

Coleção Química no Cotidiano

Ano Internacional da Tabela Periódica dos Elementos Químicos
Volume 14

Guilherme Camelier Almeida
José C. Barros
Robson de Souza Monteiro

Nióbio: o elemento do século XXI

Coleção Química no Cotidiano

Volume 14

Nióbio: o elemento do século XXI

Guilherme Camelier Almeida

José C. Barros

Robson de Souza Monteiro



Sociedade Brasileira de Química



United Nations
Educational, Scientific and
Cultural Organization



- International Year
of the Periodic Table
of Chemical Elements

1^a Edição

São Paulo | Sociedade Brasileira de Química | 2019

© Sociedade Brasileira de Química

Coleção Química no Cotidiano

Ano Internacional da Tabela Peródica dos Elementos Químicos (IYPT2019)

Volume 14

Coordenadoras do projeto

Claudia Moraes de Rezende e Rossimiriam Pereira de Freitas

Editora-chefe

Claudia Moraes de Rezende

Revisores

Claudia Moraes de Rezende e Rossimiriam Pereira de Freitas

Arte gráfica e editoração

Cabeça de Papel Projetos e Design LTDA (www.cabecadepapel.com)

Ficha Catalográfica

Wanda Coelho e Silva (CRB/7 46)

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

A89q Almeida, Guilherme C.

Nióbio: o elemento do século XXI / Guilherme Camelier Almeida – São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2019.

p.59. - (Coleção Química no Cotidiano, v. 14)

ISBN 978-85-64099-29-6

1. Química - Nióbio. 2. Elementos Químicos. I. Almeida, Guilherme C.. II. Título. III. Série.

CDD 547.7

CDU 547.9

Todos os direitos reservados – É proibida a reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por outro meio. A violação dos direitos de autor (Lei nº 5.988/73) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Sobre os autores



Guilherme Camelier Almeida possui graduação em Química com Atribuição Tecnológica pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2007), mestrado em química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2010) e doutorado em química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2014) (Conceito CAPES 7). Pós-doutorado na área de físico-química nuclear pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) (2016) e em Catálise Heterogênea pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2019). Foi professor substituto do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro e do Departamento de Química da Fundação Tecnológica Souza Marques (2010-2011). Tem experiência de ensino e pesquisa na área de Química, com ênfase em Química Inorgânica e Físico Química, atuando principalmente nos seguintes temas: Espectroscopia, Química de Superfícies, Compostos de Coordenação, Catálise Heterogênea, Química Nuclear e Astrofísico-química do meio interestelar. Participou da Escola de Astrofísica F.Lucchin para estudantes de doutorado em Gaeta na Itália e no programa de calaboração científica Brasil-França da cidade de Rennes, França, onde adquiriu experiência no estudo *in situ* de Plasmas no Laboratoire de Physique Moléculaire (Université de Rennes I) (2013). Recebeu o Prêmio Dalton Transactions Poster Prize da Royal Society of Chemistry (RSC) em 2010.



José C. Barros é graduado em Engenharia Química pelo Instituto Militar de Engenharia (2003) incluindo período de graduação sanduíche na *École Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand* (França), realizou mestrado em Química Orgânica pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2006), doutorado em Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2011), MBA em Empreendedorismo e Desenvolvimento de Novos Negócios pela Fundação Getúlio Vargas (2014), pós-doutorado na área de inovação em indústrias farmoquímicas no Centro de Desenvolvimento Tecnológico em Saúde (CDTS) e na Vice-Presidência de Produção e Inovação em Saúde (VPPIS) da Fiocruz (2015). Foi professor substituto no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (2016-2018) e atuou como microempreendedor individual (MEI) na empresa JCB. Atualmente é professor adjunto no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Tem experiência em inovação em indústrias farmacêuticas e farmoquímicas, síntese orgânica e química medicinal, com um livro e diversos artigos publicados. É revisor de diversos periódicos e foi membro do corpo editorial da Revista Virtual de Química (RVQ) e foi consultor na área de química de processos, síntese orgânica e patentes farmacêuticas, além de contribuinte da seção *Cutting-Edge Chemistry* do portal da Sociedade Americana de Química (ACS). É membro da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) e foi membro da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Foi agraciado com a Medalha RVQ da Revista Virtual de Química e com o prêmio de teses Marechal-do-Ar Casimiro Montenegro Filho da Secretaria de Assuntos Estratégicos da Presidência da República.



Robson de Souza Monteiro é Engenheiro Químico (B.Sc., M.Sc. e D.Sc.) com extensa experiência industrial e acadêmica na área de materiais avançados aplicada ao desenvolvimento de tecnologia e produtos em catálise heterogênea, materiais nanoestruturadas, biocombustíveis, nióbio, gás natural, controle ambiental de emissões, baterias de lítio, capacitores e componentes eletroeletrônicos, vidros inteligentes e materiais funcionalizados. Diretor - Catalysis Consultoria Ltda. (2006 a presente); Engenheiro Sênior de Pesquisas - CBMM (2003 a 2006); Research Scientist - Hyperion Catalysis International (EUA) (2000 a 2002); Pós-doutorado - Worcester Polytechnic Institute (EUA) (1998 a 2000); Doutorado - PEQ-COPPE/UFRJ (1993 a 1997); Mestrado - PEQ -COPPE/UFRJ (1990 a 1993); Bacharelado - UFMG (1985 a 1990).

Prefácio

Do Brasil colônia até os tempos atuais, o extrativismo de minérios tais como o ouro, ferro, manganês, alumínio, etc, têm sido importantes itens em nossas pautas de exportação. O quilo do nióbio contido na liga ferro-nióbico, a qual somos os maiores produtores mundiais, custa cerca de US\$ 45. Já o minério de ferro é comercializado a US\$ 50 a tonelada, portanto, com relação ao nióbio, a ordem de grandeza é de US\$ 45 mil a tonelada. Por outro lado, o nióbio metálico é disponibilizado no mercado mundial por um preço muito maior. O nióbio, na proporção de no máximo 0,1%, é muito utilizado em ligas metálicas, e podemos destacar a produção de aços especiais utilizados em tubos de gasodutos, nos motores de aviões, helicópteros, propulsionadores de foguetes, nos mísseis bélicos e estratégicos, destacando-se os destinados ao lançamento de satélites, além de estar associado ao titânio e estanho em vários materiais supercondutores, usados na obtenção das imagens por ressonância magnética. Todas estas aplicações foram desenvolvidas no exterior gerando renda e empregos lá fora. Portanto, na comemoração do Ano Internacional da Tabela Periódica nós, profissionais da Química, devemos informar a sociedade brasileira que possuímos um número representativo de doutores pesquisadores com conhecimento científico e tecnológico de alto nível, formados em programas de excelência de pós-graduação apoiados pela

CAPES, CNPq, FINEP e as FAPs estaduais. Estes brasileiros seriam capazes de desenvolver, a partir do nióbio metálico, a produção de vários tipos de reagentes contendo este elemento químico, os quais poderiam ser usados na fabricação de medicamentos, insumos para o agronegócio, aditivos de tintas para o setor imobiliário, automobilístico, naval, biodiesel e um número expressivo de outras aplicações, gerando conhecimentos protegidos por patentes, proporcionando um aumento significativo de renda e novos empregos no Brasil.

Claudio Cerqueira Lopes

Índice

Prefácio	3
Índice.....	8
1- A descoberta do nióbio	9
2- Caracterização dos minerais e ocorrência do nióbio	13
3- O mercado do nióbio	17
4- O processamento do nióbio.....	21
5- Propriedades físico-químicas do nióbio e suas aplicações	31
6- Os óxidos de nióbio: estudo e aplicações	48
7- Uso do pentacloreto de nióbio em síntese orgânica	56
8- Uso do nióbio em baterias modernas	62
9- Conclusão.....	66
Referências Bibliográficas	67

1- A descoberta do nióbio

O nióbio tem uma história complexa de descoberta. Entre 1800-1801, um químico inglês chamado Charles Hatchett se interessou por um mineral no Museu Britânico (**Figura 1**) enquanto investigava uma coleção de minerais doados pelo governador John Winthrop, da colônia de Connecticut na América do Norte.

Hatchett notou um mineral escuro $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ com listras douradas de mica e submeteu-o a testes tais como fusão com carbonato de potássio, para fornecer $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, e extração do material fundido com água fervente. A adição de ácido nítrico ao filtrado amarelo produziu um precipitado branco composto provavelmente por Nb_2O_5 , contaminado com Ta_2O_5 . Após estudar suas propriedades e reatividade, o pesquisador concluiu se tratar de um elemento novo, o qual ele chamou de colúmbio (Cb) para homenagear Cristóvão Colombo, dada a origem norte americana do material (WISNIAK, 2015; GRIFFITH, MORRIS, 2003).

Entretanto, em 1802, William Ekeberg anunciou a descoberta de um novo elemento, o tântalo (Ta), nome oriundo da mitologia grega para o personagem que é condenado a frustração eterna e não conseguia comer ou beber mesmo num jardim com água ou frutos em abundância, pois estes se afastavam dele quando tentava alcançá-los. Em 1809, William Hyde Wollaston

comparou as amostras de Hatchett e Ekeberg e concluiu, erroneamente, que colúmbio e tântalo se tratavam do mesmo elemento.

Em 1844, Heinrich Rose reportou a descoberta de dois novos elementos: nióbio e pelópio – na mitologia grega Níobe e Pélope eram filhos de Tântalo. E finalmente Jean-Charles de Marignac mostrou que colúmbio, nióbio e pelópio se tratavam do mesmo elemento, por sua vez diferente do tântalo. Hatchett nunca conseguiu isolar nióbio em sua forma pura, cabendo a Christian Blomstrand o feito, embora em sua forma impura (GRIFFITH; MORRIS, 2003).

Embora ambos os nomes colúmbio e nióbio tenham sido utilizados por anos, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) tornou oficial o nome **nióbio (Nb)**, em 1951.

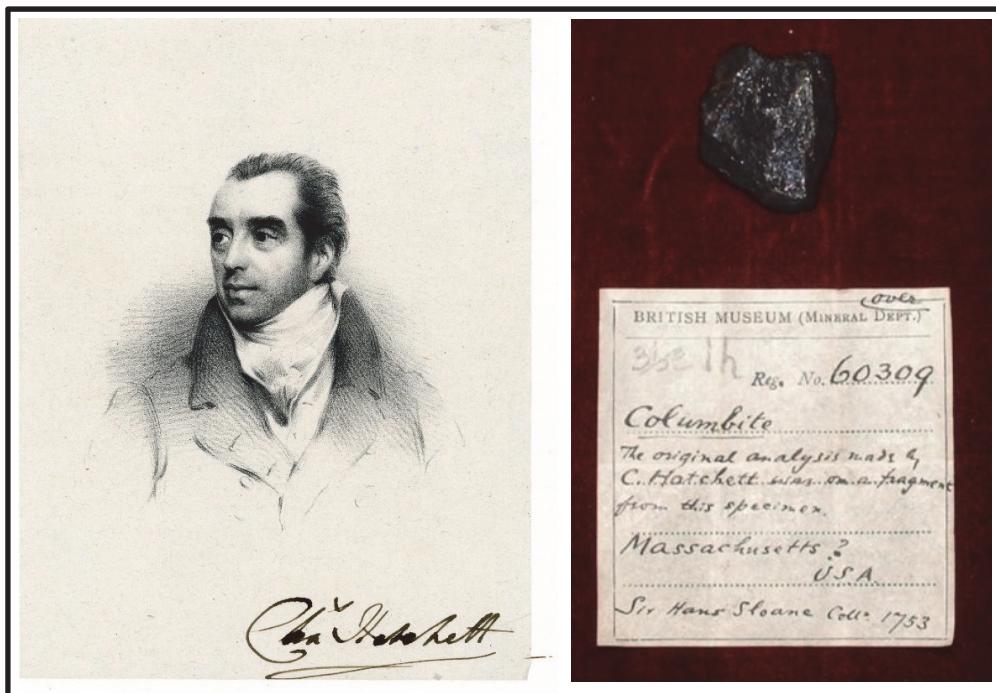


Figura 1: Charles Hatchett

(Fonte: https://www.britishmuseum.org/research/collection_online/collection_object_details.aspx?objectId=3358122&partId=1&searchText=hatchett&page=1) e o mineral estudado

(Fonte: <http://data.nhm.ac.uk/dataset/collection-specimens/resource/05ff2255-c38a-40c9-b657-4ccb55ab2feb/record/81967>).

No Brasil, o nióbio foi descoberto, em 1953, pelo geólogo mineiro Djalma Guimarães, em Araxá (**Figura 2**). Este mineiro de Santa Luzia, engenheiro de minas e civil, foi um dos precursores da geoquímica nacional e estudou mineralogia, petróleo e minerais radioativos. Fundou o Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), dirigiu o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), a Companhia de Pesquisa de Recursos

Minerais (CPRM) e o Instituto de Tecnologia Industrial de Minas Gerais (ITI/MG). Enquanto buscava depósitos de urânio em Araxá, Djalma Guimarães detectou ali não só consideráveis reservas de minerais fosfáticos (apatita), mas também nióbio no pirocloro (PAULA, 2017; DUTRA, 2011). Djalma Guimarães também foi pioneiro na detecção de minerais radioativos no Planalto de Poços de Caldas e foi chamado de “Príncipe dos Geólogos” por Madame Marie Curie.

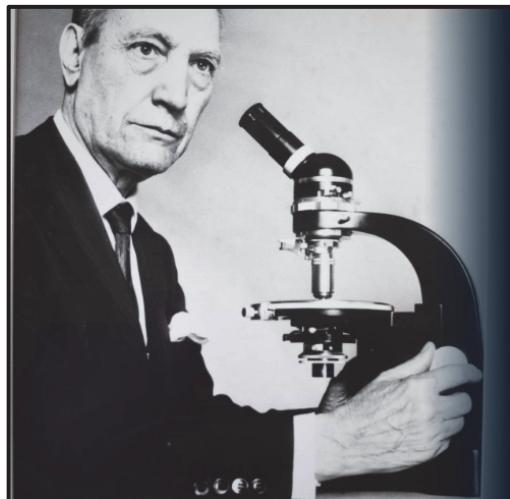


Figura 2: Djalma Guimarães

(Fonte: <https://www.cbmm.com/pt/Innovate-with-Niobium/What-Is-Niobium>).

2- Caracterização dos minerais e ocorrência do nióbio

O nióbio possui uma forte afinidade geoquímica com o tântalo, sendo frequentemente encontrados juntos na natureza. Foram descritos mais de 90 minerais de Nb e Ta, dos quais destacam-se: columbita-tantalita, pirocloro, bariopirocloro e loparita (**Tabela 1**). Columbita-tantalita e pirocloro são as principais fontes de nióbio no Brasil e no mundo.

Tabela 1: Principais minerais contendo nióbio (Fonte: adaptado de PEREIRA Jr, 2009).

Mineral	Imagen	Fórmula	Fonte da imagem
Columbita-tantalita		$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta}_2)\text{O}_6$	https://all.biz/br-pt/coltan-columbita-tantalita-niobio-g112526
Pirocloro		$(\text{Na}_3, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ti})(\text{O}, \text{F})_7$	https://www.cbmm.com/-/media/CBMM/Images/Edited-Images/Timeline-Images/timeline-now/cbmm_TimelineTechDevT80s_new1.ashx
Bariopirocloro		$(\text{Ba}, \text{Sr})_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH})_7$	http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1566&target=Bariopyrochlore#.XE3UL_dJKjhk
Loparita		$(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$	https://www.dakotamatrix.com/products/5098/loparite-ce

Os minerais de nióbio são encontrados principalmente em dois ambientes geológicos: complexos carbonatíticos e pegmatitos associados ao magma granítico. Os complexos carbonatíticos são rochas magmáticas (formadas pelo resfriamento do magma) do período cretáceo superior da era mesozóica (entre 66 e 100 milhões de anos atrás) e são encontrados em Araxá e Tapira (MG), Catalão I e II (GO) e Seis Lagos (AM) (**Figura 3**). Os pegmatitos são rochas magmáticas que não entram na rocha cristalizada primeiramente, e o nióbio associado em pegmatitos ainda não tem importância econômica no Brasil dada à grandiosidade das reservas do Complexo Carbonatítico de Araxá. Somente uma parcela ínfima sai como subproduto da mineração de tântalo. As principais reservas lavráveis de nióbio, medidas em toneladas de minério bruto (*Runof Mine - ROM*: o que sai da mina), podem ser vistas na **Figura 4**, e os teores variam de 0,21 a 2,85 % de Nb₂O₅ (PEREIRA Jr., 2017).

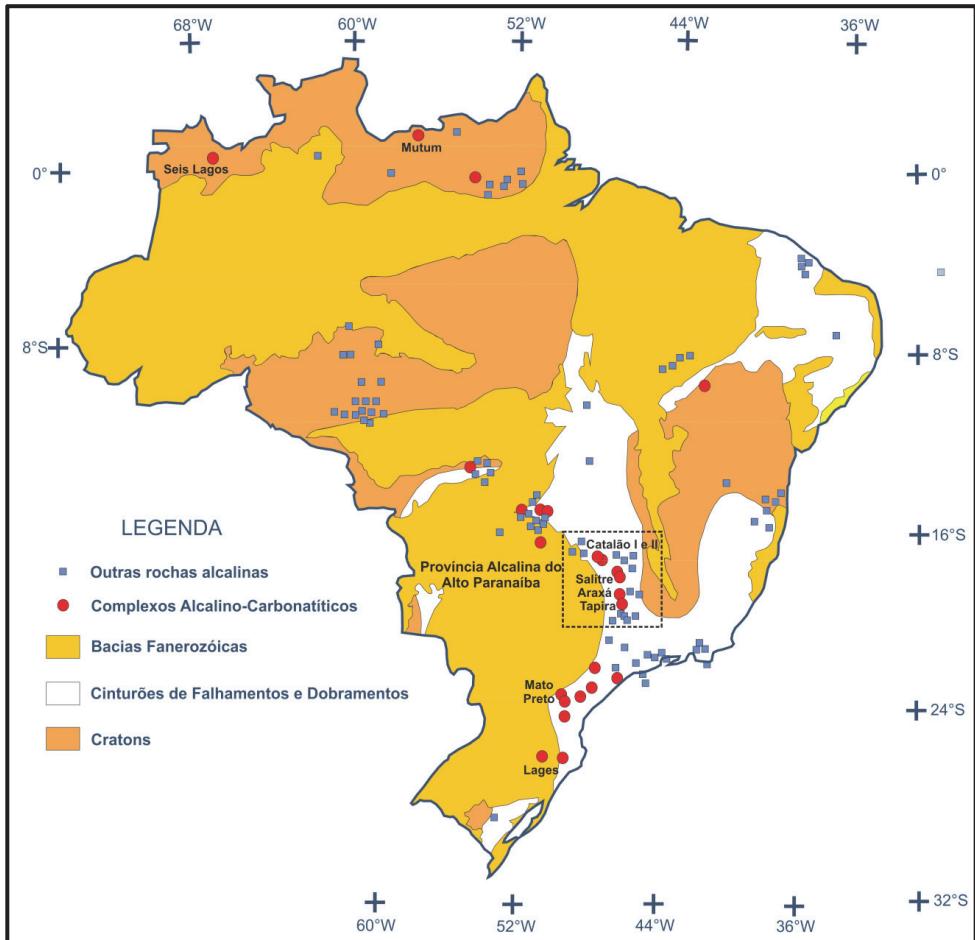


Figura 3: Principais ocorrências de rochas ígneas alcalinas no território brasileiro

(Fonte: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/wp-content/uploads/2018/10/Niobio.pdf>).

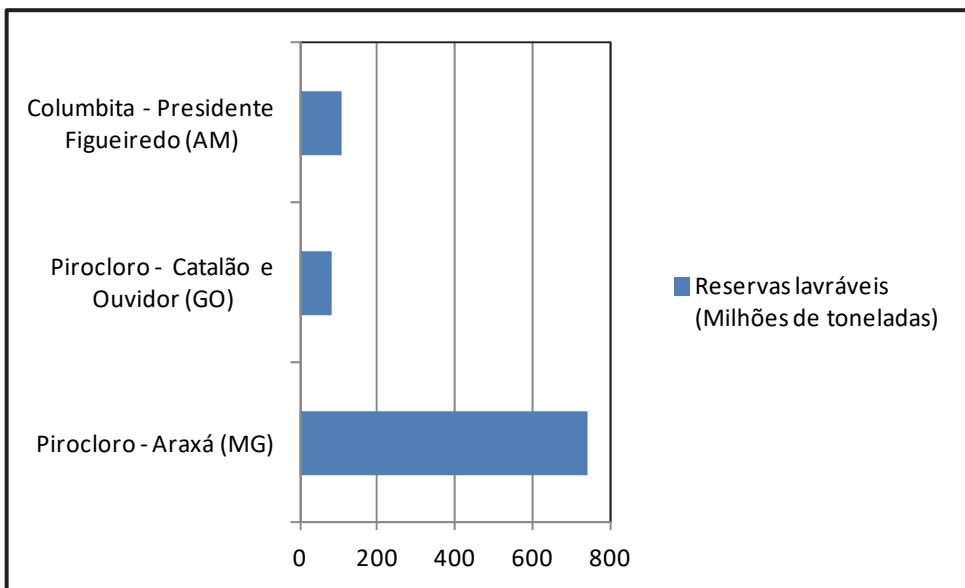


Figura 4: Principais reservas lavráveis de nióbio

(Fonte: adaptado de http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/niobio_sm_2017).

3- O mercado do nióbio

Estima-se que o Brasil possua aproximadamente 10 milhões de toneladas de reservas lavráveis (em Nb_2O_5 contido no minério), representando 98% da quantidade mundial, seguido por Canadá, Angola e Rússia, entre outros.

O país é responsável por 93% da produção mundial deste metal. Em números aproximados, a produção nacional é de 80 mil toneladas (referentes ao Nb_2O_5), 44 mil toneladas de liga Fe-Nb (uma liga contendo 65% de nióbio e 30% de ferro) e 3 mil toneladas de óxido de nióbio. Não há comercialização do minério bruto, sendo que as empresas investem no beneficiamento da matéria prima. A **Tabela 2** relaciona os dados de produção, exportação e importação do nióbio. O preço médio é de 31.000 e 37.000 dólares/tonelada para a liga Fe-Nb e para o óxido, respectivamente (DNPM, 2017).

Tabela 2: Dados de produção, exportação e importação de Nb (Fonte: DNPM, 2017).

	Discriminação	Unidade	2014 ^(r)	2015 ^(r)	2016 ^(p)
Produção	Concentrado ⁽¹⁾	(t)	88.771	80.465	80.669
	Liga Fe-Nb ⁽²⁾ (NCM 72029300)	(t)	54.910	52.888	44.390
	Óxido de nióbio ⁽⁴⁾	(t)	4.857	4.632	3.095
Importação	Liga Fe-Nb ⁽²⁾ (NCM 72029300)	(t) (10 ³ US\$-FOB)	22 628	1 27	40 644
	Óxido de nióbio ⁽³⁾	(t) (10 ³ US\$-FOB)	0 0	0 0	0 0
	Liga Fe-Nb ⁽²⁾ (NCM 72029300)	(t) (10 ³ US\$-FOB)	47.034 1.735.529,00	45.260 1.568.413,00	42.674 1.331.514,77
Exportação	Óxido de nióbio ^(3,4)	(t) (10 ³ US\$-FOB)	880 33.741,01	526 19.885,26	599 22.227,71
	Liga Fe-Nb ⁽²⁾ (NCM 72029300)	(t)	7.898	7.629	1.756
	Óxido de nióbio ^(3,4)	(t)	3.977	2.104	2.496
Preço Médio*	Liga Fe-Nb ⁽²⁾ (NCM 72029300)	(US\$/t-FOB)	36.899,45	34.653,40	31.202,01
	Óxido de nióbio ^(3,4)	(US\$/t-FOB)	38.342,05	37.804,67	37.108,03

(1) Dados em Nb₂O₅ contido no concentrado; (2) Dados em Nb contido na liga (teor entre 65-66%); (r) revisado, (p) preliminar. * Preço médio base exportação;
 (3) NCM 2825.90.90; (4) Dados em Nb₂O₅

A quantidade de nióbio importada pelo Brasil é negligenciável, porém a exportada é de 69 mil toneladas da liga Fe-Nb, correspondendo a 43 mil toneladas de nióbio (aproximadamente 87% de sua produção) e 599 toneladas de óxido de nióbio. As receitas com a exportação da liga Fe-Nb são da ordem de US\$ 1,3 bilhão e os principais destinos da liga são: Países Baixos (29%), China (26%), Cingapura (15%), EUA (12%), Japão (10%) e Rússia (2,4%), enquanto do óxido de nióbio foram EUA, China e Alemanha (DNPM, 2017).

Embora possua importância estratégica, três fatores contribuem para que o Brasil não arrecade mais com a venda do nióbio: o fato dele poder ser substituído por vanádio ou titânio (em certos casos tungstênio, tântalo ou molibdênio); a pequena quantidade necessária de nióbio para modificar as propriedades das ligas metálicas; e finalmente o fato do país exportar apenas ligas, óxidos e metal puro em vez de produtos manufaturados de maior valor agregado. Em relação aos *royalties*, o Estado brasileiro arrecada 2% do valor das exportações, porcentagem pequena quando comparada aos 5-10% do petróleo (CORDEIRO; GARATTONI, 2017).

As principais cidades produtoras de nióbio são Araxá (MG) e Catalão (GO). A demanda brasileira é toda atendida por MG que fornece parte de sua produção de liga FeNb às empresas nos estados de MG, ES, RJ, SP, RS e PA. A produção de Goiás é toda para exportação (DNPM, 2017).

As maiores empresas produtoras de nióbio são a Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia - CBMM, a Anglo American - recentemente vendida

para China Molybdenum Co. - CMOC, a Niobec e a Taboca, com capacidade de produção anual mostrada na **Figura 5** (CBMM, 2017).



Figura 5: Principais produtores de nióbio

(Fonte: adaptado de http://www2.camara.leg.br/atividade-legislativa/comissoes/comissoes-permanentes/cme/audiencias-publicas/2017/30-08-2017-situacao-de-exploracao-e-exportacao-de-niobio/CBMM_30_08.pdf).

A CBMM, maior produtora mundial de nióbio, é uma empresa brasileira privada fundada em 1965 e controlada pelo Grupo Moreira Salles (70% das ações), tendo como acionistas minoritários um consórcio japonês/coreano (15%) e um consórcio chinês (15%) (CBMM, 2017). A CBMM opera verticalizada, ou seja, desde a mina até os produtos finais, emprega cerca de 1.800 pessoas, recentemente obteve receita líquida anual de R\$ 4,79 bilhões e possui expectativa de crescimento de vendas de 7% ao ano (RIBEIRO; ROSTÁS, 2018).

4- O processamento do nióbio

Os principais produtos de nióbio comercializados no Brasil e exportados pela empresa CBMM (**Figura 6**) são as ligas de ferro-nióbio padrão (Fe-Nb *standard*), ferro-nióbio de grau vácuo (Fe-Nb VG), níquel-nióbio de grau vácuo (Ni-Nb VG), óxido de nióbio de alta pureza (Nb_2O_5 HP) e de grau óptico (Nb_2O_5 OG), e nióbio metálico.

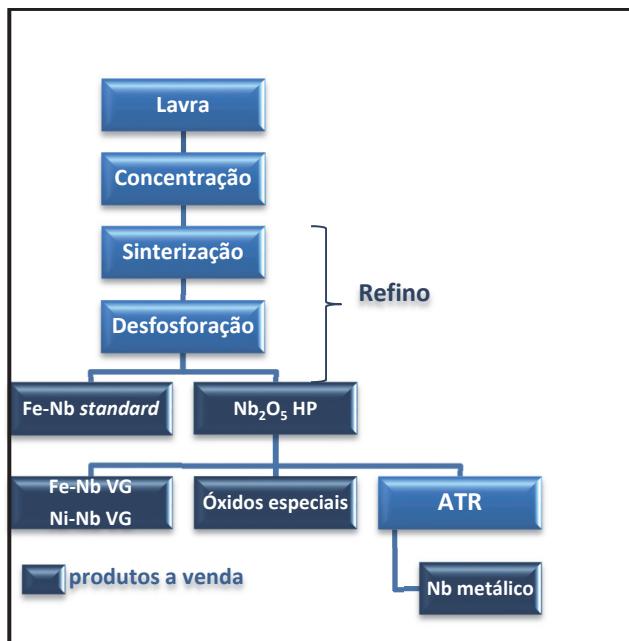


Figura 6: Principais produtos de nióbio

(Fonte: adaptado de <https://slideplayer.com/slide/8157343/> e

http://www.reunoes.semad.mg.gov.br/down.asp?x_caminho=reunoes/sistema/arquivos/material/&x_nome=5_15 - PU_GCA_114.12_CBMM.pdf.

O principal produto de nióbio é a liga Fe-Nb *standard*, e sua produção a partir do pirocloro envolve diversas etapas, como ilustrado na **Figura 7** (CBMM, 2017).

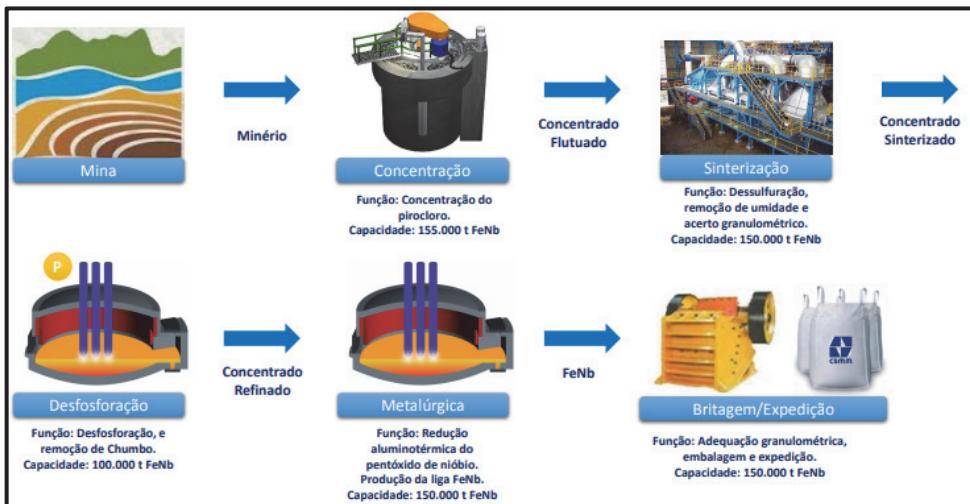


Figura 7: Processo de produção da liga de ferro-nióbio (Fe-Nb)

(Fonte: http://www2.camara.leg.br/atividade-legislativa/comissoes/comissoes-permanentes/cme/audiencias-publicas/2017/30-08-2017-situacao-de-exploracao-e-exportacao-de-niobio/CBMM_30_08.pdf).

A lavra (mineração) de nióbio é realizada a céu aberto em bancos de 10m de altura, não havendo necessidade do uso de explosivos, o que diminui o custo do processo (**Figura 8**), trazendo à mina da CBMM uma grande vantagem competitiva.



Figura 8: Mineração de pirocloro

(Fonte: http://www2.camara.leg.br/atividade-legislativa/comissoes/comissoes-permanentes/cme/audiencias-publicas/2017/30-08-2017-situacao-de-exploracao-e-exportacao-de-niobio/CBMM_30_08.pdf).

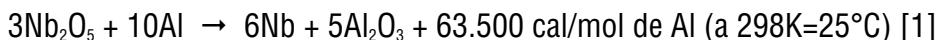
Na unidade de **concentração** ocorre o recebimento do minério já britado oriundo da mina (ou seja, reduzido a uma granulometria conveniente) via correia transportadora, que passa por etapas de classificação, moagem, separação magnética (remoção da magnetita - Fe_3O_4), deslame (retirada da lama empregando separadores do tipo ciclones que, por ação de uma força centrífuga, separam as partículas mais leves das mais pesadas, que se chocam contra a parede e caem, sendo as mais leves removidas por cima), flotação (adição de reagentes químicos e bolhas de ar para que o pirocloro permaneça na superfície com as bolhas enquanto as impurezas permanecem na parte inferior) e espessamento (obtenção da granulometria desejada). O produto

segue para a unidade de sinterização via tubulações ou grandes bolsas (*bigbags*) (ALVES, 2015; BEJAR *et al.*, 2012).

Na unidade de **sinterização**, o concentrado de pirocloro e outros insumos são associados para a pelotização, sinterização (transformação de conjunto de partículas em corpo íntegro e de maior resistência mecânica por ação da temperatura), britagem e classificação. Além disso, ocorre a remoção de enxofre e água contidos no concentrado.

Na **desfosforação**, ocorre o refino do concentrado sinterizado em fornos elétricos para a remoção de fósforo e chumbo.

Na unidade de **metalurgia**, o concentrado desfosforado é adicionado aos insumos como alumínio e ferro para a chamada **redução aluminotérmica (ATR)**, que segue a equação 1 abaixo:



Durante a redução do concentrado de pirocloro, a quantidade de energia liberada pela reação não é suficiente para manter a mistura reacional no estado líquido mesmo em presença de ferro, adicionado para a diminuição do ponto de fusão da liga formada. Então, a separação da escória (impurezas) e do ferro-nióbio não é atingida e há grandes perdas de nióbio na escória (SOUZA, 2001). Escória é um subproduto composto pela mistura de óxidos

metálicos e sílica - SiO₂, que pode conter também sulfetos metálicos e até elementos puros.

Para resolver esta questão, é necessária uma energia extra para permitir a completa reação de redução, para fundir a carga e promover uma fase fundida a fim de separar o ferro-nióbio da escória, sendo a energia extra fornecida pela equação 2 (SOUZA, 2001):



Formalmente, ambas as equações [1] e [2] são reações de oxirredução. Em [1], o nióbio é reduzido (número de oxidação NOX diminui de +5 a zero), enquanto o alumínio é oxidado (NOX aumenta de zero a +3). Por sua vez, em [2], o ferro é reduzido (NOX diminui de +3 a zero) enquanto mais uma vez o alumínio é oxidado.

As equações [1] e [2] são exotérmicas, ou seja, liberam calor. Isto é representado pela quantidade de calor liberado ($Q>0$). Poderia ser também representada pela entalpia, que tem sinal oposto ao calor liberado ($\Delta H<0$).

Fluoreto de cálcio e óxido de cálcio são geralmente adicionados à mistura aluminotérmica para baixar o ponto de fusão da escória e diminuir sua viscosidade, melhorando assim a separação do ferro-nióbio da escória.

Após a etapa de metalurgia, a **britagem e expedição** fornecem o produto final para clientes em cerca de 50 países. São necessárias

aproximadamente 65 toneladas de minério para a produção de uma tonelada de ferro-nióbio (**Figura 9**) (CBMM, 2017).



Figura 9: Liga de Fe-Nb *standard*

(Fonte: <https://www.cbmm.com/pt/Partner-with-CBMM/Products/Ferroniobium>).

Os outros produtos de nióbio são obtidos após refino em unidades específicas, em substituição a unidade de metalurgia (ALVES, 2015; BEJAR *et al.*, 2012).

A **unidade de óxidos** tem como objetivos produzir Nb_2O_5 de alta pureza (HP) (**Figura 10**) de grau óptico (OG). Nesta unidade, o concentrado refinado oriundo da desfosforação passa por reações em meio alcalino e em meio ácido, sendo em seguida calcinado. Parte dos óxidos é direcionada a unidade de ligas especiais e de nióbio metálico.



Figura 10: Óxido de nióbio de alta pureza (Nb_2O_5 HP)

(Fonte:<https://www.cbmm.com/pt/Partner-with-CBMM/Products/Niobium-Oxides>).

Na **unidade de ligas especiais** são realizadas as etapas de homogeneização, reação aluminotérmica, desenfornamento e limpeza superficial da liga. São obtidas barras de nióbio, chamadas ATR de nióbio, que seguem para a unidade de nióbio metálico, e as ligas ferro-nióbio ou níquel-nióbio de grau vácuo (NiNb VG e FeNb VG) (**Figura 11**) que são britadas, embaladas e expedidas.



Figura 11: Barras ATR de nióbio e liga ferronióbio de grau vácuo

(Fontes: <https://slideplayer.com/slide/9109298/> e <https://www.cbmm.com/pt/Partner-with-CBMM/Products/Vacuum-Grade-Alloys>).

Na **unidade de nióbio metálico** usam-se as barras de nióbio, resultantes da redução aluminotérmica (ATR), como material de partida, bem como fornos de feixe de elétrons (**Figura 12**) para a obtenção de lingotes de nióbio metálico. Neste processo de alta energia, elétrons são acelerados para um eletrodo de nióbio que está submetido à alta voltagem. A energia das partículas é convertida em calor, que funde o eletrodo (MENDES, 2005). Uma primeira fusão elimina os compostos de alumínio presentes no material de partida, enquanto a segunda e terceira fusões eliminam traços de impureza (ex. nitrogênio, hidrogênio e monóxido de carbono) sob a forma de gases. O oxigênio, por sua vez, é eliminado pela formação de compostos voláteis (ex. NbO, NbO₂) que são removidos por bomba de vácuo. A alta temperatura é fundamental para a eliminação das impurezas no nióbio obtido (ABDO *et al.*, 2015). O metal no estado líquido é então solidificado em um cadiño (recipiente) e o lingote purificado (metal resfriado em um molde) é removido da base do forno.

Os lingotes produzidos (**Figura 12**) são usinados (cortados) para remover as impurezas superficiais, e testes físicos são realizados antes da expedição. Eles possuem diâmetro de até 535mm para uso em produção de supercavidades de radiofrequência (*RF supercavities*), utilizados nos aceleradores de partículas (ABDO *et al.*, 2015).

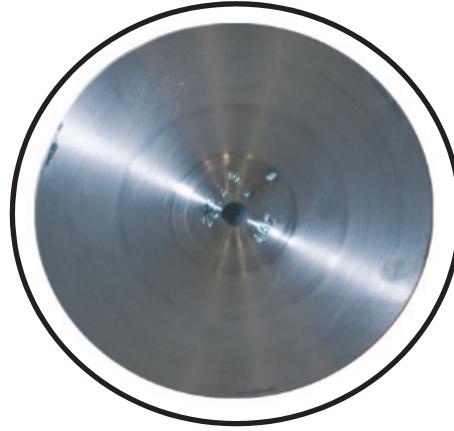


Figura 12: Forno de feixe de elétrons e lingote de nióbio metálico

(Fontes: <https://indico.desy.de/indico/event/10663/session/12/contribution/75/material/slides/0.pdf> e <https://www.cbmm.com/pt/Partner-with-CBMM/Products/Niobium-Metal>).

5- Propriedades físico-químicas do nióbio e suas aplicações

O nióbio (Nb) é um metal de transição do bloco *d* que compõe o Grupo 5 da classificação periódica dos elementos químicos. Possui número atômico Z= 41 e sua massa atômica precisa (A) definida pelo único isótopo encontrado na crosta terrestre, o nióbio-93, ou simplesmente ^{93}Nb , que é de 92.906. Sua configuração eletrônica no estado fundamental (estado mais estável, no qual sua forma metálica é encontrada na natureza) é: 1s^2 , 2s^2 , 2p^6 , 3s^2 , 3p^6 , 4s^2 , 3d^{10} , 4p^6 , 5s^1 , 4d^4 ; ou na notação cerne do gás nobre **[Kr] 5s¹, 4d⁴**, o que faz com que o Nb se aloque no quinto período da tabela periódica. Cerca de 32 radioisótopos do Nb já foram sintetizados em aceleradores de partículas, cujas massas atômicas variam entre 81u e 103u, mas como estes isótopos não ocorrem naturalmente, não são utilizados no cálculo da massa atômica do Nb. O Nióbio é o trigésimo quarto elemento mais abundante na crosta terrestre (ALVES; COUTINHO, 2015). A **Tabela 3** resume as principais propriedades químicas, físicas e mecânicas do nióbio metálico.

Tabela 3: Propriedades físico-químicas e mecânicas do nióbio metálico

(Fonte: GRILL; GNADENBERGER,2006; MOSHIER, 1964).

Aspecto físico	Metálico, de cor cinza clara
Ponto de fusão (°C)	2468
Ponto de ebullição (°C)	5127
Estrutura cristalina	Cúbica de Corpo Centrado (CCC)
Densidade (g/cm³)	8,57
Condutividade térmica (W/m K)	52
Resistência elétrica ($\mu\Omega$)/cm	15.22 a 0°C 19.18 a 100°C
Resistência a corrosão	Alta
Temperatura de transição de dúctil para quebradiço (°C)	-150
Constante de rede (Å)	3,296
Número atômico (Z)	41
Massa atômica (u)	92.91
Diâmetro atômico (Å)	2,853
Raio atômico (Å)	1,47
Calor específico (cal/g/°C)	0,0643 a 0°C 0,07564 a 1100°C
Capacidade calorífica (J/molK)	25,2
Calor latente de fusão (kcal/mol)	6400
Coeficiente linear de expansão (1/K)	7,2x10 ⁻⁶
Temperatura de recristalização (°C)	900-1527
Pressão de vapor (mm/Hg)	1x10 ⁻¹¹ a 1680°C
Calor de combustão (cal/g)	2379
Isótopo radioativo útil	⁹⁵ Nb com $t_{1/2}$ de 35 dias e decaimento γ
Condutividade elétrica volumétrica (I.A.C.S)[#]	13.2%
Resistência à tração (MPa)	250-350
Alongamento por tração (%)	25-40

[#] $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida do decaimento radioativo. [#]Em 1913, a condutibilidade do cobre foi adotada como padrão internacional, definindo-se como se fosse 100% para o cobre tratado termicamente e tornou-se a sigla em inglês I.A.C.S (*International Annealed Copper Standard*).

Nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP: 273,15K = 0°C; 760mmHg = 1 atmosfera), o nióbio é um sólido metálico de cor

acinzentada, um pouco mais claro que a platina metálica. O Nb possui um elevado ponto de fusão (2468°C) e é quase nove vezes mais denso que a água líquida que bebemos em nosso dia a dia ($D = M/V = 8,57\text{g/cm}^3$). O Nb é capaz de conduzir corrente elétrica livre de resistência em grandes densidades, o que favorece campos e forças magnéticas que tornam possíveis sua aplicação em áreas distintas, como na indústria eletrônica e na medicina diagnóstica, onde o Nb entra na composição dos imãs das máquinas de ressonância magnética nuclear (GRILL; GNADENBERGER, 2006; ALVES; COUTINHO, 2015). O Nb metálico possui estrutura cristalina do tipo **Cúbica de Corpo Centrado (CCC)**, como mostra a **Figura 13**.

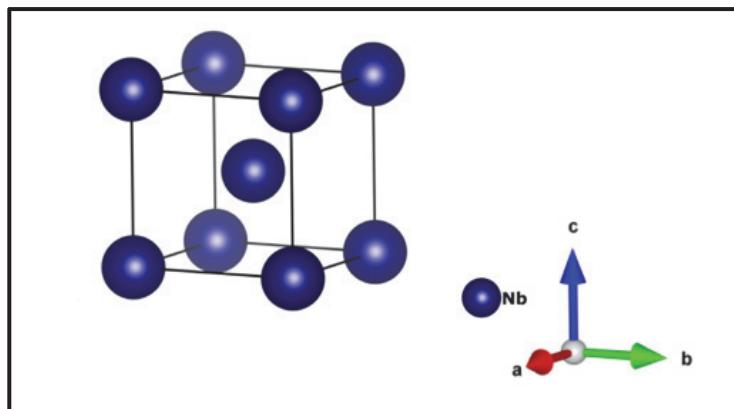
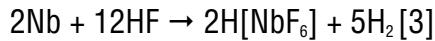


Figura 13: Estrutura Cristalina (CCC) do nióbio metálico

(Fonte: adaptado de NICO *et al.*, 2016 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642516000116>)

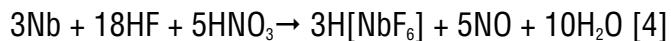
O nióbio em sua forma metálica é um dos materiais mais resistentes à corrosão. Esta resistência se deve a formação de um filme fino em sua

superfície, que é composto por óxidos em diversos estados de oxidação (NbO , NbO_2 , Nb_2O_5), onde o estado de oxidação +5, encontrado no pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), é predominante. Esta camada superficial de óxido pode conferir a superfície metálica do nióbio algumas pálidas tonalidades de azul, amarelo, roxo, verde e branco, quando o mesmo fica exposto ao ar atmosférico por tempo prolongado. O nióbio é mais resistente à corrosão do que o aço inoxidável e as ligas metálicas à base de níquel, utilizadas na engenharia química (MOSHIER, 1964; SEER; MORAES, 2018). A temperatura ambiente, o nióbio é capaz de resistir as soluções mais ácidas comumente encontradas em laboratórios de ensino e pesquisa em química como o ácido clorídrico (HCl) (1:1), ácido nítrico (HNO_3) (1:1), ácido sulfúrico (H_2SO_4) (1:1) e até mesmo ácido sulfúrico concentrado e água régia [mistura de ácido clorídrico e ácido nítrico (3:1)]. O único ácido capaz de atacar o nióbio é o ácido fluorídrico concentrado (HF), que em concentrações suficientes altas consegue reagir com o nióbio metálico de acordo com a equação 3 (MOSHIER, 1964; GRILL; GNADENBERGER, 2006; CHEMIDAY, 2019):



Devido à resistência do nióbio metálico, esta reação ocorre muito lentamente. Um artifício que os químicos utilizam em laboratório para dissolver o nióbio mais rapidamente é fazer uma mistura de HNO_3 e HF concentrado,

neste caso a dissolução do nióbio ocorre conforme a equação 4 (CHEMIDAY, 2019):



Apesar dos subprodutos das duas reações serem diferentes, a primeira reação produz gás hidrogênio (H_2), enquanto a segunda produz óxido nítrico (NO) e água. Em ambas as reações, o nióbio metálico (número de oxidação $\text{NO}_X = 0$) é convertido em hexafluor-niobato de hidrogênio $\text{H}[\text{NbF}_6]$, onde o nióbio, oxidado pela solução ácida, tem $\text{NO}_X = +5$.

O nióbio é um metal refratário (altamente resistente ao calor e ao desgaste) e juntamente com o tântalo (Ta), tungstênio (W), molibdênio (Mo) e rênio (Re), compõe o grupo dos metais especiais, também conhecido como o grupo dos metais refratários. As principais características dos metais refratários são:

- Elevado ponto de fusão;
- Baixa pressão de vapor;
- Baixo coeficiente de expansão térmica;
- Alta condutividade elétrica e térmica;
- Alta resistência à corrosão;
- São facilmente transformados em óxidos.

As propriedades refratárias do nióbio, aliadas a sua ductibilidade (capacidade de estirar-se sem se romper, transformando-se em um filamento), são responsáveis por inúmeras aplicações na metalurgia moderna (GRILL; GNADENBERGER, 2006). Há uma crescente demanda por um nióbio cada vez mais puro, pois a presença de impurezas no Nb metálico diminui a sua ductibilidade. Cerca de 90% da produção mundial de nióbio é processada em forma de liga Fe-Nb e destinada à indústria siderúrgica para produção de ligas de ferro e aço mais resistentes. A adição de apenas 0.05% de Nb ao aço aumenta sua resistência mecânica em até 30%. O ganho ao se adicionar Nb ao aço industrial vai muito além do aumento de sua resistência, pois ele também aumenta a resistência do aço à oxidação em altas temperaturas, sua resistência à corrosão e ainda torna o aço um material mais leve, pois a adição de pequenas quantidades de Nb ao aço reduz a quantidade necessária de outros componentes na liga do aço como o carbono, o cromo e o manganês (BIZARRIA; SOUZA, 2016).

Nos últimos anos, a indústria automotiva tem se beneficiado bastante da adição de Nb ao aço que compõe o chassi dos automóveis. Utilizando o aço com Nb, as montadoras reduziram o peso final de seus automóveis em 200Kg, possibilitando uma economia de 1L de combustível a cada 200Km rodados, causando menor emissão de gases do efeito estufa na atmosfera. Há também uma redução na emissão de CO₂ na própria produção do aço com Nb, já que a adição de Nb reduz a quantidade de carbono necessária na produção do aço.

O aço com Nb também tem sido bastante utilizado na construção civil (**Figura 14**). A utilização de um material mais leve reduz o custo da construção e também é positivo para o meio ambiente, já que quanto menos carbono adicionado ao aço estrutural das edificações, menor a emissão de CO₂ na atmosfera. Estes dois exemplos práticos da aplicação do Nb nos mostram seu importante papel no desenvolvimento sustentável e a tendência é que este protagonismo aumente nas próximas décadas (SEER; MORAES, 2018).



Figura 14: Ponte Juscelino Kubitschek (Ponte JK) sobre o Lago Paranoá em Brasília, construída com liga de ferro-nióbio

(Fonte: <http://www.senado.gov.br/noticias/Jornal/emdiscussao/terrars-raras/realidade-brasileira/cbmm-e-a-estrategia-de-exploracao-do-niobio-em-araxa-mg.aspx>)

O aço derivado da liga de Fe-Nb também é muito utilizado na construção de dutos de transporte (**Figura 15**), pois sua maior resistência mecânica e tenacidade (resistência a ruptura) permitem a confecção de oleodutos e gasodutos com diâmetros maiores e paredes mais finas, de modo que mais petróleo e gás sejam transportados a um preço menor por unidade de transporte. Ligas de aço com apenas 0,11% de Nb garantem a segurança do transporte de óleo e gás em regiões com climas extremos, como é o caso da Sibéria e do Alaska, onde as temperaturas podem chegar facilmente a -50°C. O aço com Nb também é utilizado na confecção de aquecedores solares, encanamentos de água e de placas e vigas para construção de tetos e fachadas (SEER; MORAES, 2018).



Figura 15: Oleoduto no Alaska feito de aço com 0,11% de Nb

(Fonte:<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=316764>)

As propriedades refratárias do Nb ultrapuro, aliadas a sua ductibilidade em grandes intervalos de temperatura, são responsáveis pelas inúmeras aplicações na indústria aeronáutica, aeroespacial e nuclear. Muitas vezes, as condições de trabalho são extremas (especialmente a temperatura), havendo a necessidade de aplicação de materiais especiais capazes de suportá-las. Em

1961, os Estados Unidos desenvolveram uma superliga a base de Nb batizada de C-103 cuja composição é 89% Nb - 10% Hf - 1% Ti (percentagem massa/massa). Esta liga é utilizada na confecção das turbinas dos jatos modernos, como os da Boeing e da Embraer, e nos programas espaciais da NASA, como o Apollo que levou o homem à Lua. A NASA também utiliza a liga C-103 na confecção da maioria de seus satélites de comunicação e pesquisa. Outra superliga à base de Nb e utilizada em programas espaciais é a 50 % Ni - 18,6% C - 18,5% Fe - 5% Nb - 3,1% Mo - 0,9% Ti - 0,4% Al, desenvolvida para sistemas de purificação de ar dos veículos espaciais. A indústria nuclear utiliza uma liga de 2,5% Nb - Zr no revestimento e nos trocadores de calor dos reatores nucleares (SUBRAMANIAN, 1996; STANFORD ADVNCED MATERIALS, 2017).

Uma propriedade especial de Nb, além das citadas anteriormente, é a sua supercondutividade, descoberta em 1911 pelo holandês Heike Kamerlingh Onnes, um habilidoso físico experimental que concentrava seus estudos na área da física de baixas temperaturas (criogenia). Onnes, que recebeu o prêmio Nobel de Física em 1913 por esta descoberta, foi o primeiro cientista a produzir hélio líquido, imprescindível para descortinar a supercondutividade em metais e ligas. Materiais supercondutores perdem toda a sua resistência elétrica em temperaturas próximas a do zero absoluto (-273,15K), ou seja, na condição de supercondutividade os materiais são capazes de conduzir corrente elétrica sem nenhum tipo de perda, o que tem inúmeras aplicações em alta tecnologia.

A supercondutividade do Nb foi descoberta pelo grupo de pesquisa do professor Walther Meissner em Berlim, Alemanha, por volta de 1930 (LEE, 2001; DELFT; KES, 2010). O Nb puro torna-se um supercondutor a temperatura de 9.2K. Uma liga com 47% de Nb em Ti é, hoje em dia, o material supercondutor mais utilizado comercialmente em todo mundo. A liga 47% Nb-Ti é muito utilizada para fabricar fios supercondutores usados nos grandes aceleradores de partículas, como o Colisor relativístico de íons pesados do Brookhaven National Laboratory (BHL), em Nova Iorque, e o Grande Colisor de Hádrons (LHC), situado na fronteira entre a França e a Suíça e que ficou famoso pelo experimento que confirmou a existência do Bóson de Higgs (**Figura 16**) (LEE, 2001; LINCOLN, 2015; SUTULOV; WANG, 2017).

A liga supercondutora 47% Nb - Ti também é utilizada na confecção dos imãs dos aparelhos de ressonância magnética nuclear (RMN), utilizados na medicina diagnóstica e nos equipamentos de RMN que auxiliam os químicos na identificação estrutural de moléculas, sobretudo de substâncias orgânicas. Outros materiais supercondutores a base de Nb utilizados para estes mesmos fins são os compostos intermetálicos de nióbio-germânio (Nb_3Ge) e nióbio-antimônio (Nb_3Sn). A combinação do Nb com outros materiais como o Ti, Ge e o Sn aumenta a temperatura de transição (temperatura na qual o material se torna um supercondutor) e produz campos magnéticos mais fortes (o que é fundamental para a construção de imãs cada

vez mais potentes) (SEER; MORAES,2018; STANFORD ADVANCED MATERIALS, 2017).

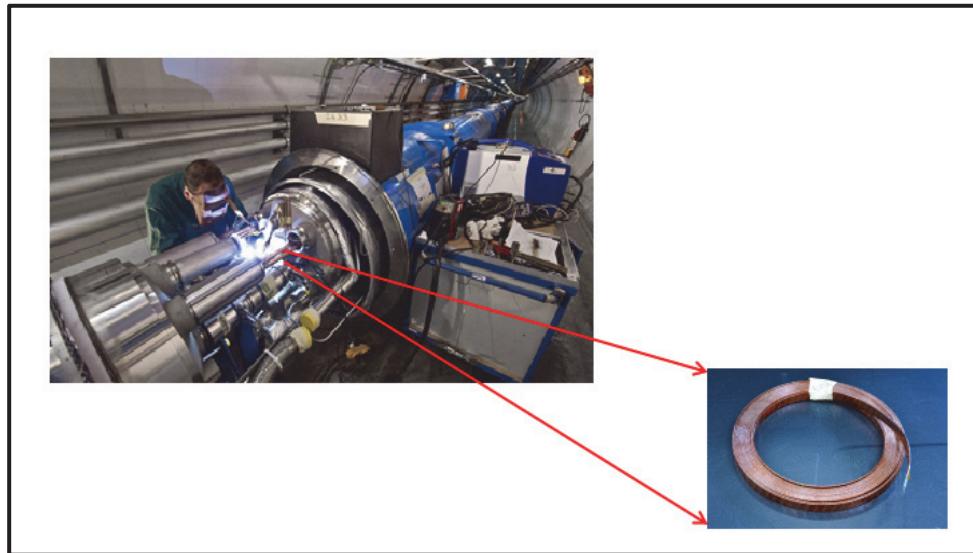
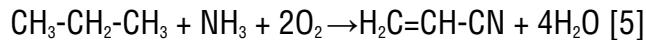


Figura 16: Funcionário do LHC soldando fios feitos da liga 47 % Nb-Ti (mostrados na foto da direita) num dos imãs supercondutores que compõem o acelerador de partículas LHC (Adaptado de: <https://www.symmetrymagazine.org/article/january-2015/superconducting-electromagnets-of-the-lhc>)

O Nb e seus compostos também possuem algumas aplicações importantes não siderúrgicas na indústria, dentre as quais se destacam (GOLDBERG *et al.*, 1972; CENTI *et al.*, 1992; SEER; MORAES, 2018; STANFORD ADVANCED MATERIALS, 2017):

- A adição de Nb_2O_5 ao vidro permite a fabricação de lentes mais finas e leves, além de melhorar a precisão das mesmas, pois altera seu índice de refração (n);
- Monocristais de niobato de lítio (LiNbO_3) são utilizados na formulação de materiais cerâmicos que são empregados em sensores de TV, sensores de pH e na produção de *smartphones*;
- O LiNbO_3 é considerado uma alternativa mais econômica para a produção e o desenvolvimento de capacitores eletrônicos;
- A empresa Mitsubishi Chemicals desenvolveu um óxido misto à base de molibdênio (Mo), telúrio (Te), vanádio (V) e nióbio (Nb), em diferentes proporções, que é capaz de catalisar a oxidação seletiva do propano (C_3H_8), advindo do gás natural, a ácido acrílico ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH-COOH}$). O ácido acrílico é uma importante matéria prima para indústria química na produção de plásticos, tintas e adesivos. Este mesmo catalisador também é usado para a produção de acrilonitrila ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH-CN}$) a partir da amoxidação do propano (Equação 5). A amoxidação é um processo industrial para a produção de nitrilas a partir da reação de hidrocarbonetos com amônia (NH_3) e oxigênio. Acrilonitrila é um importante monômero utilizado na indústria têxtil e na fabricação de plásticos de engenharia, como as resinas ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno);



- O Nb, além de ser um dos materiais mais refratários, também possui baixa seção de choque de captura de nêutrons (o que significa que ele é capaz de refletir e espalhar os nêutrons). Esta propriedade o torna um excelente material para a construção de reatores nucleares. Os carbetos de nióbio (NbC_x) são muito utilizados tanto na parte estrutural dos reatores nucleares como também no revestimento das pastilhas de combustível nuclear que alimentam os reatores. Os carbetos de nióbio possuem pontos de fusão ainda maiores que o Nb puro, que podem chegar a 3610°C ;
- Trisulfeto de nióbio (NbS_3) tem sido utilizado na catálise heterogênea em reações de hidrodessulfurização (HDN) e de hidrodenitrogenação (HDN) de hidrocarbonetos para produzir alcanos de cadeia leve;
- Filmes finos de nitreto de nióbio (NbN), altamente resistentes a degradação, tem sido empregados em microeletrônica de vácuo (câmaras de vácuo necessitam de materiais resistentes a degradação e fios normais de cobre costumam degradar nestes

ambientes, gerando óxidos voláteis que prejudicam o vácuo no interior destas câmaras);

- O Nb, devido ao seu brilho característico e as diferentes tonalidades que podem ser atingidas controlando-se a espessura das camadas de óxido sobre o Nb puro, vem sendo muito utilizado na confecção de jóias e moedas. A **Figura 17** mostra uma moeda comemorativa de 25 euros feita com Nb e lançada na Áustria, em 2015, em comemoração ao Ano Internacional da Luz, tendo como tema a cosmologia (GRILL; GNADENBERGER, 2006).



Figura 17: Moeda de €25, feita em prata (circunferência exterior) e nióbio (circunferência interior com tonalidades de azul e amarelo)

(Fonte: <https://www.coin-database.com/coins/25-euro-cosmology-austria-2015.html>).

Na década de 90, os compostos de nióbio começaram a ganhar bastante notoriedade na pesquisa em catalise heterogênea, após a publicação de trabalhos que demonstraram um aumento considerável da atividade catalítica, seletividade (capacidade de direcionar a reação química a um composto químico de interesse) e estabilidade química de catalisadores tradicionalmente utilizados (pequenas quantidades de nióbio eram adicionadas a estes). Desde então, os compostos de nióbio vem sendo empregados na formulação de catalisadores tanto em sua fase ativa (onde os compostos de nióbio participam dos sítios catalíticos), quanto como suporte para os sítios catalíticos (neste caso compostos, como os óxidos de nióbio, atuam como uma superfície para os sítios ativos do catalisador, conferindo-lhes estabilidade físico-química e aumento de área superficial).

Em 1993, o periódico *Catalysis Today* publicou uma edição dedicada ao estudo das propriedades catalíticas de compostos de nióbio. A maioria destes estudos destacava os óxidos de nióbio e sua ampla variação da ligação Nb-O, as quais resultavam em propriedades únicas e, devido a isto, os óxidos de nióbio foram descritos como catalisadores de diversas reações químicas. Dentro estas reações químicas, podem-se destacar as reações que ocorrem devido à foto-excitacão (excitação pela luz solar) de alguns óxidos de Nb. A maioria dos óxidos de nióbio são semicondutores (materiais capazes de conduzir corrente elétrica sob certas condições físico-químicas) e quando estes óxidos semicondutores são dispersos em soluções ou em misturas de

gases e excitados pela luz, podem promover reações de oxiredução das espécies no meio (reações de fotocatálise heterogênea). Tais reações podem levar à oxidação seletiva em processos como a eletrólise da água, tornando a geração de hidrogênio molecular economicamente viável para aplicação em células a combustível ou à completa degradação de substratos orgânicos (poluentes) presentes em um meio (LOPES *et al.*, 2015).

6- Os óxidos de nióbio: estudo e aplicações

Os óxidos de nióbio existem em diferentes estequiométrias, como o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), dióxido de nióbio (NbO_2) e monóxido de nióbio (NbO). Também existem como ânions em óxidos ternários, como o niobato de sódio (NaNbO_3), o niobato de potássio (KNbO_3) e o niobato de lítio (LiNbO_3) (NICO *et al.*, 2016).

O NbO_2 , onde o átomo de Nb possui estado de carga 4+, apresenta-se como um sólido azul escuro que possui diferentes estruturas cristalinas: rutilo, tetragonal e monoclinica. É insolúvel em água e um forte agente redutor. No entanto, suas propriedades físicas ainda não são bem estabelecidas. Esta estrutura só existe quando a razão O/Nb é mantida muito próxima de 2. Quando esta razão é aumentada, a estrutura acaba por apresentar alguma fase do Nb_2O_5 (**Figura 18**).

Por outro lado, onde o átomo de Nb possui estado de carga de 2+. O NbO apresenta-se como um sólido cinza que possui estrutura cúbica de face centrada (semelhante a estrutura cúbica mostrada na Figura 13, com 4 átomos de O no centro de cada aresta do cubo e um átomo de Nb no centro de cada face do cubo). Esta fase apresenta um grande número de vacâncias em sua estrutura cristalina o que lhe confere um comportamento metálico, sendo

assim, o NbO, assim como o Nb metálico, é um bom condutor a temperatura ambiente e supercondutor a temperaturas inferiores a 2K, diferentemente dos outros óxidos de nióbio, que são semicondutores. Devido a grande dificuldade experimental em se trabalhar com o NbO (um simples aumento da concentração de oxigênio no meio pode fazer com que o NbO se converta rapidamente em NbO₂, como mostra a Figura 18), até o momento ele ainda não foi utilizado em nenhuma aplicação tecnológica relevante, pois na maioria dos casos opta-se por empregar o Nb metálico, no entanto a mobilidade dos átomos de oxigênio na estrutura do NbO vem sendo estudada visando-se uma futura aplicação deste óxido na confecção de capacitores eletrônicos de alto desempenho (NICO *et al.*, 2016). Estruturas não estequiométricas (Nb_xO_y) também tem sido relatadas apesar de menos estudadas, e em alguns casos apresentam propriedades paramagnéticas (sensibilidade a um campo magnético externo) (NICO *et al.*, 2016).

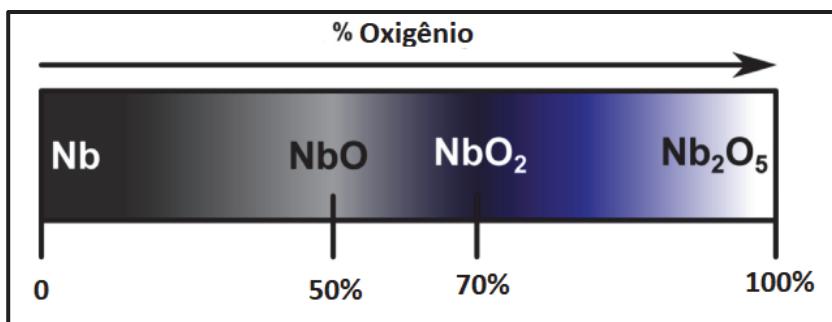


Figura 18: As diferentes estequiometrias dos óxidos de nióbio

(Fonte: adaptado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642516000116>)

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é o estado mais estável do sistema de nióbio-oxigênio do ponto de vista termodinâmico. Com um estado de carga de 5+ em Nb_2O_5 , a estrutura eletrônica do átomo de Nb é [Kr] 4d⁰, o que torna o Nb_2O_5 um bom material de partida para a fabricação de semicondutores do tipo “n” (no qual alguns elétrons de valência encontram-se deslocalizados na estrutura do material). O Nb_2O_5 é um sólido branco, estável ao ar e insolúvel em água. É consideravelmente mais estável à redução que o óxido formado por seu vizinho do grupo 5, o vanádio (V_2O_5). O Nb_2O_5 possui sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, com alta acidez, o que o torna ideal para aplicações como catalisador em reações de hidrólise, condensação, alquilação, desidrogenação e até de esterificação para produção de biodiesel. O Nb_2O_5 ainda possui características anfotéricas, podendo ser dissolvido tanto em ácidos fortes como em bases fortes (NICO *et al.*, 2016).

Em geral, o Nb_2O_5 possui octaedros de NbO_6 em sua estrutura cristalina, que pode ser distorcida em diferentes graus. Em algumas fases, podem ser encontradas diferentes estruturas para os poliedros de coordenação, como a hepta-coordenada (NbO_7) e octa-coordenada (NbO_8) (LOPES *et al.*, 2015; NICO *et al.*, 2016).

O Nb_2O_5 possui uma alta complexidade estrutural devido ao polimorfismo característico, cujo grau está relacionado ao método e as variáveis sintéticas, como a natureza dos precursores, tempo e temperatura de processamento. Vários estudos sobre as estruturas polimórficas do Nb_2O_5

foram realizados e diferentes resultados foram obtidos. Brauer, em 1941, encontrou o Nb_2O_5 em três fases cristalográficas que ocorrem em diferentes temperaturas: a fase T (até 900°C), a fase M (900 a 1100°C) e a fase H (acima de 1100°C). Em 1966, Schafer e colaboradores confirmaram as três fases alotrópicas do Nb_2O_5 descritas anteriormente por Brauer, mas com temperaturas de transição levemente diferentes. No intervalo de tempo entre os estudos de Brauer e Schafer, por volta de 1955, Frevel e Rinn encontram uma fase denominada TT, formada em temperaturas inferiores a fase T proposta por Brauer. As duas fases cristalinas do Nb_2O_5 que se formam em temperaturas baixas, TT e T, possuem estruturas semelhantes observadas em padrões de difração de raios X similares, em que a maioria das reflexões existentes na fase T (ortorrômbica) ocorrem também na fase TT (pseudo-hexagonal). Todavia, a estrutura TT nem sempre se forma a partir de componentes puros como material precursor. Esta observação sugere que a fase TT é simplesmente uma fase metaestável da fase T e que apresenta menor cristalinidade, sendo estabilizada por impurezas. Shafer e colaboradores relataram, em 1958, a síntese de Nb_2O_5 sob alta pressão de vapor, e encontraram quatro formas polimórficas de Nb_2O_5 denominadas III, II, I baixa e I alta, que foram formadas progressivamente com o aumento da temperatura. Portanto, verifica-se que apesar das diversas nomenclaturas adotadas para as fases do Nb_2O_5 , muitas destas são correspondentes. As **Figuras 19, 20 e 21**

retratam algumas das fases polimórficas do Nb_2O_5 (SREETHAWONG *et al.*, 2012; LOPES *et al.*, 2015; NICO *et al.*, 2016).

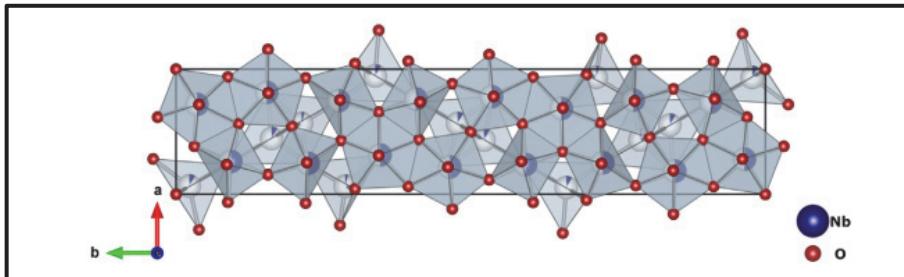


Figura 19: A fase cristalina T (ortorrômbica) do Nb_2O_5

(Fonte: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642516000116>)

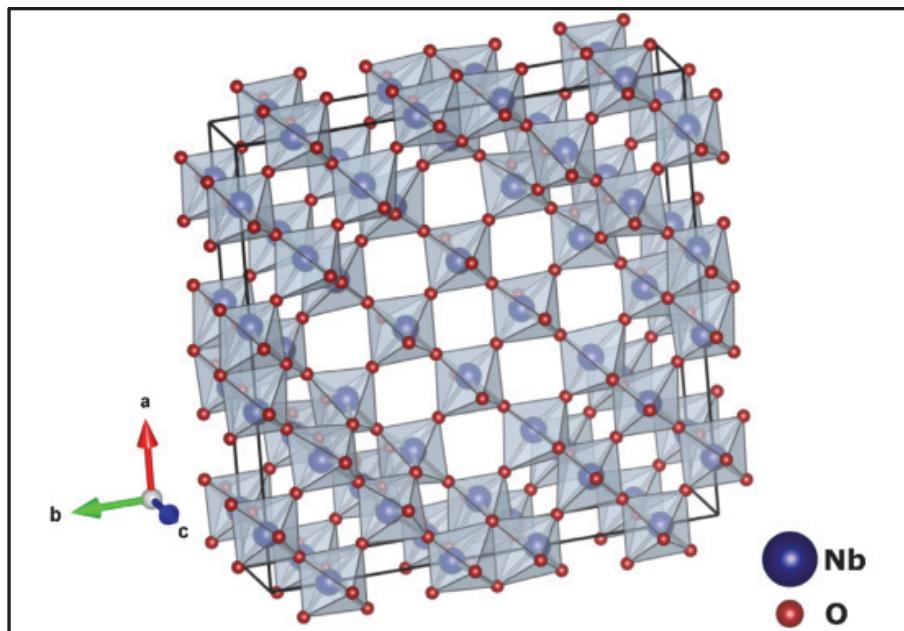


Figura 20: A fase cristalina M (tetragonal) do Nb_2O_5

(Fonte: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642516000116>).

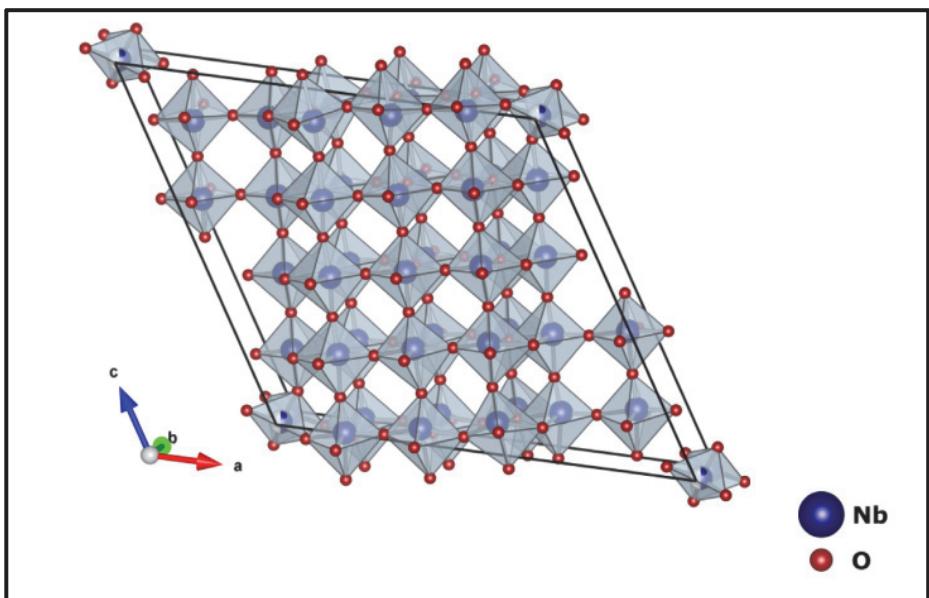


Figura 21: A fase cristalina H (monoclínica) do Nb_2O_5

(Fonte: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642516000116>)

O Nb_2O_5 é um semicondutor de grande importância do ponto de vista tecnológico. Suas notáveis propriedades eletrônicas e texturas, aliadas a sua capacidade de absorver energia na região do ultravioleta, fazem dele um material promissor para aplicação em células solares, sensor de gases, componentes eletrocrômicos e reações photocatalíticas. Os óxidos de nióbio aumentam acentuadamente a atividade catalítica e também prolongam a vida do catalisador quando adicionado a ele em pequenas quantidades (LOPES *et al.*, 2015; NICO *et al.*, 2016).

Atualmente, um método que tem sido bastante utilizado para sintetizar os óxidos de nióbio, sobretudo o Nb_2O_5 com elevada pureza, é o método *sol-gel*. Esta terminologia é utilizada para descrever uma ampla classe de processos de síntese de materiais no qual uma fase sólida (denominada *gel*) é formada através da gelificação de uma suspensão coloidal (denominada *sol*). A secagem deste gel pode então gerar um gel seco e um subsequente tratamento de aquecimento (calcinação) é utilizado para remover resíduos de síntese, estabilizar o gel e cristalizá-lo (LOPES *et al.*, 2015).

O primeiro relato do emprego da metodologia *sol-gel* na síntese de Nb_2O_5 data de 1986, onde Alquier e colaboradores (ALQUIER *et al.*, 1986) adicionaram uma grande quantidade de cloreto de nióbio (NbCl_5) a um pequeno volume de água deionizada sob forte agitação. Decorrido certo tempo, há o surgimento de um precipitado gelatinoso de Nb_2O_5 hidratado. O precipitado gelatinoso é aquecido a 60 °C para que ocorra, primeiramente, a estabilização do gel e a subsequente evaporação da água (este processo é chamado de envelhecimento). Após o envelhecimento, um precipitado de Nb_2O_5 é obtido e lavado diversas vezes com água deionizada para que se remova todo o cloreto (Cl^-) residual. A seguir, o precipitado pode ser tratado termicamente a temperaturas superiores a 300°C para que se obtenham as diferentes fases cristalinas do Nb_2O_5 . Posteriormente, diversas variantes deste processo foram desenvolvidas.

Ristic e colaboradores (RISTIC *et al.*, 2004) estudaram a síntese via rota *sol-gel* em meio alcoólico utilizando o etóxido de nióbio V ($\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$) como precursor e adicionando-se hidróxido de amônio (NH_4OH) à solução alcóolica para promover uma precipitação rápida e controlada. Ultimamente, o método de Ristic tem sido muito empregado para produzir nanopartículas de Nb_2O_5 . O principal interesse na utilização de materiais nanoestruturados decorre do fato de que novas e interessantes propriedades são adquiridas quando os materiais estão nesta escala, bem como de que estas propriedades podem ser sensivelmente alteradas variando-se a morfologia e o tamanho das partículas. No caso do Nb_2O_5 , o tamanho e a morfologia das partículas pode ser controlados por tratamento térmico, intercalando-se suas diferentes fases amorfas e cristalinas (LOPES *et al.*, 2015).

7- Uso do pentacloreto de nióbio em síntese orgânica

No âmbito da química orgânica, o principal composto de nióbio disponível comercialmente e empregado é o pentacloreto de nióbio (NbCl_5). Este sal higroscópico de coloração amarela se apresenta no estado sólido como um dímero, onde o átomo de cloro forma pontes e cada centro de nióbio encontra-se rodeado por um octaedro distorcido de átomos de cloro (Figura 22), e os dois octaedros distorcidos compartilham uma aresta (LACERDA Jr *et al.*, 2012).

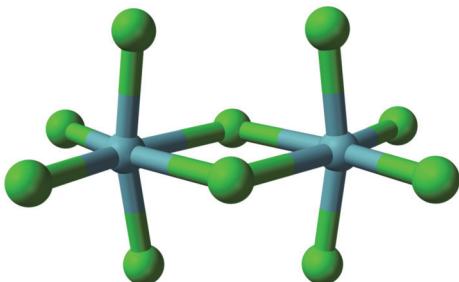
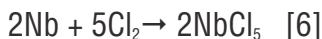


Figura 22: Pentacloreto de nióbio e representação de NbCl_5
ilustrando a estrutura dimérica

(Fontes: elaboração própria e <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Niobium-pentachloride-from-xtal-3D-balls.png>)

O pentacloreto de nióbio é preparado industrialmente pela cloração direta do nióbio metálico a 300-350°C, segundo a equação 6 (Eckert; Starck, 2005):



No laboratório, ele pode ser preparado a partir de Nb_2O_5 , porém esta reação pode ser incompleta dando origem a oxi-haletos. Esta conversão pode ser realizada empregando cloreto de tionila (SOCl_2) (BROWN, 1957). O NbCl_5 pode ainda ser produzido pela cloração do Nb_2O_5 em presença de carvão, a 300°C, mas os produtos obtidos são contaminados com NbOCl_3 .

Em química orgânica, NbCl_5 é utilizado principalmente como ácido de Lewis. Ácidos de Lewis são espécies química capazes de receber pares de elétrons, em oposição as bases de Lewis, que são as espécies capazes de doá-los.

Há diversas reações que podem ser catalisadas por pentacloreto de nióbio abordadas em revisões (ARPINI *et al.*, 2015; LACERDA Jr *et al.*, 2012 ANDRADE, 2004; ANDRADE, 2006).

No Brasil, apesar da ocorrência abundante de nióbio, poucos grupos de pesquisa se debruçam sobre seu uso em síntese orgânica, alguns dos quais serão citados a seguir.

A **Figura 23** ilustra algumas classes de compostos preparadas por grupos de pesquisa no Brasil empregando pentacloreto de nióbio (SILVA-

FILHO *et al.*, 2005, 2008; CONSTANTINO *et al.*, 2002, 2006, 2007; POLO *et al.*, 2008 ; SANTOS *et al.*, 2014, 2016, 2017, 2018; ANDRADE *et al.*, 2001, 2003, 2005, 2014; SOARES *et al.*, 2007; BARTOLOMEU *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2012; MARTINS, 2013; CARVALHO *et al.*, 2018; NERY *et al.*, 2003). Estes compostos podem servir com o cerne (núcleo) de fármacos ou produtos naturais. Notavelmente empregando NbCl₅ um grupo brasileiro sintetizou o produto natural (\pm)-baquenolídeo que possui atividade citotóxica e influencia crescimento de larvas (CONSTANTINO *et al.*, 2006).

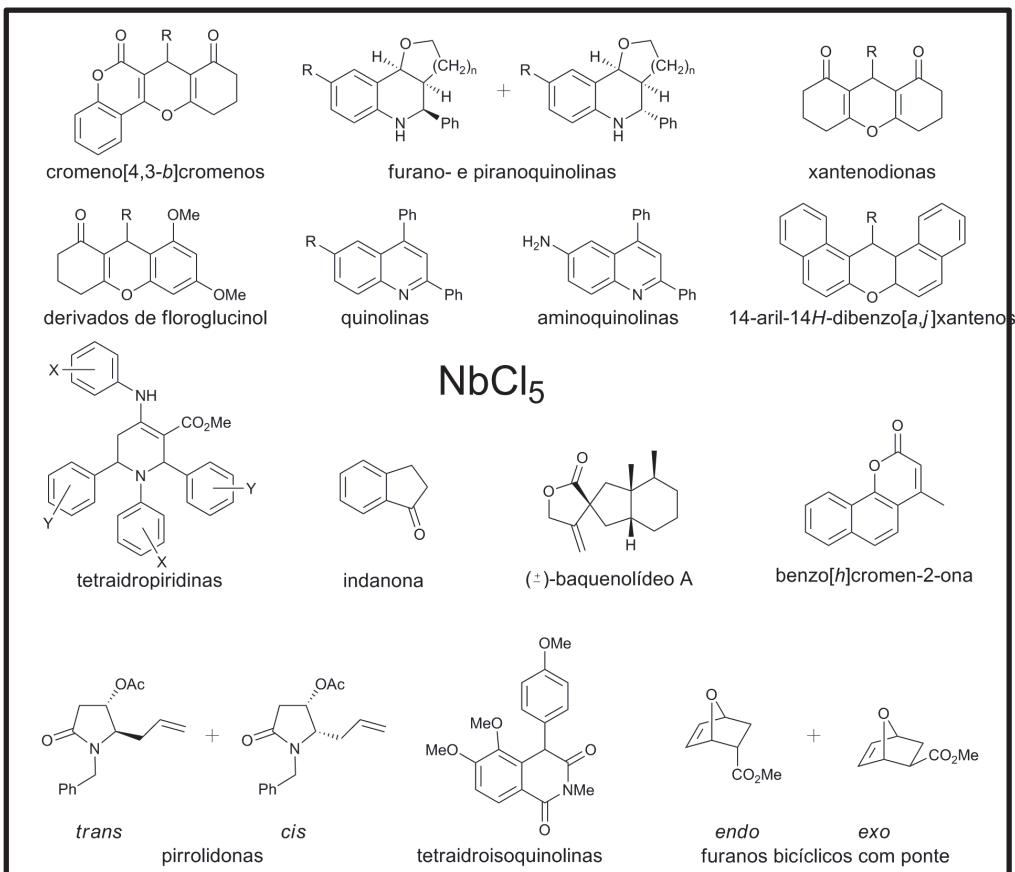


Figura 23: Estruturas sintetizadas por grupos brasileiros empregando NbCl_5

(Fonte: elaboração própria)

Uma das contribuições brasileiras notáveis utilizando NbCl_5 foi seu uso na produção industrial do reativo luminol e o consequente fornecimento de kits com este produto à Polícia Civil do estado do Rio de Janeiro (LOPES *et al.*, 2003; LOPES *et al.*, 2005) (**Figura 24**).

Neste caso, o luminol foi obtido em três etapas a partir do anidrido ftálico **1**, que reage com mistura sulfonítrica ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) para originar o

produto nitrado **2**, que em seguida reage com NbCl_5 para fornecer um cloreto de ácido e então reagir com hidrazina (NH_2NH_2) para fornecer o intermediário **3**. Finalmente, o grupo nitro (NO_2) é reduzido a amina (NH_2) empregando sulfeto de sódio ou gás hidrogênio na presença de um catalisador de paládio suportado em carvão (H_2 , Pd/C) para fornecer o luminol **4**.

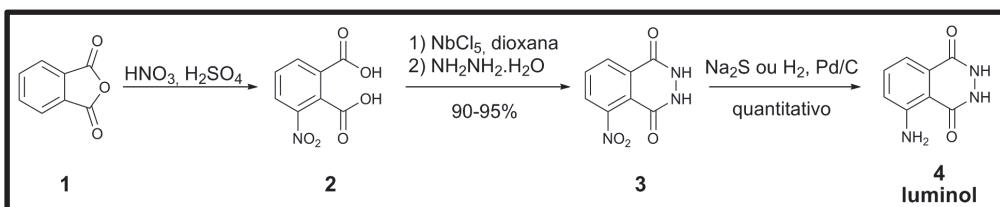


Figura 24: Produção industrial de luminol empregando NbCl_5

(Fonte: adaptado de LOPES *et al.*, 2003 e LOPES *et al.*, 2005).

O kit contém luminol, hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , água oxigenada). Quando esta mistura é borrifada pelos peritos criminais em uma cena de crime, os átomos de ferro presentes na hemoglobina do sangue (sangue oculto na cena do crime) catalisam a decomposição do luminol com consequente liberação de luz (quimioluminescência) (**Figura 25**).

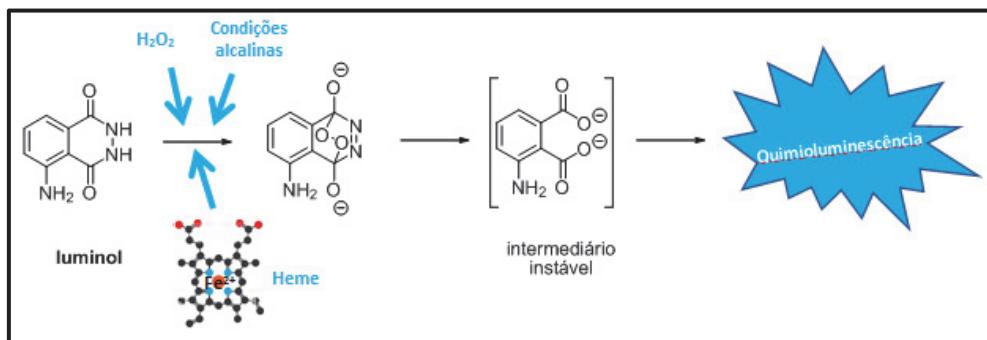
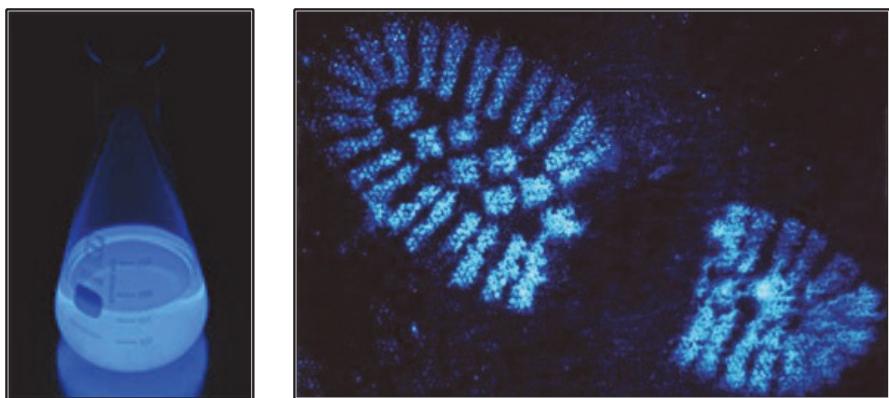


Figura 25: Quimioluminescência do luminol

(Fontes: <http://www.lasape.iq.ufrj.br/luminol.html>, <https://entremoleculasblog.wordpress.com/2017/12/08/luminol/> e adaptada de <https://www.bluestar-forensic.com/gb/bluestar-chemistry.php>)

Além da área forense, o luminol pode ser utilizado na identificação de sangue oculto em ambientes hospitalares (ex. no chão, nos instrumentos cirúrgicos ou nos equipamentos), odontológicos, ou até em frigoríficos (LASAPE, 2019).

8- Uso do nióbio em baterias modernas

Com o advento da eletrificação veicular e a crescente comercialização de veículos híbridos e elétricos, a partir do uso de baterias recarregáveis de íon lítio (**Figura 26**), há uma necessidade premente de baterias mais baratas e de melhor desempenho. Buscam-se especialmente baterias que consigam armazenar mais energia e, consequentemente, aumentar a autonomia dos carros elétricos, e também baterias que possam ser recarregadas rapidamente, ao invés de horas, para algo em torno de 10 minutos. Para que isso aconteça, novos materiais estão sendo desenvolvidos, e o nióbio tem sido amplamente utilizado na composição da nova geração de anodos e catodos de baterias de íon lítio (YAN *et al.*, 2016).

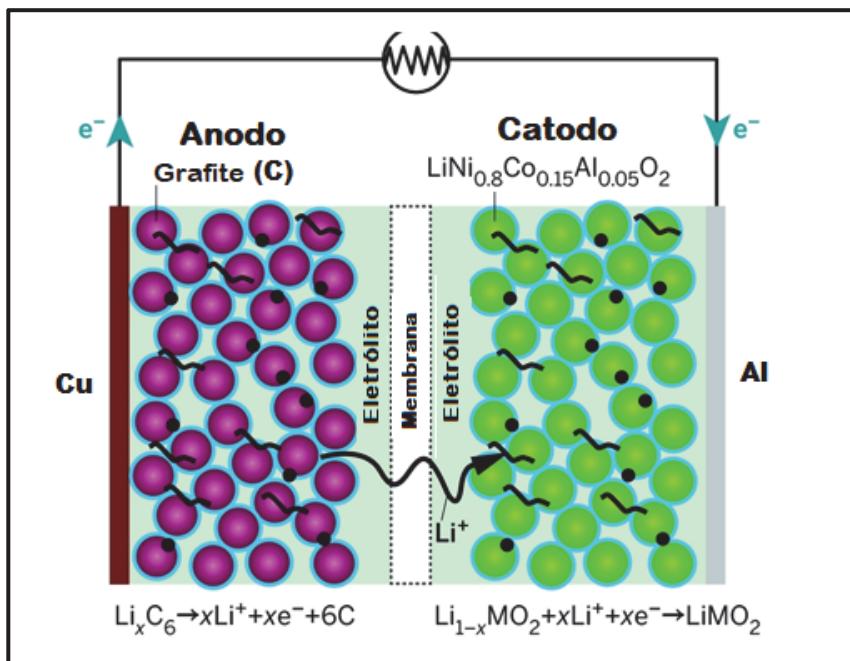


Figura 26: Bateria recarregável de íons lítio com seus componentes internos: anodo (-) de grafite; catodo (+) de NCA (Ni-Co-Al); eletrólito líquido; separador; e coletores de carga de Cu e Al. Íons de lítio se movem do anodo para o catodo, quando descarregada, e ao contrário, do catodo para o anodo, quando carregada

(Fonte: adaptado de <https://cen.acs.org/articles/91/i6/Assessing-Safety-Lithium-Ion-Batteries.html>).

Grafite e outras estruturas de carbono amorfos são os materiais utilizados comercialmente na maioria dos anodos das baterias recarregáveis de íons lítio. Devido ao seu potencial de operação, em torno de 0,2V, tendem a formar depósitos na interface anodo-eletrolito, permitindo a contínua deposição de lítio metálico e seu crescimento na direção do catodo que, ao ser atingido, causa um curto-círculo interno e aquecimento descontrolado, com

posterior explosão da bateria. Foi o que aconteceu nos celulares da Samsung do tipo Galaxy Note 7, que explodiram e pegaram fogo, levando ao *recall* mundial feito pela empresa (SWIDER, 2017). Portanto, anodos mais seguros são necessários, principalmente para baterias capazes de recarga mais rápida, e os óxidos de nióbio e suas combinações parecem ser a resposta mais avançada para baterias mais seguras e mais rápidas em sua recarga de energia.

A estrutura de orientação ortorrômbica do pentóxido de nióbio ($T\text{-Nb}_2\text{O}_5$) (**Figura 19**) é capaz de intercalar íons de lítio em uma janela de potencial entre 1,0 e 2,0V *vs* Li⁺/Li, com grande capacidade de armazenamento e de maneira ultra rápida ($\text{Nb}_2\text{O}_5 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$) (CHEN *et al.*, 2017). Quando combinado com outros metais de transição, como titânio (Ti) e tungstênio (W), novas formulações químicas de anodos contendo nióbio do tipo TNO (TiNb₂O₇, Ti₂Nb₁₀O₂₉ e TiNb₂₄O₆₂) (GRIFFITH *et al.*, 2016; TAKAMI *et al.*, 2018) e NWO (Nb₁₆W₅O₅₅ e Nb₁₈W₁₆O₉₃) (GRIFFITH *et al.*, 2018) são capazes de intercalação mais rápida e melhor dos íons de lítios, aumentando o armazenamento de energia frente ao óxido de nióbio puro. Estas novas formulações permitem o desenvolvimento de baterias com tempos de recarga entre 3 e 10 minutos com até 80% da capacidade de armazenamento de energia. Outra vantagem, diferente do grafite e de materiais de carbono amorfos, é que os anodos a base de óxidos de nióbio são mais seguros, pois evitam curto-círcuito interno e aquecem muito menos.

Devido aos benefícios da adição do nióbio na composição química de anodos mais avançados, a empresa brasileira CBMM, líder mundial na produção e comercialização de produtos de nióbio, se associou a empresa japonesa Toshiba para o desenvolvimento, fabricação e comercialização de uma nova geração de baterias de lítio (SCiB™), capaz de recarregar em 6 minutos nos automóveis com autonomia de 320km (NOGUEIRA, 2018). Esta tecnologia promete revolucionar o uso dos carros elétricos, permitindo uma experiência similar a dos automóveis de combustão interna movidos à gasolina, e expandindo sua adoção no mercado consumidor com benefícios significativos na diminuição das emissões de gases poluentes e de dióxido de carbono (CO₂).

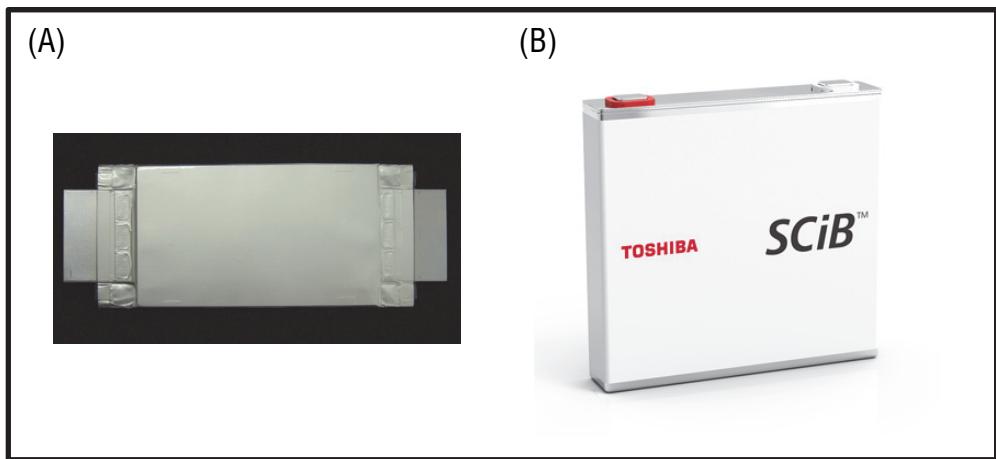


Figura 27: (A) Protótipo de uma célula de bateria com anodo de nióbio (TNO) de 50 Ah; (B) módulo da bateria SCiB™ da TOSHIBA

(Fontes: https://www.toshiba.co.jp/about/press/2017_10/pr0301.htm e <https://www.energytrend.com/news/20180627-12359.htm>)

9- Conclusão

Este livro apresenta um panorama da química do nióbio desde sua descoberta e ocorrência na crosta terrestre, passando pelo seu processamento, características físico-químicas e pelas inúmeras aplicações na metalurgia moderna, na composição de novos materiais de alta tecnologia, na catálise e na química orgânica. A importância do nióbio para o desenvolvimento sustentável, urgentemente demandado pelo século XXI, também ganha destaque neste livro.

A versatilidade do nióbio aliada a sua grande disponibilidade em território nacional e presença cada vez maior na mídia faz aumentar o interesse da sociedade por este elemento químico no Brasil. Sendo assim, acreditamos que este livro possa funcionar como uma porta de entrada para o estudo deste elemento, que pode vir a fazer uma grande diferença em nosso crescimento econômico nas próximas décadas. O livro tem linguagem acessível e pode ser adotado tanto por estudantes e professores do ensino médio como por estudantes e professores de graduação, que buscam um conhecimento introdutório ao assunto.

Sejam todos bem-vindos e divirtam-se aprendendo um pouco mais sobre este elemento químico promissor!

Referências Bibliográficas

1. ABDO, G. G. R.; SOUSA, C. A. F.; GUIMARÃES, R. C.; RIBAS, R. M.; VIEIRA, A. S. M.; MENEZES, A. D.; FRIDMAN, D. P.; CRUZ, E. B. **Recent developments in high purity niobium metal production at CBMM.** Science and Technology of Ingot Niobium for Superconducting Radio Frequency Applications, Newport News, 2015.
2. ANDRADE, A.; SANTOS, G. C.; SILVA-FILHO, L. C. Synthesis of quinoline derivatives by multicomponent reaction using niobium pentachloride as Lewis acid. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 52, 273-277, 2014.
3. ANDRADE, C. K. Z. Niobium pentachloride in organic synthesis: applications and perspectives. **Current Organic Synthesis**, 1, 333-353, 2004.
4. ANDRADE, C. K. Z.; AZEVEDO, N. R. Niobium (V) chloride-mediated allylation of aldehydes. Scope and stereoselectivity. **Tetrahedron Letters**, 42, 6473-6476, 2001.
5. ANDRADE, C. K. Z.; MATOS, R. A. F. Niobium pentachloride-mediated nucleophilic additions to cyclic *N*-acyliminium ions. **Synlett**, 1189-1191, 2003.
6. ANDRADE, C. K. Z.; ROCHA, R. A. Recent applications of niobium catalysts in organic synthesis. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, 3, 271-280, 2006.
7. ANDRADE, C. K. Z.; ROCHA, R. O.; RUSSOWSKY, D.; GODOY, M. N. Studies on the niobium pentachloride-mediated nucleophilic additions to an enantiopure cyclic *N*-acyliminium ion derived from (*S*)-malic acid. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 16, 535-539, 2005.
8. ALQUIER, C.; VANDENBORRE, M. T.; HENRY, M. Synthesis of niobium pentoxide gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 79, 383-395, 1986.
9. ALVES, A. R. **Proposição de um modelo para a avaliação do ciclo de vida do nióbio.** Tese de Doutorado, Universidade Metodista de Piracicaba, Santa Bárbara d'Oeste, 2015.

10. ALVES, A.R.; COUTINHO, A.R. The evolution of the niobium production in Brazil. **Materials Research**, 18, 106-112, 2015.
11. ARPINI, B. H.; BARTOLOMEU, A. A.; ANDRADE, C. K. Z.; SILVA-FILHO, L. C.; LACERDA Jr, V. Recent advances in using niobium compounds as catalysts in organic chemistry. **Current Organic Synthesis**, 12, 570-583, 2015.
12. BARTOLOMEU, A. A.; MENEZES, M.; SILVA-FILHO, L. C. Efficient one-pot synthesis of 14-aryl-14H-dibenzo [a,j] xanthene derivatives promoted by niobium pentachloride. **Chemical Papers**, 68, 1593-1600, 2014.
13. BEJAR, N. O.; Silva, C. A. A.; Pereira, S. R. M. **Parecer único de compensação ambiental GCA/DIAP Nº 114/2012 2012**, Instituto Estadual de Florestas - INEF, Araxá, 2012. Disponível em http://www.reunioes.semad.mg.gov.br/down.asp?x_caminho=reunioes/sistema/arquivos/material/&x_nome=5.15 - PU GCA 114.12 CBMM.pdf. Acesso em 27 de janeiro de 2019.
14. BIZARRIA, B.B.; SOUZA,F.H.G. Propriedades mecânicas do nióbio microligado ao aço SAE 1070, **Revista Sinergia**, 17, 156-160, 2016. Disponível em <http://ojs.ifsp.edu.br>. Acesso em 11 de fevereiro de 2019.
15. BROWN, D. Niobium (V) chloride and hexachloroniobates (V). **Inorganic Syntheses**, 9, 88-92, 1957.
16. CARVALHO, J. H. L.; BREGADIOLLI, B. A.; SILVA-FILHO, L. C. Niobium compounds in transesterification reactions of soybean oil: a promising use of NbCl₅. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, 10, 423-429, 2018.
17. CENTI, G.; GRASSELI, R.K.; TRIFIRO, F. Propane ammoxidation to acrylonitrile - an overview. **Catalysis Today**, 13, 661-666, 1992
18. CHEMIDAY. Disponível em <https://chemiday.com/en/reaction/3-1-0-8954>. Acesso em 16 de fevereiro de 2019.

19. CHEN, D.; WANG, J.-H.; CHOU, T.-F.; ZHAO, B.; EL-SAYED, M. A.; LIU, M. Unraveling the nature of anomalously fast energy storage in T-Nb₂O₅. **Journal of the American Chemical Society**, 139, 7071-7081, 2017.
20. COMPANHIA BRASILEIRA DE MINERAÇÃO E METALURGIA - CBMM. **First International symposium on the science and technology of ingot niobium**, Newport News, 2010. Disponível em <https://slideplayer.com/slide/8157343/>. Acesso em 30 de janeiro de 2019.
21. COMPANHIA BRASILEIRA DE MINERAÇÃO E METALURGIA - CBMM. **Nióbio e CBMM. Situação atual de exploração e exportação do nióbio no Brasil**. Câmara dos Deputados, Brasília, 2017. Disponível em http://www2.camara.leg.br/atividade-legislativa/comissoes/comissoes-permanentes/cme/audiencias-publicas/2017/30-08-2017-situacao-de-exploracao-e-exportacao-de-niobio/CBMM_30_08.pdf. Acesso em 30 de janeiro de 2019.
22. COMPANHIA BRASILEIRA DE MINERAÇÃO E METALURGIA - CBMM. Disponível em <http://www.cbmm.com.br/portug/sources/techlib/info/feralloy/feralloy.htm>. Acesso em 16 de fevereiro de 2019.
23. CONSTANTINO, M. G.; LACERDA Jr, V.; INVERNIZE, P. R.; SILVA-FILHO, L. C.; SILVA, G. V. J. Opening of epoxide rings catalyzed by niobium pentachloride. **Synthetic Communications**, 37, 3529-3539, 2007.
24. CONSTANTINO, M. G.; LACERDA Jr, V.; SILVA, G. V. J. Niobium pentachloride activation of enone derivatives: Diels-Alder and conjugate addition products. **Molecules**, 7, 456-464, 2002.
25. CONSTANTINO, M. G.; OLIVEIRA, K. T.; POLO, E. C.; SILVA, G. V. J.; BROCKSOM, T. J. Core structure of eremophilanes and bakkanes through niobium catalyzed Diels-Alder reaction: synthesis of (\pm)-bakkenolide A. **Journal of Organic Chemistry**, 71, 9880-9883, 2006.
26. CORDEIRO, T.; GARATTINI, B. A verdade sobre o nióbio. **Superinteressante**, 381, 64-67, 2017. Disponível em <https://super.abril.com.br/ciencia/a-verdade-sobre-o-niobio/>. Acesso em 16 de fevereiro de 2019.

27. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM. **Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas**. Brasília: DNPM, 2017. Disponível em http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/amb_metalicos2017. Acesso em 16 de fevereiro de 2019
28. DELFT, D. V.; KES, P. **Physics Today**, Setembro de 2010. Disponível em: <http://physicstoday.scitation.org/journal/pto>. Acesso em 17 de fevereiro de 2019.
29. DUTRA, C. V. Resgatando a memória de nossa geoquímica. História do Instituto de Tecnologia Industrial de Minas Gerais e a atuação do cientista Djalma Guimarães. **Revista Escola de Minas**, 64, suppl.1, 01-28, 2011.
30. ECKERT, J.; STARCK, H. C. **Niobium and Niobium Compounds**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
31. GOLDBERG, D.C.; DICKER, G.; WORCESTER, S.A. Niobium and niobium alloys in nuclear power. **Nuclear Engineering and Design**, 22, 95-123, 1972.
32. GRIFFITH, K. J.; SENYSHYN, A.; GREY, C. P. Structural stability from crystallographic shear in TiO_2 - Nb_2O_5 phases: cation ordering and lithiation behavior of $TiNb_{24}O_{62}$. **Inorganic Chemistry**, 56, 4002-4010, 2017.
33. GRIFFITH, K. J.; WIADEREK, K. M.; CIBIN, G.; MARBELLA, L. E.; GREY, C. P. Niobium tungsten oxides for high-rate lithium-ion energy storage. **Nature**, 559, 556-559, 2018.
34. GRIFFITH, W. P.; MORRIS, P. J. T. Charles Hatchett FRS (1765-1847), chemist and discoverer of niobium. **Notes and Records of the Royal Society of London**, 57, 299-316, 2003.
35. GRILL, R.; GNADENBERGER, A. Niobium as mint metal: production: properties: processing. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, 24, 275-282, 2006.

36. LABORATÓRIO DE SÍNTESE E ANÁLISE DE PRODUTOS ESTRATÉGICOS - LASAPE. Disponível em <http://www.lasape.iq.ufrj.br/luminol.html>. Acesso em 16 de fevereiro de 2019.
37. LACERDA Jr, V.; SANTOS, D. A.; SILVA-FILHO, L. C.; GRECO, S. J.; SANTOS, R. B. The growing impact of niobium in organic synthesis and catalysis. *Aldrichimica Acta*, 45, 19-27, 2012.
38. LEE, P. J. **The Early Years of Superconductivity**. Disponível em <http://fs.magnet.fsu.edu/~lee/lee-superconductor-history.htm>. Acesso em 16 de fevereiro de 2019.
39. LINCOLN D. Superconducting electromagnets of the LHC. *Symmetry Magazine*, January, 2015. Disponível em: <https://www.symmetrymagazine.org/article/january-2015/superconducting-electromagnets-of-the-lhc>. Acesso em 9 de fevereiro de 2019.
40. LOPES, C. C.; Lopes, R. S. C.; FERREIRA, L. G.; CARDOSO, J. N.; SILVA, J. A. **Processo para formação de hidrazidas e seus derivados a partir de hidrazinas e ácidos dicarboxílicos**. Brasil. Patente: PI03078647, 2003.
41. LOPES, C. C.; CARDOSO, J. N.; FERREIRA, L. G.; SILVA, J. A.; ROSANGELA, S. C. L. **Hydrazides and derivatives production process from hydrazines and dicarboxylic acids**. WO2005/051870-A3, 2005.
42. LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatálise heterogênea. *Química Nova*, 38, 106-117, 2015.
43. MARTINS, L. M.; SILVA, B. H. S. T.; MENEZES, M. L.; SILVA-FILHO, L. C. Niobium pentachloride promoted synthesis of tetrahydropiridines by multicomponent reaction. *Heterocyclic Letters*, 3, 307-317, 2013.
44. MENDES, M. W. D. **Obtenção de pós de Nb a partir da redução aluminotérmica com ignição por plasma**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

45. MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA - MME. **Plano Nacional de Mineração 2030 (PNM - 2030)**. Brasília: MME, 2010. Disponível em http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1732821/Book_PNM_2030_2.pdf/f7cc76c1-2d3b-4490-9d45-d725801c3522. Acesso em 16 de Fevereiro de 2019.
46. NERY, M. S.; RIBEIRO, R. P.; LOPES, C. C.; LOPES, R. S. C. Niobium pentachloride as promoter of conversion of carboxylic acids to carboxamides. A new synthesis of *O*-dimethylalatifine. **Synthesis**, 272-276, 2003.
47. NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, 80, 1-37, 2016.
48. NOGUEIRA, M. **CBMM fecha parceria com Toshiba para produção de baterias automotivas**. Reuters, 2019. Disponível em <https://br.reuters.com/article/dassaultuk/idBRKBN1JL2Q5-0BRBS>. Acesso em 25 de fevereiro de 2019.
49. PAULA, J. A. O Instituto de Tecnologia Industrial de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Inovação**, 16, 405-436, 2017.
50. PEREIRA Jr, R. F. **Nióbio**, DNPM, 2009. Disponível em https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976. Acesso em 27 de janeiro de 2019.
51. PEREIRA Jr, R. F. **Nióbio**, Sumário Mineral, DNPM, 2017. Disponível em http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/niobio_sm_2017. Acesso em 25 de fevereiro de 2019.
52. POLO, E. C.; SILVA-FILHO, L. C.; SILVA, G. V. J.; CONSTANTINO, M. G. Síntese de 1-indanonas através da reação de acilação de Friedel-Crafts intramolecular utilizando NbCl_5 como ácido de Lewis. **Química Nova**, 31, 763-766, 2008.
53. RIBEIRO, I.; ROSTÁS, R. CBMM vê retomada da demanda de nióbio e projeta crescer 7% no ano. **Valor**, 20 Fev 2018. Disponível em <https://www.valor.com.br/empresas/5348467/cbmm-ve-retomada-da-demanda-de-niobio-e-projeta-crescer-7-no-ano>. Acesso em 2 de fevereiro de 2019.

54. RISTIC, M.; POPOVIC, S.; MUSIC, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb205 powders. **Materials Letters**, 58, 2658-2663, 2004.
55. SILVA, B. H. S. T.; MARTINS, L. M.; SILVA-FILHO, L. C. Niobium pentachloride catalyzed multicomponent Povarov reaction. **Synlett**, 1973-1977, 2012.
56. SANTOS, D. A.; RODRIGUES, L. R.; ARPINI, B. H.; LACERDA Jr., V.; GRECO, S. J.; SANTOS, R. B.; NETO, Á. C.; ROMÃO, W.; CASTRO, E. V. R. Niobium (V) Chloride as Catalyst in Diels-Alder Reaction of Furan Ring. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 25, 882-886, 2014.
57. SANTOS, G. C.; MORENO, V. F.; OSHIRO, P. B.; SILVA-FILHO, L. C. NbCl₅ a multifunctional reagent for the synthesis of new halogenated aminoquinoline compounds through innovative one-pot reaction and the acid chromism effect. **Tetrahedron**, 74, 6144-6149, 2018.
58. SANTOS, W. H.; SILVA-FILHO, L. C. New method for the synthesis of chromeno[4,3-b]chromene derivatives via multicomponent reaction promoted by niobium pentachloride. **Tetrahedron Letters**, 58, 894-897, 2017.
59. SANTOS, W. H.; SILVA-FILHO, L. C. Facile and efficient synthesis of xanthenedione derivatives promoted by niobium pentachloride. **Chemical Papers**, 70, 1658-1664, 2016.
60. SANTOS, W. H.; OLIVEIRA, E. F.; LAVARDA, F. C.; LEONARCZYK, I. A.; FERREIRA, M. A. B.; SILVA-FILHO, L. C. One-step synthesis of methoxylated phloroglucinol derivatives promoted by niobium pentachloride: an experimental and theoretical approach. **Synthesis**, 49, 2402-2410, 2017.
61. SEER, H. J.; MORAES, L. C. **Recursos Minerais de Minas Gerais - Nióbio**. Araxá, 2018. Disponível em <http://recursomineralmg.codemge.com.br/wp-content/uploads/2018/10/Niobio.pdf>. Acesso em 16 de fevereiro de 2019.
62. SILVA-FILHO, L. C.; LACERDA, V., Jr.; CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J. Fast and efficient synthesis of pyrano[3,2-c]quinolines catalyzed by niobium(V) chloride. **Synthesis**, 2527-2536, 2008.

63. SILVA-FILHO, L. C.; LACERDA, , Jr.; CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J.; INVERNIZZE, P. R. High stereoselectivity on low temperature Diels-Alder reactions. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, 1, 14, 2005.
64. SOARES, V. C. D.; ALVES, M. B.; SOUZA, E. R.; PINTO, I. O.; RUBIM, J. C.; ANDRADE, C. K. Z.; SOUSA, C. A. F. **The evolution of FeNb manufacturing. Niobium, science and technology**, 89-96, Orlando, 2001.
65. SREETHAWONG, T.; NGAMSINLAPASATHIAN, S.; YOSHIKAWA, S. Crystalline mesoporous Nb₂O₅ nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol-gel process. **Materials Letters**, 78, 135-138, 2012.
66. STANFORD ADVANCED MATERIALS. **DATABASE**, 2017. Disponível em: <http://www.samaterials.com/content/147-what-are-the-applications-of-niobium>. Acesso em 5 de fevereiro de 2019
67. SUAREZ, P. A. Z. Organo-niobateionic liquids: synthesis, characterization and application as acid catalyst in Pechmann reactions. **International Journal of Molecular Sciences**, 8, 392-398, 2007.
68. SUBRAMANIAN, P.R.; MENDIRATTA, M.G.; DIMIDUK, D.M. The development of Nb-based advanced intermetallic alloys for structural applications. **The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS)**, 48, 33-38, 1996.
69. SUTULOV, A.; WANG, C.T. Niobium processing, **Encyclopedia Britannica**, Junho, 2017, Disponível em:<https://www.britannica.com/technology/niobium-processing>. Acesso em 8 de fevereiro de 2019.
70. SWIDER, M. Here's why the Samsung Galaxy Note 7 batteries caught fire and exploded. Techradar, 2017. Disponível em <https://www.techradar.com/news/samsung-galaxy-note-7-battery-fires-heres-why-they-exploded>. Acesso em 25 de fevereiro de 2019.
71. TAKAMI, N.; ISE, K.; HARADA, Y.; IWASAKI, T.; KISHI, T.; HOSHINA, K. High-energy, fast-charging, long-life lithium-ion batteries using TiNb₂O₇ anodes for automotive applications. **Journal of Power Sources**, 396, 429-436, 2018.

72. WISNIAK, J. Charles Hatchett: The discoverer of niobium. **Educación Química**, 26, 346-355, 2015.
73. YAN, L.; RUI, X.; CHEN, G; XU, W.; ZOU, G.; LUO, H. Recent advances in nanostructured Nb-based oxides for electrochemical energy storage. **Nanoscale**, 8, 8443-8465, 2016.



Sociedade Brasileira de Química

Uma produção SBQ - Sociedade Brasileira de Química

www.sjq.org.br