₄, respectively. The electrochemical experiments using the modified glassy carbon electrode (GCE) with BaNb₃ sample as a working electrode show the almost reversible profile for the cyclic voltammetry curves in potassium ferrocyanide in the scanning speed range of 1 to 100 mV s⁻¹. Moreover, the flat band energy (E_b) indicates the *p*-type semiconductor characteristic for BaNb₂O₆, and a specific capacitance of 3375.66 mF cm⁻², suggesting an interesting material for composition *n-p* heterojunctions.



1. INTRODUCTION

The transition of fossil fuels to new sources of energy, reinforced mainly by the environmental impacts caused by pollutants derived from the use of petroleum derivatives, has been reported in several studies in the past decade, as well as research related to the efficient and safe storage of these new energy matrices.¹ At the same time, the concern with the levels of pollutants in the environment, especially persistent organic pollutants (POPs) and heavy metals has resulted in a significant number of scientific publications.²⁻⁴

In this context, the semiconductors exhibit specific and promisor properties that are key to the development of new technologies in the most diverse fields of science.⁵⁻⁷ In the study carried out by Li et al.,⁸ the sensor based on the Sn₃O₄/CdS heterojunction proved efficient and reproducible in analyzing glucose in human blood and detecting Cu²⁺ ions in an aqueous medium. On the other hand, Tong et al.⁹ reports the capacitive properties of the Co₃O₄@NiMoO₄ composite, which resulted in a specific capacitance of 600 C/g under a current density of 1 A/g.

Considering the excellent properties exhibited by materials that crystallize in perovskite-like structures, especially in applications related to energy storage, remediation of organic pollutants and optical devices, it is noted that the synthesis

methods, effect of doping elements and composition of crystalline phases are factors that directly influence the desired performance of these systems.¹⁰⁻¹³ Among the materials extensively investigated in recent decades, polymorphs based on titanium (Ti), vanadium (V), zirconium (Zr), and niobium (Nb) are among the semiconductors that have aroused the interest of the scientific community and industry.^{14,15}

Among the above-reported elements, niobium is a transition metal with an atomic number of 41 and an atomic mass of 92.9064 u, exhibiting a body-centered cubic (BCC) structure, space group of O_h⁹, and density of 8.57 g cm⁻³. It has melting and boiling points of 2477 and 4744 °C, respectively, and acts as a superconductor at critical temperatures below 9.3 K.¹⁶ Niobium-based alloys exhibit high corrosion resistance, biocompatibility, low densities, and good ductility at room temperature.¹⁷

Received: July 11, 2024

Revised: October 31, 2024

Accepted: November 4, 2024

ANEXO 5:

Pedido Nacional de Invenção Depositado no INPI

Número do Processo: BR 10 2025 021206 4

Título da Invenção:

Sensor eletroquímico à base de niobatos de metais alcalino terrosos, obtidos por moagem de alta energia, para detecção de íons Pb^{2+} e Cd^{2+} em soluções aquosas.

Pedido nacional de invenção; Pedido nacional de modelo de utilidade; Pedido nacional de certificado de
adição de invenção; e Entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2025 021206 4

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 2

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 34621748000123

Nacionalidade: Brasileira

Endereço: Av. Augusto Correa n. 1 Cidade Universitaria José da Silveira Netto,
Guamá

Cidade: Belém

Estado: PA

CEP: 66075-110

País: Brasil

Telefone: (91) 3201-8314

Fax: (91) 3201-8022

Email: spi@ufpa.br

Depositante 2 de 2

Nome ou Razão Social: INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO AMAZONAS

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 10792928000100

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Rua Ferreira Pena, nº 1109, Centro

Cidade: Manaus

Estado: AM

CEP: 69020-120

País: BRASIL

Telefone: (92) 330 60059

Fax:

Email: ppgi_nit@ifam.edu.br

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE NIOBATOS DE METAIS ALCALINOS TERROSOS OBTIDOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA PARA DETECÇÃO DE ÍONS Pb²⁺ E Cd²⁺ EM SOLUÇÕES AQUOSAS.

Resumo: SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE NIOBATOS DE METAIS ALCALINOS TERROSOS OBTIDOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA PARA DETECÇÃO DE ÍONS Pb²⁺ E Cd²⁺ EM SOLUÇÕES AQUOSAS.

A presente invenção descreve o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para detecção e quantificação de íons metálicos pesados, especificamente chumbo (Pb²⁺) e cádmio (Cd²⁺), composto por três eletrodos: (i) eletrodo de referência com solução de Ag/AgCl (3M KCl); (ii) contra eletrodo de platina; e (iii) eletrodo de trabalho contendo como material ativo niobatos de metais alcalinos terrosos (MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, BaNb₂O₆ e SrNb₂O₆), sintetizados por moagem de alta energia a partir de Nb₂O₅ e óxidos/carbonatos precursores, sem necessidade de tratamento térmico adicional. Os niobatos foram utilizados individualmente para análise comparativa. A pasta do eletrodo de trabalho foi preparada com 80% de niobato, 10% de carbono black e 10% de PVDF, dispersa em N-metilpirrolidona (NMP), e aplicada sobre substrato de FTO (1 cm²). Ensaios de voltametria cíclica indicaram controle difusional, evidenciando o bom desempenho iônico do material. Medidas de espectroscopia da impedância eletroquímica demonstraram condutividades entre 1,96×10⁻⁶ e 2,84×10⁻⁵ S/cm, compatíveis com eletrólitos sólidos e compósitos condutores. Análises por voltametria de onda quadrada revelaram elevado desempenho na detecção de Pb²⁺ e Cd²⁺, com destaque para o SrNb₂O₆, que apresentou os maiores picos de corrente. Curvas analíticas indicaram limites de detecção e quantificação para Pb²⁺ de 0,0353 mg/L e 0,1033 mg/L, respectivamente, demonstrando que os sensores propostos são seletivos, eficientes e de baixo custo, com alto potencial para monitoramento ambiental de metais pesados.

Figura a publicar: 1

Dados do Inventor (72)

Inventor 1 de 3

Nome: JOSÉ FÁBIO DE LIMA NASCIMENTO

CPF: 85418200410

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Doutorando

Endereço: Avenida André Araújo, 1423, Condomínio Reserva Morada, Torre 1,
Apto 1603

Cidade: Belém

Estado: PA

CEP: 69060-000

País: BRASIL

Telefone: (92) 984 138241

Fax:

Email: fabio_lima@ifam.edu.br

Inventor 2 de 3

Nome: FRANCISCO XAVIER NOBRE

CPF: 05040640374

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Rua Governador José Lindoso, nº 57, Petrópolis

Cidade: Manaus

Estado: AM

CEP: 69067-395

País: BRASIL

Telefone: (92) 984 463086

Fax:

Email: francisco.nobre@ifam.edu.br

Inventor 3 de 3

Nome: JOÃO NAZARENO NONATO QUARESMA

CPF: 16917820253

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Rua dos Mundurucus, 584

Cidade: Belém

Estado: PA

CEP: 66025-660

País: BRASIL

Telefone: (91) 988 550561

Fax:

Email: quaresma@ufpa.br