Estudo das Propriedades Estruturais de Niobatos de Estrutura Tungstênio Bronze e Análise do seu Potencial Catalítico na Produção de Biodiesel

E. Q. Zangirolamo^{*}, P. G. P. Moraes, E. A. Namikuchi, M. A. L. Nobre, S. Lanfredi

Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF/DFQB Universidade Estadual Paulista – UNESP/FCT R. Roberto Simonsen 305, C.P. 467, CEP: 19060-900,Presidente Prudente – SP

*eli_zangirolamo@yahoo.com.br

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas as características estruturais por difração de raios X de nanopós de niobatos de estrôncio e sódio com estequiometria $NaSr_2Nb_5O_{15}$ e $NaSr_2Nb4, 7_5O_{15-5}$, sintetizados pelo Método Poliol Modificado. Os parâmetros estruturais foram determinados pelo refinamento utilizando o método de Rietveld, considerando o grupo espacial P4bm. Os resultados mostraram que o melhor grau de refinamento foi obtido com os sítios octaedrais ocupados por átomos de Nb, os pentagonais por íons Na^+ e Sr^{2+} e os tetraedrais por íons Sr^{2+} . A partir dos dados cristalográficos foi possível construir a estrutura do $NaSr_2Nb_5O_{15}$, utilizando o programa Diamond. A análise das ligações químicas dos nanopós foi realizada por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier. A atividade catalítica dos nanopós foi testada utilizando a razão molar óleo/álcool 1:40 e 5% de catalisador, obtendo-se um bom rendimento com o tempo de reação de 1 hora em temperaturas acima de 100 °C.

Palavras-chaves: NaSr₂Nb₅O₁₅, Soluções sólidas, Espectroscopia de absorção na região do infravermelho, Catálise heterogênea.

INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos com estrutura Tungstênio Bronze (TB) têm atraído interesses nos setores científicos e técnico-industriais, atuando como materiais para

modulação de laser e multiplicidade de frequência, geração de segundo harmônico, aplicações em detectores piroelétricos e transdutores piezoelétricos⁽¹⁾

A estrutura TB consiste em uma matriz complexa de octaedros distorcidos BO₆, arranjados de forma a gerar cavidades ou sítios cristalográficos pentagonais e tetragonais, favoráveis à substituição por outros cátions, e túneis trigonais (2,3,4) vazios Esta estrutura pode ser descrita pela fórmula geral $(A_1)_2(A_2)_4C_4(B_1)_2(B_2)_8O_{30}$, sendo que (A_1) , (A_2) e (C) apresentam, respectivamente, 12, 15 e 9 coordenações interatômicas e, o sítios (B_1) e (B_2) , são sítios resultantes de dois tipos de distorção dos octaedros do BO₆, os quais podem apresentar simetrias $C_{2v} e C_1^{(5)}$.

Muitos niobatos do tipo TB têm sido desenvolvidos para aplicações ópticas. Compostos à base de nióbio e metais alcalinos e alcalinos terrosos vêm sendo considerados um dos mais promissores entre os materiais ferroelétricos. Alguns compostos tipo TB apresentam os sítios A e B ocupados por cátions de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, como Sr e Ba, e nos sítios C vazios podem ser inseridos pequenos cátions, como o Li.⁽⁶⁾ A variedade de sítios cristalográficos presentes na estrutura TB fornece para esta estrutura graus de liberdade para se ajustar possíveis composições químicas por substituições catiônicas. Sua flexibilidade estrutural e sua versatilidade química tornam esta estrutura adequada para aplicações em dispositivos eletrônicos.⁽⁷⁾.



Figura 1- Representação da Estrutura Tungstênio Bronze (A, B e C correspondem aos sítios catiônicos, ocupados em geral, por metais alcalinos ou alcalinos terrosos e M ao sítio ocupado por Nb)⁽⁷⁾.

O óxido niobato de estrôncio e sódio, NaSr₂Nb₅O₁₅, tem apresentado interesse entre os óxidos de estrutura TB. Este óxido apresenta propriedades ferroelétricas, dielétricas, piezoelétrica, além de possuir propriedades eletro-óptica e catalíticas ⁽⁸⁾. Ainda, alguns óxidos policátions ferroelétricos de estrutura TB apresentam aplicações

na área de telecomunicações em micro-ondas, satélites e outros dispositivos relacionados ⁽⁹⁾.

Neste trabalho foram investigadas as características estruturais de nanopós de NaSr₂Nb₅O₁₅ e seu potencial como catalisador heterogêneo na preparação de biodiesel.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho as soluções sólidas de NaSr₂Nb₅O₁₅ e NaSr₂Nb_{4,75}O_{15- δ} foram preparadas pelo Método Poliol Modificado. Tal método apresenta como vantagens a presença de reduzida fração orgânica e a possibilidade de preparação de quantidades razoáveis de material em uma batelada, além de insumos de baixo custo e possibilidade de preparação de nanopós nanocristalinos ⁽¹⁰⁾

Os reagentes de partida utilizados para a síntese dos precursores foram carbonato de estrôncio (SrCO₃), carbonato de sódio (Na₂CO₃) e o óxido de nióbio hidratado (Nb₂O₅.3,28H₂O). Os nanopós de NaSr₂Nb₅O₁₅ e NaSr₂Nb_{4,75}O_{15- δ} foram calcinados a 1250°C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

A caracterização e determinação dos parâmetros estruturais foram realizadas por difratometria de raios X utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000) com radiação Cu K α (λ = 1,54060 Å) e um monocristal de grafite no intervalo de 5 \leq 2 θ \leq 80. O refinamento da estrutura foi obtido pelo método de Rietveld, empregando o programa FullProf ⁽¹¹⁾. A partir dos parâmetros cristalográficos foi construída a célula unitária dos compostos investigados utilizando o programa Diamond 3.2^{® (12)}.

A análise das ligações químicas dos nanopós foi realizada por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV), em um espectrofotômetro Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE. O intervalo espectral utilizado foi de 1000 – 400 cm⁻¹, com resolução de 16 cm ⁻³ e 100 scans. As amostras foram dispersas em KBr na proporção 1:100.

A fim de estudar o potencial catalítico dos nanopós de NaSr₂Nb₅O₁₅ na preparação de biodiesel, a superfície do catalisador foi tratada termicamente de modo a ativá-lo para a reação, a partir da liberação de moléculas de água e impurezas. Realizou-se ensaio utilizando razão molar óleo/álcool 1:40 com 5% em massa de catalisador. A mistura reacional foi mantida sob aquecimento e refluxo em um sistema simples, composto por placa de aquecimento e agitação, balão de fundo

redondo e condensador de bolas vinculado ao balão. A temperatura do sistema foi acompanhada por um termômetro acoplado ao balão durante as 8 horas de reação atingindo a temperatura de 100°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização Estrutural por Difração de Raios X

A caracterização estrutural do sistema $NaSr_2Nb_5O_{15}$ e de sua solução sólida $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ mostrou a formação de uma única fase cristalina identificadas pela ficha JCPDS: 34-0429. Os parâmetros estruturais foram determinados utilizando o método de Rietveld, considerando o grupo espacial P4bm compatível com as regras de existência das reflexões observadas [(0 k l) k= 2n].

A Figura 2 mostra o Gráfico de Rietveld obtido após refinamento estrutural utilizando o programa FullProf, para o pó precursor do NaSr₂Nb₅O₁₅ calcinado a 1250 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.



Figura 2: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio $NaSr_2Nb_5O_{15}$ calcinado a 1250 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

O gráfico de Rietveld apresenta uma boa correlação entre a curva teórica e experimental para o pó precursor calcinado a 1250 $^{\circ}$ C por 12 horas. Os dados do refinamento para os nanopós de NaSr₂Nb₅O₁₅ e NaSr₂Nb_{4,75}O_{15-δ} e as condições experimentais são listados na Tabela 1.

Tabela 1: Dados estruturais e índices de refinamento das soluções sólidas de NaSr₂Nb₅O₁₅ e NaSr₂Nb_{4,75}O_{15- δ} obtidos pelo método poliol modificado e calcinados a 1250 ^OC por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

Dados Cristalográficos			
Solução Sólida	$NaSr_2Nb_5O_{15}$	$NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$	
Temperatura de Calcinação	1250°C	1250°C	
Tempo	12 horas	12 horas	
Simetria	Tetragonal	Tetragonal	
Grupo Espacial	P4bm (Nº. 100)	P4bm (Nº. 100)	
a [Á]	12,33869	12,3477	
c [Á]	3,89584	3,8938	
V [Á³]	593,116	593,670	
Índices do Refinamento			
Programa	FullProf	FullProf	
Função para nível de ruído fundo	Polinomial-ordem 5	Polinomial-ordem 5	
Função para forma de pico	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	
R _{Bragg} (%)	5,65	10,7	
R _F (%)	4,48	8,01	
$_{c}R_{ ho}$ (%)	15,5	21,3	
_c R _{wp} (%)	20,5	27,6	
χ^2	4,36	7,38	

Comparando-se os valores da Tabela 1 é possível notar que os parâmetros de rede foram influenciados pela alteração da quantidade de átomos Nb na estrutura hospedeira do NaSr₂Nb₅O₁₅. Um aumento no valor de *a* e do volume da célula unitária, acompanhado de uma diminuição no parâmetro *c*, foi observado para o NaSr₂Nb_{4,75}O₁₅₋₈, quando comparado ao NaSr₂Nb₅O₁₅. Este comportamento sugere que

a deficiência de átomos de nióbio na estrutura hospedeira provoca uma distorção da rede cristalina, em virtude da deficiência de átomos Nb.

A partir dos dados obtidos pelo do refinamento dos difratogramas foi possível construir a estrutura cristalográfica dos nanopós de NaSr₂Nb₅O₁₅ utilizando o programa Diamond 3.2[®]. A Figura 3 mostra a representação esquemática da estrutura obtida para o pó precursor da fase NaSr₂Nb₅O₁₅ calcinado a 1250 °C por 12 horas.



Figura 3: Representação esquemática da estrutura tungstênio bronze do NaSr₂Nb₅O_{15.}

De acordo com a Figura 3, a coordenação dos átomos de nióbio e oxigênio na estrutura cristalina ocorre na proporção de 1:6, sendo quatro desses átomos encontrados no mesmo plano dos átomos de nióbio e outros dois acima e abaixo do plano, favorecendo assim a formação de sítios octaédricos na estrutura ⁽¹³⁾.

O melhor grau de refinamento obtido foi com a ocupação dos sítios pentagonais por iguais quantidades de Na⁺ e Sr²⁺, os sítios tetragonais ocupados somente por íons Sr²⁺ e os sítios octaédricos ocupados por cátions Nb⁵⁺.

O tamanho médio de cristalito dos nanopós de NaSr₂Nb₅O₁₅ e NaSr₂Nb_{4,75}O_{15- δ} foi determinado utilizando o programa Jade 8 Plus, com base na equação de Scherrer ⁽¹⁴⁾. Considerou-se o alargamento da largura média a meia altura (FWHM) dos picos de difração dos difratogramas experimentais. Os valores obtidos para o tamanho médio de cristalito dos pós de NaSr₂Nb₅O₁₅ e de NaSr₂Nb_{4,75}O_{15- δ} foram de 32,78 nm e 44,12 nm, respectivamente.

Espectroscopia Vibracional de absorção na região do infravermelho

A Figura 4 mostra os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos nanopós de $NaSr_2Nb_5O_{15} e NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ calcinados a 1250 °C por 12 horas no intervalo de número de onda de 400 a 1000 cm⁻¹.



Figura 4: Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, no intervalo entre 400 a 1000 cm⁻¹, para as soluções sólidas NaSr₂Nb_{4,75}O₁₅ e NaSr₂Nb_{4,75}O_{15- δ} calcinadas 1250°C por 12 horas.

No intervalo entre 400 e 1000 cm⁻¹ podem ser observadas bandas de absorção referentes às ligações (Nb-O), característica do grupo dos niobatos ⁽¹⁵⁾. As atribuições das bancas de absorção para os espectros de IV, para as soluções sólidas $NaSr_2Nb_5O_{15}$ e $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ calcinadas 1250 °C por 12 horas são listadas na Tabela 2.

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Atribuição
432 – 540	v _{as} (Nb-O)
617 - 740	v _s (Nb-O-Nb)
864-894	v_{s} (Nb-O _{ap})

Tabela 2: Atribuição tentativa das bandas de absorção na região do infravermelho para as soluções
sólidas de $NaSr_2Nb_5O_{15}e NaSr_2Nb_{4.75}O_{15-\delta}$

De acordo com a análise da Figura 4, o espectro de absorção na região do infravermelho para o $NaSr_2Nb_5O_{15}e$ da sua solução sólida $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$, exibe no intervalo entre 400 e 1000 cm⁻¹, um conjunto de bandas nas regiões entre 894 e 864

cm⁻¹ e entre 540 e 432 cm⁻¹, referentes às ligações Nb-O. As bandas de absorção presentes em torno de 864 e 894 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento simétrico da ligação do nióbio com o oxigênio apical do octaedro [NbO₆] e as bandas na região entre 617 cm⁻¹ e 740 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao estiramento simétrico (Nb-O-Nb)⁽¹⁵⁾.

Análise do Potencial Catalítico para a preparação de biodiesel

Para os testes catalíticos foi utilizado como catalisador o NaSr₂Nb₅O₁₅. A análise do potencial catalítico dos nanopós de NaSr₂Nb₅O₁₅ foi testada utilizando a razão molar óleo/álcool 1:40 e 5% de catalisador. Após a reação de transesterificação o biodiesel obtido foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. A Figura 5 mostra a comparação entre os espectros de absorção do óleo de soja comercial utilizado na reação, bem como o biodiesel obtido após 8 horas de reação.



Figura 5: Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho do óleo de soja utilizado na reação de transesterificação e do Biodiesel obtido a partir do NaSr₂Nb₅O₁₅ como catalisador.

Comparando-se os espectros de infravermelho do óleo de soja comercial e do biodiesel produzido via rota etílica observa-se, no espectro do biodiesel, um

deslocamento da banda na região em torno de 1010 cm⁻¹ associada às ligações O-C-C dos ésteres. Esta região refere-se à deformação axial da ligação carbono-oxigênio de alcoóis secundários, o que confirma a formação do biodiesel ⁽¹⁶⁾.

A Tabela 3 apresenta as atribuições tentativas das bandas para o biodiesel formado a partir da reação de transesterificação, utilizando nanopós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ como catalisador heterogêneo.

Bandas de Absorção (cm ⁻¹)	Atribuição
705 – 721	(CH ₂)
847 - 980	$R_2C=CHR$
1010	(C=O)
1161	(C(=O)-O)
1361	(CH ₃)
1453	(C-C)
1614 – 1635	(C=C)
1747	(C=O)
2350	(C-H)
2857	(CH ₃)
2924	(CH)

Tabela 3: Atribuição tentativa das bandas de absorção na região do infravermelho para o biodiesel produzido via r<u>ota etílica⁽¹⁶⁾.</u>

CONCLUSÕES

O método Poliol Modificado mostrou-se adequado para a obtenção de nanopós monofásicos e cristalinos de NaSr₂Nb₅O₁₅ e da sua solução sólida de NaSr₂Nb_{4,75}O_{15-δ}. A determinação da estrutura cristalográfica permitiu a identificação dos sítios na estrutura dos materiais, sendo os pentagonais ocupados por iguais quantidades de íons Na⁺ e Sr²⁺, os sítios tetragonais apenas por íons Sr²⁺ e os sítios octaédricos ocupados pelos íons Nb⁵⁺. A retirada de átomos de nióbio na estrutura hospedeira do NaSr₂Nb₅O₁₅ resultou em um aumento do tamanho médio de cristalito.

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho permitiu a análise das ligações das soluções sólidas de niobatos de estrutura TB investigados, bem como o potencial catalítico do NaSr₂Nb₅O₁₅ para a obtenção do biodiesel, com a identificação de bandas, nos espectros de infravermelho, associada às ligações O-C-C, características de ésteres na região de 1010 cm⁻¹.

REFERÊNCIAS

¹ LANFREDI, S. et al. Structural Effects Behind the Low Temperature Nonconventional Relaxor Behavior of the Sr₂NaNb₅O₁₅ Bronze, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 990-1000, 2011.

² ABRAHAMS, S., C.; JAMIESON, P., B.; BERNSTEIN, J., L.; Ferroelectric tungsten bronzetype crystal structures III – potassium lithium niobate $K_{(6-x-y)}Li_{(4+x)}Nb_{(10+y)}O_{30}$, **J. Chem. Phys.**, 54, 2355 (1971).

³ TRIBOTTE, B.; HERVIEU, M.; DESGARDIN, G.; Dieletric and structural properties of Acation-deficient perovskites, tetragonal tungsten bronzes and their composites in the $K_2Sr_4(Mg_xNb_{10-x})Li_{3x}O_{30}$ system, **J. Mater. Sci.**, 33, 4609 (1998).

⁴ LANFREDI, S., C. X. CARDOSO, M. A. L. NOBRE, Crystallographic properties of KSr₂Nb₅O₁₅, *Mat.* **Sci. and Eng**., 112, 139 (2004).

⁵ BOUZIANE, M., TAIBIB, M., BOUKHARIA, A., Synthesis and ferroelectric properties of rare earth compounds with tungsten bronze-type structure. **Materials Chemistry and Physics** 129, 673–677, (2011).

⁶ ABRAHAMS, S., C.; JAMIESON, P., B.; BERNSTEIN, J., L.; Ferroelectric tungsten bronzetype crystal structures III – potassium lithium niobate $K_{(6-x-y)}Li_{(4+x)}Nb_{(10+y)}O_{30}$, **J. Chem. Phys.**, 54, 2355 (1971).

⁷ CASTEL, E., VEBER, P., ALBINO, M., VELÁZQUEZ, M., PECHEV, S., DENUX, D., CHAMINADE, J., P., MAGLIONE, M., JOSSE, M., Crystal Growth and Characterization of Tetragonal Tungsten Bronze FerroNiobates Ba₂LnFeNb₄O₁₅. **Journal of Crystal Growth**, (2011).

⁸ MATOS, J.; POON, PO.S.; LANFREDI, S.;Nobre, M. A, L.,Functional nanostructured catalysts based on the niobates to the dry methane reforming and ethylene homologation reactions. *Fuel (Guildford),* v. 107, p. 503-510(2013).

⁹ ZIMMERMAN, M., H.; BASKIN, D., M.; FABER, K., T.; FULLER Jr, E., R.; ALLEN, A., J.; KEANE, D., T.; Fracture of a Textured Anisotropic Ceramic, **Acta mater**. 49, 3231–3242, (2001).

¹⁰ XU, Y.; HUANG, G.; LONG, H. Synthesis of Lanthanum Aluminate through the Ethylenediaminetetraacetic Acid Gel Route. *Ceramics International*, vol. 29, p.837, (2003).

¹¹ RIETVELD, H. M.; A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, vol.2, p. 65, (1969).

¹² CARVAJAL, J. R., An introduction to the program FullProff 2000 (version July 2001), *Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) CEA/Saclay*, 91191 Gif sur Yvette Cedex, FRANCE.

¹³ LANFREDI, S.; NOBRE, M., A., L.; LIMA, A., R., F.; Análise Cristalográfica da Solução Sólida com Estrutura Tipo Tungstênio Bronze de Niobato de Potássio e Estrôncio Dopado com Ferro; **Química Nova**; 33, 1071-1076, (2010).

¹⁴ DANTAS, S., A.; LIMA, A., R., F.; NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S.; Análise Cristalográfica e Efeito da Dopagem com Cátios Ferro Sobre a Ceramica Sr₂Na(FeNb₄)O_{15-δ} com Estrutura Tetragonal Tungstênio Bronze. **Anais do 53° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Guarujá – SP, 2009.

¹⁵ LANFREDI, S.; FOLGUERAS-DOMÍNGUES, S.; RODRIGUES, A. C. M. Preparation of LiNbO₃ Powder from the Thermal Decomposition of a Precursor Salt Obtained by an Evaporative Method. **J. Mater. Chem.** v. 5, p. 1957, 1995.

¹⁶ SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J., Spectrometric Identification of Organic Compounds. New York: John Wiley & Sons, 2005.

Study of Structural Properties of Niobates with Tetragonal Tungsten Bronze Structure and Analysis of Its Catalytic Potential in the Biodiesel Production

ABSTRACT

In this work was performed the structural characterization of sodium strontium niobates nanopowders with stoichiometry NaSr₂Nb₅O₁₅ and NaSr₂Nb4,7₅O₁₅₋₅ prepared by modified polyol method. The structural parameters were determined by the Rietveld method taking into account the space groups P4bm (No. 100). The best theoretical adjustment was obtained by assuming that each octahedral site was occupied by Nb⁵⁺ ions, each pentagonal site was statistically occupied by an equal amounts of Na⁺ and Sr²⁺ ions and tetragonal site by Sr²⁺ ions. From crystallographic data were possible to perform the graphic representation of the NaSr₂Nb₅O₁₅ structure using the Diamond program. Chemical bond analysis of nanopwders were carried out by infrared spectroscopy (FTIR).The catalytic activity was tested using nanopowders of the molar ratio oil / alcohol 1:40 and 5% of catalyst, obtaining a good yield with a reaction time of 1 hour above 100° C.

Palavras-chaves: $NaSr_2Nb_5O_{15}$; Solid solution; infrared spectroscopy, heterogeneous catalysis.