



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



TESE DE DOUTORADO

**MATERIAIS A BASE DE NIÓBIO MODIFICADOS COM SILANO E COBRE (II)
APLICADOS COMO SEPARADORES ÁGUA/ÓLEO E COMO
ANTIMICROBIANOS**

ANA ZÉLIA FALCÃO ALMEIDA

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana Paula de Melo Alves Guedes

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Gardênnia da Fonseca

Área de concentração: Química Inorgânica

João Pessoa – PB – Brasil

Dezembro/2022



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



TESE DE DOUTORADO

**MATERIAIS A BASE DE NIÓBIO MODIFICADOS COM SILANO E COBRE (II)
APLICADOS COMO SEPARADORES ÁGUA/ÓLEO E COMO
ANTIMICROBIANOS**

Ana Zélia Falcão Almeida*

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Química/Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana Paula de Melo Alves Guedes

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Gardênnia da Fonseca

Área de concentração: Química Inorgânica

*Bolsista CNPq

João Pessoa – PB – Brasil

Dezembro/2022

Catalogação na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A447m Almeida, Ana Zélia Falcão.

Materiais a base de nióbio modificados com silano e cobre (II) aplicados como separadores água/óleo e como antimicrobianos / Ana Zélia Falcão Almeida. - João Pessoa, 2022.

112 f. : il.

Orientação: Ana Paula de Melo Alves Guedes.

Coorientação: Maria Gardênnia da Fonseca.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Ácido nióbico. 2. Hidrofobicidade. 3. Separação água/óleo. 4. Antimicrobianos. I. Guedes, Ana Paula de Melo Alves. II. Fonseca, Maria Gardênnia da. III. Título.

UFPB/BC

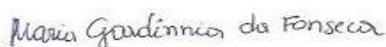
CDU 546.882(043)

Materiais a base de nióbio modificados com silano e cobre (II) aplicados como separadores água/óleo e como antimicrobianos.

Tese de Doutorado apresentada pela aluna Ana Zélia Falcão Almeida e aprovada pela banca examinadora em 15 de dezembro de 2022.



Prof^ª. Dr^ª. Ana Paula de Melo Alves Guedes
DQ/UFPB (Orientadora/Presidente)



Prof^ª. Dr^ª. Maria Gardênnia da Fonseca
DQ/UFPB (Coorientadora)



Prof^ª. Dr^ª. Fabiola Dias Da Silva Curbelo
DEQ/UFPB (Examinadora)



Prof^ª. Dr^ª. Lidiane Alves de Moraes
UFERSA/RN (Examinadora)



Prof^ª. Dr^ª. Iêda Maria Garcia dos Santos
DQ/UFPB (Examinadora)



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
DQ/UFPB (Examinador)

*“Trabalhe como se tudo dependesse de ti, mas reze
e confie sabendo que tudo depende de Deus”.*

– Santo Inácio de Loyola.

AGRADECIMENTOS

- ✓ *A Deus, por me sustentar em todos os momentos da minha vida com seu Amor e Misericórdia Infinitos, e A Nossa Senhora das Graças por todas as Graças derramadas ao longo dessa caminhada.*
- ✓ *Ao meu esposo Ewerton por todo o apoio e por ter se mostrado sempre disposto em contribuir para a construção deste trabalho.*
- ✓ *Aos meus pais, Zélia e Sebastião, e toda minha família pela compreensão e incentivo.*
- ✓ *A Prof^a Dr^a Ana Paula de Melo Alves Guedes, por ter me orientado tão bem durante esses anos de doutorado. Sou grata por toda orientação, paciência e confiança desde o primeiro momento.*
- ✓ *A minha coorientadora Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca pelas valiosas contribuições.*
- ✓ *Aos professores Ary da Silva Maia, Iêda Maria Garcia dos Santos, Fabíola Dias da Silva Curbelo e Lidiane Alves de Moraes, por terem aceitado fazer parte da banca examinadora deste trabalho e por suas valiosas contribuições.*
- ✓ *Ao Prof. Dr. Bruno Guedes e seus alunos, pelo apoio e disponibilidade na realização das análises de molhabilidade.*
- ✓ *Ao Prof. Dr. Lúcio Castellano e seus alunos, pelo apoio e disponibilidade na realização dos ensaios antimicrobianos.*
- ✓ *Ao Técnico Dr. Ginetton Tavares pelo apoio e disponibilidade na realização das análises de MEV.*
- ✓ *Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) pela oportunidade de ingressar e desenvolver este trabalho de doutorado.*
- ✓ *A todos os professores, técnicos e profissionais de serviços gerais do NPE-LACOM, e do PPGQ/UFPB.*
- ✓ *Aos meus amigos Railson Oliveira e Denise Nóbrega que me acolheram em João Pessoa, e pela amizade e companheirismo desde a época da graduação.*
- ✓ *A Cynthia Guimarães por sua companhia diária no início do doutorado.*
- ✓ *A Laís Chantelle pelo companheirismo, motivação e disponibilidade na realização das análises de DRX, FTIR e UV-Vis RD.*
- ✓ *A todos os colegas do LACOM, em especial a Marcella Montoril, Denise Brito e Adriana Nunes pela amizade e companheirismo durante a realização de diversas análises.*
- ✓ *Aos meus dirigentes espirituais: Padre Paulo Ricardo, Padre Gabriel Vilaverde e Frei Gilson.*
- ✓ *Ao CNPq pelo incentivo financeiro.*

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	14
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E REVISÃO DA LITERATURA	18
1.1 INTRODUÇÃO	18
1.2 OBJETIVO GERAL	20
1.3 REVISÃO DA LITERATURA.....	20
1.3.1 NIÓBIO	20
1.3.2 ÓXIDOS DE NIÓBIO	21
1.3.2.1 Ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	22
1.3.2.2 Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5)	24
1.3.3 MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DOS COMPOSTOS DE NIÓBIO	26
1.3.3.1 Reação de silanização	28
1.3.3.2 Materiais hidrofóbicos e superhidrofóbicos.....	29
1.3.4 APLICAÇÕES	32
1.3.4.1 Materiais separadores de misturas água/óleo	33
1.3.4.1.1 <i>Superfícies bioinspiradas</i>	34
1.3.4.2 Materiais antimicrobianos	37
CAPÍTULO 2 – TECIDOS DE POLIÉSTER REVESTIDOS COM ÁCIDO NIÓBICO SILANIZADO PARA SEPARAÇÃO DE SISTEMAS ÁGUA/ÓLEO.....	42
2.1 INTRODUÇÃO	42
2.2 OBJETIVOS	45
2.2.1 OBJETIVO GERAL	45
2.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	45
2.3 MATERIAIS E MÉTODOS	45
2.3.1 REAGENTES.....	45
2.3.2 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS	46
2.3.2.1 Síntese do ácido nióbico	46
2.3.2.2 Reação subsequente: modificação do HNb com MPTMS	47
2.3.3 CARACTERIZAÇÕES.....	48

2.3.3.1 Hidrofobicidade	49
2.3.4 PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS TECIDOS FILTRANTES	50
2.3.5 SEPARAÇÃO DE MISTURAS ÁGUA/ÓLEO	51
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
2.4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	52
2.4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	55
2.4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)	56
2.4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	57
2.4.5 MOLHABILIDADE	58
2.4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADO A ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DOS TECIDOS (MEV-EDS).....	60
2.4.7 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	61
2.4.8 MOLHABILIDADE DOS TECIDOS.....	62
2.4.9 SEPARAÇÕES ÁGUA/ÓLEO	63
2.4.9.1 Molhabilidade dos tecidos após variações de pH, temperatura e abrasão.....	68
2.5 CONCLUSÕES.....	71
CAPÍTULO 3 – AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DE MATERIAIS DE NIÓBIO MODIFICADOS COM COBRE (II).....	73
3.1 INTRODUÇÃO	73
3.2 OBJETIVOS	76
3.2.1 OBJETIVO GERAL	76
3.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	76
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS	76
3.3.1 REAGENTES.....	76
3.3.2 PREPARAÇÃO DOS AGENTES ANTIMICROBIANOS	77
3.3.2.1 Síntese e modificação dos compostos de nióbio com cobre.....	77
3.4 CARACTERIZAÇÕES.....	78
3.5 ENSAIOS ANTIMICROBIANOS	79
3.5.1 Testes contra a bactéria <i>Staphylococcus aureus</i>	79
3.5.2 Testes contra os fungos <i>Candida albicans</i> , <i>Candida krusei</i> e <i>Candida tropicalis</i>	81
3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82

3.6.1 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS	82
3.6.1.1 Difractometria de raios X	82
3.6.1.2 Espectroscopia de UV-Vis por reflectância difusa (UV-Vis RD).	84
3.6.1.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier.....	85
3.6.1.4 Quantificação de cobre por espectroscopia de absorção atômica.....	86
3.6.2 ENSAIOS ANTIMICROBIANOS	87
3.6.2.1 Bactéria: <i>Staphylococcus aureus</i>.....	87
3.6.2.2 Fungos: <i>Candidas</i>	90
3.7 CONCLUSÕES.....	91
CAPÍTULO 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS, PERSPECTIVAS E REFERÊNCIAS..	94
4.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.....	94
4.2 REFERÊNCIAS.....	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do ácido nióbio.	22
Figura 2. Estruturas do pentóxido de nióbio.....	25
Figura 3. Formação dos grupos peroxo e superoxo na superfície do $Nb_2O_5.nH_2O$	27
Figura 4. Mecanismos de ancoramento do agente sililante em superfície reativa.	28
Figura 5. Afinidade entre a água e uma superfície sólida com base no ângulo de contato.	30
Figura 6. Molhabilidade com base nos modelos de a) Young; b) Wenzel e; c) Cassie-Baxter.	32
Figura 7. Esquema simplificado da ação antimicrobiana pela liberação de íons metálicos. ...	38
Figura 8. Esquema simplificado da ação antimicrobiana por contato.....	39
Figura 9. Superfícies a) hidrofílica e b) superhidrofóbica frente às células bacterianas.	40
Figura 10. Estrutura do agente sililante: 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.	44
Figura 11. Procedimento experimental para obtenção do ácido nióbio, rotulado como HNb.	47
Figura 12. Silanização do ácido nióbio para obtenção do material HNb-MPTMS.	48
Figura 13. Aparato utilizado para análise de ângulo de contato.....	49
Figura 14. Montagem do teste de abrasão	50
Figura 15. Sistema de separação representado por: a) suas dimensões, b) Imagem ilustrativa e c) Imagem real.....	52
Figura 16. Difractogramas do HNb e da sua forma modificada, HNb-MPTMS.....	53
Figura 17. Sínteses do ácido nióbio realizadas em a) 0,5 hora; b) 1 hora; e c) 3 horas.....	54
Figura 18. Espectros de FTIR do HNb e HNb-MPTMS.	55
Figura 19. Curvas termogravimétricas do HNb e HNb-MPTMS.....	56
Figura 20. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do a) HNb e, b) HNb-MPTMS. .	57
Figura 21. Teste de molhabilidade e ângulo de contato para a) HNb e, b) HNb-MPTMS.	58
Figura 22. Comportamento dos materiais HNb e HNb-MPTMS em meio aquoso, e suas respectivas superfícies.	59
Figura 23. Mistura água/óleo em contato com os materiais a) HNb e, b) HNb-MPTMS.....	59
Figura 24. MEV de (a, b) tecido sem revestimento, (c, d) tecido com HNb, (e, f, h) tecido com HNb-MPTMS, e (g) espectro EDS do tecido com HNb-MPTMS.	60
Figura 25. Imagem de microscopia de força atômica do a) tecido poliéster sem modificação e, b) tecido revestido com HNb.....	61

Figura 26. i) Análise de molhabilidade nos tecidos revestidos com a) HNb, b) HNb-MPTMS;	
ii) Gota de água depositada em tecidos revestidos com a) HNb, b) HNb-MPTMS.....	62
Figura 27. Tecidos modificados em contato com misturas a) água/óleo vegetal; b)	
água/querosene; c) água/xileno	63
Figura 28. Eficiência do poliéster revestido com HNb-MPTMS para separação de misturas	
contendo água e diferentes óleos.	64
Figura 29. Vazões de diferentes óleos separados por poliéster revestido com HNb-MPTMS.	65
Figura 30. MEV dos tecidos revestidos com HNb-MPTMS após a separação de misturas a)	
água/óleo; b) água/querosene e, c) água/xileno.....	67
Figura 31. Análise de molhabilidade do poliéster revestido com HNb-MPTMS diante das	
variações de pH.	68
Figura 32. Análise de molhabilidade do poliéster revestido com HNb-MPTMS diante das	
variações de temperatura.	69
Figura 33. Molhabilidade do poliéster revestido com HNb-MPTMS com desgastes por abrasão.	
.....	70
Figura 34. Estrutura das bactérias gram-positivas e gram-negativas.	73
Figura 35. Métodos para determinação da susceptibilidade antimicrobiana.	75
Figura 36. Procedimento experimental para modificação dos compostos de nióbio com cobre.	
.....	77
Figura 37. Curva analítica de Cu^{2+}	78
Figura 38. Preparação e padronização do inóculo.	80
Figura 39. Procedimento de macrodiluição utilizando a bactéria <i>S. aureus</i>	81
Figura 40. Difractogramas do HNb, Nb_2O_5 , HNb-Cu e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Cu}$	83
Figura 41. Difractogramas do HNb e HNb-MPTMS modificados com cobre.	83
Figura 42. Espectro de UV-Vis RD dos compostos a) Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Cu}$; b) HNb e HNb-Cu;	
c) HNb-MPTMS e HNb-MPTMS-Cu.	84
Figura 43. Espectros de FTIR do HNb, HNb-Cu, Nb_2O_5 , $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Cu}$	86
Figura 44. Ensaios com 50 mg dos materiais a) HNb e, b) Nb_2O_5 contra a bactéria <i>S. aureus</i>	87
Figura 45. Ensaios utilizando a) 50 mg; b) 25 mg e, c) 10 mg dos materiais I) HNb-Cu; II)	
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Cu}$ contra a bactéria <i>S. aureus</i> e, III) HNb-MPTMS-Cu.	88
Figura 46. Ensaios de disco-difusão a) HNb; b) HNb-Cu; c) HNb-MPTMS- Cu contra <i>S. aureus</i> .	
.....	90

Figura 47. Ensaio de microdiluição utilizando 50 mg dos materiais HNb, HNb-Cu e HNb-HMPTMS-Cu contra os fungos *C. albicans*, *C. krusei* e *C. tropicalis*.91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Sistemas contendo NbO ₂ OH e suas aplicações.	23
Tabela 2. Classificação das superfícies de acordo com o ângulo de contato.	30
Tabela 3. Poliéster modificados com moléculas orgânicas, especialmente silanos, para separação água/óleo.	43
Tabela 4. Valores de eficiência do poliéster revestido com HNb-MPTMS na separação de diferentes óleos em 20 ciclos.	66
Tabela 5. Valores de vazão de diferentes óleos separados por poliéster revestido com HNb-MPTMS em 20 ciclos.	67

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de força atômica
A/O	Água/óleo vegetal
APTMS	Aminopropiltrimetoxisilano
A/Q	Água/querosene
ATCC	American Type Culture Collection
A/X	Água/xileno
BHI	Brain Heart Infusion
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CC	Controle de crescimento
CE	Controle esterilidade
CLSI	Instituto de Padrões Clínicos e Laboratoriais
CP	Controle positivo
CTAB	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
DCDMS	Diclorodimetilsilano
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de raios X
DTG	Termogravimetria diferencial
EAA	Espectroscopia de absorção atômica
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
HDTMS	Hexadeciltrimetoxisilano
HNb	Ácido nióbico
HNb-Cu	Ácido nióbico modificado com nitrato de cobre trihidratado
HNb-MPTMS	Ácido nióbico modificado com MPTMS
HNb-MPTMS-Cu	Ácido nióbico modificado com MPTMS e nitrato de cobre trihidratado.
HTPDMS	Polidimetilsiloxano terminado em hidroxila
ICDD	International Centre for Diffraction Data
LDHs	Hidróxidos duplos lamelares
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

MMT	Montmorillonita
MPTMS	3-mercaptopropiltrimetoxisilano
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de nióbio
Nb ₂ O ₅ -Cu	Pentóxido de nióbio modificado com nitrato de cobre trihidratado
NbO ₂ OH	Oxihidróxido de nióbio
OTS	Octadeciltriclorossilano
PDA	Polidopamina
PDMS	Polidimetilsiloxano
PFTS	1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltrietoxisilano
PHB	Poli(3-hidroxi butirato)
PMHS	Polimetilhidrosiloxano
PP	Polipropileno
QACs	Compostos de amônio quaternário
TCC	Cloreto de 2,3,5-trifeniltetrazólio
TCMS	Triclorometilsilano
TEOS	Tetraetoxisilano
TG	Análise termogravimétrica
TiO ₂	Dióxido de Titânio
TSA	Testes de Susceptibilidade Antimicrobiana
UV-Vis	Ultravioleta Visível
UV-Vis RD	Espectroscopia de UV-Vis por Refletância Difusa
WPU	Poliuretano
5-HMF	5- hidroximetilfurfural

RESUMO

Pesquisas direcionadas aos compostos de nióbio tem aumentado acentuadamente nos últimos anos, principalmente quando se trata dos óxidos de nióbio, estando inseridos nesta classe o pentóxido de nióbio e o ácido nióbico. Este último, em particular, é destaque devido à coexistência de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted em sua estrutura, os quais permitem que outras moléculas sejam incorporadas, possibilitando que novas aplicações sejam alcançadas. A modificação do ácido nióbico com o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, explorada neste trabalho, conferiu ao novo composto hidrofobicidade acentuada, confirmado pelo teste de molhabilidade. Devido a essa nova propriedade, o ácido nióbico silanizado foi utilizado para impregnar tecidos de poliéster e então, avaliados como filtros separadores de misturas água/óleo. Dessa forma, o poliéster hidrofóbico apresentou eficiência de separação acima de 85%, com variação insignificante ao longo de 20 ciclos de repetição, para os três tipos de óleos utilizados. Além disso, o novo filtro mostrou-se resistente a variações de temperatura e pH, como também a desgastes por abrasão. Em um segundo estudo, foram feitas avaliações comparativas entre o ácido nióbico, sua forma silanizada e o pentóxido de nióbio na capacidade em adsorver íons cobre, e investigar a capacidade desses materiais como antimicrobianos, contra a bactéria *Staphylococcus aureus*. Com isso, verificou-se que o ácido nióbico contendo o metal foi capaz de combater as bactérias, com quantidade mínima deste sólido de 25 mg mL⁻¹, enquanto sua forma silanizada não melhorou esta eficiência. Nos ensaios antifúngicos verificou-se também uma maior eficiência por parte do ácido nióbico contendo cobre, principalmente com relação a *Candida Krusei*. De maneira geral, os resultados apresentados mostraram-se promissores e impulsionam a investigação de novas modificações e aplicações destinadas aos materiais de nióbio que possam atribuir potencial científico e tecnológico para este mineral abundante em território brasileiro.

Palavras-chave: Ácido nióbico; Hidrofobicidade; Separação água/óleo; Antimicrobianos.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E
REVISÃO DA LITERATURA

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E REVISÃO DA LITERATURA

1.1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os óxidos de nióbio têm se apresentado como materiais versáteis, com grande potencial em diversas aplicações tecnológicas (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). Nesta classe, estão inseridos o ácido nióbico, também chamado de óxido de nióbio hidratado, e o pentóxido de nióbio que se destacam, principalmente, no campo da catálise heterogênea (STURT; VIEIRA; MOURA, 2019; WOLEK *et al.*, 2021).

Na literatura é possível encontrar uma variedade de modificações atribuídas a esses materiais no intuito de intensificar ou atribuir novas propriedades (HIDDE; GUGUSCHEV; KLIMM, 2019). Tais modificações podem ocorrer durante o processo de síntese, de acordo com as condições pré-estabelecidas, ou através da incorporação de espécies como: moléculas orgânicas (SKRODCZKY *et al.*, 2019) e cátions metálicos (ZIOLEK; SOBCZAK, 2017).

No contexto que envolve as moléculas orgânicas vale ressaltar a classe dos agentes sililantes, ou silanos, que geralmente são associados ao aumento da hidrofobicidade dos materiais em que são ancorados (BURUGA *et al.*, 2019). O fator hidrofobicidade é de grande relevância no âmbito científico, pois atende vários segmentos dos quais podem ser citados: a separação água/óleo (FU *et al.*, 2018) e ação antimicrobiana (ZHANG; WANG; LEVÄNEN, 2013). Estes dois segmentos mencionados envolvem uma série de problemáticas que devem ser amplamente discutidas, e que por isso caracterizam-se como assuntos principais do presente trabalho.

A abordagem em torno da separação água/óleo é discutida em decorrência dos frequentes acidentes de vazamento de óleo e na grave poluição da água que ameaça o meio ambiente e a saúde humana (LIANG *et al.*, 2021). Diante dessa causa urgente, diversos estudos têm sido realizados para construir um material com alta eficiência de separação água/óleo, de fácil regeneração e possibilidade de reuso, para economizar custos e evitar poluição adicional (ZHANG *et al.*, 2020). Nesse sentido surge com destaque a busca pelo uso de tecidos como filtros separadores com propriedades hidrofóbicas (HE *et al.*, 2020). No entanto, sabendo da natureza hidrofílica dos tecidos, a atribuição de hidrofobicidade pode ser alcançada justamente através dos silanos pois possuem baixa energia superficial (GUO *et al.*, 2020). Porém, a construção de uma camada hidrofóbica na superfície do tecido ainda enfrenta desafios devido à fraca interação interfacial entre a camada hidrofóbica e sua superfície (HE *et al.*, 2020). Com isso, a presença do ácido nióbico é proposta, neste trabalho, como possibilidade de associar o

silano ao tecido de forma simples, além de somar os fatores positivos que o próprio composto de nióbio pode oferecer através de sua natureza não tóxica (BAENA *et al.*, 2006).

Além do segmento que envolve separações do tipo água/óleo, os silanos através da sua capacidade em atribuir hidrofobicidade também podem ser aplicados para outros fins, como por exemplo, na área dos materiais antimicrobianos (ZHANG; WANG; LEVÄNEN, 2013).

Com relação aos antimicrobianos é importante ressaltar que, pesquisas direcionadas para esses materiais têm se mostrado cada vez mais frequentes devido aos riscos que os microrganismos causam para a saúde humana. As espécies bacterianas e fúngicas, por exemplo, estão comumente associadas a casos de infecções crônicas e mortalidade (BALLO *et al.*, 2017; WANG; HU, 2017). Dentre essas espécies, as bactérias do tipo *Staphylococcus aureus* e os fungos do gênero *Candidas* são dois importantes patógenos detectados e responsáveis pela alta incidência de infecções, principalmente em ambientes hospitalares (BALLO *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2018b).

Diante dessa realidade, muitos outros elementos e compostos são explorados para combaterem a ação microbiana. Sendo assim, além da contribuição dos silanos, vale citar também os metais de transição. Nessa classe encontra-se o cobre, que teve sua ação antimicrobiana reconhecida em 2008, pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), e desde então tem se mostrado bastante versátil contra bactérias, fungos e vírus (VINCENT; DUVAL; HARTEMANN, 2017). É importante considerar que os metais de transição podem reagir facilmente com os compostos de nióbio (ZIOLEK; SOBCZAK, 2017). Isso sugere que, estes compostos atuando como suporte, podem de certa forma, contribuir para que a ação antimicrobiana seja manifestada desde que o metal seja liberado ou entre em contato com as células microbianas.

Toda essa versatilidade dos compostos de nióbio geralmente é atribuída aos sítios ácidos presentes na sua estrutura, sendo estes os principais meios para que as modificações ocorram (NAKAJIMA *et al.*, 2018). Nesse sentido, o ácido nióbico se apresenta como alternativa viável uma vez que sua possível afinidade com silanos e metais de transição podem contribuir satisfatoriamente para os assuntos discutidos.

A partir disso, o presente trabalho surge com duas propostas de estudo. A primeira dar-se através de reações de silanização no ácido nióbico com agente sililante contendo grupo mercapto (HNb-MPTMS), sendo este um material inédito na literatura e que nos resultados do estudo aqui apresentados, mostrou-se como uma nova alternativa para produção de filtros para a separação de misturas água/óleo. Os novos filtros foram obtidos pela incorporação de

micropartículas de HNb-MPTMS aos tecidos que se deu por simples imersão do tecido a mistura do sólido HNb-MPTMS e água. Outra vertente deste trabalho está na modificação dos compostos de nióbio com metais de transição, especificamente, o cobre, e a investigação da capacidade antimicrobiana desses materiais, uma vez que a maioria dos trabalhos disponíveis na literatura fazem uso da prata, que possui alto custo e maior toxicidade quando comparada ao cobre.

Apesar dessas inúmeras vantagens, o uso do ácido nióbico associados a silanos e metais de transição, para tais fins ainda é desconhecido na literatura.

Com isso, é importante ressaltar que, a temática aqui apresentada enaltece as riquezas naturais através da exploração do nióbio, abundante em solo brasileiro, e, por isso, além da importância científica e tecnológica, também apresenta importância nacional.

1.2 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar materiais a base de nióbio modificados com silano e cobre (II), e aplicá-los para a produção de filtros a base de tecidos de poliéster modificados com micropartículas de HNb-MPTMS para separação água/óleo e avaliar atividade dos novos sólidos como antimicrobianos.

Os objetivos específicos serão abordados, de forma particular, nos capítulos posteriores.

1.3 REVISÃO DA LITERATURA

1.3.1 NIÓBIO

O nióbio é um metal que, primeiramente, foi denominado de columbium por ter sido descoberto na bacia do Rio Columbia, na América do Norte, em 1801 (GIBSON; KELEBEK; AGHAMIRIAN, 2015). Atualmente é conhecido como nióbio, e a maior parte de suas reservas encontra-se no Brasil (cerca de 80%), seguido pelo Canadá (aproximadamente 17%) (LOPES *et al.*, 2015; SILVEIRA; RESENDE, 2020).

Com coloração cinza-aço e ponto de fusão de 2447°C, o nióbio pode ser encontrado juntamente ao tântalo, porém com uma densidade mais baixa no valor de 8,57 g cm⁻³, e com menor custo (GIBSON; KELEBEK; AGHAMIRIAN, 2015; NING *et al.*, 2020). Na forma catiônica o nióbio pode se apresentar em diferentes estados de oxidação (+2, +4 e +5) que

fornecem uma ampla gama de propriedades para seus óxidos correspondentes (OLSZTA; WANG; DICKEY, 2006).

A partir disso, é possível utilizá-lo em diversos segmentos, como na composição de aços microligados, filmes finos, implantes médicos, supercondutores, capacitores eletrolíticos e cerâmicos (ALVES; COUTINHO, 2019; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

Dentre os compostos de nióbio existentes, a classe dos óxidos de nióbio caracteriza-se como um grupo muito versátil de materiais, e que devido ao seu grande potencial tecnológico tem sido cada vez mais explorado ao longo do tempo (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

1.3.2 ÓXIDOS DE NIÓBIO

Os óxidos de nióbio são sistemas que começaram a ser investigados há cerca de 75 anos, e desde então têm recebido maior atenção devido ao seu potencial para aplicações no âmbito da ciência e tecnologia, principalmente quando se trata de catalisadores, células solares, óxidos condutores transparentes e dispositivos fotocromáticos (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; VUKIĆEVIĆ *et al.*, 2019).

A vasta aplicação é decorrente de suas diferentes estruturas possíveis, que formam um sistema complexo constituído em numerosas fases polimórficas, as quais refletem em inúmeras propriedades interessantes (HIDDE; GUGUSCHEV; KLIMM, 2019). Existem, portanto, vários tipos de óxidos de nióbio de fórmula estrutural NbO_x . Nesta categoria estão incluídos: o monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO_2) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), com estados de valência de Nb^{2+} , Nb^{4+} e Nb^{5+} , respectivamente (MA *et al.*, 2020).

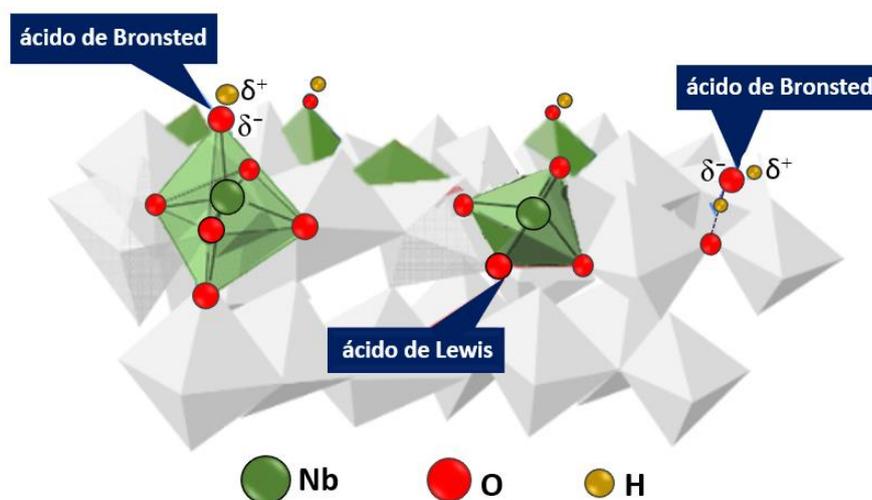
Dentre esses compostos citados, o Nb_2O_5 é o mais utilizado pelo fato de ser o mais estável termodinamicamente (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016) e por ser o mais prontamente disponível (BACH *et al.*, 2006) seja no estado amorfo ou em um dos muitos polimorfos cristalinos, que podem se apresentar em até 15 tipos de estruturas diferentes (MA *et al.*, 2020; SKRODCZKY *et al.*, 2019). Os variados tipos estruturais tanto do Nb_2O_5 como dos óxidos de nióbio em geral são extremamente semelhantes, e por isso as condições para sua obtenção devem ser cuidadosamente controladas (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). O controle pode ser feito a partir dos parâmetros reacionais estabelecidos para obtenção desses materiais, os quais compreendem: temperatura, tempo de reação e natureza do precursor do metal. O precursor metálico serve para dar origem a outros óxidos de nióbio (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; SKRODCZKY *et al.*, 2019), como é o caso do oxalato amoniacal

de nióbio e do pentacloreto de nióbio que são comumente utilizados como precursores para obtenção do ácido nióbio (HEITMANN *et al.*, 2019; PADULA *et al.*, 2018).

1.3.2.1 Ácido nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

O ácido nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), também conhecido como óxido de nióbio hidratado, é amorfo, insolúvel, com forte caráter ácido equivalente a 70% de ácido sulfúrico, além de ser um ácido sólido com estabilidade catalítica em meio aquoso (NAKAJIMA *et al.*, 2018). Sua estrutura consiste em ligações altamente polarizadas, organizadas em poliedros distorcidos que atuam como sítios ácidos de Lewis, além das hidroxilas superficiais que atuam como sítios ácidos de Bronsted (NAKAJIMA *et al.*, 2011), conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1. Estrutura do ácido nióbio.



Fonte: Modificado (NAKAJIMA *et al.*, 2011).

A presença dos sítios ácidos de Bronsted revela a funcionalidade única do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que reflete em inúmeras aplicações versáteis na indústria química, principalmente quando se trata de catálise heterogênea em reações de desidratação (LEBARBIER; HOUALLA; ONFROY, 2012), fotodegradação (DONG *et al.*, 2017), esterificação (RADE *et al.*, 2018) hidratação, hidrólise, condensação e alquilação (GUPTA; PAUL, 2014).

Na literatura ainda é possível encontrar outro termo utilizado para se referir ao ácido nióbio, cuja denominação é oxihidróxido de nióbio. Sua representação é dada pela fórmula NbO_2OH (BATISTA *et al.*, 2017; LIMA *et al.*, 2020; SOUZA *et al.*, 2015), sendo esta

equivalente à do ácido nióbio. Isso foi comprovado por Silva, Silva e Pliego (2020) que através de estudos teóricos simularam a estrutura do NbO_2OH , e descreveram como sendo poliedros distorcidos contendo o nióbio como elemento central, ligados por oxigênios e com hidroxilas superficiais. Essa mesma organização estrutural é descrita para o ácido nióbio, e por isso, sugere-se que esses termos são equivalentes.

A citação desses termos pode ser encontrada em inúmeros trabalhos nos quais os autores se referem ao mesmo material. Por exemplo, Uekawa *et al.*, (2003), Ali, Nazemi e Gates (2017) que fazem uso do termo “ácido nióbio” relatam que sua obtenção deu-se através do método da precipitação, partindo do precursor pentacloreto de nióbio (NbCl_5). Dessa mesma forma, Souza *et al.*, 2015 também executaram o método da precipitação, tendo como precursor o NbCl_5 , no entanto, o produto final foi rotulado como “oxihidróxido de nióbio”. Os resultados obtidos por esses autores foram condizentes, pois as caracterizações realizadas revelaram perfis amorfos na análise de difração de raios X, além de bandas espectrais correspondentes ao mesmo material nos espectros de infravermelho.

Apesar de representarem o mesmo sólido, o termo oxihidróxido de nióbio ainda é pouco citado na literatura. Trabalhos envolvendo essa nomenclatura são limitados, com aplicações direcionadas especificamente para fins catalíticos e fotocatalíticos, listados na Tabela 1.

Tabela 1. Sistemas contendo NbO_2OH e suas aplicações.

SISTEMA	APLICAÇÃO (FOTO)CATALÍTICA	REFERÊNCIA
$\text{NbO}_2\text{OH-CTAB}$	*†Oxidação do ciclohexeno	(CHAGAS <i>et al.</i> , 2013)
$\text{NbO}_2\text{OH-CTAB}$	*†Dessulfurização oxidativa	DE OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2014)
$\text{NbO}_2\text{OH-CTAB}$	*Acetalização de gliceróis	(SOUZA <i>et al.</i> , 2014)
$\text{NbO}_2\text{OH-CTAB}$	*Acetalização de glicerol	(SOUZA <i>et al.</i> , 2015)
$\text{NbO}_2\text{OH-TiO}_2$	‡†Oxidação do azul de metileno	(OLIVEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015)
$\text{NbO}_2\text{OH-PP}$	‡†Avaliação da foto-estabilização do PP	(SOUZA <i>et al.</i> , 2016)
NbO_2OH	‡†Descoloração de soluções contendo metilorange	(BATISTA <i>et al.</i> , 2017)

NbO ₂ OH–Cu ₂ L ₂	*†Descontaminação de poluentes orgânicos	(DA CUNHA <i>et al.</i> , 2017)
NbO ₂ OH–PHB	‡†Remoção de corante azul de metileno sob luz UV	HEITMANN RODRIGUES <i>et al.</i> , 2018)
NbO ₂ OH–CTAB	*†Epoxidação do ciclohexeno	(PADULA <i>et al.</i> , 2018)
NbO ₂ OH–PP NbO ₂ OH–PHB NbO ₂ OH–WPU	‡†Degradação do azul de metileno sob luz UV	(HEITMANN <i>et al.</i> , 2019)
NbO ₂ OH–MMT	*Conversão da glicose em 5–HMF	(QIU <i>et al.</i> , 2019)
NbO ₂ OH–δ- FeOOH	*†Conversão da anilina em azoxibenzeno	(LIMA <i>et al.</i> , 2020)

CTAB: brometo de hexadeciltrimetilamônio.; TiO₂: dióxido de titânio; PP: polipropileno; Cu₂L₂: complexo de dicobre (II); PHB: poli(3-hidroxi-butarato); WPU: poliuretano; MMT: montmorillonita; 5-HMF: 5-hidroxi-metilfurfural * Reação catalítica; ‡ Reação fotocatalítica; †Na presença de peróxido de hidrogênio.

Com base na Tabela 1, verifica-se que há uma limitação com relação ao número de trabalhos presentes na literatura que optam pelo termo “oxihidróxido de nióbio”. Além disso, sua fórmula, NbO₂OH, pode gerar confusão pois dá indícios de que há propriedades alcalinas, mas que se trata de um ácido, e por isso, o termo ácido nióbico torna-se mais adequado.

Além de ser comumente aplicado em processos catalíticos (STURT; VIEIRA; MOURA, 2019), o ácido nióbico também pode ser utilizado como precursor para obtenção de outros materiais, como é o caso do pentóxido de nióbio (ALI; NAZEMI; GATES, 2017).

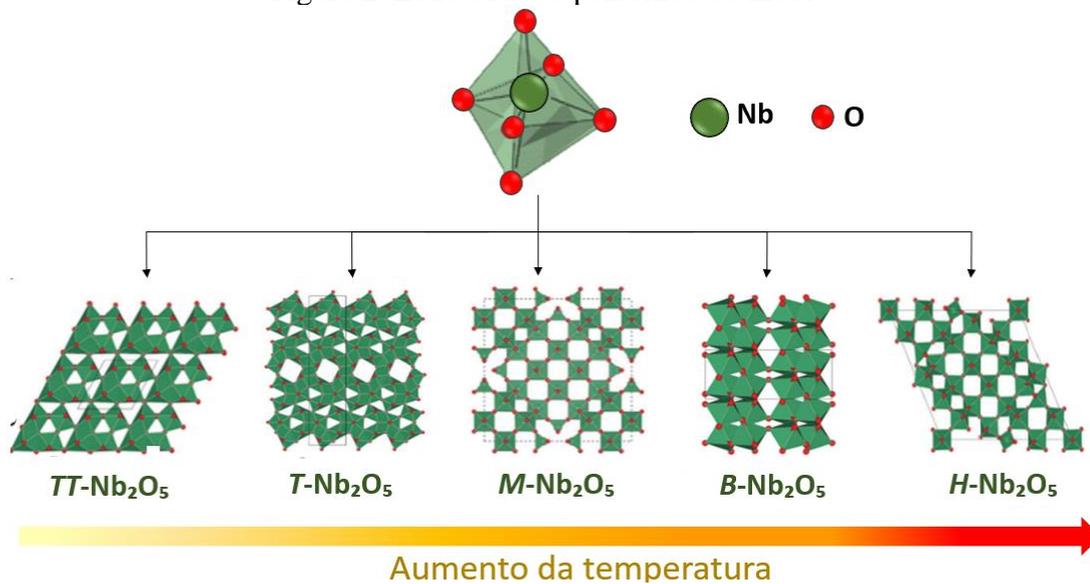
1.3.2.2 Pentóxido de Nióbio (Nb₂O₅)

O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) possui estrutura cristalina baseada em octaedros NbO₆ interconectados, que compartilham vértices ou arestas com diferentes graus de distorção (HIDDE; GUGUSCHEV; KLIMM, 2019; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

A estrutura de fase específica do Nb₂O₅ depende de vários fatores, a exemplo da temperatura que pode gerar até 15 polimorfos (SHEN *et al.*, 2021). As fases mais comumente observadas são: TT (pseudo-hexagonal), T (ortorrômbica), M (tetragonal) e B, H (monoclínica), conforme apresentados na Figura 2 (SIDDIKI *et al.*, 2019). A primeira observada é a fase TT que se forma a aproximadamente 300°C, mas devido a sua característica metaestável é possível

que padrões de DRX exibam fases mistas de TT e T em uma faixa de temperatura de 450–500°C. Posteriormente, surgem as fases M e B que são fases de média temperatura, enquanto a fase H é a mais termodinamicamente estável, geralmente obtida em temperaturas acima de 900°C (SHEN *et al.*, 2021).

Figura 2. Estruturas do pentóxido de nióbio.



Fonte: Adaptado (SHEN *et al.*, 2021)

Com base na Figura 2 é visto que, cada átomo de nióbio se localiza no centro de quatro, cinco ou seis átomos de oxigênio, de forma que as vacâncias de oxigênio levam à distorção desses poliedros. Dessa forma, os cátions Nb⁵⁺ provenientes da desidratação representam os sítios ácidos de Lewis na estrutura do Nb₂O₅ (SIDDIKI *et al.*, 2019).

De acordo com o aumento da temperatura, a fase primitiva se modifica possibilitando que as demais formas possam ser alcançadas. Porém, vale ressaltar que além da temperatura, as estruturas de Nb₂O₅ dependem fortemente de outras variáveis que devem ser consideradas, como: precursores, pressão e procedimentos de síntese (KIM *et al.*, 2017; SHEN *et al.*, 2021).

Apesar da ampla utilização do pentóxido de nióbio como catalisador heterogêneo é importante destacar que apenas a sua forma hidratada, ou seja, apenas o ácido nióbio mostra-se tolerante a água. Isto é, enquanto a maioria dos óxidos metálicos perderia acidez na presença de água, o Nb₂O₅·nH₂O funciona muito bem nesse meio (FAN *et al.*, 2013). Dessa forma, estudos envolvendo o ácido nióbio ganham ênfase, principalmente quando são realizadas modificações e incorporações de moléculas em sua estrutura.

1.3.3 MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DOS COMPOSTOS DE NIÓBIO

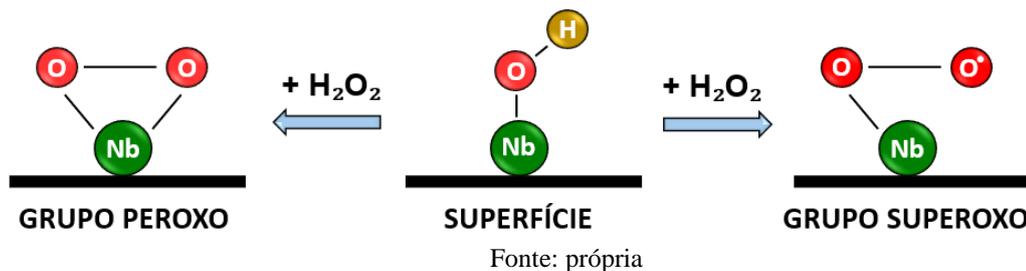
Compostos a base de nióbio podem ser modificados através da incorporação de moléculas orgânicas, inorgânicas, espécies metálicas e oxidantes (ZIOLEK; SOBCZAK, 2017), que possibilitam alcançar novas aplicabilidades.

No ácido nióbio, tanto os sítios ácidos de Lewis, quanto os de Bronsted permitem que outras moléculas sejam associadas, para que assim, as interações se estabeleçam. Nesse sentido, Da Cunha *et al.*, (2017) mostraram que a modificação com espécies metálicas é possível e para isso, promoveram a imobilização do complexo de cobre $((n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Cu}_2\text{L}_2])$ ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ = tetra-*n*-butilamônio) nos sítios ácidos de Bronsted, com o objetivo de compor um catalisador com caráter redox destinado à fotodegradação do corante azul de metileno. Os autores relatam que a modificação resultou na remoção de 80% do corante em apenas 30 minutos, permitindo o reuso do catalisador até o quinto ciclo sem comprometimento da sua eficiência. Por outro lado, o material não modificado foi capaz de remover apenas 50% do corante no mesmo período de tempo, com capacidade de reuso até o terceiro ciclo. Isso mostra que a incorporação do complexo de cobre ao ácido nióbio foi favorável à intensificação das suas propriedades fotocatalíticas para a reação ao qual foi designada.

Outra possível modificação do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pode ser efetuada com moléculas orgânicas, a exemplo do tensoativo brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) utilizado por De Oliveira e seus colaboradores (2014). Nesse caso, os autores promoveram a interação entre este tensoativo e as hidroxilas presentes na superfície do composto de nióbio, o qual resultou em um novo material que foi aplicado como catalisador heterogêneo para dessulfurização oxidativa. Os resultados revelaram que, após 1 hora as moléculas sulfurosas foram completamente oxidadas em sulfonas, mantendo este desempenho até o quarto reuso.

É importante ressaltar que, para ambos os casos, os sistemas foram desenvolvidos na presença do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) que, por sua vez, desempenha um papel muito importante no processo catalítico pois, possibilita a formação de espécies reativas e oxidantes na superfície do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ZIOLEK; SOBCZAK, 2017). Essas espécies oxidantes formadas compreendem os grupos peroxo, predominantes em meio alcalino, e superoxo, mais estáveis em condições ácidas, que são resultantes da quebra heterolítica do H_2O_2 , isto é, da clivagem da ligação O–H (PADULA *et al.*, 2018), (Figura 3).

Figura 3. Formação dos grupos peroxo e superoxo na superfície do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.



Dessa forma, o catalisador garantiu a descoloração completa do corante alaranjado de metila em menos de 10 minutos de fotocatalise sob luz UV. Devido a essas características é possível que, em alguns casos a simples modificação do ácido nióbico com H_2O_2 seja capaz de apresentar alta eficiência catalítica, sem precisar da adição de outro componente. Esse fenômeno foi comprovado por Batista *et al.*, (2017), que obtiveram um catalisador ácido pelo tratamento do $\text{NbO}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com H_2O_2 , que resultou na formação dos grupos superoxo na superfície do material, enquanto que o mesmo sistema na ausência do fotocatalisador não apresentou nenhuma porcentagem de descoloração mesmo após 4 horas de exposição à radiação solar.

Com relação ao pentóxido de nióbio também é possível encontrar relatos que tratam de modificações e incorporações de outras espécies em sua estrutura. Por exemplo, Marins *et al.*, (2019), desenvolveram compósitos utilizando o Nb_2O_5 juntamente com a hidroxiapatita, e aplicaram no segmento da engenharia de tecidos ósseos. Grobelny *et al.* (2016), por sua vez, avaliaram o papel do Nb_2O_5 em ligas de titânio a qual puderam alcançar melhora nas propriedades dessas ligas no que diz respeito à biocompatibilidade e resistência à corrosão.

No segmento da catálise o pentóxido de nióbio também é comumente aplicado, porém com limitação referente à fração de sítios ácidos. Essa limitação é decorrente da desidratação que o ácido nióbico é submetido para alcançar o pentóxido de nióbio, que ocasiona uma diminuição no número dos sítios ácidos, e reflete diretamente no desempenho catalítico (KANG *et al.*, 2021).

Com base nesses relatos percebe-se que existe uma vantagem com relação ao ácido nióbico pelo fato deste possuir hidroxilas em sua superfície, o que possibilita que diversas modificações sejam realizadas. Essa observação impulsiona investigar sua interação com outras espécies químicas que ainda são desconhecidas na literatura, a exemplo dos agentes sililantes que são espécies orgânicas capazes de reagir covalentemente com hidroxilas, geralmente presentes em argilominerais (VARADWAJ; NYAMORI, 2016).

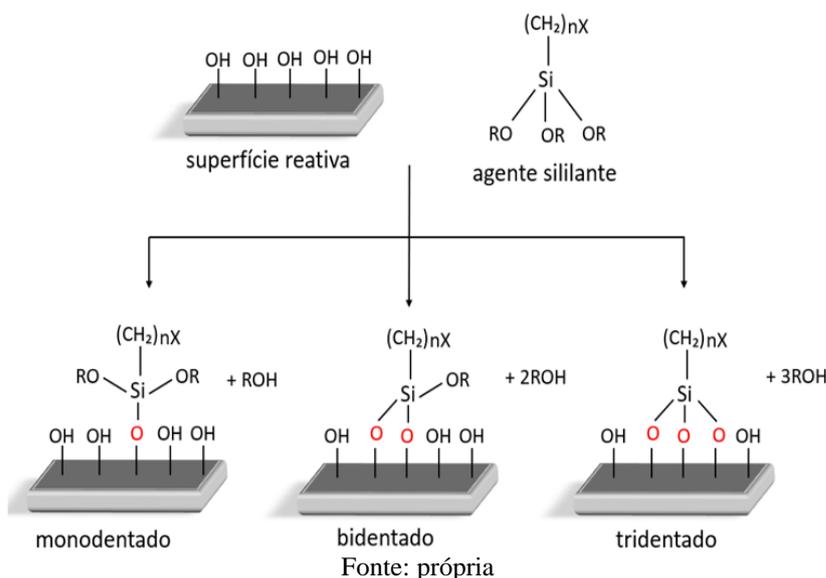
1.3.3.1 Reação de silanização

A reação de silanização é um processo de ancoramento de espécies orgânicas em estruturas superficiais reativas que ocorrem por meio da formação de ligações covalentes (LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013; SEPEHRI *et al.*, 2014).

A fórmula geral que representa os agentes sililantes é $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{X}$, sendo R o grupo hidrolisável disponível para formar as ligações covalentes com as superfícies reativas, enquanto X representa o grupo orgânico hidrofóbico (BURUGA *et al.*, 2019). Uma das possíveis rotas para estabelecer a silanização ocorre via hidrólise, cujo mecanismo é caracterizado pela presença da água no meio reacional (VASHIST *et al.*, 2014). Nesse caso, os grupos hidrolisáveis podem reagir com água para formar silanóis, que posteriormente são ancorados aos grupos hidroxila na superfície dos substratos (LI *et al.*, 2013). Porém, vale ressaltar que o grande desafio de realizar a silanização em meio aquoso está no difícil controle da polimerização dos silanóis vizinhos que pode ocorrer durante a modificação, provocada pelas moléculas de água, o que impede que toda a superfície seja utilizada para o ancoramento do silano (ASGARI; ABOUELMAGD; SUNDARARAJ, 2017)

Por esse motivo, muitos estudos têm optado pelo mecanismo via condensação, obtido a partir do sistema reacional livre de água, sendo utilizados os solventes apolares para as reações de silanização. Nesse caso, a condensação dos silanóis do agente sililante pode ocorrer de forma mono, bi ou tridentada, de acordo com a disponibilidade das espécies reativas presentes na superfície do material (ACRES *et al.*, 2012), como é ilustrado na Figura 4.

Figura 4. Mecanismos de ancoramento do agente sililante em superfície reativa.



Além do mecanismo de reação estabelecido, outros parâmetros como: a quantidade inicial de silano, duração da reação, tipo do solvente, temperatura de reação, os grupos funcionais ativos de organosilanos e o tamanho de sua cadeia, são exemplos de fatores que podem afetar diretamente no processo de modificação (SEPEHRI *et al.*, 2014).

Na literatura, essa reação é comumente aplicada às argilas, em especial à montmorillonita que, por sua vez, é um argilomineral rico em regiões reativas através das hidroxilas naturais de sua composição e, também, através dos defeitos e irregularidades estruturais (VARADWAJ; NYAMORI, 2016).

Dessa forma, considerando as regiões reativas do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, é interessante submetê-lo à reação de silanização, visando principalmente obter um material hidrofóbico. Trata-se, portanto, de uma proposta simples, que apesar disso, ainda é desconhecida na literatura. Sendo assim, as interações envolvendo o ácido nióbico com silanos, bem como suas propriedades são abordagens inéditas, e que valem a pena serem investigadas.

1.3.3.2 Materiais hidrofóbicos e superhidrofóbicos

Na última década, muitos sólidos hidrofóbicos com diferentes estruturas de superfície controláveis foram desenvolvidos com sucesso (LIU *et al.*, 2018), acompanhados dos materiais superhidrofóbicos que ganharam atenção no âmbito científico pelo fato de apresentarem uma acentuada repelência a sistemas aquosos, com altos valores de ângulo de contato estático com a água (>150 graus) e baixo ângulo de deslizamento (<10 graus) (CUI *et al.*, 2018; KUMAR; NANDA, 2019).

A partir disso tornou-se comum a modificação de materiais pela incorporação de aditivos com baixa energia superficial e que garantam rugosidade, como é o caso de alguns bactericidas, nanopartículas, fibras, argilominerais, tensoativos e silanos, para atuarem como revestimentos do material precursor durante longo prazo (EDUOK; SZPUNAR; EBENSO, 2019; LI *et al.*, 2013).

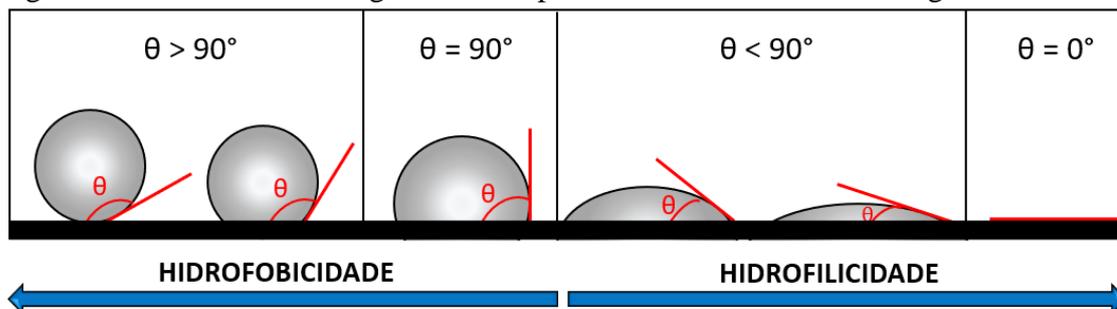
Diante das diversas vertentes que abordam a hidrofobicidade dos materiais, vale mencionar que um dos principais fatores a se analisar é a molhabilidade especial, isto é, a relação do material com moléculas de água. Apesar de simples, essa relação mostrou-se fundamental nas primeiras experiências desenvolvidas nessa direção, e permanece com grande importância para conhecimento inicial das superfícies (ZHANG; WANG; LEVÄNEN, 2013).

- **Molhabilidade**

A molhabilidade de uma superfície sólida é uma função de dois fatores principais: a rugosidade e a composição química da superfície. Este último fator determina a energia e a carga superficial que também tem um grande efeito no fenômeno da molhabilidade (BARATI DARBAND *et al.*, 2018; ZHANG; WANG; LEVÄNEN, 2013). Esse fenômeno ocorre quando as gotículas de água se espalham na superfície, e a propagação é geralmente devido à presença de moléculas de alta energia superficial, que possuem ampla afinidade com a água (KUMAR; NANDA, 2019).

Dessa forma, a afinidade relativa de gotículas de água em superfícies sólidas é comumente descrita em termos de hidrofilicidade e hidrofobicidade (VAZIRINASAB; JAFARI; MOMEN, 2018), que se baseiam no ângulo de contato para determinar o valor da molhabilidade quando um líquido e um sólido estão em contato (BARATI DARBAND *et al.*, 2018). A Figura 5 apresenta diferentes níveis de afinidade entre a gotícula de água e a superfície sólida a partir dos valores de ângulo de contato (θ) formados entre si.

Figura 5. Afinidade entre a água e uma superfície sólida com base no ângulo de contato.



Com base nesses ângulos de contato, a molhabilidade de uma superfície pode ser dividida em quatro tipos, que estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Classificação das superfícies de acordo com o ângulo de contato.

Classificação	Ângulo de contato	Comportamento
Superhidrofílico	$\theta \sim 0^\circ$	Molhabilidade completa da superfície
Hidrofílico	$\theta < 90^\circ$	Molhabilidade parcial da superfície
Hidrofóbico	$90^\circ < \theta < 150^\circ$	Sem molhabilidade parcial da superfície
Superhidrofóbico	$\theta > 150^\circ$	Sem molhabilidade completa da superfície

Fonte: (MOZUMDER *et al.*, 2019)

Para melhor compreensão, modelos teóricos foram propostos no intuito de explicá-los com base na molhabilidade. Dessa forma, o primeiro modelo foi desenvolvido por Young (1804) que determinou a molhabilidade a partir do ângulo de contato estático entre a água em uma superfície considerada como sendo lisa e plana, gerando a fórmula matemática que ficou conhecida como Equação de Young:

$$\cos \Theta_{\text{Young}} = \frac{\gamma_{(sv)} - \gamma_{(sl)}}{\gamma} \quad (\text{Equação de Young})$$

Sendo, Θ_{Young} : ângulo de contato de Young; $\gamma_{(sv)}$ e $\gamma_{(sl)}$ são as tensões interfaciais sólido-vapor e sólido-líquido, respectivamente, e γ a tensão superficial do líquido.

Posteriormente, Wenzel (1936) apresentou seu modelo levando em consideração a rugosidade que é presente na maioria das superfícies sólidas, e por isso torna mais representativo do que o modelo anterior. Neste caso, o modelo propõe a gota de água em contato total com uma superfície sem ar preso sob a gota, cuja molhabilidade é determinada pela Equação de Wenzel:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad (\text{Equação de Wenzel})$$

Sendo, θ_w : ângulo de contato aparente que corresponde ao estado de equilíbrio estável; r : fator de rugosidade e; θ : ângulo de contato de Young. Vale ressaltar que, nesta equação, o fator rugosidade é definido como a razão entre a área verdadeira e a área aparente da superfície sólida. O valor da rugosidade é 1 e > 1 para superfícies lisas e rugosas, respectivamente (KUMAR; NANDA, 2019).

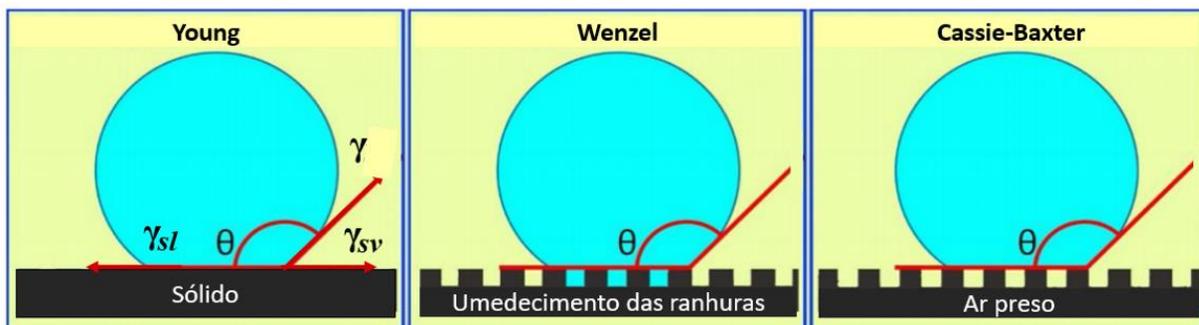
Por fim, Cassie e Baxter (1944), também considerando uma superfície rugosa, propuseram um modelo a partir de uma gota de água que permanece quase esférica no topo das saliências da superfície devido lacunas de ar presas entre a superfície rugosa e a água (CRICK *et al.*, 2011; HUANG *et al.*, 2018).

$$\cos \theta_{CB} = f \cos \theta + f - 1 \quad (\text{Equação de Cassie e Baxter})$$

Sendo, θ_{CB} : ângulo de contato de Cassie-Baxter; onde f : fração da superfície sólida que é umedecida pelo líquido (KUMAR; NANDA, 2019).

Na Figura 6 encontra-se representado o comportamento particular de uma gota d'água sobre uma superfície sólida de acordo com os modelos de Young (1804), Wenzel (1936) e Cassie-Baxter (1944).

Figura 6. Molhabilidade com base nos modelos de a) Young; b) Wenzel e; c) Cassie-Baxter.



Fonte: Adaptado (KAVITHA SRI *et al.*, 2020)

A partir do conhecimento desses modelos, os materiais hidrofóbicos passaram a ser aplicados em diversas áreas para atender inúmeras demandas, dentre as quais podem ser citados os problemas relacionados às misturas água/óleo. Uma vez que, os óleos se caracterizam como líquido hidrofóbico, faz-se necessário materiais com propriedades de superfície também hidrofóbicas para promover uma separação eficiente desses líquidos (SANKARANARAYANAN *et al.*, 2021).

Além dessa questão, que representa uma séria ameaça para a sociedade, há várias outras que podem ser mencionadas como é o caso dos agentes microbianos. Nesse segmento um grande desafio é impedir que ocorra a fixação microbiana nas superfícies, sendo que, os materiais com características hidrofóbicas atendem satisfatoriamente, tendo em vista que uma superfície repelente a água não permite que os microrganismos e seus biofilmes se instalem (CRICK *et al.*, 2011).

Esses são exemplos de aplicações possíveis aos materiais hidrofóbicos, e que podem se estender a inúmeros segmentos que vão além do âmbito microbiológico e de separação água/óleo (AHMAD *et al.*, 2018). Nessa perspectiva, os compostos de nióbio surgem como uma nova proposta na composição desses materiais a fim de somar com novas propriedades (JEONG; JUNG; KIM, 2014)

1.3.4 APLICAÇÕES

1.3.4.1 Materiais separadores de misturas água/óleo

O nível de contaminação dos recursos hídricos com óleo tem aumentado continuamente na maior parte do mundo (SANKARANARAYANAN *et al.*, 2021). A Federação Internacional de Poluição por Petroleiros informou que de 1970 a 2015, aproximadamente 5,72 milhões de toneladas de óleo foram perdidas em decorrência de grandes acidentes industriais e de águas residuais oleosas. Essas ações podem resultar em graves problemas ambientais além de ameaçarem a vida humana (WANG; CHEN, 2017). Com isso, o desenvolvimento de materiais funcionais alternativos para a separação água/óleo de forma eficiente e econômica tem atraído crescente interesse de pesquisa (ABU-THABIT; UWAEZUOKE; ABU ELELLA, 2022).

Atualmente, existem vários tipos de materiais utilizados para tal finalidade, dentre os quais podem ser citados: argilas e óxidos (MANGADLAO *et al.*, 2018), membranas têxteis (KHAN *et al.*, 2018), esponjas (JIANG *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2019), skimmers (NGUYEN *et al.*, 2021) e aerogéis (LANG *et al.*, 2019). Estes podem ser aplicados através de métodos convencionais, sendo os mais comuns: a separação por gravidade, centrifugação (PADAKI *et al.*, 2015; XUE *et al.*, 2014), adsorção (LIU *et al.*, 2015), filtração (RASOULI *et al.*, 2021), eletroflotação (LI *et al.*, 2021), coagulação e floculação (HEMPOONSERT; TANSEL; LAHA, 2010) e, de certa forma, também é comum que haja a combinação de dois métodos (LIU *et al.*, 2021).

Esses métodos convencionais apresentam algumas desvantagens, como alto custo, uso de compostos tóxicos, grande espaço para instalação e geração de poluentes secundários (PADAKI *et al.*, 2015). Dessa forma, torna-se urgente o desenvolvimento de uma abordagem fácil, rápida, barata e eficaz (JIANG *et al.*, 2019). Esses fatores podem ser alcançados através da atribuição de características hidrofóbicas a certos materiais de forma que os mesmos passem a apresentar uma especial resistência à água e assim, apresentem excelente comportamento de separação água/óleo (CHENG *et al.*, 2018).

Uma das principais propriedades dos materiais hidrofóbicos destinados a essa utilização está na sua durabilidade e possibilidade de reutilização (ZAREEI POUR *et al.*, 2019). Por exemplo, Guo *et al.* (2018) utilizaram telas de aço inoxidável e as revestiram com resina epóxi e argila haloisita modificada com hexadeciltrimetoxisilano (HDTMS). Enquanto a resina garantiu melhor estabilidade do revestimento, a haloisita silanizada promoveu hidrofobicidade às telas. Com isso, as telas agora hidrofóbicas e mais resistentes foram capazes de separar misturas água/óleo com uma eficiência superior a 98% que permaneceu inalterada ao longo de

25 ciclos de reutilização. Sharma, Singh e Vaish (2019) optaram em utilizar tecido-não-tecido modificado com fuligem de diesel. Nesse caso, a presença da estrutura do carbono presente na fuligem do diesel atribuiu hidrofobicidade ao material e promoveu uma capacidade superior a 95% na separação água/óleo, podendo ser reutilizado até 10 vezes. Li *et al.* (2018) modificaram esponjas de poliuretano com óxidos de ferro, tetraetoxissilano e trimetoxi (1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecil) silano, tornando-a superhidrofóbica, que conseqüentemente, facilitou o processo de separação água/óleo. Wang *et al.* (2016) utilizaram fibras de papel para serem utilizados como filtros separadores, a partir de sua modificação com dois tipos de silano: octadeciltriclorossilano e metiltriclorossilano. Dessa forma, as fibras de papel que antes eram hidrofílicas passaram a se apresentar como hidrofóbicas após a ação dos silanos ancorados, com isso, a separação obteve sucesso de 99,4% de eficiência que reduziu para 95% após 20 ciclos. Nguyen *et al.* (2021) trabalharam nesse mesmo segmento utilizando argilas do tipo vermiculitas, inicialmente, expandindo-as com peróxido de hidrogênio e em seguida estabelecendo sua interação com o polidimetilsiloxano. Esses materiais resultantes foram aplicados como um skimmer para coletar o óleo do sistema, o qual resultou em um rendimento de 70% de óleo coletado.

A partir desses exemplos, percebe-se que a maioria dos trabalhos utilizaram silanos para atribuir característica hidrofóbica a diferentes materiais, seja em telas, fibras, argilas ou esponjas, conforme mencionados. Isso aponta para a importância desse grupo orgânico em modificar a afinidade de certos materiais com a água, que se estende também para demais substâncias de baixa energia superficial, como reagentes contendo flúor, ou mercaptanos (GUO *et al.*, 2020). Apesar dos silanos, em especial, serem bastante explorados, na literatura não há relatos de sua associação com compostos de nióbio destinados à separação de misturas água/óleo.

1.3.4.1.1 Superfícies bioinspiradas

As superfícies com características hidrofóbicas são inspiradas em inúmeros modelos que a natureza oferece, como por exemplo: folhas de lótus, pétalas de rosa, asas de borboleta e pele de tubarão (AVRAMESCU *et al.*, 2018; KUMAR; NANDA, 2019). Esses e outros modelos dos reinos vegetal e animal possuem texturas hierárquicas para obter repelência à água de forma aprimorada e robusta (CHECCO; RAHMAN; BLACK, 2014; LUO *et al.*, 2021a).

Inspirados nesses exemplos é possível, portanto, obter superfícies hidrofóbicas artificiais que devem partir da combinação de duas características: (i) construção de estruturas hierárquicas para melhorar a rugosidade e, (ii) diminuição da energia livre da superfície (SEEHARAJ *et al.*, 2018; SEYED SHAHABADI; BRANT, 2019). Essas condições são racionalizadas pelo modelo de Cassie-Baxter, onde as bolhas de ar presas entre as fases líquida e sólida leva, a uma superfície com baixa adesão sólido-líquido e, conseqüentemente, alto valor de ângulo de contato (CHECCO; RAHMAN; BLACK, 2014; SEYED SHAHABADI; BRANT, 2019).

Com base nisso, Checco, Rahman e Black (2014) compararam duas superfícies quimicamente idênticas, sendo uma plana e outra com rugosidade hierárquica, e observaram que esta última gerou espaçamentos e alturas na superfície que contribuíram satisfatoriamente para a hidrofobicidade. Os autores chegaram a essa conclusão a partir da avaliação que fizeram com superfícies de silício planas e rugosas na presença do agente sililante octadeciltriclorossilano (OTS). A partir disso observaram que independente do formato da rugosidade (cones ou pilares), esta condição contribuiu para uma maior hidrofobicidade comprovada através de altos valores ângulos de contato, enquanto que as superfícies lisas em contato com o mesmo silano resultaram em uma hidrofobicidade menos pronunciada.

Esse fenômeno também foi observado por Tang *et al.*, (2019) que prepararam estruturas hierárquicas de polidopamina (PDA), nanopartículas de sílica e o agente sililante hexadeciltrimetoxissilano (HDTMS) como revestimentos de papel filtro. Os autores observaram que o papel filtro passou de uma superfície lisa para rugosa de acordo com o aumento da concentração de nanopartículas de sílica aderidas. A presença de PDA melhorou significativamente a adesão da sílica à superfície do papel, enquanto o HDTMS diminuiu a energia superficial, contribuindo para a característica hidrofóbica gerada. Como resultado dessa modificação, o papel filtro que antes era hidrofílico apresentou característica hidrofóbica comprovado através do ângulo de contato de 136° formado entre sua superfície e a água.

Toda essa abordagem que envolve superfícies bioinspiradas com destaque para rugosidade hierárquica e baixa energia superficial se enquadra como um segmento vasto e diversificado, logo, uma visão direcionada para separadores de misturas água/óleo representa apenas uma área dentre uma seleção de tópicos.

Nesse sentido, relacionando essa temática com os tecidos é importante destacar que a formação de estruturas hierárquicas na superfície desses materiais combinada com grupos de

baixa energia superficial são fatores primordiais que podem torná-los possíveis candidatos para a separação de misturas água/óleo (LIU *et al.*, 2015; TANG *et al.*, 2019).

Dentro desse contexto Huang *et al.* (2021) optaram por construir estruturas hierárquicas com tecidos poliéster, nanopartículas de sílica, tetraetilortosilicato (TEOS) e HDTMS. A combinação da sílica hidrolisada pelo TEOS contribuiu para um ancoramento eficaz do silano HDTMS em sua superfície, que posteriormente foi aplicado como revestimento para o tecido. Essa modificação aumentou a rugosidade e conferiu hidrofobicidade ao poliéster que o tornou suficientemente capaz de separar misturas água/óleo com eficiência superior a 99,5% e possibilidade de reuso em até 10 ciclos.

Além do poliéster, Liu *et al.* (2015) também trabalharam com tecidos de algodão, ambos associados a hidróxidos duplos lamelares (LDHs) que posteriormente foram modificados com o tensoativo laurato de sódio, com o objetivo de diminuir a energia livre da superfície. Os autores concluíram que a modificação dos tecidos apenas com o LDH resultou em um aumento significativo da rugosidade. Isso facilitou a modificação posterior com o tensoativo que garantiu hidrofobicidade aos materiais têxteis e a capacidade de separar misturas água/óleo com eficiência superior a 97%.

Zhang *et al.* (2019), por sua vez, desenvolveram seus estudos a partir de uma malha de aço inoxidável revestida com LDHs modificados com o silano 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodeciltrietoxissilano (PFTS). De forma análoga ao exemplo anterior, o LDH contribuiu com a formação da rugosidade hierárquica superficial, que refletiu em um ancoramento eficaz do silano e promoveu características hidrofóbicas para a malha revestida. Essa proposta resultou no desempenho eficiente da malha de até 98% na separação de água/óleo. Os autores ainda ressaltaram que a camada orgânica estável forneceu ao material a capacidade de lidar com os ambientes oleosos mais agressivos.

Com base nesses relatos, nota-se que a formação da rugosidade hierárquica é de grande importância pois as estruturas simples dos materiais filtrantes, sendo neste caso os tecidos, podem ser destruídas pela passagem da vazão de líquido. Isso pode ocorrer devido à fraca interação com os compostos de baixa energia superficial, logo, a durabilidade e a reutilização do tecido revestido podem não atender às expectativas. Dessa forma, aumentar a força de interação entre a superfície do material e o revestimento hidrofóbico é um desafio constante (TANG *et al.*, 2019).

Os casos mencionados mostraram que diversos compostos podem ser utilizados no revestimento de tecidos, no objetivo de contribuir para a formação de uma superfície

hierárquica e, conseqüentemente melhorar a rugosidade desses materiais. Nessa mesma perspectiva, o ácido nióbio também pode se apresentar como um candidato ideal na construção dessa rugosidade hierárquica em materiais têxteis, além de oferecer condições favoráveis para interagir com substâncias de baixa energia superficial. Essa possibilidade surge apoiada no fato de que sua estrutura conta com hidroxilas capazes de ancorar os agentes sililantes que podem atribuir hidrofobicidade. Com isso, a modificação de materiais têxteis com o ácido nióbico silanizado é lançada no presente trabalho como alternativa para ampliar a gama de materiais aplicados nesse segmento. Essa proposta corresponde a uma abordagem inédita, uma vez que, ainda é algo desconhecido na literatura e que precisa ser investigado.

Com base nessa abordagem, vale ressaltar que os materiais bioinspirados merecem grande atenção pois servem como base e impulsionam a busca por novos materiais com propriedades mecânicas estáveis e boa durabilidade com finalidade direcionada para o segmento de separação água/óleo.

1.3.4.2 Materiais antimicrobianos

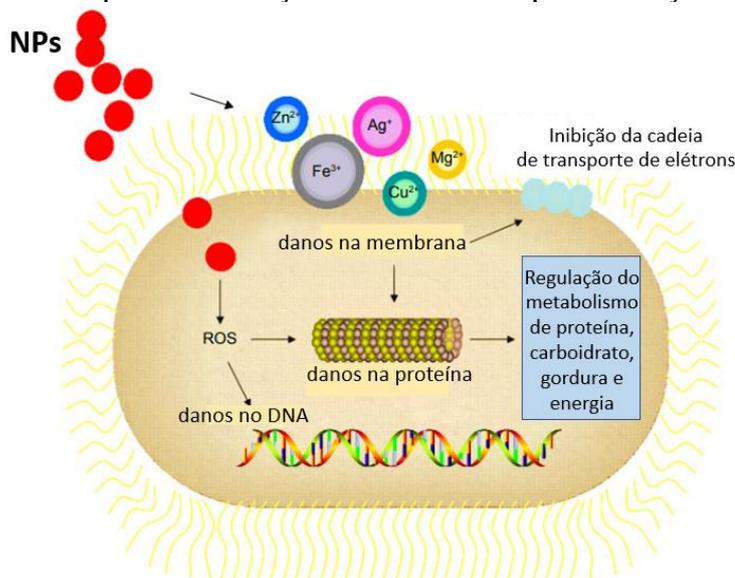
Os materiais antimicrobianos são agentes capazes de tratar ou prevenir doenças infecciosas decorrentes da colonização microbiana (TAMAYO *et al.*, 2016). Com relação ao tratamento dessas doenças, os antimicrobianos podem ocasionar a morte ou inibição no crescimento de microrganismos antes que os mesmos se instalem em superfícies (KUGEL; STAFSLIEN; CHISHOLM, 2011).

Com isso, a ação antimicrobiana pode ser manifestada de diferentes formas: i) liberação de biocida; ii) ativação por contato e, iii) antiadesão (ADLHART *et al.*, 2018). Os antimicrobianos podem apresentar apenas uma dessas ações como também um sinergismo das mesmas (TAMAYO *et al.*, 2016).

Na classe dos materiais que agem através da liberação de biocida encontram-se as nanopartículas (NPs) metálicas tais como cobre, prata e zinco, cuja toxicidade é o que garante seus efeitos antimicrobianos (TAMAYO *et al.*, 2016). As nanopartículas interagem diretamente com as células microbianas por múltiplos mecanismos: levando à formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) que ocasionam danos na membrana, na proteína e no DNA; através da interação direta com a membrana celular em casos que se tem NPs baseadas em metais, chamados de nanopartículas metálicas (WANG; HU, 2017). Nesse caso, os íons metálicos liberados podem interromper a transferência de elétrons através da membrana, sendo, portanto, prejudicial à célula bacteriana pois acaba comprometendo a atividade enzimática, que causa

alteração na estrutura celular, afeta os processos fisiológicos normais e, por fim, causa a morte microbiana (MARYAN; MONTAZER, 2014; WANG; HU, 2017). Com base nesses efeitos, a Figura 7 apresenta o esquema simplificado da ação das NPs metálicas em uma célula bacteriana.

Figura 7. Esquema simplificado da ação antimicrobiana pela liberação de íons metálicos.



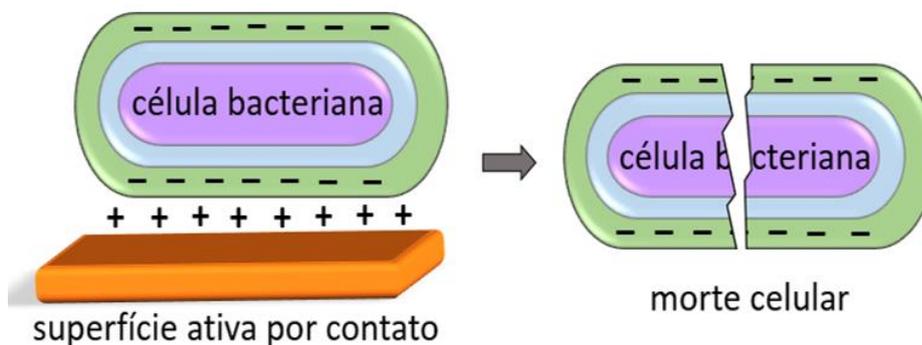
Fonte: (WANG; HU, 2017)

Os relatos na literatura envolvendo compostos de nióbio impregnados com metais de transição abordam a liberação de biocida baseadas na justificativa de que o nióbio pode estabelecer interações moderadamente fortes com esse metais (ZIOLEK; SOBCZAK, 2017), e assim, compor um material com ação antimicrobiana através da toxicidade manifestada pelo metal. A exemplo disso, Wojcieszak *et al.*, (2016) prepararam filmes finos de óxidos mistos a base de (Cu,Ti,Nb)O_x com propriedades antibacterianas e antifúngicas. Por sua vez, Ou *et al.*, (2017), sintetizaram um implante de titânio-nióbio com adição de prata que apresentou desempenho antibacteriano.

Além da liberação de biocida, há também a ação antimicrobiana por contato. O mecanismo de superfícies ativas por contato, como o próprio nome sugere, desativa o microrganismo quando o mesmo entra em contato com a superfície contendo o agente antimicrobiano imobilizado através de ligações covalentes ou interação eletrostática (OJOGBO; WARD; MEKONNEN, 2020). Nesse sentido, o grupo biocida não é liberado, mas fixado à superfície, geralmente por meio de cadeias poliméricas. Essas cadeias permitem que o biocida alcance a membrana citoplasmática da bactéria e a perfure, ocasionando a morte celular (ADLHART *et al.*, 2018).

A Figura 8 apresenta a ação por contato de uma superfície antimicrobiana carregada positivamente que atrai a célula bacteriana carregada negativamente.

Figura 8. Esquema simplificado da ação antimicrobiana por contato.

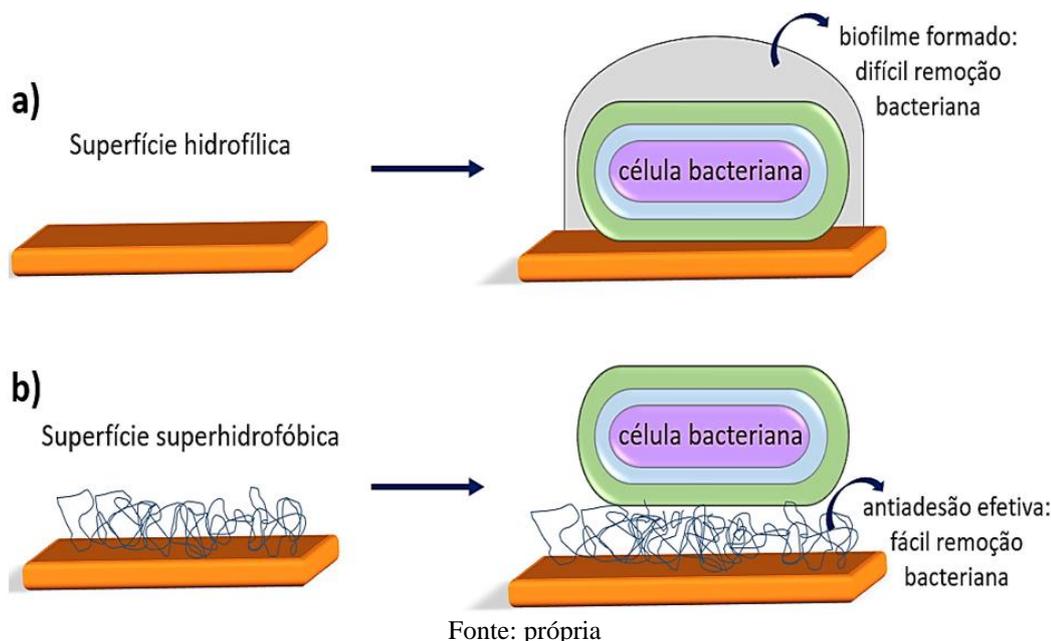


Fonte: própria

Os agentes antimicrobianos utilizados a este respeito variam de produtos químicos sintéticos, como compostos de amônio quaternário (QACs), policátions e vários antibióticos, a biomoléculas naturais, como quitosana, peptídeos antimicrobianos e enzimas antimicrobianas (YU; WU; CHEN, 2015). O CTAB é um dos QACs mais utilizados na modificação do ácido nióbio (conforme listado na Tabela 1 no tópico 1.3.2.1). No entanto, seu uso direcionado para aplicação antimicrobiana ainda é escasso. A aplicação de compostos de nióbio na composição de antimicrobianos que agem via ação por contato também é assunto desconhecido na literatura.

Por fim, a ação antimicrobiana também pode ser manifestada por materiais que possuam superfícies antiadesivas, cujo mecanismo de ação não anula ativamente o crescimento microbiano, mas impedem a formação do biofilme, ou permite que o mesmo seja facilmente removido (KUGEL; STAFSLIEN; CHISHOLM, 2011). Nesta categoria estão presentes os materiais com caráter superhidrofóbico (SH) que representam uma nova estratégia capaz de reduzir a força de adesão entre as bactérias e uma superfície sólida, permitindo que haja uma fácil remoção bacteriana (ZHANG; WANG; LEVÄNEN, 2013), diferentemente do comportamento de uma superfície hidrofílica, como é apresentado na Figura 9.

Figura 9. Superfícies a) hidrofílica e b) superhidrofóbica frente às células bacterianas.



Tratando-se de materiais antimicrobianos, torna-se cada vez mais interessante e necessário explorar a ação antiadesiva através das superfícies superhidrofóbicas que apesar de não ocasionar a morte bacteriana, atua contra sua deposição em superfícies em geral (ZHANG; WANG; LEVÄNEN, 2013). No entanto, quando as colônias bacterianas se aderem nas superfícies de materiais, principalmente biomédicos, a tendência é que ocorra a disseminação microbiana que pode gerar vários problemas por infecções relacionadas à saúde humana, o que é especialmente crítico em pacientes hospitalizados (ARCIOLA; CAMPOCCIA; MONTANARO, 2018).

Além de serem explorados como antimicrobianos, os materiais hidrofóbicos e superhidrofóbicos podem ser destinados para outras áreas e aplicados como: anti-incrustantes; anticongelantes; autolimpantes (CUI *et al.*, 2018; JEEVAHAN *et al.*, 2018; MOHAMED; ABDULLAH; YOUNAN, 2015; SIMPSON; HUNTER; AYTUG, 2015; VAZIRINASAB; JAFARI; MOMEN, 2018; WEN; GUO; LIU, 2017); e ainda são úteis nos segmentos que envolvem restauração dentária (MOUSSA; FOK; APARICIO, 2019); separação água/óleo (FU, 2013); isolamento de células cancerígenas (AVRAMESCU *et al.*, 2018).

As diversas aplicações atribuídas aos materiais hidrofóbicos e superhidrofóbicos explica o objetivo pelo qual o presente trabalho encontra-se direcionado. Nessa perspectiva, atribuir características hidrofóbicas aos compostos de nióbio, especificamente ao ácido nióbio mostra-se como um novo segmento em que não há relatos científicos, e impulsiona para ampliar cada vez mais as aplicações do ácido nióbio.

CAPÍTULO 2

TECIDOS DE POLIÉSTER REVESTIDOS
COM ÁCIDO NIÓBICO SILANIZADO PARA
SEPARAÇÃO DE SISTEMAS ÁGUA/ÓLEO

CAPÍTULO 2 – TECIDOS DE POLIÉSTER REVESTIDOS COM ÁCIDO NIÓBICO SILANIZADO PARA SEPARAÇÃO DE SISTEMAS ÁGUA/ÓLEO.

2.1 INTRODUÇÃO

Acidentes frequentes com derramamento de óleo e descarga industrial de solventes orgânicos têm causado impactos catastróficos nos ecossistemas aquáticos, além de ameaçarem a vida marinha e gerarem enormes perdas econômicas (WU *et al.*, 2017; XIE *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2020). Essas consequências decorrem de resíduos oleosos que flutuam ou fluem lentamente na superfície da água, dando origem às misturas água/óleo (ZHAO *et al.*, 2021).

A filtração é um método de separação que vem se destacando ao longo da última década, devido ao menor consumo de energia e menor potencial de produção de poluentes secundários (RASOULI *et al.*, 2021). A filtração realizada, particularmente, a partir de filtros com propriedades hidrofóbicas tem demonstrado eficiência de separação superior, repetibilidade, alta estabilidade mecânica e química (BESHKAR; SALAVATI-NIASARI; AMIRI, 2020). Nesse contexto, o fator hidrofobicidade possui grande relevância tendo em vista que os compostos oleosos também são hidrofóbicos, logo, os filtros ao assumirem essa propriedade acabam contribuindo para uma separação eficaz (CHENG *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2022; PHAN *et al.*, 2021; SANKARANARAYANAN *et al.*, 2021).

Com base nisso, muitos pesquisadores tem optado pelo uso de tecidos, que apesar de serem hidrofílicos, disponibilizam suas hidroxilas presentes na superfície da celulose para possíveis interações com substâncias que lhes atribuem essa característica hidrofóbica (BESHKAR; SALAVATI-NIASARI; AMIRI, 2020). Sendo assim, há tecidos dos mais variados tipos que são explorados como filtros capazes de separar misturas água/óleo, os quais podem ser citados, os tecidos de algodão (LUO *et al.*, 2021b), poliéster (XIE *et al.*, 2022), tecido-não-tecido (SHARMA; SINGH; VAISH, 2019), e malhas de aço (GUO *et al.*, 2018). Dentre estes, o algodão é amplamente utilizado por ser barato e de fácil obtenção, no entanto, é improvável que permaneçam estáveis em ambientes químicos agressivos (LI *et al.*, 2018a).

Diante dessa realidade, o poliéster surge como nova alternativa para este segmento devido às suas propriedades mecânicas flexíveis e robustas, tornando-se, portanto, alvo de inúmeras pesquisas recentes e candidato ideal para a separação de água/óleo (LIU *et al.*, 2016; MA *et al.*, 2018). No entanto, sabendo da sua natureza hidrofílica, a atribuição de hidrofobicidade faz-se necessária e pode ser promovida por meio da pulverização (GUO *et al.*,

2020), polimerização (JIANG *et al.*, 2018), imersão (LUO *et al.*, 2021b) ou deposição (ZAREEI POUR *et al.*, 2019) de substâncias de baixa energia superficial (GUO *et al.*, 2020).

Nessa classe de substâncias com baixa energia superficial encontram-se os silanos, sendo os mais comuns aqueles que possuem os grupos funcionais: vinil, cloropropil, epóxi, metacrilato, amina e mercapto (AHANGARAN; NAVARCHIAN, 2020). Cada um destes possui características próprias, bem como diferentes graus de estabilidade térmica (KREGIEL, 2014), porém, com a mesma função de conectar substâncias orgânicas a inorgânicas (LIANG *et al.*, 2018).

A Tabela 3 apresenta alguns casos abordados na literatura que envolvem o uso de tecidos de poliéster modificados com diferentes silanos, e aplicados como separadores de água/óleo.

Tabela 3. Poliéster modificados com moléculas orgânicas, especialmente silanos, para separação água/óleo.

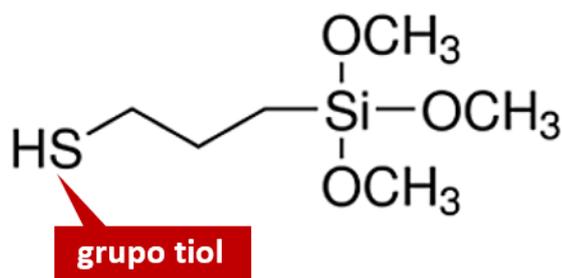
Modificadores	Óleos	Métodos	Eficiências (%)	Referências
TCMS	petróleo bruto	Deposição de vapor químico	100%*	(ZHANG; SEEGER, 2011)
LDH/Laurato de Sódio	gasolina, diesel, n-hexano, clorofórmio, éter de petróleo e tolueno	Crescimento <i>in situ</i>	> 97%	(LIU <i>et al.</i> , 2015)
Óxido de grafeno/ MPTMS/PDMS /TMPTA	Triclorometano, hexano, tolueno, diclorometano, éter de petróleo	Imersão/ Exposição sob luz UV	99,8%	(LIAO <i>et al.</i> , 2018)
PDMS/TEOS/ cera de parafina	Óleo bruto, óleo de amendoim, diesel, ciclohexano, n-hexano	Incrustação	82-95%	(ZHAO <i>et al.</i> , 2019)
APTMS/ PFTS	Óleo nonano	Imersão	98,61%	(CHEN <i>et al.</i> , 2019)
HDTMS/PMHS HTPDMS	Hexano, diclorometano	Sol-gel	98,5-99,8%	(HUANG <i>et al.</i> , 2022)

TCMS: triclorometilsilano; MPTMS: mercaptopropiltrimetoxisilano; PDMS: polidimetilsiloxano; TMPTA: triacrilato de trimetilpropano; LDH: hidróxidos duplo lamelares; TEOS: Tetraetoxisilano; APTMS: Aminopropiltrimetoxisilano; PFTS: 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltrimetoxisilano; HDTMS: Hexadeciltrimetoxisilano; PMHS: polimetilhidrosiloxano; HTPDMS: PDMS terminado em hidroxila. *Percentual de água coletada.

A eficiência de cada sistema apresentada na Tabela 3 é fortemente influenciada pela hidrofobicidade exercida por cada silano no poliéster, embora outras substâncias também sejam utilizadas em alguns desses casos.

De forma particular, no trabalho de Liao *et al.* (2018), o agente sililante utilizado contém o grupo mercapto, especificamente o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS), que contribuiu para que o tecido apresentasse uma excelente capacidade de separação água/óleo. Essa contribuição é reflexo da sua estrutura que conta com o grupo tiol terminal (–SH) ligado ao átomo de silício, que, por sua vez, é coordenado por três grupos metóxi (ZIOLEK; SOBCZAK, 2017), conforme apresentado na Figura 10.

Figura 10. Estrutura do agente sililante: 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.



Pesquisas que relacionam o MPTMS com tecidos de poliéster ainda são limitadas, podendo ser encontrado na literatura apenas o trabalho de Liao *et al.* (2018), citado anteriormente e listado na Tabela 3. Neste trabalho é interessante perceber que, os autores também fizeram uso de outros compostos, a exemplo do óxido de grafeno, no intuito de contribuir para a modificação do tecido, e conseqüentemente, garantir maior eficiência na separação água/óleo. Exemplos como esse impulsionam o surgimento de novas pesquisas que envolvam o poliéster com o MPTMS, associados a outros compostos que possam facilitar o processo de modificação do tecido e, assim, destiná-lo para a finalidade aqui discutida.

Outro ponto importante a ser considerado refere-se à formação de micro/nanoestruturas hierárquicas e incorporação de moléculas orgânicas para gerar uma baixa energia superficial. Estes são considerados fatores-chave para a construção de materiais com características hidrofóbicas (SEEHARAJ *et al.*, 2018). Com base neste princípio, vários métodos foram desenvolvidos para preparar materiais hidrofóbicos, dentre os quais podem ser citados: litografia, auto-montagem, eletrofiação, deposição de vapor químico, processo sol-gel, corrosão e modelagem. No entanto, as duras condições de operação, equipamentos especiais e processos demorados limitam sua produção e aplicação em larga escala (LIAO *et al.*, 2018).

Diante desse contexto, uma nova proposta surge no intuito de associar o tecido poliéster com o MPTMS juntamente com compostos de nióbio, especificamente o ácido nióbico. Essa proposta é lançada considerando não só as vantagens do tecido e do silano, como também levando em consideração os fatores positivos que o elemento nióbio pode promover, através de sua natureza não tóxica (BAENA *et al.*, 2006), além de reagir facilmente com compostos orgânicos. A presença de micropartículas de ácido nióbico modificadas com moléculas que conferem baixa energia superficial como MPTMS, possibilita o surgimento de novas propostas ainda desconhecidas na literatura, seja pela sua interação com o tecido, seja pela sua associação com o próprio silano. Sendo assim, a combinação desses três componentes abre novas possibilidades no que diz respeito aos separadores água/óleo.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar o ácido nióbico puro e modificado com silano contendo grupo tiol, e aplicá-los como revestimentos em tecidos poliéster para separação água/óleo.

2.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência do tempo de síntese do ácido nióbico com ênfase nas características amorfa/cristalina do material;
- Modificar o ácido nióbico com o 3-mercaptopropiltrimetoxisilano por reação de silanização;
- Caracterizar os materiais através das técnicas: DRX, FTIR, TG, MEV, AFM e molhabilidade;
- Revestir tecidos de poliéster com o ácido nióbico puro e silanizado, e avaliar a eficiência e a vazão de separação dos sistemas água/óleo ao longo de 20 ciclos de reuso;
- Avaliar a estabilidade hidrofóbica do tecido revestido diante das variações de pH, temperatura e desgastes por abrasão.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 REAGENTES

- Oxalato amoniacal de nióbio, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].3\text{H}_2\text{O}$ da CBMM;
- Hidróxido de sódio, NaOH, da Synth;
- 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS), $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$, da Sigma-Aldrich;
- Álcool Etílico, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ P.A da Synth;
- Xileno, C_8H_{10} , da Sigma-Aldrich;
- Querosene comercial;
- Óleo vegetal comercial;

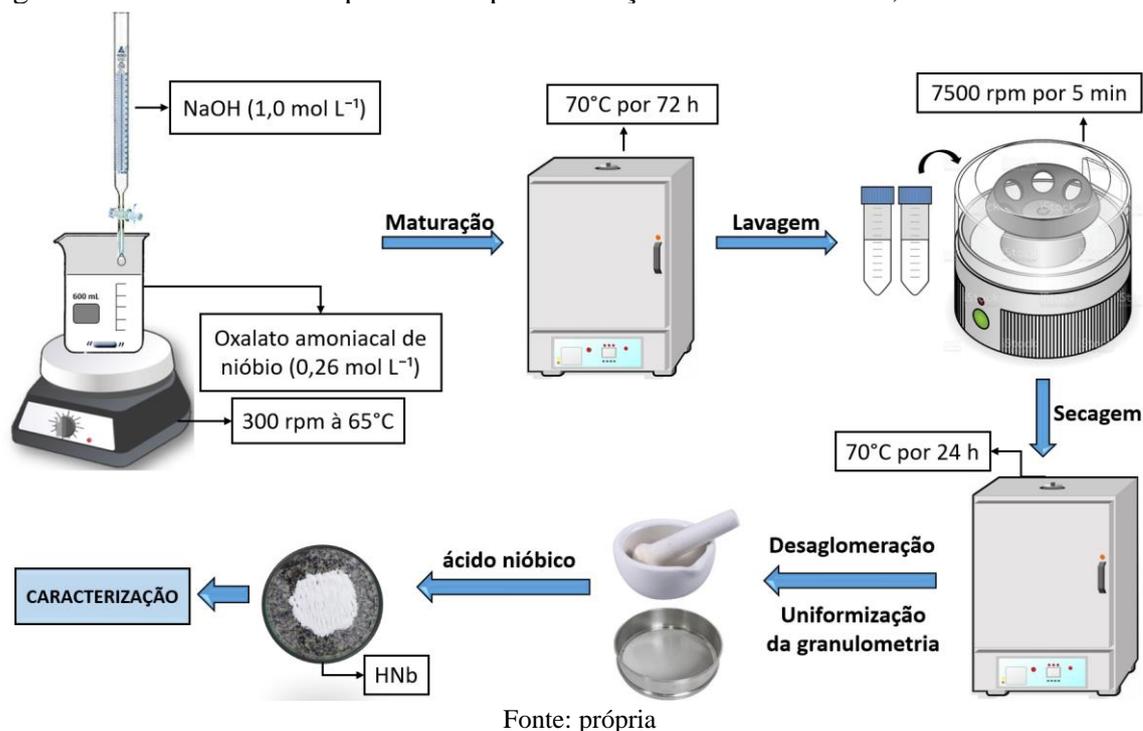
2.3.2 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

2.3.2.1 Síntese do ácido nióbico

A síntese do ácido nióbico foi realizada com base na metodologia descrita por Chagas *et al.* (2013). Para isso preparou-se, inicialmente, 100 mL de uma solução de $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ do sal precursor de nióbio, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].3\text{H}_2\text{O}$, seguida da adição gradual da solução de NaOH a 1 mol L^{-1} , sob agitação mecânica constante a 300 rpm e temperatura de 65°C . Vale destacar que, a adição da base ocorreu em diferentes velocidades: $0,13 \text{ mL min}^{-1}$, $0,066 \text{ mL min}^{-1}$ e $0,022 \text{ mL min}^{-1}$, que correspondem aos tempos de 0,5 h, 1 h e 3h, respectivamente.

Cessou-se a adição da solução alcalina quando a mistura atingiu pH 7, indicando a formação do precipitado que, por sua vez, permaneceu em estufa à 70°C , durante 72 h para maturação. Após essa etapa, lavou-se o precipitado com água destilada utilizando-se centrífuga a 7500 rpm, durante 5 min. Por fim, secou-se o sólido em estufa à 70°C por 24 h, seguida da uniformização da granulometria na malha de 200 mesh, e armazenamento do sólido resultante denominado de HNb, com rendimento final de aproximadamente 30% em massa. O procedimento experimental descrito para esta síntese encontra-se esquematizado na Figura 11.

Figura 11. Procedimento experimental para obtenção do ácido nióbio, rotulado como HNb.



2.3.2.2 Reação subsequente: modificação do HNb com MPTMS

A modificação do ácido nióbio com o agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano ocorreu por meio da reação de silanização, baseada na metodologia descrita por Queiroga *et al.* (2019) que aplicaram para bentonitas.

Nesse caso, o HNb foi previamente seco em estufa à 100°C, durante 24 h e, então, 4 g deste sólido foi suspenso em 100 mL de xileno, seguida da adição de 10 mL do silano MPTMS, sob agitação mecânica constante de 180 rpm durante um período de 48 h, em atmosfera de nitrogênio e temperatura de 100°C. Em seguida, lavou-se o sólido em centrífuga a 7500 rpm, durante 5 min. A lavagem ocorreu primeiramente com o xileno e, em seguida, com álcool etílico para remoção do silano que permaneceu livre no meio sem reagir. Após essa etapa o sólido permaneceu em estufa durante 24 h à 70°C, finalizando com a uniformização da granulometria e armazenamento deste sólido denominado de HNb-MPTMS. O esquema dessa síntese está apresentado na Figura 12.

Figura 12. Silanização do ácido nióbbico para obtenção do material HNb-MPTMS.



Fonte: própria

2.3.3 CARACTERIZAÇÕES

As caracterizações dos materiais foram realizadas a partir da técnica de difração de raios X (DRX), no qual fez-se uso do difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, operando sob fonte de radiação de Cu ($\lambda = 1,52\text{\AA}$) com velocidade de varredura de $0,5^\circ \text{ s}^{-1}$, e com variação de 2θ de 5° a 80° , voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA em temperatura ambiente. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) também foi utilizada para caracterização dos materiais sólidos. Esta análise foi realizada utilizando o espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, no modo transmitância, utilizando pastilhas de KBr na região de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} e 20 acumulações. Realizou-se ambas análises no Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM), localizado no Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, campus I.

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) foram obtidas em um analisador térmico da marca Shimadzu, modelo DTG-60H, utilizando-se cadinhos de alumina com aproximadamente 8 mg do sólido, atmosfera de nitrogênio sob vazão de 100 mL min^{-1} na faixa de temperatura de 30 a 650°C , e com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Realizou-se esta análise no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS), localizado no Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, campus I.

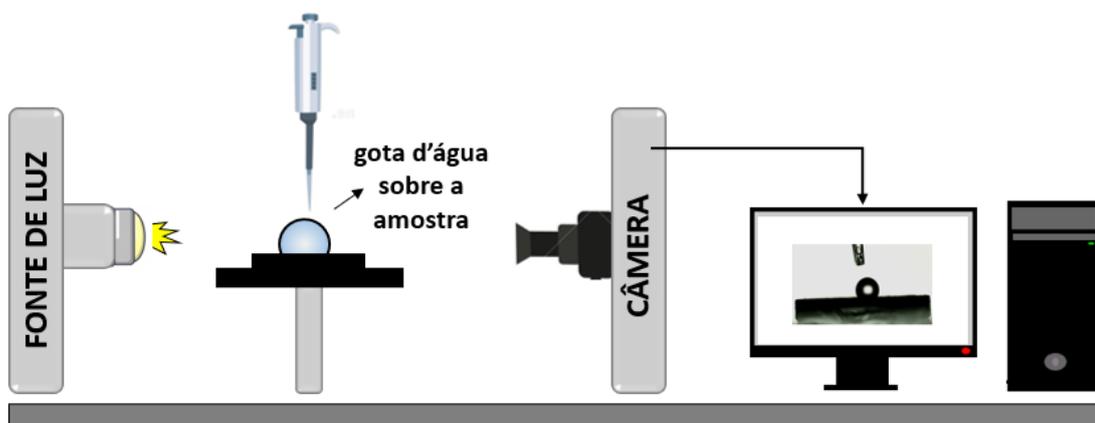
A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi executada a fim de se obter uma visão geral sobre a morfologia dos sólidos. Para isso, as amostras foram aderidas em fitas de carbono, recobertas com ouro e analisadas em um microscópio da marca Tescan, modelo Vega 3, com voltagem de 5 kV e ampliações variadas de 1000x até 50000x. Realizou-se esta análise no Núcleo de Pesquisa de Materiais (NEPEM) localizado no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, campus I.

2.3.3.1 Hidrofobicidade

A avaliação da hidrofobicidade a partir do ângulo de contato como medida de molhabilidade é uma técnica útil para comprovar a modificação na superfície, uma vez que a incorporação de silano orgânico pode atribuir hidrofobicidade ao material (BEE *et al.*, 2018).

Dessa forma, o teste de molhabilidade se baseia na deposição de um líquido sobre uma superfície sólida, e é caracterizada pelo ângulo de contato (θ) que se forma na interface em que o líquido, o ar e o sólido coexistem (HUHTAMÄKI *et al.*, 2018; STRNAD *et al.*, 2016). Dessa forma, verificou-se o ângulo de contato através da deposição de uma gota de água destilada sobre as amostras em formato de pastilhas. Para isso, utilizou-se uma pipeta de precisão e uma câmera para capturar as imagens, enquanto os valores de cada ângulo formado foram calculados a partir do software SurfTens 4.5. A Figura 13 apresenta o aparato utilizado para a realização desse teste.

Figura 13. Aparato utilizado para análise de ângulo de contato.



Fonte: própria

Realizou-se esta análise de molhabilidade no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), localizado no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, campus I.

As amostras em formato de pastilhas ainda foram colocadas em contato com uma mistura simples de água e óleo vegetal, no objetivo de visualizar o comportamento prévio desses materiais em contato com as fases aquosa e oleosa, simultaneamente.

2.3.4 PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS TECIDOS FILTRANTES

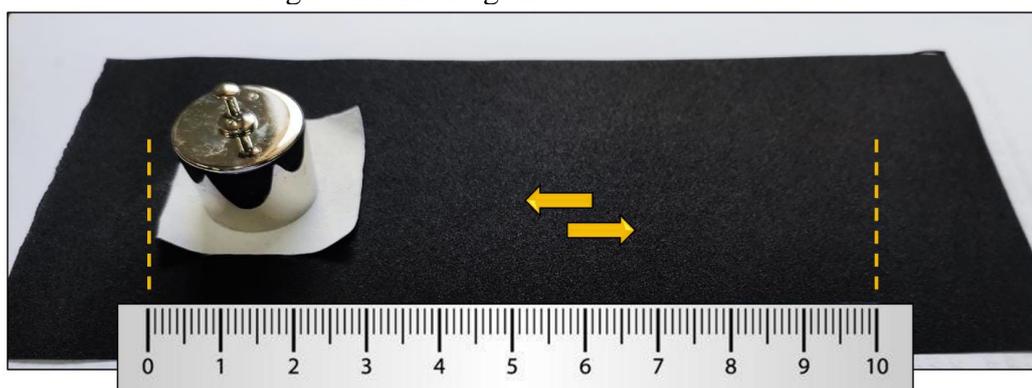
O tecido utilizado, neste trabalho, como filtro é do tipo poliéster, obtido em comércio local. Inicialmente, realizou-se a preparação do tecido com base no procedimento descrito por Wang *et al.* (2021). A preparação consiste em cortar o tecido em dimensões de 5 cm x 5 cm, lavar sucessivamente com água destilada, etanol anidro e acetona e, por fim, secar à 60°C por 24 h.

Após a preparação do tecido, o mesmo foi submetido a modificação com os pós de HNb e HNb-MPTMS. Para isso, dispersou-se 0,2 g do pó em 15 mL de água destilada, sendo essa mistura agitada por 10 min, sonicada por igual período e agitada novamente por 30 min. Feito isso, o tecido foi imerso na mistura e, assim permaneceu em estufa à 60°C, por 24 h.

Após a etapa de revestimento, os tecidos foram inicialmente examinados com relação a sua afinidade com a água através do teste de molhabilidade, utilizando o mesmo sistema de imagem que foi aplicado para os materiais em pó.

Os tecidos revestidos com HNb-MPTMS ainda foram avaliados com base na sua resistência à abrasão, variação de temperatura e variação de pH. O teste de resistência à abrasão foi realizado com base na metodologia descrita por Liao *et al.* (2018). Nesse caso, o tecido foi mantido em contato direto com uma lixa de malha 280, e movido repetidamente com peso de 100 g, em uma distância de arrasto de 10 cm por ciclo, sendo estabelecido ciclos de 5, 15, 25, 35, 50, 75 e 100 repetições. O sistema utilizado para esse teste está apresentado na Figura 14.

Figura 14. Montagem do teste de abrasão



Fonte: própria

Feito isso, o tecido foi submetido novamente ao teste de molhabilidade, no intuito de comparar a sua hidrofobicidade antes e após o desgaste por abrasão. Esse mesmo teste de molhabilidade, também, foi aplicado para verificar o comportamento do tecido diante das variações de temperatura e pH. No caso da variante temperatura, o tecido revestido foi submetido a temperaturas de 10°C e 100°C por 1 h, enquanto que para variante pH utilizou-se a água em pHs variados cujos valores são: 3, 5, 7, 9 e 11. Em seguida, realizou-se as medidas de ângulo de contato formado entre a gota do líquido e a superfície analisada.

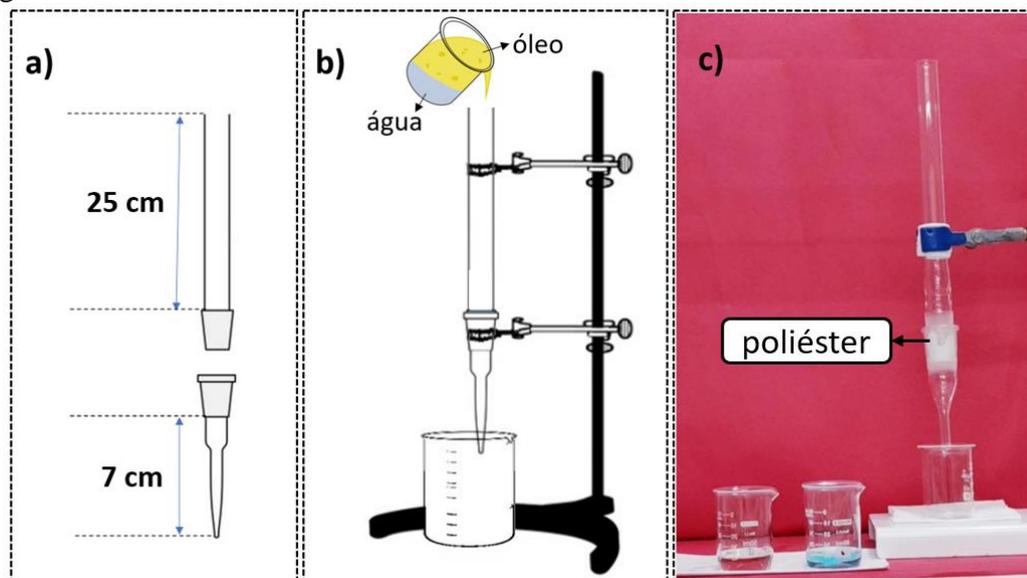
Para visualizar a morfologia dos tecidos, bem como sua composição química realizou-se a análise de MEV acoplado a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Para isso, foram recolhidos pequenos pedaços de cada tecido, que foram revestidos com ouro e então encaminhados para análises, que foram realizadas no NEPEM. Para avaliação da rugosidade recolheu-se, também, pequenos pedaços de cada tecido que foram destinados para análise de Microscopia de Força Atômica (AFM) no qual utilizou-se o equipamento da marca Shimadzu, modelo SPM-9600, localizado no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, campus I.

Concluído estes procedimentos de preparo e avaliação, os tecidos foram destinados aos processos de separação de misturas água/óleo.

2.3.5 SEPARAÇÃO DE MISTURAS ÁGUA/ÓLEO

Os sistemas selecionados para os estudos de separação foram: Água/Óleo vegetal (A/O), Água/Xileno (A/X) e Água/Querosene (A/Q). Todas as misturas foram compostas por 10 mL do óleo e 10 mL de água tingida com solução de azul de metileno. Inicialmente, para avaliação prévia, os tecidos revestidos com HNb e HNb-MPTMS foram simplesmente imersos nessas misturas e tiveram seus comportamentos observados. Em seguida, partiu-se para os processos de separação. A capacidade de separação das misturas foi avaliada a partir de um processo de filtração, com os tecidos de poliéster modificados, no qual os líquidos foram despejados lentamente utilizando um sistema de separação, apresentados na Figura 15.

Figura 15. Sistema de separação representado por: a) suas dimensões, b) Imagem ilustrativa e c) Imagem real



Fonte: própria

Ao final do procedimento, os líquidos foram coletados e pesados, no objetivo de avaliar a eficiência da separação (E), que pode ser calculada de acordo com a seguinte equação:

$$E(\%) = \frac{m_1}{m_2} \times 100$$

Em que, m_1 e m_2 são as massas das fases coletada e inicial, respectivamente.

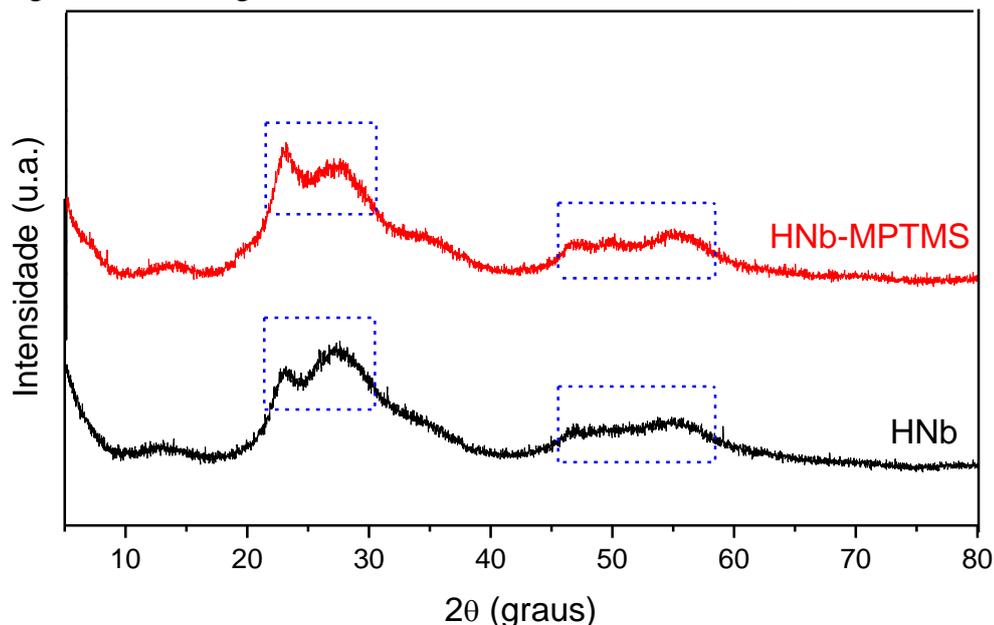
Para o tecido revestido com HNb-MPTMS, este procedimento de separação descrito foi realizado em um total de 20 vezes para determinar a capacidade de reutilização, sendo que, a cada 5 ciclos a vazão de passagem do óleo foi avaliado, levando em consideração a viscosidade de cada fase oleosa presente nas misturas.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de raios-X do ácido nióbio puro e silanizado são apresentados na Figura 16. A ausência de picos definidos revela a estrutura com baixa cristalinidade dos materiais.

Figura 16. Difratogramas do HNb e da sua forma modificada, HNb–MPTMS.

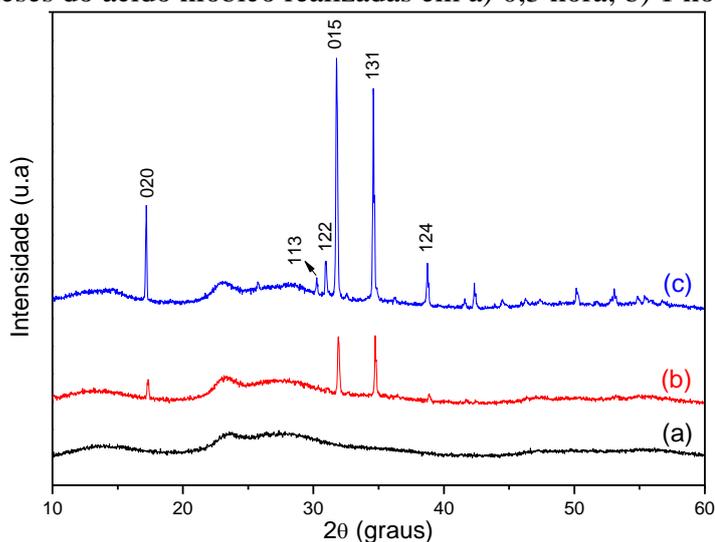


Apesar do ácido nióbbico ser rotulado, na literatura, como um material amorfo (CHAN *et al.*, 2017), a Figura 16 mostra que este material possui um princípio de organização identificado pela presença de regiões mais intensas (marcação azul), enquanto as demais regiões permanecem, de fato, amorfas. Este comportamento é reflexo de uma baixa cristalinidade com desordem a longo alcance tanto para o ácido nióbbico puro, como para sua forma silanizada. Outros autores, como Batista *et al.* (2017) e Souza *et al.* (2015), também apresentam esse mesmo perfil de difratograma de raios X do ácido nióbbico para as sínteses desenvolvidas.

Apesar dessa afirmação ser conhecida na literatura é importante mencionar que este perfil amorfo pode progressivamente se transformar em cristalino (JANA; RIOUX, 2012), a depender das condições de síntese, como é o caso da temperatura que influencia diretamente na característica estrutural dos materiais. Com base nisso, Eblagon *et al.* (2020), Rade *et al.* (2018) e Raguindin *et al.* (2020) submeteram o ácido nióbbico ao processo de calcinação em diferentes temperaturas e com isso verificaram que, entre 500-550°C o material que antes era amorfo passou a apresentar cristalinidade, associado à formação do pentóxido de nióbio na forma ortorrômbica.

Nesse sentido, muitos autores citam a temperatura como fator decisivo na estrutura do ácido nióbbico, porém outros parâmetros devem ser avaliados, como é o caso do tempo de síntese, que ainda é pouco discutido. Neste trabalho, as sínteses realizadas em tempos diferentes revelam a influência desse parâmetro na estrutura do ácido nióbbico que, mesmo não sendo submetido à calcinação pode apresentar regiões cristalinas, conforme apresentado na Figura 17.

Figura 17. Sínteses do ácido nióbbico realizadas em a) 0,5 hora; b) 1 hora; e c) 3 horas.



A análise dos difratogramas apresentados na Figura 17 possibilita observar que, uma síntese executada durante um período de 3 horas resulta em uma estrutura predominantemente cristalina representada por diversos picos de maiores e menores intensidades, enquanto regiões amorfas também coexistem. Uma síntese com esse tempo de duração corresponde a um gotejamento do NaOH a uma taxa de $0,022 \text{ mL min}^{-1}$. Ao reduzir o tempo de síntese para 1 hora cuja taxa de gotejamento é de $0,066 \text{ mL min}^{-1}$, apenas os picos mais intensos permanecem, enquanto as demais regiões indicam que o material também apresenta regiões amorfas. A observância desta cristalinidade, em ambas as situações, pode estar associada à formação do composto Hidróxido de Óxido de Sódio e Nióbio, $\text{NaNb}_6\text{O}_{15}\text{OH}$ (ICDD 00-019-1223). Esse perfil é, provavelmente, decorrente de um equilíbrio termodinâmico que favorece à formação do composto com maior estabilidade térmica. Isso comprova que mesmo em temperaturas moderadas é possível que haja cristalização do ácido nióbbico (BUSCA, 2014). Por outro lado, a síntese realizada em 0,5 hora, com adição da base a uma taxa de $0,13 \text{ mL min}^{-1}$ resulta em um material amorfo, no qual comprova-se a formação do ácido nióbbico.

Fan *et al.* (2013) verificaram a influência do tempo na cristalinidade do composto de nióbio durante o processo de calcinação. Com isso, ao submeter o material a uma temperatura de 513°C foi observado que a cristalinidade foi alcançada em um período de 3 horas, enquanto que em 1 hora o perfil amorfo permaneceu inalterado. Nesse sentido, percebe-se a importância de verificar a cristalinidade do ácido nióbbico não só com base na temperatura, como muitos artigos apontam, mas também considerando o tempo de síntese.

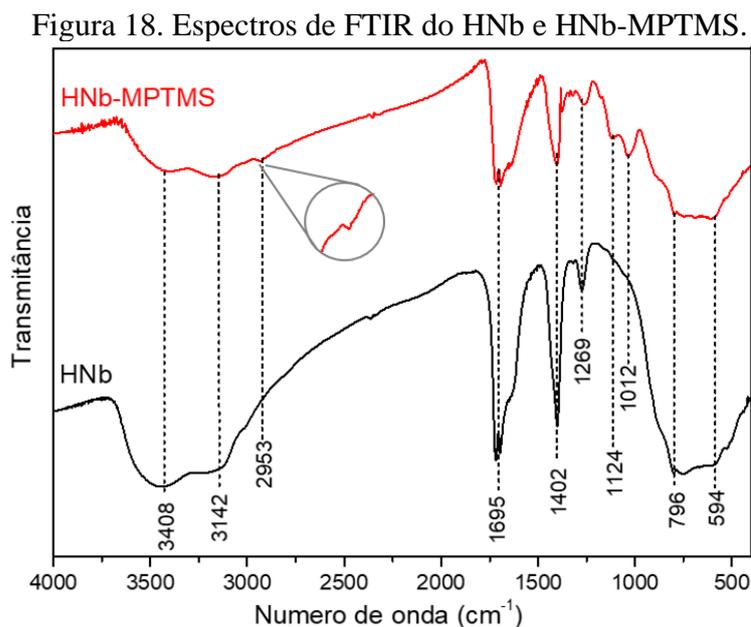
Com base nesses comportamentos, Rade *et al.* (2018) chamam a atenção para o fato de que as propriedades ácidas são fortemente afetadas quando a estrutura perde sua característica

amorfa e, conseqüentemente, as aplicações para as quais o material é destinado podem ser comprometidas. Nessa perspectiva, Lebarbier, Houalla e Onfroy (2012) estudaram o ácido nióbbico e verificaram que o mesmo sofreu diminuição nos sítios ácidos de Bronsted quando submetido a altas temperaturas. Com a diminuição desses sítios ácidos observou-se que a capacidade catalítica na reação de desidratação do 2-propanol foi fortemente afetada.

Considerando todos esses fatores mencionados, e sabendo das características próprias do ácido nióbbico, este capítulo é direcionado ao uso e investigação do material cuja estrutura é, exclusivamente, de natureza amorfa.

2.4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A técnica de FTIR possui papel importante na identificação das ligações que compõem a estrutura do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, como também é fundamental na identificação da molécula orgânica ancorada. Nesse sentido, os espectros dos materiais puro e modificado são apresentados na Figura 18 para verificação das ligações presentes em cada composto.



A partir dos espectros de infravermelho, observa-se bandas características do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, inicialmente em 3408 cm^{-1} e em 3142 cm^{-1} , as quais correspondem ao alongamento O–H na ligação Nb–OH na superfície e no bulk, respectivamente (SOUZA *et al.*, 2015). Enquanto que, a região entre 796 cm^{-1} e 594 cm^{-1} corresponde às vibrações das ligações

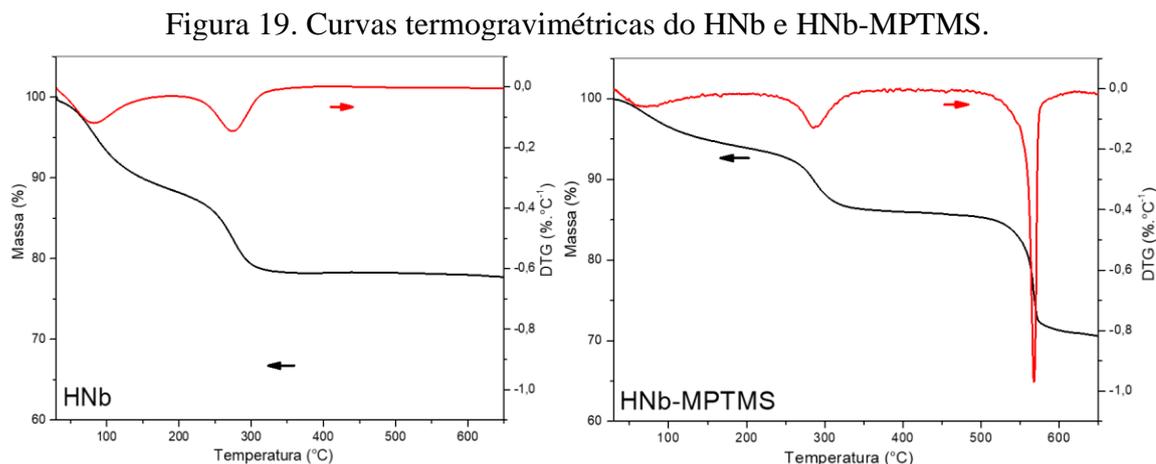
Nb–O–Nb. De acordo com De Oliveira *et al.* (2014), essas bandas mencionadas são as principais na identificação das ligações que envolvem nióbio e oxigênio. Além destas, ainda há bandas espectrais em 1695 cm^{-1} que está associada à água adsorvida na superfície; e nas regiões de 1402 cm^{-1} e 1269 cm^{-1} as quais se referem aos resquícios de amônia provenientes do sal precursor de nióbio (BATISTA *et al.*, 2017).

Para o HNb-MPTMS o perfil do espectro de FTIR é muito semelhante. No entanto, surge uma banda discreta indicando a presença do silano na região de 2953 cm^{-1} , devido às vibrações das ligações C-H do composto orgânico (AVILA *et al.*, 2010; JABER; MIEHE-BRENDLE; LE DRED, 2002). Outra evidência do ancoramento do MPTMS na estrutura do ácido nióbico é comprovada pela banda de absorção em 1124 cm^{-1} que corresponde às vibrações da ligação Si–C (JABER; MIEHE-BRENDLE; LE DRED, 2002; JLASSI *et al.*, 2015), e em 1012 cm^{-1} , associada aos siloxanos (Si-O) (JLASSI *et al.*, 2015; QUEIROGA *et al.*, 2019).

Como os processos de silanização são comumente aplicados em argilas, as bandas de siloxano detectadas, nesses casos, são atribuídas à própria estrutura do material. Isso é visto no trabalho de Queiroga *et al.* (2019) que, ao modificarem a bentonita com silano contendo grupo amino verificaram uma banda espectral em torno dessa região que foi atribuída aos siloxanos das folhas estruturais da argila, podendo haver nesses casos, uma sobreposição dos siloxanos estruturais e daqueles provenientes do silano.

2.4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)

Associadas com os resultados de FTIR, as análises termogravimétricas podem fornecer evidências suficientes da funcionalização do HNb com o MPTMS. Nesse sentido, a Figura 19 apresenta as curvas termogravimétricas dos compostos HNb e HNb-MPTMS.



As curvas TG/DTG do HNb mostram duas perdas de massa: a primeira perda de 7,84% na faixa de 30-157°C, que é atribuída à eliminação de água adsorvida, e a segunda perda de 11,14% na faixa de 240-320°C associada à condensação de OH estrutural. Este perfil está de acordo com os resultados obtidos por Rade *et al.* (2018) que detectaram as perdas de massa na região entre 40-350°C e associaram à eliminação de água adsorvida e estrutural do HNb.

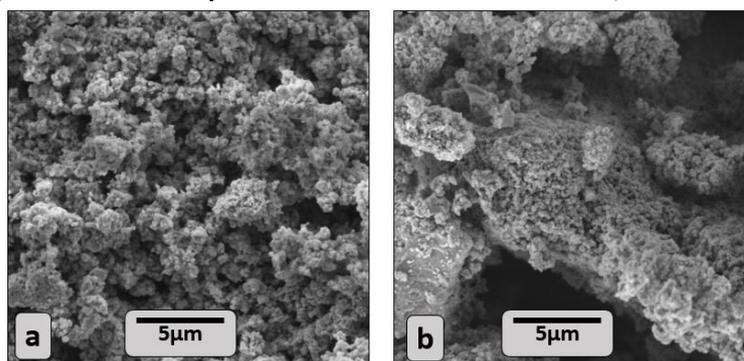
Para o material silanizado, HNb-MPTMS, as perdas de massa ocorrem em três eventos: o primeiro evento ocorre sucintamente na região de 30-152°C com apenas 4,97% de perda, o que indica a pouca afinidade com moléculas de água. O segundo evento surge em 240-320°C com 6,98% de perda. Essa diferença de percentual indica que parte das hidroxilas se encontram ligadas às moléculas do silano. Por último, o terceiro evento surge na faixa de 522-570°C com 13,94% de perda de massa, o qual está associado à decomposição do agente sililante ancorado ao composto de nióbio. Esse último evento revela a alta estabilidade térmica proveniente do silano que, por se ligar covalentemente ao ácido nióbio necessita de altas temperaturas para se decompor.

Na literatura, a estabilidade térmica encontrada para materiais a base de ácido nióbio modificados com compostos orgânicos limita-se a temperaturas de até 230°C, como é o caso do CTAB que, a partir de 250°C começa a se decompor (SOUZA *et al.*, 2014, 2015). Isso mostra que os agentes sililantes apresentam uma maior vantagem quando comparado aos tensoativos no que diz respeito a estabilidade térmica do composto formado, apesar do ácido nióbio apresentar certa limitação quanto à essa estabilidade.

2.4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia dos materiais foi observada através da Microscopia Eletrônica de Varredura, cujas imagens estão apresentadas na Figura 20.

Figura 20. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do a) HNb e, b) HNb-MPTMS.

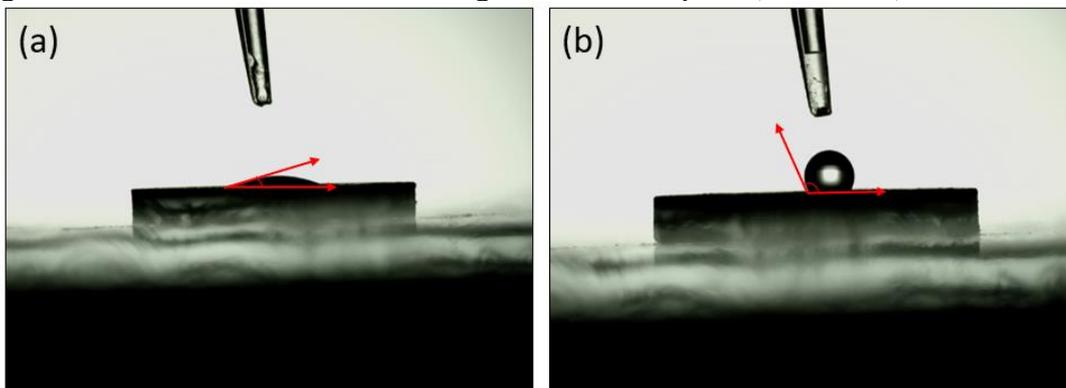


A partir das imagens de MEV uma morfologia aglomerada pode ser observada para o HNb, que também é apresentada por Raguindin *et al.*, (2020) em seus trabalhos envolvendo o ácido nióbio. De forma análoga, Fan *et al.* (2013) obtiveram imagens semelhantes ao sintetizar o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, pela hidrólise convencional do NbCl_5 , e descreveram como agregados de pequenas partículas. Após a silanização, o material não apresentou modificações significativas, indicando a permanência de uma estrutura aglomerada com aspecto mais denso.

2.4.5 MOLHABILIDADE

Os ensaios de molhabilidade foram aplicados para as amostras HNb e HNb-MPTMS com a finalidade de se determinar o grau de afinidade com a água a partir dos ângulos de contato formados, conforme observado nas imagens apresentadas na Figura 21.

Figura 21. Teste de molhabilidade e ângulo de contato para a) HNb e, b) HNb-MPTMS.



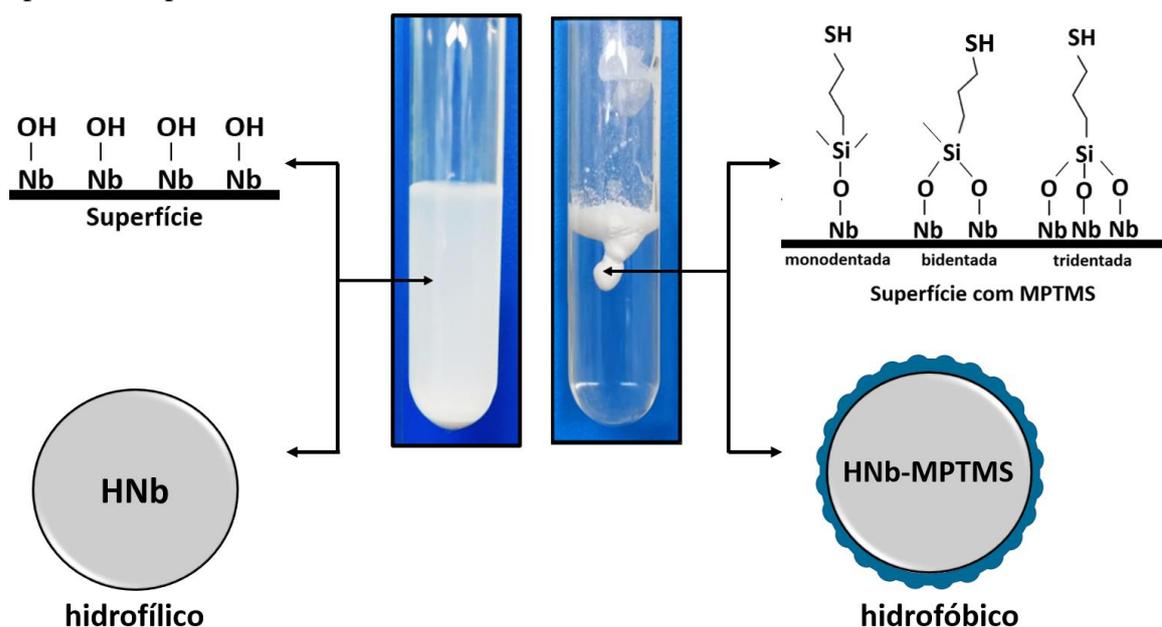
Com base na Figura 21 verifica-se o caráter hidrofílico do HNb conforme esperado, pois pela própria definição o ácido nióbio é considerado o Nb_2O_5 hidratado, cuja natureza favorece a interação com outras moléculas de água por ligação de hidrogênio. Sendo assim, o ângulo de $21,5^\circ$ confirma a propriedade hidrofílica do material. Por outro lado, o HNb-MPTMS estabelece um ângulo de 128° com a gota de água, caracterizando-o como um material hidrofóbico. Esse ensaio corrobora com os dados de FTIR e da TG, pois confirma o ancoramento do silano no suporte a base de nióbio.

Na literatura, estudos envolvendo o ácido nióbio com características hidrofóbicas ainda são pouco discutidos. O que pode ser encontrado são compostos com ângulo máximo na faixa de 70° (DE OLIVEIRA *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2014) mas que não podem ser considerados

como hidrofóbicos, pois, para isso, o ângulo deve ser no mínimo de 90°. Logo, a Figura 21 evidencia o efeito de hidrofobicidade que o agente sililante fornece ao ácido nióbio.

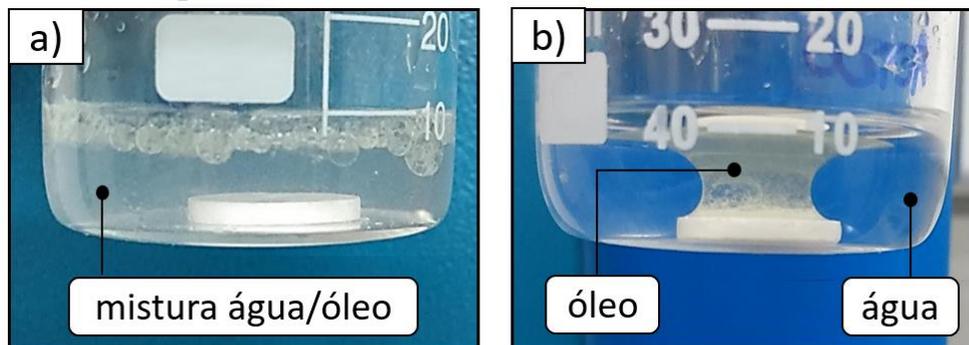
Para complementar os ensaios de molhabilidade, realizou-se ainda, uma simples dispersão de cada um desses materiais em água, na qual foram observados comportamentos visualmente distintos. A partir disso é possível supor uma organização superficial antes e após a modificação, sendo que, com esta modificação o ancoramento da cadeia orgânica do silano pode ocorrer de forma mono, bi, ou tridentada, conforme apresentado na Figura 22.

Figura 22. Comportamento dos materiais HNb e HNb-MPTMS em meio aquoso, e suas respectivas superfícies.



Da mesma forma que os materiais foram submetidos ao meio aquoso, os mesmos ainda foram organizados em formato de pastilhas e colocados na presença de uma mistura água/óleo, no qual revelaram os comportamentos apresentados na Figura 23.

Figura 23. Mistura água/óleo em contato com os materiais a) HNb e, b) HNb-MPTMS.



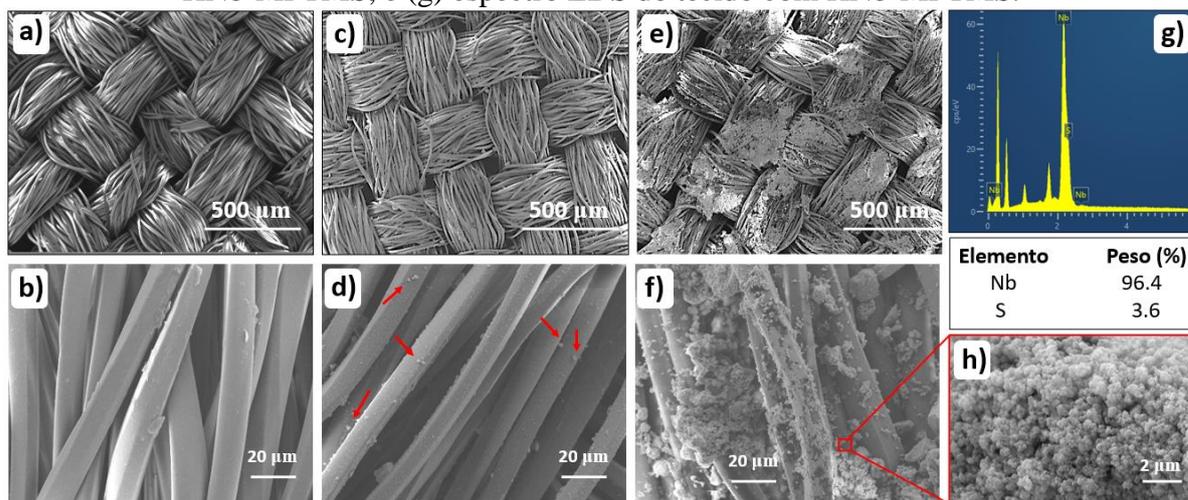
A partir da Figura 23a é visto que o HNb não causa influência direta no sistema água/óleo, pois as gotículas de óleo permanecem dispostas na superfície, enquanto que o HNb-MPTMS é capaz de atrair todo o óleo diretamente para a pastilha (Figura 23b), diante das ligações de hidrogênio que as moléculas de água exercem entre si. Vale salientar que, apesar de não ocorrer adsorção da substância oleosa por parte do HNb-MPTMS, a sua afinidade com o caráter apolar do óleo pode facilitar no processo de separação desse componente.

A partir da observação prévia dos materiais HNb e HNb-MPTMS frente a sistemas água/óleo, os mesmos foram utilizados para revestir tecidos de poliéster. Esses tecidos foram analisados por MEV, AFM e molhabilidade, além dos processos de separação água/óleo.

2.4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADO A ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DOS TECIDOS (MEV-EDS)

A Figura 24 revela as imagens de MEV dos tecidos antes de serem submetidos aos processos de separação água/óleo. Para o tecido revestido com HNb-MPTMS é possível observar a presença dos elementos nióbio e enxofre, através da técnica de EDS.

Figura 24. MEV de (a, b) tecido sem revestimento, (c, d) tecido com HNb, (e, f, h) tecido com HNb-MPTMS, e (g) espectro EDS do tecido com HNb-MPTMS.



A partir das imagens acima é possível realizar uma comparação entre o tecido sem modificação e os modificados. Isso pode ser avaliado inicialmente pelas Figuras 24a-24b nas quais é apresentada a morfologia do tecido sem modificação, cuja estrutura revela o entrelaçado natural do tecido de poliéster. A modificação deste tecido com HNb (Figuras 24c-24d) resulta

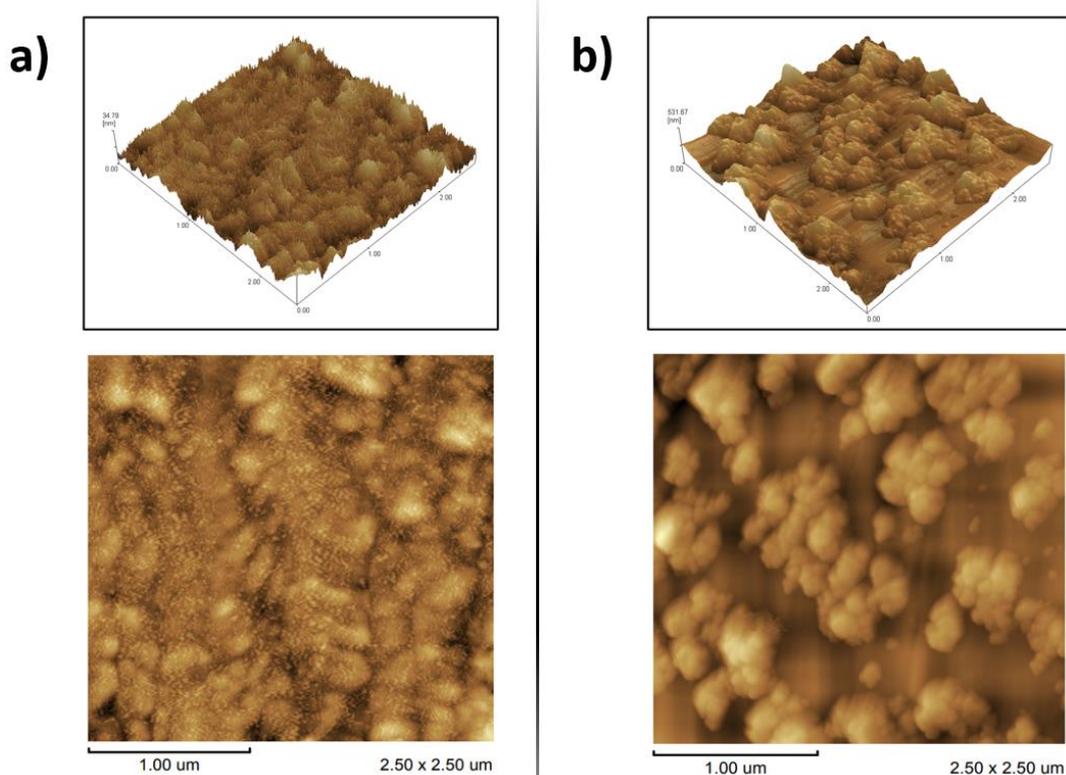
no aparecimento de partículas pequenas e discretas ao longo das fibras do tecido, os quais remetem a presença do próprio composto de nióbio utilizado.

Por outro lado, é possível observar, de forma mais perceptível, a presença de partículas aglomeradas aderidas ao longo das fibras do tecido nas Figuras 24e-24f. Nesse caso, as partículas aderidas são constituídas por aglomerados de HNb-MPTMS, que confirmam o MEV do sólido (Figura 24h). O espectro de EDS deste tecido (Figura 24g) mostra a presença do nióbio como elemento predominante, e do enxofre, proveniente do grupo tiol do silano.

2.4.7 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A diferença da rugosidade dos materiais foi observada através da Microscopia de Força Atômica, cujas imagens estão apresentadas na Figura 25.

Figura 25. Imagem de microscopia de força atômica do a) tecido poliéster sem modificação e, b) tecido revestido com HNb.



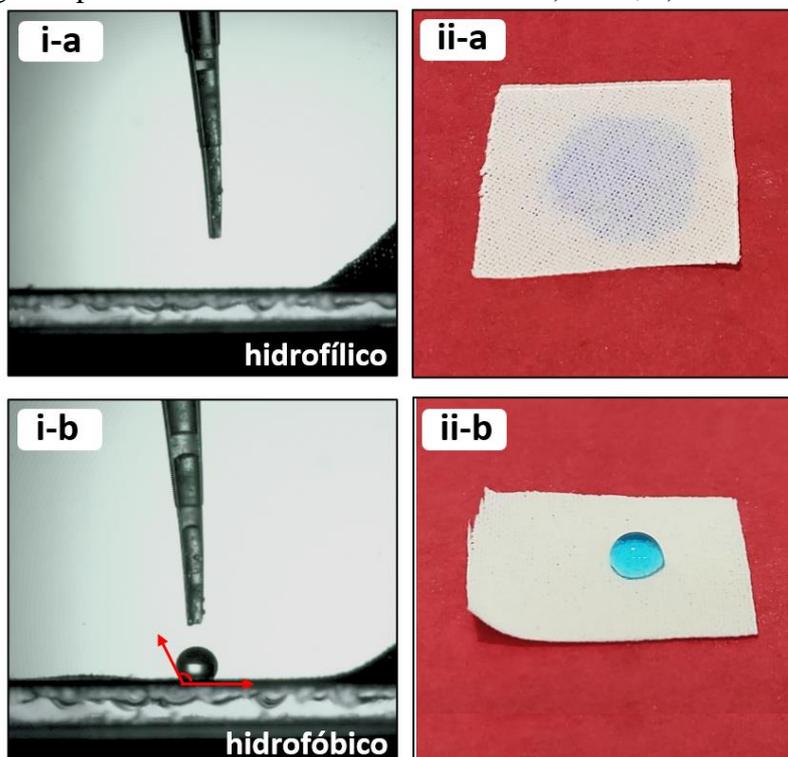
As imagens apresentadas na Figura 25 compreendem uma área de $6,250 \mu\text{m}^2$ e revelam o efeito que o ácido nióbio causa no tecido através da variação da rugosidade média superficial que passou de 3,122 nm, no tecido sem modificação (Figura 25a) para 55,701 nm após a

modificação com HNb (Figura 25b). Esse aumento acentuado da rugosidade contribui fortemente para o fator hidrofobicidade que se torna efetivo quando o ácido nióbio está associado ao silano.

2.4.8 MOLHABILIDADE DOS TECIDOS

Os testes de molhabilidade realizados para os tecidos revestidos comprovaram que o tecido modificado com HNb forma um ângulo de 0° com o líquido (Figura 26i-a). Nesse caso, a água ao ser gotejada se espalha completamente, a tal ponto que o corante que antes estava presente na água acaba manchando o próprio tecido, evidenciando a hidrofiliicidade do mesmo (Figura 26ii-a). Em contrapartida, para o tecido cujo revestimento foi realizado com HNb-MPTMS verificou-se um caráter hidrofóbico através do ângulo de 128° (Figura 26i-b) observado pela gota de água esférica em cima do tecido (Figura 26ii-b). Para este último caso, o ângulo formado no tecido é de mesmo valor do ângulo formado na pastilha de HNb-MPTMS (visto anteriormente na Figura 21b). Isso mostra que, a modificação química que atribuiu hidrofobicidade ao ácido nióbio estende-se ao tecido, conferindo-lhe tal propriedade, e possibilita que o mesmo seja analisado em processos de separação de resíduos oleosos em água.

Figura 26. i) Análise de molhabilidade nos tecidos revestidos com a) HNb, b) HNb-MPTMS; ii) Gota de água depositada em tecidos revestidos com a) HNb, b) HNb-MPTMS.

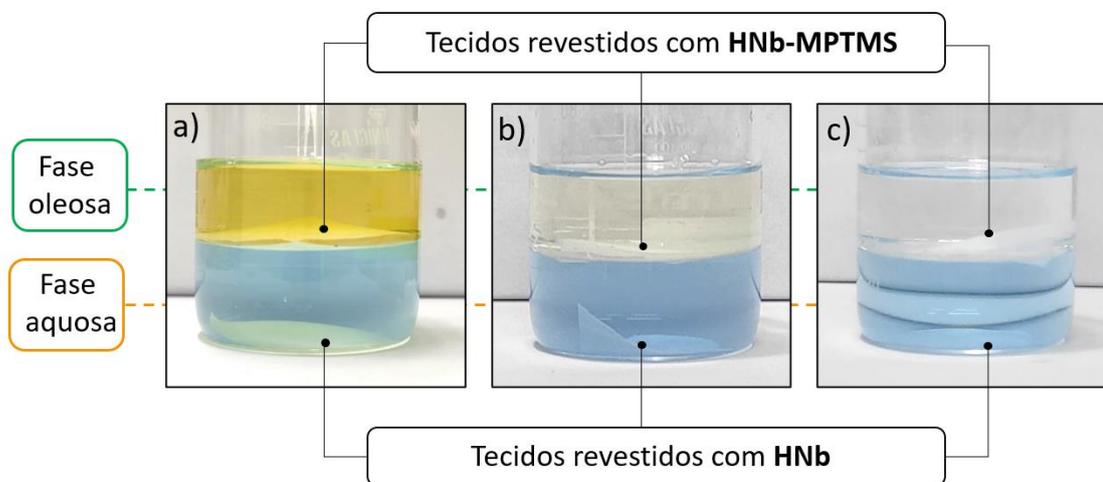


Comportamento semelhante a este foi obtido por Liao *et al.*, (2018) que também modificaram tecidos de poliéster com **MPTMS**. Essa modificação ocorreu na presença de óxido de grafeno e polidimetilsiloxano, e com isso os autores observaram que o ângulo formado entre a gota de água e o tecido variou de 135° a 157° , de acordo com a proporção dos compostos envolvidos na modificação do tecido. Isso reforça o fato de que a presença do silano é um forte contribuinte para o caráter hidrofóbico do material.

2.4.9 SEPARAÇÕES ÁGUA/ÓLEO

Antes de iniciar os processos de separação, os tecidos modificados foram colocados em contato com sistemas água/óleo, resultando nos comportamentos apresentados na Figura 27.

Figura 27. Tecidos modificados em contato com misturas a) água/óleo vegetal; b) água/querosene; c) água/xileno



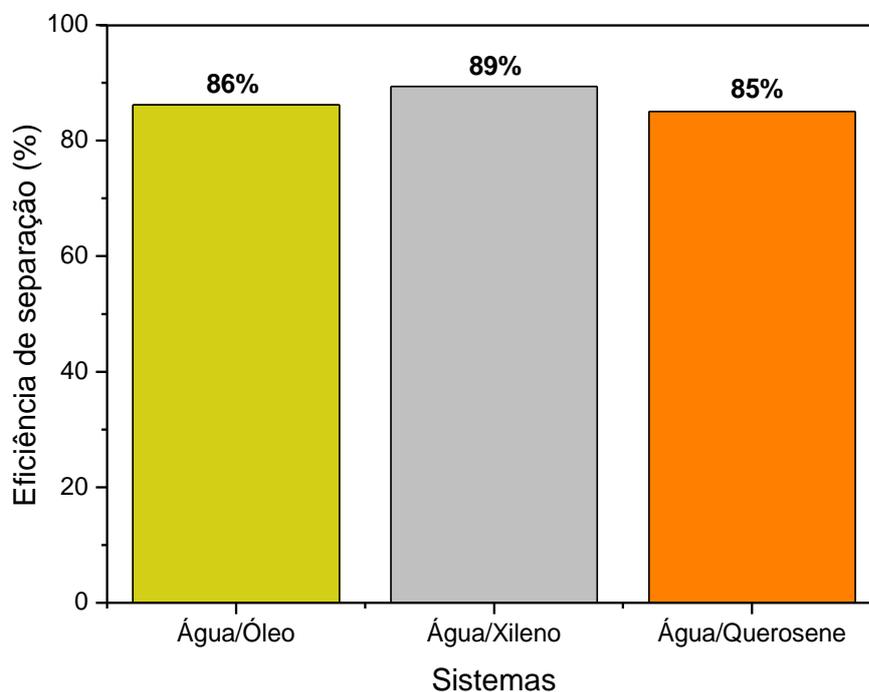
Fonte: própria

Com base na Figura 27 é possível observar que os tecidos modificados com HNb fluem pela fase oleosa e permanecem imersos na aquosa, enquanto os modificados com HNb-MPTMS se mantêm exclusivamente nas fases oleosas. Este último caso dá indícios da possível capacidade do tecido hidrofóbico atuar como separador de misturas água/óleo, diante da sua repelência à água e afinidade com as fases oleosas.

Dessa forma, partindo para os processos de separação das misturas água/óleo, é importante destacar que o tecido revestido com HNb, por ser hidrofílico, não foi capaz de separar nenhum tipo dos óleos presentes nas misturas. Por outro lado, o tecido revestido com HNb-MPTMS apresentou eficiência de 85%, 86% e 89% no primeiro ciclo de separação dos

sistemas água/querosene, água/óleo vegetal e água/xileno, respectivamente, conforme apresentado na Figura 28.

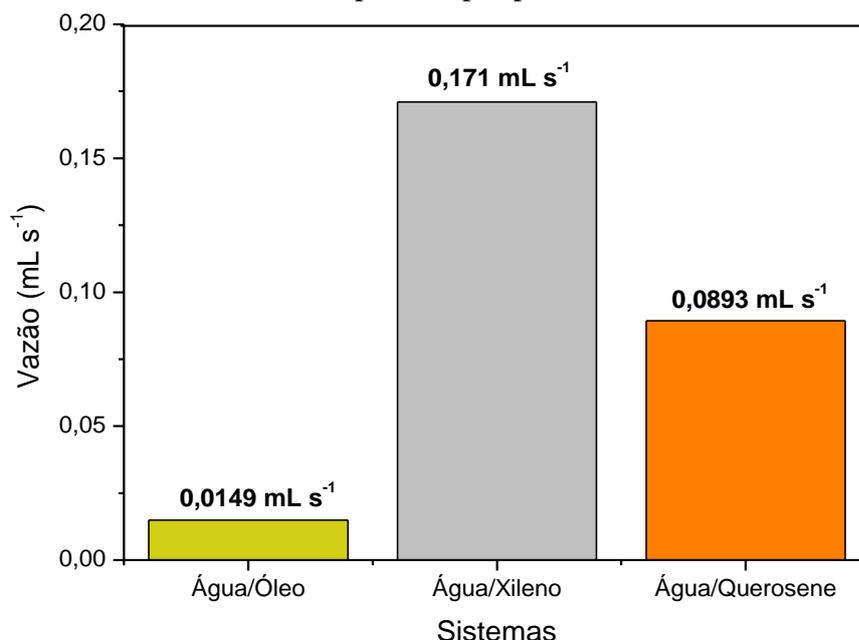
Figura 28. Eficiência do poliéster revestido com HNb-MPTMS para separação de misturas contendo água e diferentes óleos.



Essa pequena variação na eficiência de separação de um óleo para outro pode estar associada com suas propriedades termofísicas, como por exemplo, a viscosidade (CHENG *et al.*, 2018; ZAREEI POUR *et al.*, 2019). Dessa forma, sabendo que as viscosidades do óleo vegetal, do querosene e do xileno são de 58,3 cP, 2,25 cP e 0,59 cP, respectivamente, esperava-se que o xileno fosse o mais fácil de separar, o que de fato, ocorreu. Em contrapartida, o óleo vegetal mesmo sendo o mais viscoso do que os demais, apresentou 1,16% a mais do seu conteúdo separado quando comparado com o querosene.

Com isso, a ordem crescente com relação a eficiência de separação é querosene < óleo vegetal < xileno. No entanto, esses processos de separação devem ser avaliados considerando outros parâmetros, como a vazão dos óleos que passam pelo tecido, como mostra a Figura 29.

Figura 29. Vazões de diferentes óleos separados por poliéster revestido com HNb-MPTMS.



Com base na Figura 29 observa-se que o óleo vegetal possui uma vazão consideravelmente mais lento do que os demais óleos. Sendo assim, apesar de sua eficiência de separação ter sido maior do que a do querosene (visto anteriormente na Figura 28), este último teve uma vazão seis vezes mais rápido. Isso mostra que, comparando os sistemas água/óleo vegetal e água/querosene, a viscosidade influenciou de forma mais expressiva na vazão do que no percentual do composto oleoso que foi separado. Por outro lado, tratando-se do xileno, tanto a eficiência quanto a vazão de separação foram os maiores comparado aos demais. Dessa forma, a ordem crescente com relação a vazão de separação é óleo vegetal < querosene < xileno.

Huang *et al.* (2022) também realizaram medidas de vazão para separação de misturas do tipo água/diclorometano com objetivo de comparar o desempenho do tecido poliéster superhidrofóbico com outros filtros costumeiramente utilizados para esta finalidade. A partir disso, os autores observaram que o poliéster que havia sido modificado com hexadeciltrimetoxisilano contribuiu para uma vazão do óleo de duas ordens de magnitude maior do que o de uma membrana de filtração comercial. Isso reforça a viabilidade do uso do tecido poliéster para essa finalidade, desde que o mesmo seja submetido a modificações, principalmente com silanos, pelo fato destes atribuírem característica hidrofóbica ao tecido.

A partir disso é importante destacar que, todos esses processos de separação são permitidos pela hidrofobicidade do tecido revestido, que impede a passagem da água, enquanto os óleos são filtrados livremente.

Os resultados obtidos no presente trabalho, tanto com relação à eficiência quanto à vazão, apresentados até aqui, impulsionaram a repetição do processo de separação ao longo de 20 ciclos. Na literatura, é comum encontrar trabalhos envolvendo tecidos que são utilizados repetidas vezes com a finalidade de avaliar a possibilidade de reutilização nos processos de separação água/óleo, sem comprometimento de sua eficiência. Por exemplo, Zareei Pour *et al.* (2019) alcançaram uma eficiência superior a 90% que se manteve praticamente constante ao longo de 10 ciclos. Os autores associaram essa eficiência à forte ligação do silano depositado na superfície do tecido que garante estabilidade e impede que o revestimento seja removido pelos óleos filtrados. Com base nisso, a repetibilidade do processo ao longo de 20 ciclos, nesse caso, resultou no comportamento apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de eficiência do poliéster revestido com HNb-MPTMS na separação de diferentes óleos em 20 ciclos.

Eficiência nas separações (%)			
Ciclos	A/O	A/X	A/Q
1°	86,18	89,35	85,02
5°	93,81	95,00	88,13
10°	92,82	93,98	89,31
15°	98,90	94,43	90,86
20°	96,57	94,67	89,73

A partir dos dados apresentados acima, observa-se que, para todos os sistemas, o primeiro ciclo de separação apresentou uma eficiência de separação inferior ao demais ciclos. Comportamento semelhante a este foi observado por Cheng *et al.* (2018), que utilizou tecido celulósico para separar cinco tipos de óleo, e observou que, para todos os tipos o primeiro ciclo apresentou eficiência em torno de 90%, enquanto que, para os ciclos seguintes, a eficiência aumentou para 97-99%. Os autores explicam que, essa eficiência de separação relativamente baixa no primeiro ciclo deve-se à inevitável adsorção de óleo pelo tecido.

A partir do 5° ciclo as demais eficiências sofreram pequenas alterações mantendo-se acima dos 90% na maioria dos casos. Apesar dos percentuais de eficiência serem próximos para os três tipos de óleo, o tempo que cada um demora para ser filtrado diverge consideravelmente. No caso do óleo vegetal, o 5° ciclo se completa com 436 segundos, enquanto o querosene

precisa de 81 segundos e o xileno de apenas 29 segundos. Nos demais ciclos, esses tempos sofrem pequenas oscilações. Essa relação com o tempo está associada com a vazão da fase oleosa em cada processo de separação. Sendo assim, além da eficiência, os resultados também devem ser avaliados levando em consideração a vazão em cada ciclo.

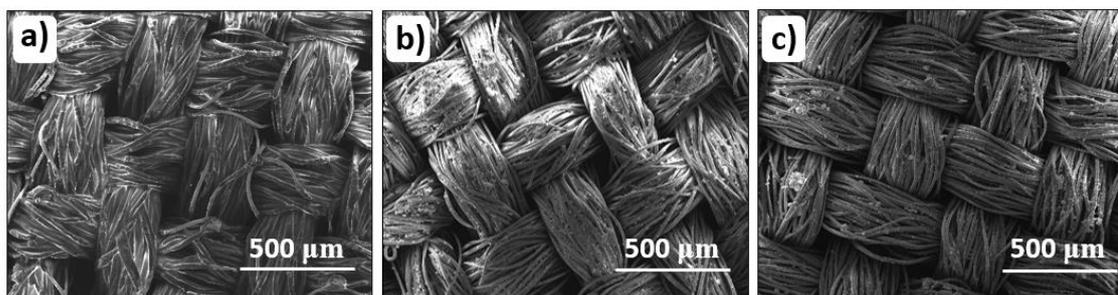
Dessa forma, avaliando a vazão dos óleos em cada ciclo percebe-se que o óleo vegetal mantém um comportamento lento e constante, com discreta variação que passa de $0,0149 \text{ mL s}^{-1}$ para $0,0220 \text{ mL s}^{-1}$ referentes ao 1º e 20º ciclo, respectivamente. A vazão do xileno, é superior aos demais, com oscilações entre o 1º e o 5º ciclo, mas que se mantém praticamente constante a partir do 10º ciclo, enquanto o querosene apresenta vazão intermediária ao longo dos 20 ciclos, comparado aos demais óleos. Os comportamentos em cada caso, levando em consideração a vazão da filtragem estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de vazão de diferentes óleos separados por poliéster revestido com HNb-MPTMS em 20 ciclos.

Ciclos	Vazão da fase oleosa (mL s^{-1})		
	Óleo	Xileno	Querosene
1º	0,0149	0,171	0,0893
5º	0,0209	0,326	0,121
10º	0,0181	0,246	0,126
15º	0,0218	0,265	0,102
20º	0,0220	0,251	0,144

Após avaliação dos tecidos hidrofóbicos ao longo de 20 ciclos, os mesmos foram observados por MEV, conforme apresentados na Figura 30.

Figura 30. MEV dos tecidos revestidos com HNb-MPTMS após a separação de misturas a) água/óleo; b) água/querosene e, c) água/xileno

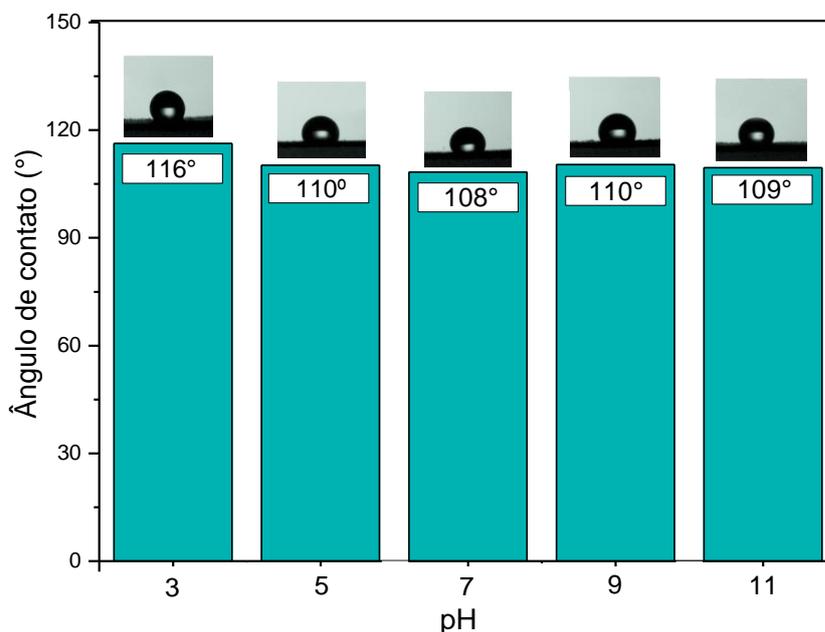


As imagens de MEV apresentadas na Figura 30 revelam que, os tecidos revestidos com HNb-MPTMS passaram por 20 ciclos de separação e ainda assim mantiveram, praticamente, a mesma morfologia de sua forma inicial. Esse comportamento indica que o poliéster revestido apresenta resistência no que diz respeito às passagens de misturas contaminadas com componentes oleosos e tóxicos, a exemplo do xileno.

2.4.9.1 Molhabilidade dos tecidos após variações de pH, temperatura e abrasão.

Além dos fatores avaliados até o momento, investigou-se ainda a permanência do caráter hidrofóbico dos tecidos frente a variações de pH, de temperatura, e desgastes por abrasão, que foram analisados através do teste de molhabilidade. Sendo assim, o comportamento diante das variações de pH pode ser observado na Figura 31.

Figura 31. Análise de molhabilidade do poliéster revestido com HNb-MPTMS diante das variações de pH.

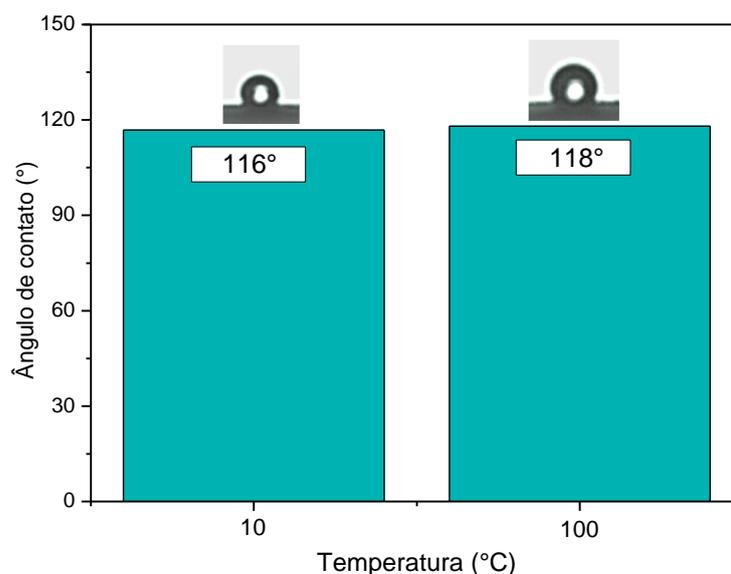


Com base nesses valores apresentados na Figura 31, observa-se que o tecido hidrofóbico apresentou boa resistência à variação de pH. Os valores de ângulo que sofreram variação de 116° a 108° comprovam que o tecido continua com característica hidrofóbica ao longo de uma ampla faixa de pH, indicando que a malha revestida é durável o suficiente para resistir a desafios químicos. He *et al.* (2020) também avaliaram a influência desse parâmetro em seu tecido

hidrofóbico de poliéster modificado com trifluoroetilmetacrilato, no qual o tecido permaneceu imerso em soluções com diferentes pHs, e em seguida, o ângulo de contato foi medido. A partir disso, os autores observaram que o poliéster hidrofóbico apresentou estabilidade em seus valores de ângulo de contato para todos os valores de pH, logo, comprovou-se a sua boa resistência a ácidos e álcalis.

Para avaliar o comportamento com base nas variações térmicas, o mesmo tecido foi submetido à temperaturas de 10°C e 100°C, por 1 h, no intuito de comparar as mudanças dos ângulos de contato, cujos resultados são apresentados na Figura 32.

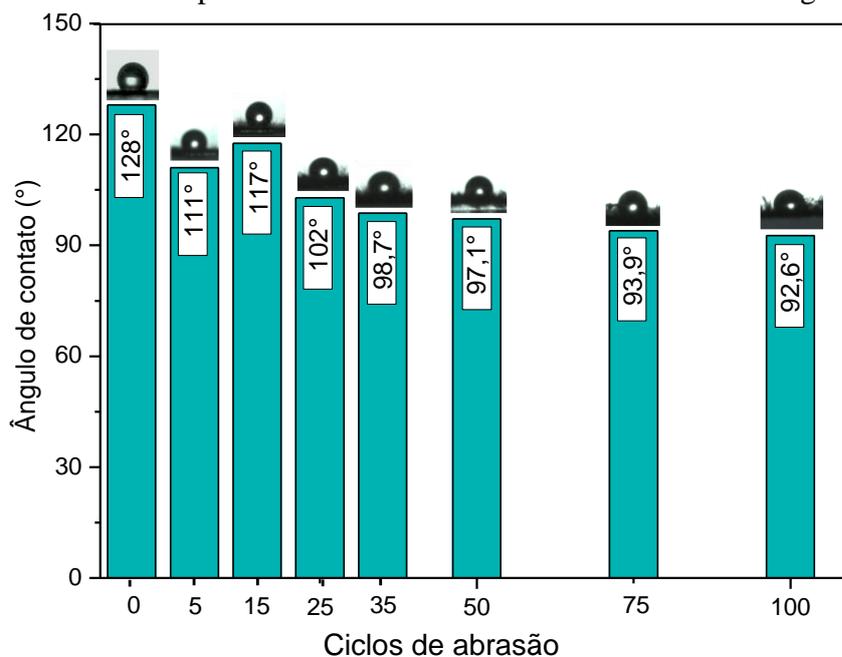
Figura 32. Análise de molhabilidade do poliéster revestido com HNb-MPTMS diante das variações de temperatura.



Conforme os resultados apresentados na Figura 32, os valores de ângulo de contato praticamente não sofreram alterações diante das condições de resfriamento e aquecimento em que o tecido foi exposto. Esse comportamento corrobora com os dados de Liao *et al.*, (2018) que também atribuíram hidrofobicidade ao tecido poliéster com óxido de grafeno e MPTMS, e submeteram o mesmo à temperaturas de 30, 60, 90, 120 e 150°C. Sob essas condições os autores observaram que, os valores de ângulo de contato não apresentaram mudanças significativas, comprovando a resistência a desafios térmicos do tecido modificado.

A resistência do tecido à efeitos abrasivos também foi avaliada através do teste de molhabilidade, apresentada na Figura 33.

Figura 33. Molhabilidade do poliéster revestido com HNb-MPTMS com desgastes por abrasão.



Os resultados apresentados acima mostram que o ângulo de contato diminuiu numa variação total de 17 graus, comparando o tecido sem desgaste para sua forma desgastada, após passar por 5 ciclos de abrasão. Ao longo dos demais ciclos, esse valor apresentou pequenas variações, até alcançar 100 ciclos de abrasão, cujo ângulo de contato é de 92,6°. Apesar dessa diminuição as gotas de água ainda permaneceram esféricas nas áreas desgastadas do tecido, e uma vez apresentando valores acima de 90°, pode-se afirmar que o tecido ainda permaneceu com características hidrofóbicas. De forma análoga, os autores Liao *et al.* (2018) também aplicaram 100 ciclos de abrasão em seus tecidos de poliéster modificados com grafeno, MPTMS e polidimetilsiloxano. Neste caso, os autores atribuíram características superhidrofóbicas com ângulo de contato acima de 150°, porém, após os 100 ciclos de abrasão em lixa de malha 800, o ângulo apresentou valor abaixo de 150°, e por isso, o tecido passou de características superhidrofóbicas para hidrofóbicas. Zhao *et al.* (2019), por sua vez, ampliaram o número de ciclos abrasão e realizaram um total de 800 repetições, resultando também na passagem de características superhidrofóbicas para hidrofóbicas. Apesar de ocorrer uma diminuição no ângulo de contato após os desgastes, os casos relatados mostram que a preservação da hidrofobicidade dos tecidos modificados é um fator de grande importância no segmento.

Dessa forma, uma vez que o poliéster hidrofóbico desenvolvido neste trabalho também apresentou preservação da hidrofobicidade, pode-se afirmar que este segue como candidato ideal no segmento de separação de sistemas água/óleo.

2.5 CONCLUSÕES

O ácido nióbio foi sintetizado com êxito a partir do precursor oxalato amoniacal de nióbio pelo método de precipitação, com tempo de síntese estabelecido de 0,5 hora, porém, excedendo-se esse tempo, a característica amorfa do material foi comprometida. Os resultados de DRX serviram para comprovar a estrutura amorfa dos materiais, enquanto as análises de MEV revelaram aglomerados de partículas, antes e após a funcionalização.

A reação de silanização mostrou-se eficiente no que diz respeito à incorporação do MPTMS na superfície do ácido nióbio, verificado através das técnicas de FTIR, TG e molhabilidade. Nesta última análise mencionada, o aumento significativo no ângulo de contato com a água evidencia a superfície do material hidrofílico (HNb) convertido em material hidrofóbico (HNb-MPTMS), após a modificação.

Com relação aos tecidos, a imagem de AFM do tecido revestido com HNb confirmou o aumento da rugosidade proveniente do ácido nióbio. Logo, a aplicação do HNb-MPTMS como revestimento nos tecidos poliéster resultou em uma proposta viável de separação de misturas do tipo água/óleo. Com isso, o tecido apresentou características hidrofóbicas e foi capaz de separar óleo vegetal, xileno e querosene, com eficiência acima de 85% ao longo de 20 ciclos de separação. A hidrofobicidade deste tecido mostrou-se resistente a variações de pH, temperatura e desgastes por abrasão, comprovadas pelo ângulo de contato acima de 90° após submetido a todas essas influências. Por outro lado, o HNb na modificação dos tecidos não apresentou eficiência na separação, o que reforça a importância da presença do silano para esta finalidade.

Com base nos resultados apresentados neste capítulo, é importante destacar que a simplicidade dos materiais obtidos e os processos de modificação dos tecidos são fatores primordiais que levam a viabilidade deste produto nos processos de separação água/óleo. Além disso, deve-se ainda considerar que o tecido hidrofóbico apresenta a possibilidade de reutilização sem comprometimento da sua eficiência, como também mostra ser resistente a desafios químicos, térmicos e abrasivos. Todos esses fatores são decisivos ao considerar que o material hidrofóbico aqui obtido surge como alternativa viável no processo de separação de misturas água/óleo.

CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DE MATERIAIS DE NIÓBIO MODIFICADOS COM COBRE (II)

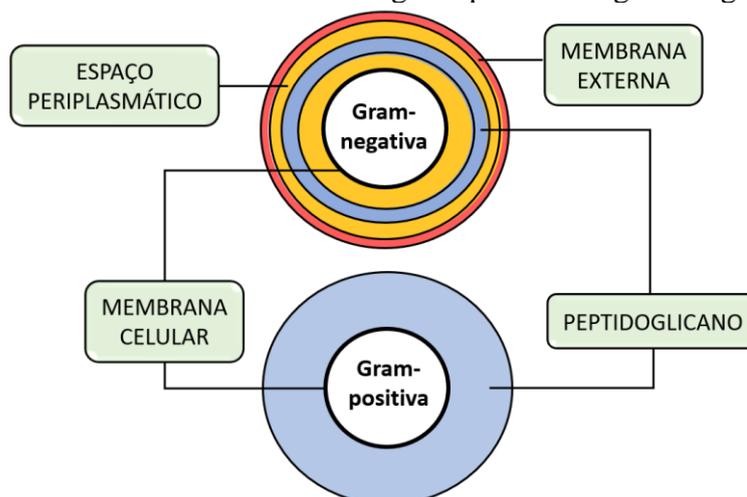
CAPÍTULO 3 – AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DE MATERIAIS DE NIÓBIO MODIFICADOS COM COBRE (II).

3.1 INTRODUÇÃO

O homem, ao longo de sua vida, interage diariamente com microrganismos sendo alguns benéficos para o corpo humano, enquanto outros são patogênicos. Desse modo, muitas bactérias, vírus e fungos podem causar infecções graves quando existem condições favoráveis para seu crescimento e sobrevivência (PANAYIDOU; IOANNIDOU; APIDIANAKIS, 2014).

Diante dessa realidade, a necessidade por materiais e superfícies funcionais com ação antimicrobiana tem aumentado acentuadamente (SAINI *et al.*, 2015), principalmente na última década, na busca por novas estratégias que visam estabelecer sistemas ideais para administração dos agentes antimicrobianos (ELENA; MIRI, 2018; IANNUCELLI *et al.*, 2018; ZHANG; WANG; LEVÄNEN, 2013). Dois alvos importantes são as bactérias *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) e *Staphylococcus epidermis* (*S. epidermis*), que se caracterizam por serem os patógenos frequentemente detectados e os grandes causadores de contaminação (OLIVEIRA *et al.*, 2018a). Estas bactérias são classificadas como gram-positivas, cuja estrutura é capaz de aderir às células com subsequente formação de biofilme (OLIVEIRA *et al.*, 2018a) e, uma vez que os biofilmes são formados, sua eliminação se torna consideravelmente mais difícil (JALIL *et al.*, 2020). Existem, também, as bactérias gram-negativas como a *Escherichia coli* (*E.coli*) que representa os microrganismos fecais, e sua estrutura difere das gram-positivas (MALACHOVÁ *et al.*, 2011), conforme apresentadas na Figura 34.

Figura 34. Estrutura das bactérias gram-positivas e gram-negativas.



Fonte: Modificada de (ZHANG; WANG; LEVÄNEN, 2013)

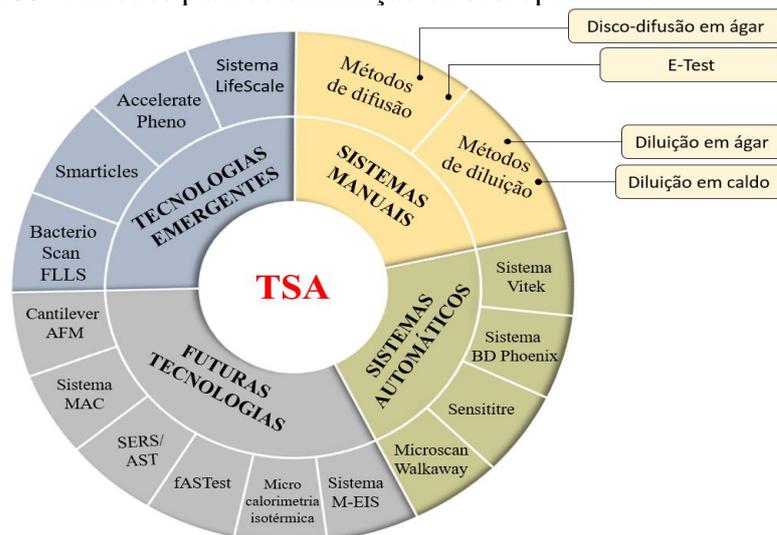
A diferença estrutural revela uma complexidade maior para as gram-negativas e por isso muitos compostos antibacterianos se deparam com maior resistência diante desse tipo de estrutura bacteriana. Essa afirmação foi comprovada por Zhang *et al.*, (2018) em seu estudo desenvolvido a partir de nanocompósitos antimicrobianos a base de argila modificada com nitrato de amônio quaternário e na presença de íons prata. Os resultados revelaram que uma pequena quantidade do material foi capaz de combater a *S. aureus* enquanto que, para a *E. coli* fez-se necessário uma quantidade 8 vezes maior do material. Os autores associam essa diferença justamente à estrutura bacteriana, que é mais resistente no caso das gram-negativas devido à presença da membrana externa, que não existe nas gram-positivas.

Além das bactérias, os fungos, especificamente da classe das *Candidas* representam uma séria ameaça por serem responsáveis pela alta incidência de infecções em ambientes hospitalares, visto nas últimas décadas (BALLO *et al.*, 2017). O gênero *Candida* é extremamente heterogêneo e conta com mais de 150 espécies, sendo o tipo *Candida albicans* mais comumente detectado por estar associado com a maioria dos casos de infecções fúngicas, denominadas candidíase (ARAÚJO; HENRIQUES; SILVA, 2017). Como reflexo da resistência a certos antifúngicos houve o surgimento de novas espécies, a exemplo da *C. tropicalis* e *C. krusei*, que são causadoras de neoplasias hematológicas e neutropenia (FALAGAS; ROUSSOS; VARDAKAS, 2010). A *Candida krusei*, em particular, chama atenção por ser reconhecida como um fungo patógeno potencialmente multirresistente, devido à sua resistência intrínseca ao fluconazol combinada com relatos de diminuição da susceptibilidade à flucitosina e à anfotericina B (PFALLER *et al.*, 2008).

A capacidade antimicrobiana de materiais, seja contra fungos, bactérias ou contra microorganismos em geral, pode ser avaliada através da execução de testes denominados de Testes de Susceptibilidade Antimicrobiana (TSA). (ABBEY, T. C., DEAK, 2019; BAGUL; SIVAKUMAR, 2016). Os TSAs são testes precisos baseados em padrões clínicos de laboratório, desenvolvidos pelo Instituto de Padrões Clínicos e Laboratoriais (CLSI: do inglês, “Clinical and Laboratory Standards Institute”) (CLSI, 2015).

Com base nisso, Puttaswamy *et al.* (2018) listaram alguns métodos viáveis para avaliar a atividade antimicrobiana *in vitro*, os quais são divididos em quatro grandes grupos, sendo estes: sistemas manuais, sistemas automáticos, tecnologias emergentes e futuras tecnologias, conforme exposto na Figura 35.

Figura 35. Métodos para determinação da susceptibilidade antimicrobiana.



Dentre os métodos apresentados na Figura 35, os métodos de diluição se destacam por determinarem quantitativamente a atividade antimicrobiana contra bactérias e fungos (PUTTASWAMY *et al.*, 2018). Existem também os métodos de difusão, como o disco-difusão em ágar que, apesar de oferecer respostas qualitativas, possuem muitas vantagens sobre outros métodos: simplicidade, baixo custo, capacidade de testar um grande número de microrganismos e agentes antimicrobianos, e a facilidade na interpretação dos resultados (BALOUIRI; SADIKI; IBNSOUDA, 2016).

Na literatura, os materiais antimicrobianos que contém o elemento nióbio em sua composição geralmente estão associados com metais de transição. Dentre estes, a prata é o metal mais utilizado cuja eficiência é conhecida principalmente contra bactérias (MONTAGUT *et al.*, 2019). Como por exemplo, Wei *et al.* (2019) combinaram as vantagens dos elementos nióbio e prata com hidroxiapatita, com o objetivo de desenvolver implantes biomédicos com ação eficiente contra as bactérias *S. aureus* e *E. coli*. Nesse caso, o nióbio, além de atuar como suporte para a prata, ainda garantiu resistência e biocompatibilidade ao material. Nesse mesmo segmento, Ning *et al.* (2020) prepararam filmes a base de óxidos de prata e de nióbio para obtenção de implantes com ação contra a *E. coli*.

Apesar do uso da prata ser comum para compor materiais antimicrobianos, este elemento é relativamente caro. Com isso, o cobre surge como uma alternativa viável, por se apresentar como um elemento mais barato e com ação antibacteriana, além de ser menos tóxico quando comparado com a prata (BAENA *et al.*, 2006). Embora poucas pesquisas tenham sido direcionadas para avaliação da atividade antifúngica do cobre, a expectativa é de que uma atividade semelhante à descrita para espécies bacterianas também ocorra para as espécies

fungicidas. No entanto, o cobre possui rápida oxidação com a exposição ao ar, o que representa uma limitação para seu uso como antimicrobianos em condições aeróbias (VINCENT; DUVAL; HARTEMANN, 2017). Com base nisso, é válido considerar a resistência corrosiva própria dos óxidos de nióbio e uni-lo com íons de cobre, no objetivo de se alcançar novos materiais antimicrobianos.

Nessa perspectiva, este capítulo visa abordar o ácido nióbico com o nitrato de cobre para compor novos materiais que apresentem possível ação antimicrobiana, contra fungos e bactéria. A importância dessa pesquisa é apoiada no fato de que não há relatos na literatura envolvendo esses dois compostos mencionados, e que os resultados aqui obtidos podem incentivar o surgimento de novas pesquisas que sejam direcionadas neste segmento.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a eficiência de materiais à base de nióbio modificados com cobre (II) como materiais antimicrobianos.

3.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar o ácido nióbico puro, o ácido nióbico silanizado e o pentóxido de nióbio com cobre;
- Caracterizar os materiais puros e modificados através das técnicas: DRX, UV-Vis RD e FTIR;
- Quantificar o teor de cobre através da técnica de espectroscopia de absorção atômica;
- Avaliar e comparar a eficiência dos materiais puros e modificados contra a bactéria *S. aureus*, e fungos do tipo *C. albicans*, *C. krusei* e *C. tropicalis* através de métodos de diluição e difusão.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1 REAGENTES

- Pentóxido de nióbio, Nb_2O_5 , da CBMM;
- Oxalato amoniacal de nióbio, $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)].3H_2O$ da CBMM;
- Hidróxido de sódio, NaOH, da Synth;
- Nitrato de cobre II trihidratado, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, da Dinâmica;

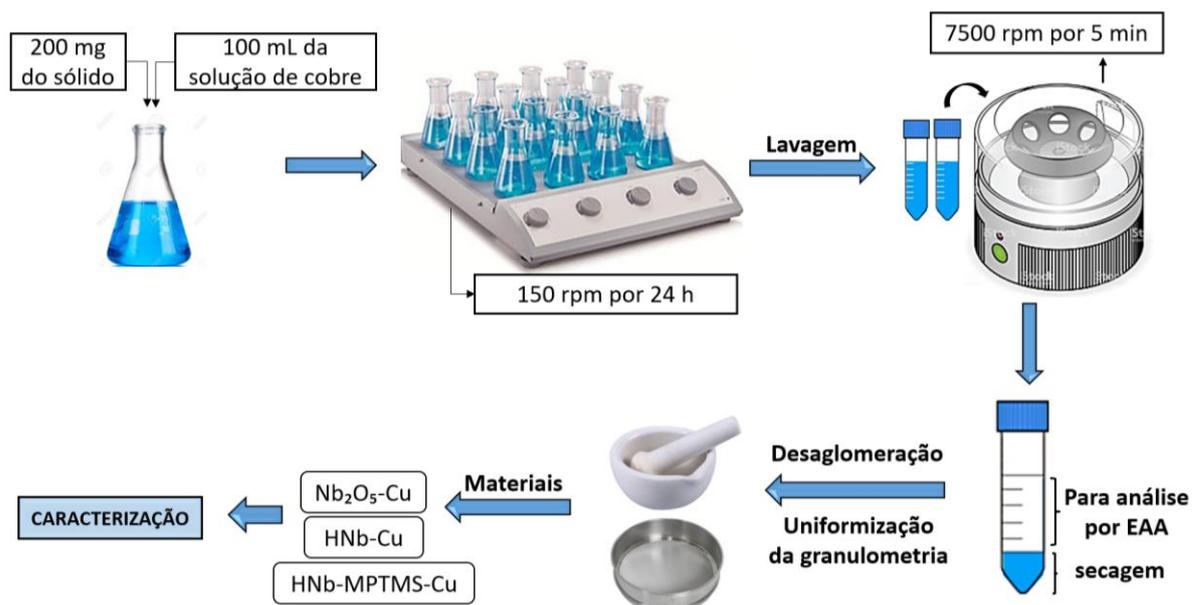
- Padrão de cobre à 1000 ppm, da Vetec;
- 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS), $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$, da Sigma-Aldrich;
- Xileno, C_8H_{10} , da Sigma-Aldrich;
- Álcool Etílico, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ P.A da Synth;
- Caldo e ágar Sabouraud Dextrose, da Himedia;
- Caldo e ágar BHI (Brain Heart Infusion) da Ion.

3.3.2 PREPARAÇÃO DOS AGENTES ANTIMICROBIANOS

3.3.2.1 Síntese e modificação dos compostos de nióbio com cobre

A síntese do ácido nióbico seguiu o mesmo procedimento experimental descrito no tópico 2.3.2.1 do capítulo 2. Em reação subsequente, este material foi submetido à modificação partindo de 100 mL uma solução de nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) a 550 ppm de cobre, cujo sistema permaneceu sob agitação de 150 rpm durante 24 h, em temperatura ambiente. Em seguida, o sobrenadante foi separado para posterior análise por espectrofotometria de absorção atômica (EAA), enquanto que o sólido resultante foi reservado e rotulado como HNb-Cu. O procedimento descrito segue as etapas apresentadas na Figura 36.

Figura 36. Procedimento experimental para modificação dos compostos de nióbio com cobre.



Fonte: própria

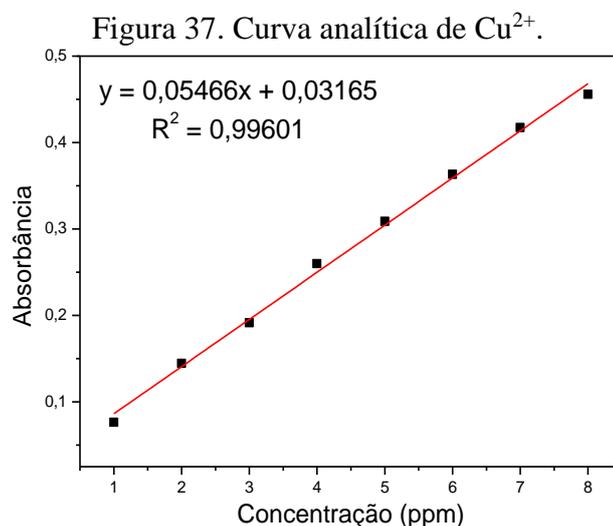
Para efeito comparativo, o Nb_2O_5 (obtido diretamente da CBMM), também foi submetido a este mesmo procedimento experimental, sendo rotulado como $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Cu}$ após a modificação com cobre, e destinado para os ensaios de viabilidade antibacteriana.

Além disso, o ácido nióbio silanizado (HNb-MPTMS) também foi modificado com nitrato de cobre trihidratado, sendo denominado como HNb-MPTMS-Cu. Considerando a hidrofobicidade do material silanizado, a solução de cobre, nesse caso, foi preparada numa mistura 1:1 (água:etanol). Realizou-se essa modificação no intuito de verificar a influência do agente sililante na incorporação do cobre, e conseqüentemente na ação antimicrobiana. Nesse caso, os ensaios antimicrobianos envolveram além da bactéria *S. aureus*, os agentes fúngicos do tipo *C. albicans*, *C. krusei* e *C. tropicalis*.

3.4 CARACTERIZAÇÕES

Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX e FTIR, conforme descrito na seção 2.3.3 do capítulo 2. Os espectros de reflectância difusa foram registrados no intervalo espectral de 190 a 720 nm em um espectrofotômetro UV-3600 Shimadzu, utilizando uma esfera integradora, modelo ISR-3100.

A quantificação do metal nos sobrenadantes remanescentes dos processos de modificação, bem como a sua desorção em água, foram realizadas utilizando o espectrofotômetro de absorção atômica, da marca Shimadzu, modelo AA-6300, com lâmpada de cobre. Para isso, realizou-se a curva analítica a partir da solução padrão de cobre, a 1000 ppm e suas respectivas diluições que variaram de 1,0 ppm à 8,0 ppm, apresentado na Figura 37.



Fonte: própria

As quantidades de cobre adsorvidas foram calculadas em termos percentuais (Cu (%)), conforme a Equação 1.

$$\text{Cu}(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

Nas quais C_i e C_f são as concentrações inicial e final do cobre (ppm), respectivamente.

3.5 ENSAIOS ANTIMICROBIANOS

Os ensaios antimicrobianos foram realizados em triplicata e iniciaram-se com a preparação e padronização do inóculo. Para avaliar o efeito contra bactérias, executou-se o procedimento experimental com base no método da macrodiluição e do disco-difusão em ágar; enquanto que, para os fungos, a execução dos ensaios tiveram como base o método da microdiluição, ambos descritos a seguir.

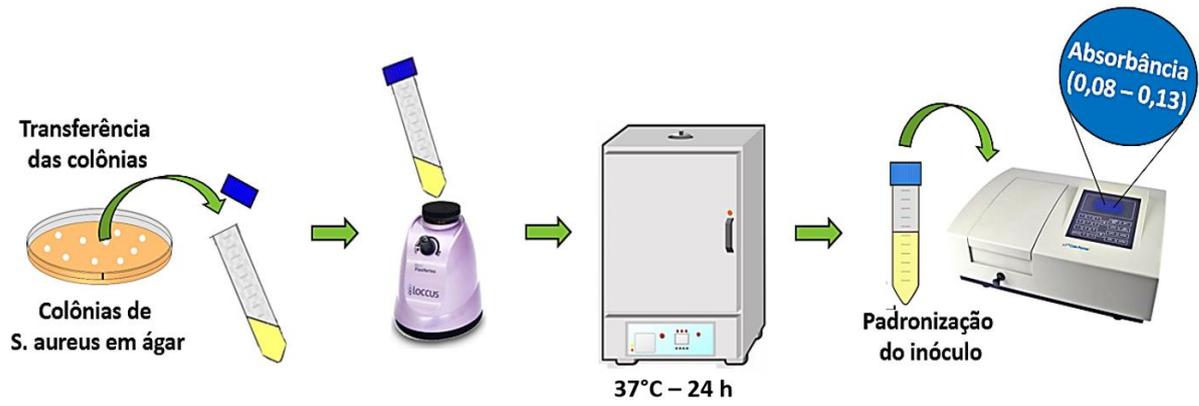
Os ensaios antibacterianos foram realizados no Laboratório de Cultivo e Análise Celular (LACEC), e os ensaios antifúngicos, no Laboratório de Farmacologia Experimental e Cultivo Celular (LAFECC), ambos situados na Universidade Federal da Paraíba.

3.5.1 Testes contra a bactéria *Staphylococcus aureus*

O método desenvolvido baseia-se na macrodiluição (CLSI, 2015) de acordo com o Instituto de Padrões Clínicos e Laboratoriais. Inicialmente preparou-se o inóculo através da seleção de três colônias da bactéria *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) previamente isoladas em placa contendo ágar. Essas colônias foram suspensas em meio caldo Brain Heart Infusion (BHI) em um tubo falcon estéril que foram, portanto, homogeneizados em agitador vórtex e permaneceram em estufa a 37°C, durante 24 h. Em seguida, padronizou-se a densidade microbiana dos inóculos a fim de se obter uma turbidez equivalente ao padrão de 0,5 da escala de McFarland, que corresponde a valores de absorvância entre 0,08 a 0,13, verificados em espectrofotômetro com comprimento de onda de 625 nm. Essa faixa de valores corresponde a uma suspensão contendo de 1 a 2 x10⁸ UFC/mL para bactérias.

Na Figura 38 encontra-se detalhado todo este procedimento descrito de preparação e padronização do inóculo.

Figura 38. Preparação e padronização do inóculo.



Fonte: própria

Com base nos valores de absorvância, realizou-se a diluição da suspensão de modo que a mesma apresente uma quantidade aproximada de 5×10^5 UFC/mL. Finalizada a preparação e padronização do inóculo, deu-se início a etapa descrita a seguir.

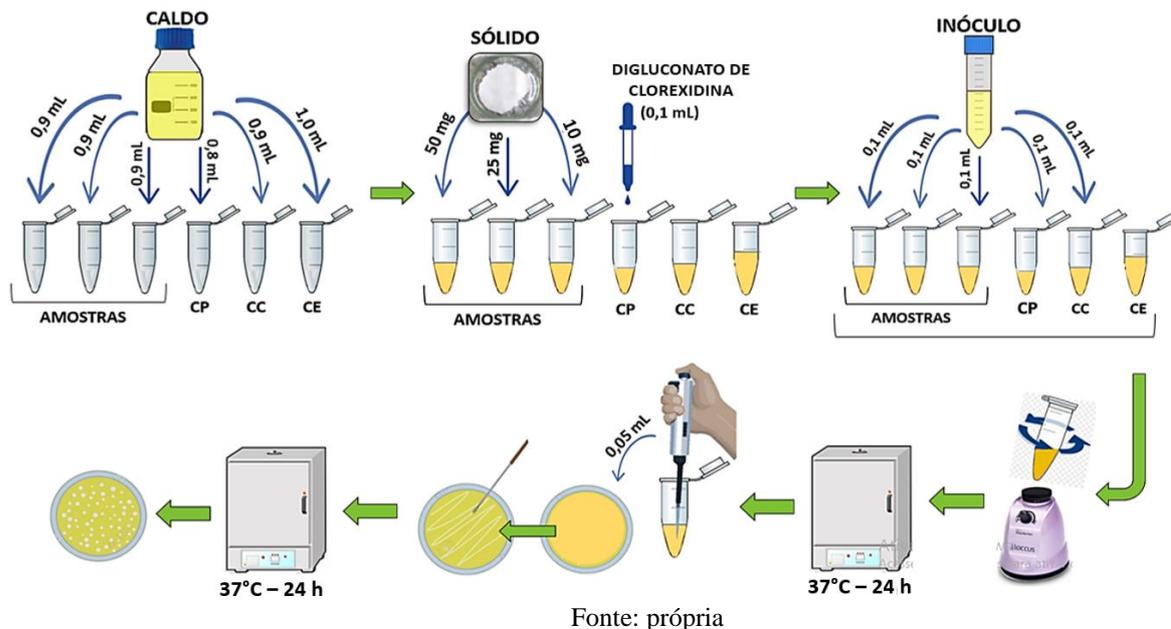
Foram selecionados tubos eppendorf e nestes foram adicionados 0,9 mL do caldo BHI. Em seguida, nesses mesmos tubos adicionou-se quantidades variadas das amostras correspondendo a 50 mg, 25 mg e 10 mg, e, posteriormente, adicionou-se 0,1 mL do inóculo padronizado, completando, assim, um volume final de 1,0 mL da suspensão, em cada tubo, cujo preparo finalizou-se com a homogeneização em agitador vórtex.

Como forma de garantir a eficácia da análise, preparou-se três sistemas de controle: o controle de crescimento (CC), o controle positivo (CP) e o controle esterilidade (CE). O CC serve para certificar que houve o crescimento microbiano, então para isso, adicionou-se 0,9 mL do meio e 0,1 mL do inóculo. O CP, por sua vez, contou com a adição de 0,8 mL do meio, com 0,1 mL do inóculo e 0,1 mL de digluconato de clorexidina. Além disso, preparou-se também o CE, adicionando-se apenas 1,0 mL do meio estéril em um eppendorf. Em seguida, todos os tubos foram homogeneizados e armazenados em estufa a 37°C durante 24 h, sendo estas as condições favoráveis para o crescimento bacteriano.

Posteriormente, realizou-se o plaqueamento das suspensões, em que 0,05 mL do sobrenadante de cada sistema foi retirado e transferido, com auxílio de uma alça de platina, para uma placa de petri contendo ágar e assim, permaneceram por 24 h a 37°C.

O detalhamento desse procedimento descrito está apresentado na Figura 39.

Figura 39. Procedimento de macrodiluição utilizando a bactéria *S. aureus*.



Após a execução do procedimento experimental, os resultados foram observados através do crescimento bacteriano nas placas.

Para complementar os resultados envolvendo a bactéria *S. aureus*, realizou-se ainda o método de disco-difusão em ágar (CLSI, 2012). Neste procedimento, preparou-se inicialmente o inóculo das bactérias *S. aureus*, conforme descrito anteriormente. Em seguida, com auxílio de alça de drigalski estéril, depositou-se 0,4 mL do inóculo nas placas contendo ágar BHI. Feito isso, discos constituídos pela própria amostra foram colocados na superfície do ágar, e como controle positivo, utilizou-se discos de papel de filtro (do mesmo tamanho dos discos das amostras) contendo digluconato de clorexidina, que também foram depositados na superfície do ágar. Por fim, as placas de Petri foram incubadas a 37°C durante 24 h. Após esse tempo, o resultado foi verificado através da medição da zona de inibição, em mm, que pode se formar em torno do disco, significando que o agente antimicrobiano se difundiu no ágar causando a inibição da germinação e do crescimento do microrganismo.

3.5.2 Testes contra os fungos *Candida albicans*, *Candida krusei* e *Candida tropicalis*.

Os testes foram realizados utilizando três tipos de fungos da classe das Candidas: *Candida albicans* (ATCC 900228), *Candida krusei* (ATCC 6258) e *Candida tropicalis* (CBS 94). Inicialmente, preparou-se o inóculo a partir de três colônias previamente isoladas de cada

um desses fungos, com auxílio de uma alça estéril. Essas colônias foram suspensas em meio Caldo Sabouraud Dextrose, e submetidos a 37°C por 24 h. Em seguida, padronizou-se a densidade microbiana dos inóculos utilizando-se espectrofotômetro, em comprimento de onda de 530 nm, com absorvância entre 0,08 e 0,13, equivalente a $2,5 \times 10^3$ UFC/mL (CLSI, 2008).

Posteriormente, as quantidades correspondentes a 50 mg de cada material foram dispersas em dimetilsulfóxido (DMSO) e encaminhados para os ensaios antifúngicos. Para isso, utilizou-se uma placa de 96 poços, de forma que, em cada poço foram adicionados 100 µL do caldo estéril, 100 µL do material disperso e 10 µL do inóculo padronizado. Além disso, para garantir o controle experimental, utilizou-se nistatina à 100 UI/mL. Por fim, as placas contendo todos os sistemas foram incubadas a 37°C, por 24 h. Após esse tempo, verificou-se a capacidade antifúngica dos materiais através da adição do corante cloreto de 2,3,5-trifeniltetrazólio (TCC) que serviu como um indicativo, pois havendo alteração na coloração do sistema significa que o material não apresentou eficiência contra as espécies fúngicas.

3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

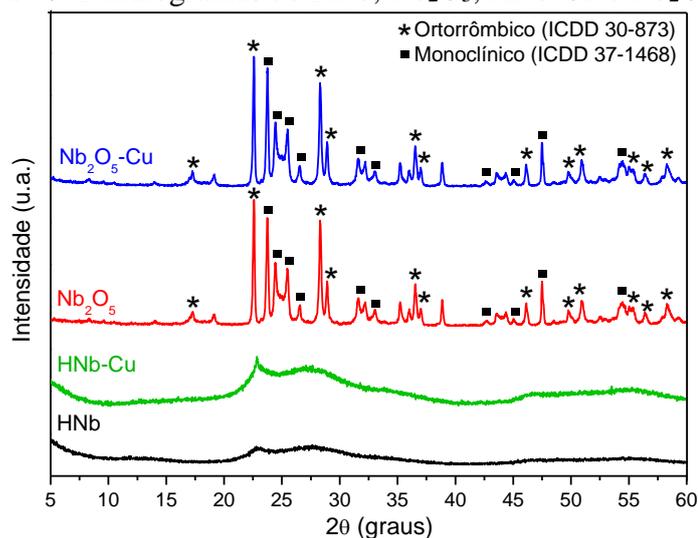
Os resultados apresentados nesse capítulo são divididos em duas seções. A primeira seção é destinada ao estudo comparativo entre o ácido nióbico puro, silanizado e o pentóxido de nióbio, todos modificados com cobre e suas respectivas caracterizações. Na segunda seção são apresentados os resultados obtidos através dos ensaios antimicrobianos envolvendo bactéria e fungos.

3.6.1 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

3.6.1.1 Difractometria de raios X

A técnica de difração de raios X evidencia as diferenças estruturais do pentóxido de nióbio e do ácido nióbico, através dos perfis apresentados na Figura 40.

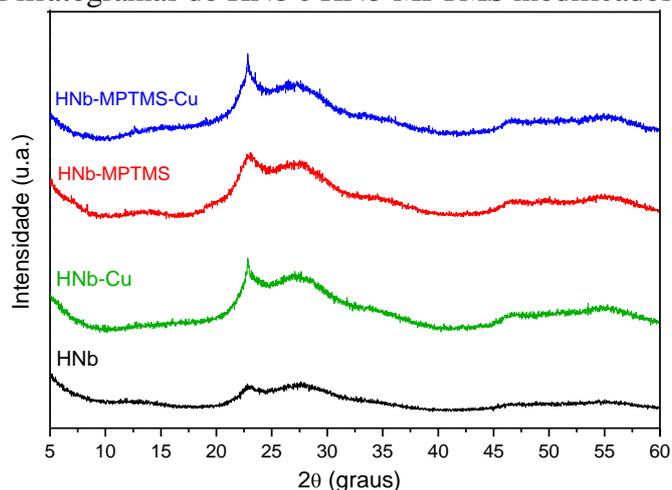
Figura 40. Difratogramas do HNb, Nb₂O₅, HNb-Cu e Nb₂O₅-Cu.



Avaliando o difratograma do Nb₂O₅ verifica-se um perfil cristalino com picos que são característicos desse material e que correspondem às fases: ortorrômbica (T) e monoclinica (H) indexados de acordo com as fichas ICDD 30-873 e ICDD 37-1468, respectivamente. Após a modificação com cobre (Nb₂O₅-Cu), o perfil permaneceu o mesmo, indicando que não houve alteração na estrutura cristalina do composto de origem.

Por outro lado, o difratograma do HNb exibe um caráter amorfo, discutido anteriormente na seção 2.4.1. Após a modificação com o cobre (HNb-Cu) esse perfil amorfo continua predominante, no entanto, é importante destacar que há um princípio de organização indicado por um pico discreto na região de $2\theta = 22,84^\circ$, correspondente ao Nb₂O₅ ortorrômbico. Esse mesmo perfil é observado quando se aplica a modificação do ácido nióbbico silanizado com cobre, apresentado na Figura 41.

Figura 41. Difratogramas do HNb e HNb-MPTMS modificados com cobre.



Para efeito comparativo também é apresentado o perfil do HNb-Cu, no qual é possível observar que o mesmo princípio de organização que ocorre para este composto, também ocorre para o HNb-MPTMS-Cu. Esse pico pode surgir em decorrência da exposição térmica prolongada que o sólido é exposto durante a secagem, tanto da síntese quanto do processo de modificação com o metal (EBLAGON *et al.*, 2020).

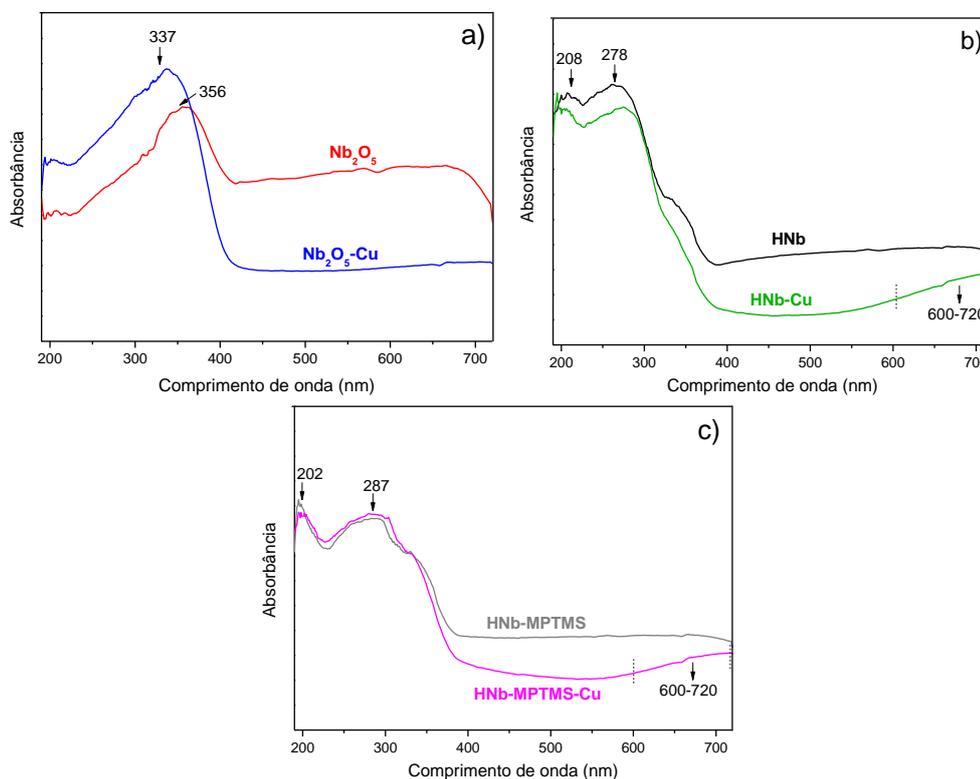
A predominância de perfis amorfos apresentados nos difratogramas da Figura 41 revelam que, tanto o processo de silanização, quanto a incorporação do cobre aos materiais não sofreram alteração significativas nas estruturas de partida.

De maneira geral, com base em todos os difratogramas apresentados nessa seção, é necessário reforçar o fato de que as diferenças estruturais podem influenciar diretamente nas aplicações em que são destinados, pois o fato de um ser cristalino e o outro amorfo contribuem fortemente nas propriedades desses materiais (SKRODCZKY *et al.*, 2019).

3.6.1.2 Espectroscopia de UV-Vis por reflectância difusa (UV-Vis RD).

Os materiais também foram caracterizados por espectroscopia de refletância difusa, cujos resultados são mostrados na Figura 42.

Figura 42. Espectro de UV-Vis RD dos compostos a) Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Cu}$; b) HNb e HNb-Cu; c) HNb-MPTMS e HNb-MPTMS-Cu.



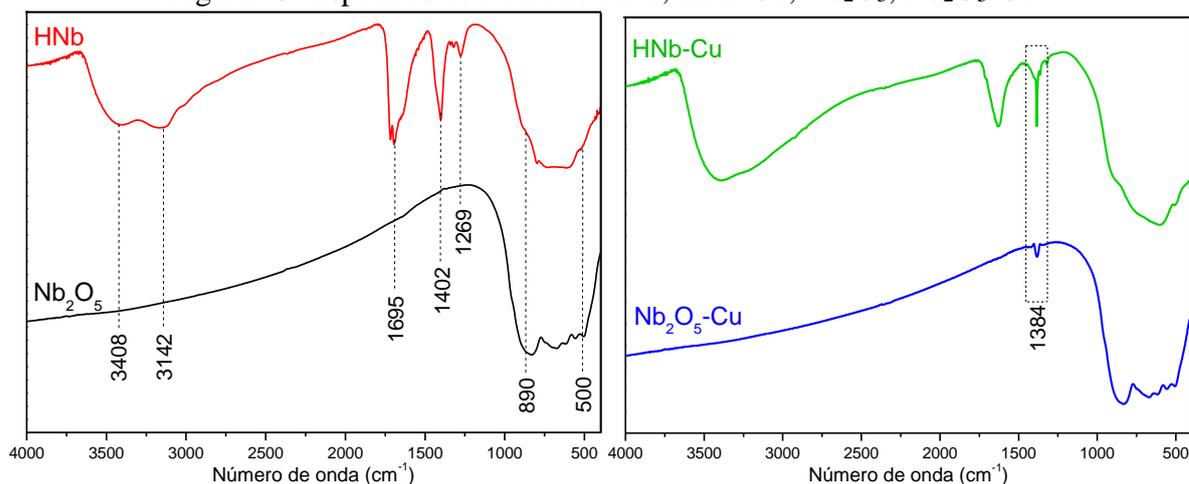
Com base na Figura 42a, é observada a presença de bandas em 356 nm e 337 nm para os compostos de Nb₂O₅ e Nb₂O₅-Cu, respectivamente. Essas bandas correspondem à transferência de carga ligante-metal $O^{2-} \rightarrow Nb^{5+}$ em coordenação octaédrica (NbO₆) com baixa distorção (BATISTA *et al.*, 2019). Com relação ao cobre, não há indícios de sua presença através dos dados obtidos por UV-Vis RD. A ausência da identificação do cobre, nesta análise, pode estar associada a uma baixa quantidade de metal adsorvida pelo Nb₂O₅ de forma que não foi possível sua detecção. Em comparação com os perfis contendo ácido nióbio (Figura 42b) observa-se que, nesse caso, há duas bandas nas regiões de 208 nm e 278 nm. Essas bandas são características de espécies octaédricas e tetraédricas distorcidas, respectivamente (PRASETYOKO *et al.*, 2008). Após a modificação com nitrato de cobre, surge uma banda na faixa de 600-720 nm que é atribuída à transição d-d da espécie Cu (II) (YIN *et al.*, 2015).

Ainda para efeito comparativo, o HNb-MPTMS também passou pelo mesmo processo de modificação com nitrato de cobre, que resultou no UV-Vis RD apresentado na Figura 42c. Os espectros referentes ao ácido nióbio silanizado apresentaram bandas semelhantes ao HNb, embora as intensidades sejam menores, podendo ser resultado do ancoramento das moléculas do silano em sua estrutura. Essa afirmação é apoiada no argumento de Batista *et al.*, (2019) que trabalhando na área da catálise utilizaram a vermiculita para suportar o ácido nióbio. Com isso, os autores observaram através do UV-Vis RD que ocorreu uma diminuição das intensidades das bandas próprias da vermiculita, indicando que espécies de nióbio estão presentes e interagindo com esse suporte. Além disso, também é possível observar a banda na região entre 600-720 nm referente à presença do cobre.

3.6.1.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho tem sido bastante utilizada para investigar as ligações químicas presentes nos materiais de nióbio. Dessa forma, a Figura 43 apresenta os espectros FTIR do ácido nióbio, pentóxido de nióbio e das suas respectivas formas modificadas com o nitrato de cobre trihidratado.

Figura 43. Espectros de FTIR do HNb, HNb-Cu, Nb₂O₅, Nb₂O₅-Cu.



Analisando os espectros apresentados, verifica-se que as bandas associadas as hidroxilas identificadas em 3408 cm⁻¹ e em 3142 cm⁻¹ para o HNb não ocorrem para o Nb₂O₅, da mesma forma como acontece com a banda em 1695 cm⁻¹ que se refere a água de hidratação. Essa observação evidencia a grande diferença entre os compostos de nióbio estudados, em decorrência da ausência de hidroxilas e de água de hidratação na estrutura do Nb₂O₅. Por outro lado, as bandas entre 890 cm⁻¹ e 500 cm⁻¹ estão associadas as ligações Nb-O (NAKAGOMI *et al.*, 2019) e por esse motivo são comuns a ambos materiais.

Com relação aos materiais modificados com nitrato de cobre trihidratado, o que pode ser observado é uma banda em 1384 cm⁻¹ atribuída à vibração do íon nitrato (KRIZA *et al.*, 2010). Nota-se ainda que, essa banda no espectro do material HNb-Cu possui maior intensidade quando comparado ao espectro do material Nb₂O₅-Cu. Isso pode estar associado a adsorção mais efetiva do cobre por parte do ácido nióbico, que poderá ser comprovada através da quantificação desse metal através da análise de espectroscopia de absorção atômica.

3.6.1.4 Quantificação de cobre por espectroscopia de absorção atômica

Os resultados obtidos por espectroscopia de absorção atômica revelam que o teor de cobre adsorvido por parte do HNb e Nb₂O₅ foram de 18,58% e 2,31%, respectivamente. Essa diferença de percentual explica o fato de a banda de cobre ser nitidamente observada para o HNb, o que não ocorre para o Nb₂O₅ (visto anteriormente nas Figuras 42 e 43). Apesar de ambos apresentarem um baixo percentual adsorptivo, a comparação entre esses valores mostra que a diferença é significativa, podendo refletir diretamente no processo dessortivo e, consequentemente, na ação antimicrobiana por parte de cada um desses compostos.

Em termos de concentração do metal, esses percentuais correspondem a um total de 100,44 ppm presente na amostra HNb-Cu, enquanto o Nb₂O₅-Cu possui apenas 12,47 ppm de cobre. Esse comportamento pode estar associado ao fato de que, no ácido nióbio, as hidroxilas que representam os sítios ácidos de Bronsted, interagem com o sal de cobre garantindo uma adsorção efetiva das espécies metálicas, enquanto que, para o pentóxido de nióbio, a ausência desses sítios ácidos impede que ocorra esse mesmo fenômeno (GARCIA *et al.*, 2007).

Com relação à dessorção tendo como eluente a água, ambos materiais apresentaram comportamento equivalente a 10% de dessorção de cobre, com valores de 10,28 ppm para o HNb-Cu e de 1,72 ppm para o Nb₂O₅-Cu.

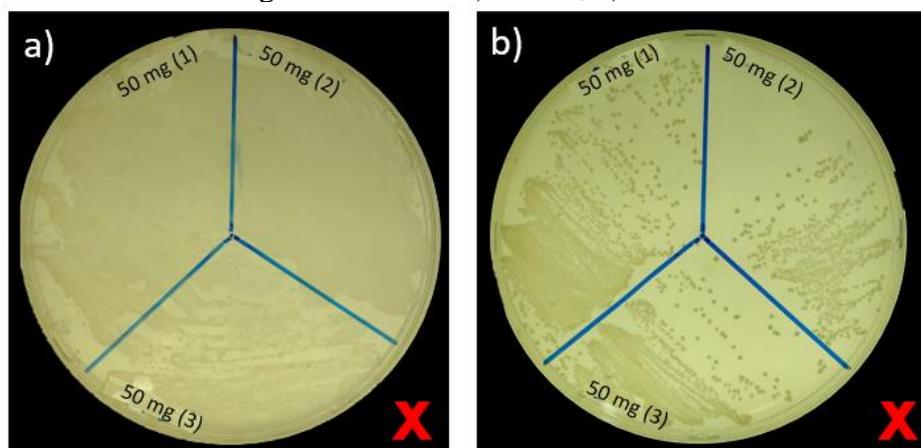
O HNb-MPTMS-Cu, por sua vez, não teve seu teor de cobre quantificado por EAA, tendo em vista que a solução metálica foi preparada em uma mistura água/álcool (1:1), o que dificultou a quantificação exata do cobre.

3.6.2 ENSAIOS ANTIMICROBIANOS

3.6.2.1 Bactéria: *Staphylococcus aureus*

Os ensaios antimicrobianos envolvendo a bactéria *S. aureus*, utilizando os materiais HNb e Nb₂O₅, sem cobre, geraram os resultados apresentados na Figura 44.

Figura 44. Ensaio com 50 mg dos materiais a) HNb e, b) Nb₂O₅ contra a bactéria *S. aureus*

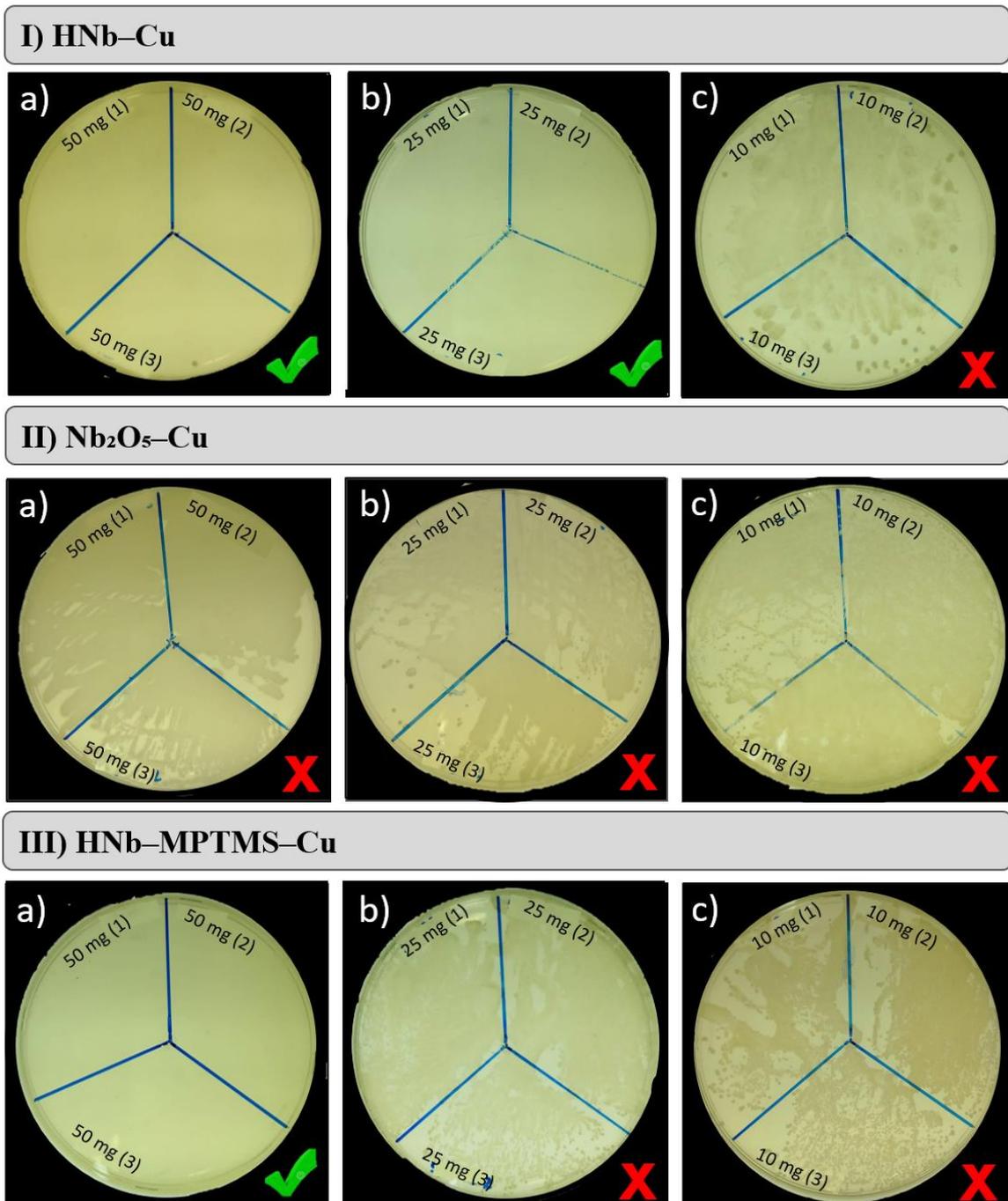


Conforme observado na Figura 44, os materiais a base de nióbio na sua forma pura não apresentaram atividade antimicrobiana, comprovado através do crescimento acentuado das colônias bacterianas em ambas as placas. Com relação ao material HNb-MPTMS, este na sua forma pura, não passou por avaliação antimicrobiana devido a sua alta hidrofobicidade, tendo

em vista que os ensaios ocorrem em meio aquoso. Por outro lado, o HNb-MPTMS-Cu apesar de ainda apresentar características hidrofóbicas após a modificação com o cobre, tornou-se viável para esses testes devido à liberação do metal que atuou contra as espécies microbianas.

Dessa forma, materiais na presença do cobre, em alguns casos, apresentaram eficiência, de acordo com as imagens apresentadas na Figura 45.

Figura 45. Ensaio utilizando a) 50 mg; b) 25 mg e, c) 10 mg dos materiais I) HNb-Cu; II) Nb₂O₅- Cu contra a bactéria *S. aureus* e, III) HNb-MPTMS-Cu.



De acordo com a Figura 45 pode ser observado que, apenas os sólidos envolvendo o ácido nióbio modificados com cobre apresentaram ação antibacteriana. Com isso, verifica-se que, 50 e 25 mg mL⁻¹ do HNb-Cu liberaram íons cobre em quantidades suficientes para causar a morte das bactérias, porém, com um teor de 10 mg mL⁻¹ isso não ocorreu. Logo, a quantidade mínima de HNb-Cu capaz de combater essas bactérias é de 25 mg mL⁻¹. Em contrapartida, o Nb₂O₅-Cu não apresentou eficiência em decorrência da adsorção menos pronunciada, e consequentemente da dessorção limitada de cobre que não foi capaz de causar a morte celular.

Apesar de ambos os materiais terem apresentado valores de dessorção em torno de 10%, este percentual é proporcional às quantidades em massa dos materiais utilizados nos ensaios antimicrobianos. Sendo assim, considerando que, no teste de dessorção uma massa de 200 mg de HNb-Cu foi capaz de dessorver 10,28 ppm, então nos ensaios antimicrobianos utilizando-se 50 e 25 mg desses materiais, a liberação foi de aproximadamente 2,57 e 1,28 ppm, respectivamente. Por outro lado, o teor de 10 mg dessorveu em torno de 0,51 ppm de cobre, quantidade insuficiente, nesse caso, para exercer eficiência contra a bactéria *S. aureus*.

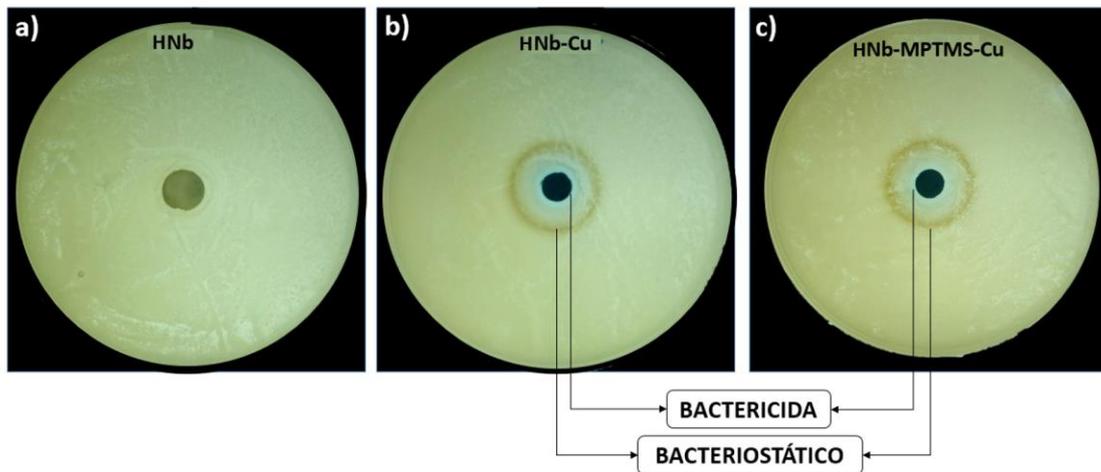
De forma análoga, para o material Nb₂O₅-Cu utilizou-se 200 mg desse material para avaliar a capacidade dessorativa, que foi de 1,72 ppm. Sendo assim, ao utilizar 50 mg desse material contra a bactéria, o teor dessorvido nesse caso foi de aproximadamente 0,43 ppm, e, portanto, incapaz de causar a morte da célula bacteriana.

Ainda de acordo com a Figura 45 é visto que para o HNb-MPTMS-Cu fez necessário uma quantidade maior, de 50 mg mL⁻¹, sendo esta, a quantidade mínima do sólido capaz de combater as células bacterianas. Esses valores mostram que a modificação atribuída ao ácido nióbio através da incorporação do silano não melhorou a ação antimicrobiana. Isso ocorre porque os grupos tióis apresentam capacidade de complexação de metais pesados (DING *et al.*, 2015). Dessa forma, é possível que haja uma complexação estabelecida entre o grupo tiol do silano e os íons de cobre que acaba dificultando a liberação do mesmo, e consequentemente, a atividade antimicrobiana torna-se menos pronunciada.

Por fim, é importante ressaltar que, o processo de dessorção não representa de forma precisa a quantidade de metal liberado durante os ensaios antimicrobianos, uma vez que, o eluente sendo a água difere do meio microbiológico utilizado nos testes, e por isso, pode causar eventuais influências durante esse processo.

Arelado a esses resultados apresentados, o ensaio qualitativo também fornece indícios da liberação metálica no meio, sendo desta vez representada através da formação do halo de inibição, conforme apresentado na Figura 46.

Figura 46. Ensaio de disco-difusão a) HNb; b) HNb-Cu; c) HNb-MPTMS- Cu contra *S. aureus*.



Com base na Figura 46 é visto que a ausência do halo de inibição do HNb reforça sua ineficiência no combate bacteriano. Por outro lado, com relação aos materiais modificados observa-se um efeito bactericida, que indica a morte das bactérias e que é comprovado através da formação do halo de inibição cujo diâmetro é de aproximadamente 2 mm para HNb-Cu e no caso do HNb-MPTMS-Cu este valor é inferior a 2 mm, podendo, neste último caso estar associada à liberação mais lenta dos íons metálicos. Esse fato condiz com os resultados da macrodiluição no qual observou-se uma ação mais eficiente por parte do HNb-Cu.

Além disso, percebe-se ainda que, em ambas amostras ocorre a formação de um halo maior, que pode estar associado a um efeito bacteriostático, indicando que nessa região delimitada não ocorreu a morte das bactérias, mas sim uma inibição no crescimento das mesmas. Um comportamento semelhante a este foi observado por Feng *et al.*, (2020) que ao tratar drogas do tipo cefalosporinas com íons de cobre observaram um efeito bacteriostático diante das bactérias *S. aureus* e *E. coli*. Posteriormente, os autores não observaram crescimento bacteriano, e com isso, passaram a considerar o efeito bactericida além do bacteriostático.

3.6.2.2 Fungos: *Candidas*

Os materiais ainda tiveram sua eficiência antimicrobiana avaliada através de fungos da classe das *Candidas*. Os resultados obtidos através dos ensaios de microdiluição são apresentados na Figura 47.

Figura 47. Ensaio de microdiluição utilizando 50 mg dos materiais HNb, HNb-Cu e HNb-HMPTMS-Cu contra os fungos *C. albicans*, *C. krusei* e *C. tropicalis*.

	<i>Candida albicans</i>	<i>Candida krusei</i>	<i>Candida tropicalis</i>
HNb	 X	 X	 X
HNb-Cu	 ✓	 ✓	 ✓
HNb-MPTMS-Cu	 ✓	 X	 ✓

Assim como nas bactérias, o ácido nióbio puro não apresentou eficiência no combate aos fungos avaliados. Sua forma modificada com íons cobre mostrou-se viável no combate dos três tipos de *Candidas*, enquanto que sua forma silanizada na presença do metal mostrou-se incapaz de combater o desenvolvimento dos fungos do tipo *Candida Krusei*. A princípio, a limitação por parte do HNb-MPTMS-Cu para esse tipo de fungo pode ser decorrente da liberação menos pronunciada dos íons metálicos, quando comparado ao material HNb-Cu, visto também nos ensaios antibacterianos.

Uma análise semelhante foi realizada por Hoffman *et al.*, (2015) que prepararam complexos de pirofosfato a base de cobre e avaliaram sua eficiência contra esses mesmos três tipos de *Candidas*. Os autores verificaram que a *C. albicans* e *C. tropicalis* desenvolveram proteínas que resultaram em uma maior resistência aos metais de cobre, enquanto a *C. Krusei* não apresentou o desenvolvimento dessas proteínas e por isso sofreu maior sensibilidade aos íons metálicos. Os resultados obtidos a partir do HNb-MPTMS-Cu divergem dessa afirmação, uma vez que a *C. Krusei*, nesse caso, mostrou-se mais resistente do que as demais. No entanto, há vários fatores que são particulares para cada material e que devem ser considerados, tais como a cinética de liberação metálica (ROSSAINZ-CASTRO *et al.*, 2016) e o suporte para o metal, que também desempenha um papel importante nas diferentes susceptibilidades dos metais para as espécies das *Candidas* (HOFFMAN *et al.*, 2015). Além disso, esse resultado realça o fato da *Candida krusei* ser reconhecida como um patógeno multirresistente.

3.7 CONCLUSÕES

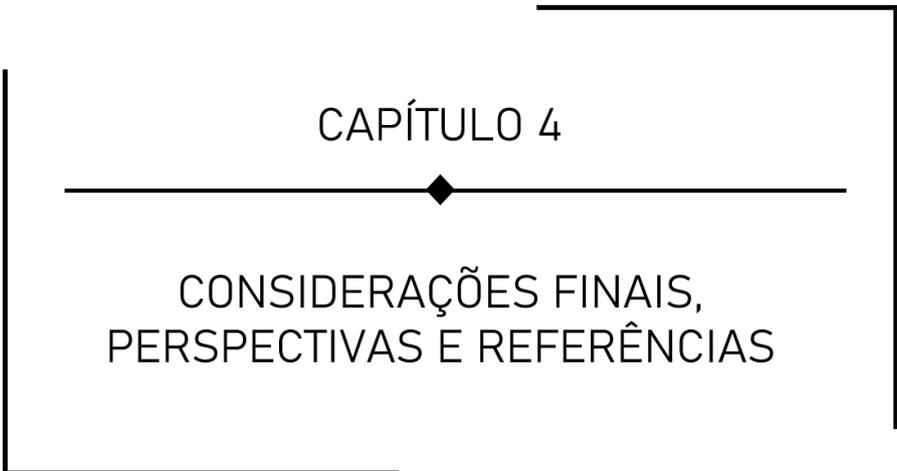
As caracterizações apresentaram particularidades dos compostos de nióbio através da técnica de DRX, na qual evidenciou os perfis amorfo e cristalino. Com relação à técnica de UV-Vis RD, comprovou-se a presença de cobre nos compostos de HNb-Cu e HNb-MPTMS-Cu,

enquanto que em Nb₂O₅ não foi possível detectar a presença do metal, provavelmente, devido ao baixo teor adsorvido. Os resultados de FTIR, por sua vez, revelaram a presença de íons nitrato nos sólidos Nb₂O₅-Cu e HNb-Cu, sendo neste último de forma mais evidente. Essas observações obtidas através das técnicas de caracterização corroboram com os dados de EAA, no qual verificou-se que a capacidade dessortiva do HNb foi quase 10 vezes maior do que a capacidade do Nb₂O₅. Com relação ao efeito dessortivo, este foi de aproximadamente 10% para ambos materiais, proporcionalmente ao teor que havia sido adsorvido.

Os ensaios antimicrobianos revelaram que o HNb-Cu exibiu ação eficiente com quantidade mínima do material, que corresponde a aproximadamente 1,28 ppm do metal liberado. Por outro lado, o Nb₂O₅-Cu não apresentou ação contra a bactéria estudada, nem mesmo utilizando a quantidade máxima estabelecida, pois a adsorção e, conseqüentemente, a dessorção não foram suficientes para causar a morte celular.

A modificação do ácido nióbio a partir do ancoramento do agente sililante, não melhorou a ação contra a bactéria *S. aureus* nem contra os fungos da classe das *Candidas*, em decorrência da complexação de íons metálicos pelos grupos tióis, o que dificultou o processo de liberação metálica.

Com base nesses resultados, é visto que o ácido nióbio surge como nova proposta para acomodar íons de cobre com ação antibacteriana e antifúngica, dentro de condições pré-estabelecidas.



CAPÍTULO 4

CONSIDERAÇÕES FINAIS,
PERSPECTIVAS E REFERÊNCIAS

CAPÍTULO 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS, PERSPECTIVAS E REFERÊNCIAS.

4.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Diante das abordagens relatadas ao longo deste trabalho, o presente estudo incentiva a continuidade dessa pesquisa com base nas seguintes perspectivas:

- Aplicar os tecidos que foram submetidos aos desgastes por abrasão nos processos de separação água/óleo e verificar se houve comprometimento da sua eficiência;
- Avaliar a capacidade do poliéster hidrofóbico na separação de emulsões água/óleo;
- Avaliar a capacidade antimicrobiana do poliéster hidrofóbico através de sua possível ação de antiadesão microbiana.

4.2 REFERÊNCIAS

ABBEY, T. C., DEAK, E. Clinical microbiology. In: Clinical Microbiology Newsletter. v. 41p. 203–209.

ABU-THABIT, N. Y.; UWAEZUOKE, O. J.; ABU ELELLA, M. H. Superhydrophobic nanohybrid sponges for separation of oil/ water mixtures. Chemosphere, v. 294, n. September 2021, 2022.

ACRES, R. G. et al. Molecular structure of 3-aminopropyltriethoxysilane layers formed on silanol-terminated silicon surfaces. Journal of Physical Chemistry C, v. 116, n. 10, p. 6289–6297, 2012.

ADLHART, C. et al. Surface modifications for antimicrobial effects in the healthcare setting: a critical overview. Journal of Hospital Infection, v. 99, n. 3, p. 239–249, 2018.

AHANGARAN, F.; NAVARCHIAN, A. H. Recent advances in chemical surface modification of metal oxide nanoparticles with silane coupling agents: A review. Advances in Colloid and Interface Science, v. 286, p. 102298, 2020.

AHMAD, D. et al. Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, v. 40, n. 22, p. 2686–2725, 2018.

ALI, R. F.; NAZEMI, A. H.; GATES, B. D. Surfactant Controlled Growth of Niobium Oxide Nanorods. *Crystal Growth and Design*, v. 17, n. 9, p. 4637–4646, 2017.

ALVES, A. R.; COUTINHO, A. DOS R. Life cycle assessment of niobium: A mining and production case study in Brazil. *Minerals Engineering*, v. 132, n. September 2018, p. 275–283, 2019.

ARAÚJO, D.; HENRIQUES, M.; SILVA, S. Portrait of Candida Species Biofilm Regulatory Network Genes. *Trends in Microbiology*, v. 25, n. 1, p. 62–75, 2017.

ARCIOLA, C. R.; CAMPOCCIA, D.; MONTANARO, L. Implant infections: Adhesion, biofilm formation and immune evasion. *Nature Reviews Microbiology*, v. 16, n. 7, p. 397–409, 2018.

ASGARI, M.; ABOUELMAGD, A.; SUNDARARAJ, U. Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay and its effect on rheological and mechanical properties of HDPE/clay nanocomposites. *Applied Clay Science*, v. 146, n. March, p. 439–448, 2017.

AVILA, L. R. et al. New synthesis strategies for effective functionalization of kaolinite and saponite with silylating agents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 341, n. 1, p. 186–193, 2010.

AVRAMESCU, R. E. et al. Superhydrophobic natural and artificial Surfaces-A structural approach. *Materials*, v. 11, n. 5, 2018.

BACH, D. et al. EELS investigations of different niobium oxide phases. *Microscopy and Microanalysis*, v. 12, n. 5, p. 416–423, 2006.

BAENA, M. I. et al. Bactericidal activity of copper and niobium-alloyed austenitic stainless

steel. *Current Microbiology*, v. 53, n. 6, p. 491–495, 2006.

BAGUL, U.; SIVAKUMAR, S. Antibiotic susceptibility testing: a review on current practices. n. January, 2016.

BALLO, M. K. S. et al. *Journal of Photochemistry & Photobiology , B : Biology* Fungicidal activity of copper-sputtered flexible surfaces under dark and actinic light against azole-resistant *Candida albicans* and *Candida glabrata*. v. 174, n. July, p. 229–234, 2017.

BALOUIRI, M.; SADIKI, M.; IBNSOUDA, S. K. Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity : A review \$. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, v. 6, n. 2, p. 71–79, 2016.

BARATI DARBAND, G. et al. *Science and Engineering of Superhydrophobic Surfaces: Review of Corrosion Resistance, Chemical and Mechanical Stability*. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 1, p. 1763–1802, 2018.

BATISTA, L. M. B. et al. Solar photocatalytic application of NbO₂OH as alternative photocatalyst for water treatment. *Science of the Total Environment*, v. 596–597, p. 79–86, 2017.

BATISTA, L. M. B. et al. Synthesis, characterization and evaluation of niobium catalysts in the flash pyrolysis of glycerol. *Solid State Sciences*, v. 97, n. August, 2019.

BEE, S. L. et al. Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review. *Progress in Polymer Science*, v. 85, p. 57–82, 2018.

BESHKAR, F.; SALAVATI-NIASARI, M.; AMIRI, O. A reliable hydrophobic/superoleophilic fabric filter for oil–water separation: hierarchical bismuth/purified terephthalic acid nanocomposite. *Cellulose*, v. 27, n. 16, p. 9559–9575, 2020.

BURUGA, K. et al. A review on functional polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 379, n. April, 2019.

BUSCA, G. Metal Oxides as Acid-Base Catalytic Materials. *Heterogeneous Catalytic Materials*, cap. 6, p. 103-195, 2014.

CASSIE, B. D. Of porous surfaces,. n. 5, p. 546–551, 1944.

CHAGAS, P. et al. A novel hydrofobic niobium oxyhydroxide as catalyst: Selective cyclohexene oxidation to epoxide. *Applied Catalysis A: General*, v. 454, p. 88–92, 2013.

CHAN, X. et al. Effect of niobium oxide phase on the furfuryl alcohol dehydration. *Catalysis Communications*, v. 97, n. November 2016, p. 65–69, 2017.

CHECCO, A.; RAHMAN, A.; BLACK, C. T. Robust superhydrophobicity in large-area nanostructured surfaces defined by block-copolymer self assembly. *Advanced Materials*, v. 26, n. 6, p. 886–891, 2014.

CHEN, C. J. et al. Fabrication of Multifunctional Polyester Fabrics by Using Fluorinated Polymer Coatings. *Fibers and Polymers*, v. 20, n. 10, p. 2120–2126, 2019.

CHENG, Q. Y. et al. Biobased super-hydrophobic coating on cotton fabric fabricated by spray-coating for efficient oil/water separation. *Polymer Testing*, v. 66, n. November 2017, p. 41–47, 2018.

CLSI. Reference Method for Broth Dilution. n. April, 2008.

CLSI. Performance standards for antimicrobial disk susceptibility tests: Approved standard - Eleventh edition, v. 32, n. 01, 2012.

CLSI. M07-A10 Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically; Approved Standard—Tenth Edition, v. 35, n. 02, 2015.

CRICK, C. R. et al. An investigation into bacterial attachment to an elastomeric superhydrophobic surface prepared via aerosol assisted deposition. *Thin Solid Films*, v. 519, n. 11, p. 3722–3727, 2011.

CUI, M. et al. Surface & Coatings Technology Influence of water adhesion of superhydrophobic surfaces on their anti-corrosive behavior. Surface & Coatings Technology, v. 347, n. March, p. 38–45, 2018.

DA CUNHA, T. T. et al. A hybrid catalyst for decontamination of organic pollutants based on a bifunctional dicopper(II) complex anchored over niobium oxyhydroxide. Applied Catalysis B: Environmental, v. 209, p. 339–345, 2017.

DE OLIVEIRA, L. C. A. et al. Amphiphilic niobium oxyhydroxide as a hybrid catalyst for sulfur removal from fuel in a biphasic system. Applied Catalysis B: Environmental, v. 147, p. 43–48, 2014.

DING, X. et al. Heavy Metal Complexation of Thiol-Containing Peptides from Soy Glycinin Hydrolysates. v. 2, p. 8040–8058, 2015.

DONG, W. et al. Surfactant-free synthesis of hierarchical niobic acid microflowers assembled from ultrathin nanosheets with efficient photoactivities. Applied Surface Science, v. 392, p. 514–522, 2017.

EBLAGON, K. M. et al. Impact of thermal treatment of nb₂o₅ on its performance in glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in water. Nanomaterials, v. 10, n. 9, p. 1–24, 2020.

EDUOK, U.; SZPUNAR, J.; EBENSO, E. Superhydrophobic antibacterial polymer coatings. Superhydrophobic Polymer Coatings, cap.9, p. 245-279, 2019.

ELENA, P.; MIRI, K. Formation of contact active antimicrobial surfaces by covalent grafting of quaternary ammonium compounds. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 169, n. April, p. 195–205, 2018.

FALAGAS, M. E.; ROUSSOS, N.; VARDAKAS, K. Z. Relative frequency of albicans and the various non-albicans Candida spp among candidemia isolates from inpatients in various parts of the world: A systematic review. International Journal of Infectious Diseases, v. 14, n. 11, 2010.

FAN, W. et al. Niobic acid nanosheets synthesized by a simple hydrothermal method as efficient Brønsted acid catalysts. *Chemistry of Materials*, v. 25, n. 16, p. 3277–3287, 2013.

FENG, L. et al. Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Two novel drugs as bio-functional inhibitors for copper performing excellent anticorrosion and antibacterial properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 190, n. December 2019, p. 110898, 2020.

FU, Q. et al. Wood Nanotechnology for Strong, Mesoporous, and Hydrophobic Biocomposites for Selective Separation of Oil/Water Mixtures. *ACS Nano*, v. 12, n. 3, p. 2222–2230, 2018.

GARCIA, F. A. C. et al. Acidic characterization of copper oxide and niobium pentoxide supported on silica-alumina. *Catalysis Letters*, v. 119, n. 1–2, p. 101–107, 2007.

GIBSON, C. E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. International Journal of Mineral Processing Niobium oxide mineral flotation : A review of relevant literature and the current state of industrial operations. *International Journal of Mineral Processing*, v. 137, p. 82–97, 2015.

GROBELNY, M. et al. Functional Nb₂O₅ film and Nb₂O₅ + CuO, Nb₂O₅ + Graphene, Nb₂O₅ + CuO + Graphene composite films to modify the properties of Ti6Al4V titanium alloy. *Thin Solid Films*, v. 616, p. 64–72, 2016.

GUO, D. et al. A facile preparation of superhydrophobic halloysite-based meshes for efficient oil–water separation. *Applied Clay Science*, v. 156, n. November 2017, p. 195–201, 2018.

GUO, W. et al. Construction of durable flame-retardant and robust superhydrophobic coatings on cotton fabrics for water-oil separation application. *Chemical Engineering Journal*, v. 398, n. May, 2020.

GUPTA, P.; PAUL, S. Solid acids: Green alternatives for acid catalysis. *Catalysis Today*, v. 236, n. PART B, p. 153–170, 2014.

HE, T. et al. Fabrication of durable superhydrophobic surfaces of polyester fabrics via fluorination-induced grafting copolymerization. *Applied Surface Science*, v. 515, n. July 2019, p. 146006, 2020.

HEITMANN, A. P. et al. Nanoparticles of niobium oxyhydroxide incorporated in different polymers for photocatalytic degradation of dye. *Journal of Polymer Research*, v. 26, n. 7, 2019.

HEITMANN RODRIGUES, A. P. et al. Use of poly(3-hydroxybutyrate)/niobium oxyhydroxide nanocomposites in photocatalysis: Effect of preparation methods. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, n. 7, p. 1–11, 2018.

HEMPOONSERT, J.; TANSEL, B.; LAHA, S. Effect of temperature and pH on droplet aggregation and phase separation characteristics of flocs formed in oil-water emulsions after coagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 353, n. 1, p. 37–42, 2010.

HIDDE, J.; GUGUSCHEV, C.; KLIMM, D. Thermal analysis and crystal growth of doped Nb₂O₅. *Journal of Crystal Growth*, v. 509, n. October 2018, p. 60–65, 2019.

HOFFMAN, A. E. et al. Clinical isolates of *Candida albicans*, *Candida tropicalis*, and *Candida krusei* have different susceptibilities to Co(II) and Cu(II) complexes of 1,10-phenanthroline. *n. Ii*, 2015.

HUANG, G. et al. Fabrication of a superhydrophobic fabric with a uniform hierarchical structure via a bottom-blown stirring method for highly efficient oil–water separation. *Separation and Purification Technology*, v. 258, n. October 2020, 2021.

HUANG, G. et al. Fluorine-free superhydrophobic PET fabric with high oil flux for oil–water separation. *Progress in Organic Coatings*, v. 163, n. December 2021, 2022.

HUANG, Z. et al. One-step preparation of durable super-hydrophobic MSR/SiO₂ coatings by suspension air spraying. *Micromachines*, v. 9, n. 12, p. 1–11, 2018.

HUHTAMÄKI, T. et al. Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature Protocols*, v. 13, n. 7, p. 1521–1538, 2018.

IANNUCELLI, V. et al. Applied Clay Science Organo-modified bentonite for gentamicin topical application: Interlayer structure and in vivo skin permeation. *Applied Clay Science*, v. 158, n. March, p. 158–168, 2018.

JABER, M.; MIEHE-BRENDLE, J.; LE DRED, R. Mercaptopropyl Al-Mg phyllosilicate: Synthesis and characterization by XRD, IR, and NMR. *Chemistry Letters*, n. 9, p. 954–955, 2002.

JALIL, S. A. et al. Applied Surface Science Creating superhydrophobic and antibacterial surfaces on gold by femtosecond laser pulses. v. 506, n. October 2019, p. 0–6, 2020.

JANA, S.; RIOUX, R. M. Seeded growth induced amorphous to crystalline transformation of niobium oxide nanostructures. *Nanoscale*, v. 4, n. 5, p. 1782, 2012.

JEEVAHAN, J. et al. Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges. *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 15, n. 2, p. 231–250, 2018.

JEONG, B. Y.; JUNG, E. H.; KIM, J. H. Fabrication of superhydrophobic niobium pentoxide thin films by anodization. *Applied Surface Science*, v. 307, p. 28–32, 2014.

JIANG, B. et al. Fabrication of superhydrophobic cotton fabrics using crosslinking polymerization method. *Applied Surface Science*, v. 441, p. 554–563, 2018.

JIANG, C. et al. Robust fabrication of superhydrophobic and photocatalytic self-cleaning cotton textiles for oil–water separation via thiol-ene click reaction. *Journal of Materials Science*, v. 54, n. 9, p. 7369–7382, 2019.

JIANG, P. et al. Magnetic and hydrophobic composite polyurethane sponge for oil-water separation. *Applied Sciences (Switzerland)*, v. 10, n. 4, 2020.

JLASSI, K. et al. Poly(glycidyl methacrylate)-grafted clay nanofiller for highly transparent and mechanically robust epoxy composites. *European Polymer Journal*, v. 72, p. 89–101, 2015.

KANG, S. et al. Sustainable production of fuels and chemicals from biomass over niobium based catalysts: A review. *Catalysis Today*, v. 374, n. July 2020, p. 61–76, 2021.

KAVITHA SRI, A. et al. Super-hydrophobicity: Mechanism, fabrication and its application in medical implants to prevent biomaterial associated infections. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 92, p. 1–17, 2020.

KHAN, M. Z. et al. Superhydrophobicity, UV protection and oil/water separation properties of fly ash/Trimethoxy(octadecyl)silane coated cotton fabrics. *Carbohydrate Polymers*, v. 202, n. April, p. 571–580, 2018.

KIM, K. et al. Niobium oxide nanoparticle core–amorphous carbon shell structure for fast reversible lithium storage. *Electrochimica Acta*, v. 240, p. 316–322, 2017.

KREGIEL, D. Advances in biofilm control for food and beverage industry using organo-silane technology: A review. *Food Control*, v. 40, n. 1, p. 32–40, 2014.

KUGEL, A.; STAFSLIEN, S.; CHISHOLM, B. J. Progress in Organic Coatings Antimicrobial coatings produced by “ tethering ” biocides to the coating matrix : A comprehensive review. *Progress in Organic Coatings*, v. 72, n. 3, p. 222–252, 2011.

KUMAR, A.; NANDA, D. Methods and fabrication techniques of superhydrophobic surfaces. *Superhydrophobic Polymer Coatings*, cap. 3, p. 43-75, 2019.

LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Clay mineral-organic interactions. v.5, 2013.

LANG, X. H. et al. Fabrication and characterization of polypropylene aerogel material and aerogel coated hybrid materials for oil-water separation applications. *Progress in Organic Coatings*, v. 137, n. March, p. 105370, 2019.

LEBARBIER, V.; HOUALLA, M.; ONFROY, T. New insights into the development of Bronsted acidity of niobic acid. *Catalysis Today*, v. 192, n. 1, p. 123–129, 2012.

LI, B. et al. Durable superhydrophobic surfaces prepared by spray coating of polymerized organosilane/attapulgitite nanocomposites. *ChemPlusChem*, v. 78, n. 12, p. 1503–1509, 2013.

LI, R. et al. Novel in-situ electroflotation driven by hydrogen evolution reaction (HER) with polypyrrole (PPy)-Ni-modified fabric membrane for efficient oil/water separation. *Journal of Membrane Science*, v. 635, n. May, 2021.

LI, Y. et al. Fabrication of superhydrophobic and superoleophilic polybenzoxazine-based cotton fabric for oil–water separation. *Cellulose*, v. 25, n. 11, p. 6691–6704, 2018a.

LI, Z. T. et al. Effective preparation of magnetic superhydrophobic Fe₃O₄/PU sponge for oil-water separation. *Applied Surface Science*, v. 427, p. 56–64, 2018b.

LIANG, J. et al. Trilaminar structure hydrophobic graphene oxide decorated organosilane composite coatings for corrosion protection. *Surface and Coatings Technology*, v. 339, n. February, p. 65–77, 2018.

LIANG, L. et al. Modified cotton fabric based on thiolene click reaction and its oil/water separation application. *Environmental Technology (United Kingdom)*, v. 0, n. 0, p. 1–10, 2021.

LIAO, X. et al. Superhydrophobic mGO/PDMS hybrid coating on polyester fabric for oil/water separation. *Progress in Organic Coatings*, v. 115, n. 381, p. 172–180, 2018.

LIMA, A. L. D. et al. Room temperature selective conversion of aniline to azoxybenzene over an amorphous niobium oxyhydroxide supported on δ -FeOOH. *Catalysis Today*, v. 344, n. April 2018, p. 118–123, 2020.

LIU, F. et al. Hydrophobic Solid Acids and Their Catalytic Applications in Green and Sustainable Chemistry. *ACS Catalysis*, v. 8, n. 1, p. 372–391, 2018.

LIU, W. et al. PDA-PEI copolymerized highly hydrophobic sponge for oil-in-water emulsion separation via oil adsorption and water filtration. *Surface and Coatings Technology*, v. 406, n. September 2020, 2021.

LIU, X. et al. Layered double hydroxide functionalized textile for effective oil/water separation and selective oil adsorption. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 7, n. 1, p. 791–800, 2015.

LIU, Y. et al. Robust and durable superhydrophobic and oil-absorbent silica particles with ultrahigh separation efficiency and recyclability. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 335, n. December 2021, 2022.

LIU, Y. W. et al. Scaly bionic structures constructed on a polyester fabric with anti-fouling and anti-bacterial properties for highly efficient oil-water separation. *RSC Advances*, v. 6, n. 90, p. 87332–87340, 2016.

LOPES, O. F. et al. *Quim. Nova.*, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.

LUO, S. et al. Preparation of biomimetic membrane with hierarchical structure and honeycombed through-hole for enhanced oil–water separation performance. *Polymer*, v. 218, n. February, p. 123522, 2021a.

LUO, Y. et al. Fabrication of a Bio-Based Superhydrophobic and Flame-Retardant Cotton Fabric for Oil–Water Separation. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 306, n. 3, p. 1–12, 2021b.

MA, J. et al. Niobium / tantalum-based materials : Synthesis and applications in electrochemical energy storage. *Chemical Engineering Journal*, v. 380, n. August 2019, p. 122428, 2020.

MA, Q. et al. Preparation of Super-Hydrophobic Polyester Fabric by Growing Polysiloxane Microtube and its Application. *Silicon*, v. 10, n. 5, p. 2009–2014, 2018.

MALACHOVÁ, K. et al. Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. *Applied Clay Science*, v. 53, n. 4, p. 642–645, 2011.

MANGADLAO, J. D. et al. House of Cards Nanostructuring of Graphene Oxide and Montmorillonite Clay for Oil–Water Separation. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 303, n. 1, p. 1–8, 2018.

MARINS, N. H. et al. Niobium pentoxide and hydroxyapatite particle loaded electrospun polycaprolactone/gelatin membranes for bone tissue engineering. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 182, n. May, 2019.

MARYAN, A. S.; MONTAZER, M. Natural and organo-montmorillonite as antibacterial nanoclays for cotton garment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 22, p. 164–170, 2014.

MOHAMED, A. M. A.; ABDULLAH, A. M.; YOUNAN, N. A. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces : A review. p. 749–765, 2015.

MONTAGUT, A. M. et al. Antibiotic protected silver nanoparticles for microbicidal cotton. *Tetrahedron*, v. 75, n. 1, p. 102–108, 2019.

MOUSSA, D. G.; FOK, A.; APARICIO, C. Hydrophobic and antimicrobial dentin: A peptide-based 2-tier protective system for dental resin composite restorations. *Acta Biomaterialia*, v. 88, p. 251–265, 2019.

MOZUMDER, M. S. et al. Recent developments in multifunctional coatings for solar panel applications: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 189, n. May 2017, p. 75–102, 2019.

NAKAJIMA, K. et al. Nb₂O₅•nH₂O as a heterogeneous catalyst with water-tolerant lewis acid sites. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 12, p. 4224–4227, 2011.

NAKAJIMA, K. et al. Facile Formation of Lactic Acid from a Triose Sugar in Water over Niobium Oxide with a Deformed Orthorhombic Phase. *ACS Catalysis*, v. 8, n. 1, p. 283–290, 2018.

NGUYEN, D. C. et al. Highly hydrophobic polydimethylsiloxane-coated expanded vermiculite sorbents for selective oil removal from water. *Nanomaterials*, v. 11, n. 2, p. 1–13, 2021.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Progress in Materials Science Niobium oxides and niobates physical properties : Review and prospects. *JOURNAL OF PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE*, v. 80, p. 1–37, 2016.

NING, P. et al. Sol-gel derived AgMgO films for antibacterial and bioactive surface modification of niobium metal. *Materials Chemistry and Physics*, v. 243, n. September 2019, 2020.

OJOGBO, E.; WARD, V.; MEKONNEN, T. H. Functionalized starch microparticles for contact-active antimicrobial polymer surfaces. *Carbohydrate Polymers*, v. 229, n. October 2019, 2020.

OLIVEIRA, D. A. et al. Application of nanomaterials for the electrical and optical detection of the hepatitis B virus. *Analytical Biochemistry*, v. 549, p. 157–163, 2018a.

OLIVEIRA, L. C. A.; SILVA, A. C.; PEREIRA, M. C. *RSC Advances*. *RSC Advances*, v. 5, p. 44567–44570, 2015.

OLIVEIRA, W. F. et al. Staphylococcus aureus and Staphylococcus epidermidis infections on implants. *Journal of Hospital Infection*, v. 98, n. 2, p. 111–117, 2018b.

OLSZTA, M. J.; WANG, J.; DICKEY, E. C. Stoichiometry and valence measurements of niobium oxides using electron energy-loss spectroscopy. *Journal of Microscopy*, v. 224, n. 3, p. 233–241, 2006.

OU, K. L. et al. A promising of alloying modified beta-type Titanium-Niobium implant for biomedical applications: Microstructural characteristics, in vitro biocompatibility and antibacterial performance. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 697, p. 231–238, 2017.

PADAKI, M. et al. Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review. *Desalination*, v. 357, p. 197–207, 2015.

PADULA, I. D. et al. *applied sciences* Mesoporous Niobium Oxyhydroxide Catalysts for Cyclohexene Epoxidation Reactions. 2018.

PANAYIDOU, S.; IOANNIDOU, E.; APIDIANAKIS, Y. Human pathogenic bacteria, fungi, and viruses in *Drosophila* Virulence, 2014.

PFALLER, M. A. et al. *Candida krusei*, a multidrug-resistant opportunistic fungal pathogen: Geographic and temporal trends from the ARTEMIS DISK Antifungal Surveillance Program, 2001 to 2005. *Journal of Clinical Microbiology*, v. 46, n. 2, p. 515–521, 2008.

PHAN, N. M. et al. Durable tetra-scale superhydrophobic coatings with virus-like nanoparticles for oil–water separations. *Applied Surface Science*, v. 570, n. August, 2021.

PRASETYOKO, D. et al. Characterization and catalytic performance of niobic acid dispersed over titanium silicalite. *Research Letters in Materials Science*, v. 2008, 2008.

PUTTASWAMY, S. et al. *iMedPub Journals* A Comprehensive Review of the Present and Future Antibiotic Susceptibility Testing (AST) Systems Keywords : p. 1–9, 2018.

QIU, G. et al. Highly active niobium-loaded montmorillonite. p. 3930–3939, 2019.

QUEIROGA, L. N. F. et al. Microwave bentonite silylation for dye removal: Influence of the solvent. *Applied Clay Science*, v. 168, n. June 2018, p. 478–487, 2019.

RADE, L. L. et al. Optimization of continuous esterification of oleic acid with ethanol over niobic acid. *Renewable Energy*, v. 115, p. 208–216, 2018.

RAGUINDIN, R. Q. et al. Hydroxyalkylation/alkylation of 2-methylfuran and furfural over niobic acid catalysts for the synthesis of high carbon transport fuel precursors. *Sustainable Energy and Fuels*, v. 4, n. 6, p. 3018–3028, 2020.

RASOULI, S. et al. Superhydrophobic and superoleophilic membranes for oil-water separation application: A comprehensive review. *Materials and Design*, v. 204, p. 109599, 2021.

ROSSAINZ-CASTRO, L. G. et al. Comparison between silver- and copper-modified zeolite-rich tuffs as microbicide agents for *Escherichia coli* and *Candida albicans*. 2016.

SAINI, S. et al. Contact Antimicrobial Surface Obtained by Chemical Grafting of Microfibrillated Cellulose in Aqueous Solution Limiting Antibiotic Release. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 7, n. 32, p. 18076–18085, 2015.

SANKARANARAYANAN, S. et al. Biocarbons as emerging and sustainable hydrophobic/oleophilic sorbent materials for oil/water separation. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 28, 2021.

SEEHARAJ, P. et al. Superhydrophobization of SiO₂ surface with two alkylsilanes for an application in oil/water separation. *Journal of Materials Science*, v. 53, n. 7, p. 4828–4839, 2018.

SEPEHRI, S. et al. Study of the modification of montmorillonite with monofunctional and trifunctional vinyl chlorosilane. *Applied Clay Science*, v. 97–98, p. 235–240, 2014.

SEYED SHAHABADI, S. M.; BRANT, J. A. Bio-inspired superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes for non-aqueous solvent and oil separation from water. *Separation and Purification Technology*, v. 210, n. August 2018, p. 587–599, 2019.

SHARMA, M.; SINGH, G.; VAISH, R. Diesel soot coated non-woven fabric for oil-water separation and adsorption applications. *Scientific Reports*, v. 9, n. 1, p. 1–11, 2019.

SHEN, F. et al. Niobium pentoxide based materials for high rate rechargeable electrochemical energy storage. *Materials Horizons*, v. 8, n. 4, p. 1130–1152, 2021.

SIDDIKI, S. M. A. H. et al. Lewis Acid Catalysis of Nb₂O₅ for Reactions of Carboxylic Acid

Derivatives in the Presence of Basic Inhibitors. *ChemCatChem*, v. 11, n. 1, p. 383–396, 2019.

SILVA, C. M.; SILVA, P. L.; PLIEGO, J. R. Hydroperoxo on the Niobium Oxyhydroxide Surface as the Active Species in the Catalyzed Oxidation of Organic Sulfide by Hydrogen Peroxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 124, n. 17, p. 9369–9375, 2020.

SILVEIRA, J. W.; RESENDE, M. Competition in the international niobium market: A residual demand approach. *Resources Policy*, v. 65, n. July 2019, p. 1–11, 2020.

SIMPSON, J. T.; HUNTER, S. R.; AYTUG, T. Superhydrophobic materials and coatings : a review. *Rep. Prog. Phys.* 78, 2015.

SKRODCZKY, K. et al. Niobium pentoxide nanomaterials with distorted structures as efficient acid catalysts. *Communications Chemistry*, v. 2, n. 1, p. 1–11, 2019.

SOUZA, S. D. et al. RSC Advances as UV radiation protector for polypropylene. p. 5040–5048, 2016.

SOUZA, T. E. et al. Modified niobium oxyhydroxide catalyst: An acetalization reaction to produce bio-additives for sustainable use of waste glycerol. *ChemCatChem*, v. 6, n. 10, p. 2961–2969, 2014.

SOUZA, T. E. et al. Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal. *Catalysis Today*, v. 254, p. 83–89, 2015.

STRNAD, G. et al. Contact Angle Measurement on Medical Implant Titanium Based Biomaterials. *Procedia Technology*, v. 22, p. 946–953, 2016.

STURT, N. R. M.; VIEIRA, S. S.; MOURA, F. C. C. Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 1, p. 102866, 2019.

TAMAYO, L. et al. Copper-polymer nanocomposites: An excellent and cost-effective biocide

for use on antibacterial surfaces. *Materials Science and Engineering C*, v. 69, p. 1391–1409, 2016.

TANG, X. et al. PDA-assisted one-pot fabrication of bioinspired filter paper for oil–water separation. *Cellulose*, v. 26, n. 2, p. 1355–1366, 2019.

UEKAWA, N. et al. Low-temperature synthesis of niobium oxide nanoparticles from peroxo niobic acid sol. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 264, n. 2, p. 378–384, 2003.

VARADWAJ, G. B. B.; NYAMORI, V. O. *INORGANIC CHEMISTRY FRONTIERS* Transforming inorganic layered montmorillonite into inorganic – organic hybrid materials for various applications : a brief overview. 2016.

VASHIST, S. K. et al. *Immobilization of Antibodies and Enzymes on Platforms for Biosensors and Diagnostics*. 2014.

VAZIRINASAB, E.; JAFARI, R.; MOMEN, G. *Surface & Coatings Technology* Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier : A review. v. 341, n. July 2017, p. 40–56, 2018.

VINCENT, M.; DUVAL, R. E.; HARTEMANN, P. *Contact killing and antimicrobial properties of copper*. 2017.

VUKIĆEVIĆ, N. M. et al. Formation of niobium oxides by electrolysis from acidic aqueous solutions on glassy carbon. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, v. 38, n. 1, p. 39–48, 2019.

WANG, C. et al. Micro/nanostructural silica/alkali-treated natural zeolite coated fabrics for oil-water separation and heavy metal ions removal. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 327, n. May, p. 111430, 2021.

WANG, C. F.; CHEN, L. T. Preparation of Superwetting Porous Materials for Ultrafast Separation of Water-in-Oil Emulsions. *Langmuir*, v. 33, n. 8, p. 1969–1973, 2017.

WANG, F. et al. Novel All-Natural Material for Oil/Water Separation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 5, p. 1924–1931, 2019.

WANG, J. et al. Facile preparation of nanostructured, superhydrophobic filter paper for efficient water/oil separation. *PLoS ONE*, v. 11, n. 3, p. 1–12, 2016.

WANG, L.; HU, C. The antimicrobial activity of nanoparticles : present situation and prospects for the future. p. 1227–1249, 2017.

WEI, P. et al. Novel niobium and silver toughened hydroxyapatite nanocomposites with enhanced mechanical and biological properties for load-bearing bone implants. *Applied Materials Today*, v. 15, p. 531–542, 2019.

WEN, G.; GUO, Z.; LIU, W. Biomimetic polymeric superhydrophobic surfaces and nanostructures: From fabrication to applications. *Nanoscale*, v. 9, n. 10, p. 3338–3366, 2017.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 28, n. 8, p. 988–994, 1936.

WOJCIESZAK, D. et al. Applied Surface Science Structural and surface properties of semitransparent and antibacterial (Cu , Ti , Nb) Ox coating. *Applied Surface Science*, v. 380, p. 159–164, 2016.

WOLEK, A. T. Y. et al. Creating Brønsted acidity at the SiO₂-Nb₂O₅ interface. *Journal of Catalysis*, v. 394, p. 387–396, 2021.

WU, Z. et al. Thiol-ene click reaction on cellulose sponge and its application for oil/water separation. *RSC Advances*, v. 7, n. 33, p. 20147–20151, 2017.

XIE, A. et al. Novel fabrication of robust superhydrophobic polyester fabric with eugenol based on thiol-ene click chemistry for self-cleaning and water–oil separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 634, n. November 2021, p. 0–2, 2022.

XUE, Z. et al. Special wettable materials for oil/water separation. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 8, p. 2445–2460, 2014.

YIN, G. et al. Photocatalytic carbon dioxide reduction by copper oxide nanocluster-grafted niobate nanosheets. *ACS Nano*, v. 9, n. 2, p. 2111–2119, 2015.

YOUNG, T. The last Labyrinthodont? A new brachyopoid (Amphibia, Temnospondyli) from the early Jurassic Evergreen formation of Queensland, Australia. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences*, v. 303, n. 1113, p. 1–62, 1804.

YU, Q.; WU, Z.; CHEN, H. Acta Biomaterialia Dual-function antibacterial surfaces for biomedical applications. *ACTA BIOMATERIALIA*, n. January, 2015.

ZAREEI POUR, F. et al. Superhydrophobic–superoleophilic electrospun nanofibrous membrane modified by the chemical vapor deposition of dimethyl dichlorosilane for efficient oil–water separation. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 136, n. 24, p. 1–11, 2019.

ZHANG, J.; SEEGER, S. Polyester materials with superwetting silicone nanofilaments for oil/water separation and selective oil absorption. *Advanced Functional Materials*, v. 21, n. 24, p. 4699–4704, 2011.

ZHANG, L. et al. Antimicrobial Nanocomposites Prepared from Montmorillonite/Ag⁺/Quaternary Ammonium Nitrate. *Journal of Nanomaterials*, v. 2018, 2018.

ZHANG, L. et al. Ni-Al layered double hydroxides (LDHs) coated superhydrophobic mesh with flower-like hierarchical structure for oil/water separation. *Applied Surface Science*, v. 490, n. June, p. 145–156, 2019.

ZHANG, N. et al. A review on oil/water mixture separation material. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 33, p. 14546–14568, 2020.

ZHANG, X.; WANG, L.; LEVÄNEN, E. Superhydrophobic surfaces for the reduction of

bacterial adhesion. *RSC Advances*, v. 3, n. 30, p. 12003–12020, 2013.

ZHAO, X. Q. et al. Cellulose-based special wetting materials for oil/water separation: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 185, n. 29, p. 890–906, 2021.

ZHAO, Y. et al. Superhydrophobic PDMS/wax coated polyester textiles with self-healing ability via inlaying method. *Progress in Organic Coatings*, v. 132, n. January, p. 100–107, 2019.

ZIOLEK, M.; SOBCZAK, I. The role of niobium component in heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, v. 285, p. 211–225, 2017.