



Universidade de Brasília
Instituto de Química

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
BASEADOS EM PENTÓXIDO DE NIÓBIO E ÓXIDO DE COBRE(II)
APLICADOS EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E
TRANSESTERIFICAÇÃO**

VALDEILSON SOUZA BRAGA

Brasília

2007

**Universidade de Brasília
Instituto de Química - Laboratório de Catálise**

VALDEILSON SOUZA BRAGA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
BASEADOS EM PENTÓXIDO DE NIÓBIO E ÓXIDO DE COBRE(II)
APLICADOS EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E
TRANSESTERIFICAÇÃO**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de Brasília como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Doutor em
Química

Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias

**Brasília
2007**

AOS FAMILIARES E AMIGOS

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. José Alves Dias, pela orientação, paciência e experiência transmitida;
- À Prof.^a Dr.^a. Sílvia C. L. Dias, pela força passada;
- Aos amigos do Laboratório (Julio Lemos, Ivoneide Barros, Fillipe Garcia, Mônica Paulo, Kayne Suzanne) pelo conhecimento compartilhado;
- A Prof.^a Dr.^a Inês S. Resck, pelos espectros de RMN de ¹H;
- A Prof.^a Dr.^a. Edi Mendes Guimarães, pelos difratogramas de raios-X;
- Ao Prof. Dr. Geraldo Luzes pelas boas dicas;
- Ao Reginaldo pelo compartilhamento do Laboratório de Ensino de Química Inorgânica;
- Ao Wilson pelas pastilhas de KBr;
- À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), pelo apoio, em especial pelo fornecimento das amostras do pentacloreto, pentóxido e oxalato amoniacal de nióbio.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de pesquisa.

À Vida, pelos desafios passados e animo;

Aos familiares e amigos que de algum modo foram importantes nesta conquista.

ÍNDICE

Dedicatória.....	III
Agradecimentos.....	IV
Índice.....	VI
Abreviaturas e acrônimos	IX
Lista de tabelas.....	X
Lista de figuras.....	XI
Resumo.....	XV
Abstract.....	XVI
CAPÍTULO I: Introdução	
1.1. Ocorrência do nióbio.....	2
1.2. Importância do nióbio em catálise.....	2
1.3. Polimorfismo do pentóxido de nióbio.....	4
1.4. Catalisadores contendo pentóxido de nióbio: preparação e caracterização	7
1.5. Catalisadores contendo óxido de cobre	10
1.6. Cinzas de casca de arroz em catálise	10
1.7. Esterificação de Ácidos Carboxílicos e Ácidos Graxos com Álcoois	11
1.8. Transesterificação de Óleos Vegetais com Álcoois – Biodiesel	12
1.8.1. Algumas vantagens do biodiesel	14
1.8.2. Processo de transesterificação	14
1.9. Objetivos	17
1.10. Justificativas	17
CAPÍTULO II: Metodologia	
2.1. Síntese dos catalisadores	20
2.1.1. Síntese dos catalisadores estudados no capítulo 3	20
2.1.1.1. Catalisadores de Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ em meio aquoso	20
2.1.2. Síntese dos catalisadores estudados no capítulo 4	20
2.1.2.1. Catalisadores de Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ preparados em solvente orgânico .	20
2.1.2.2. Catalisadores preparados em meio aquoso	20
2.1.3. Síntese dos catalisadores estudados no capítulo 5	21
2.1.3.1. Catalisadores de CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ preparados em meio aquoso pelo método de co-impregnação	21
2.1.3.2. Catalisadores de CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ preparados em meio aquoso pelo método de impregnação seqüencial	22
2.1.4. Síntese dos catalisadores estudados no capítulo 5	23
2.1.4.1. Os catalisadores contendo Nb ₂ O ₅ suportado em cinza de casca de arroz (CCA) cristalina	23
2.1.4.2. Os catalisadores contendo Nb ₂ O ₅ suportado em cinza de casca de arroz (CCA) amorfa	24
2.1.5. Síntese do catalisador estudado no capítulo 6 : catalisador de CuO/CCA amorfa	24
2.2. Técnicas de caracterização	24
2.2.1. Análises térmicas (TG-DTA)	24
2.2.2. Difração de raios-X (DRX)	24

2.2.3. Infravermelho médio (FTIR)	25
2.2.4. Espectroscopia por reflectância difusa (DRIFTS)	25
2.2.5. FTRaman	25
2.2.6. Medidas calorimétricas	25
2.2.8. Medidas de RMN de ^1H	25
2.3. Testes catalíticos	26
2.3.1. Reações de esterificação de ácido acético com álcoois	26
2.3.2. Reações de esterificação de ácido oléico com etanol	26
2.3.3. Reações de transesterificação de óleo de soja com etanol	26
CAPÍTULO III: Transição de Fase nos Sistemas de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	
3. Discussão dos resultados.....	28
3.1. Análise preliminar	28
3.2. Análises térmicas (TG-DTA)	28
3.3. Difração de raios-X	30
3.4. Espectroscopia FTIR e FTRaman	31
3.5. Conclusões	33
CAPÍTULO IV: Esterificação de ácido acético com álcoois usando catalisadores de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	
4. Discussão dos resultados	35
4.1. Difração de raios-X	37
4.2. Análises térmicas (TG/DTA)	33
4.3. Espectroscopia FTIR, DRIFTS e FTRaman	40
4.4. Análise calorimétrica	45
4.5. Testes catalíticos	46
4.5. Conclusões	47
CAPÍTULO V: Síntese e Caracterização de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	
5. Discussão dos resultados.....	50
5.1. Análise preliminar	50
5.2. Difração de raios-X	51
5.3. Análises térmicas (TG-DTA)	56
5.4. Espectroscopia FTIR	62
5.5. DRIFTS	65
5.6. Espectroscopia FTRAMAN	68
5.7. Conclusão	70
CAPÍTULO VI Catalisadores Contendo Pentóxido de Nióbio Suportado em Cinza de Casca de Arroz e suas Aplicações em Reações de Esterificação de Ácido Oléico e Transesterificação de Óleo de Soja com Etanol	
6. Discussão dos resultados	72
6.1. Difração de raios-X	72
6.2. Análises térmicas (TG-DTA)	73
6.3. Espectroscopia FTRaman e FTIR	75
6.4. Testes catalíticos	77
6.5. Conclusão	83

CAPÍTULO VII: Catalisadores Contendo CuO/Cinza de Casca de Arroz Aplicados em Reação de Transesterificação de Óleo de Soja com Etanol	
7. Discussão dos resultados	86
7.1. Difração de raios-X	86
7.2. Espectroscopia FTIR e FTRAMAN	86
7.3. Testes catalíticos	87
7.4. Conclusões	91
Conclusão final	92
Referências Bibliográficas	93
Anexo	97
1. Espectros de RMN de ^1H	97
2. Picos obtidos nos difratogramas	100

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

Cat. Catalisador

CCA = Cinza de casca de arroz

DRX = Difração de Raios -X

DTA = Análise térmica diferencial

DTG= Termogravimetria derivada

DRIFTS = Espectroscopia na região do infravermelho com refletância difusa

FTIR = Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

NbSiAl-DM = Catalisadores contendo $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados em diclorometano.

NbSiAl-ET = Catalisadores contendo $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados em solução etanólica de ácido acético (5%).

NbSiAl-AQ = Catalisadores contendo $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados em meio aquoso.

TG = Termogravimetria.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais polimorfos do Nb ₂ O ₅	4
Tabela 2. Fases e estruturas cristalinas do Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O formadas a partir de diferentes tratamentos térmicos	5
Tabela 3. Principais condições de síntese dos catalisadores preparados em meio aquoso e orgânico	21
Tabela 4. Proporções em massa do óxido de cobre(II), pentóxido de nióbio e sílica-alumina contendo razão em massa de 1:10 em CuO:Nb ₂ O ₅ , preparados por impregnação sequencial e co-impregnação	22
Tabela 5. Proporções em massa do óxido de cobre(II), pentóxido de nióbio e sílica-alumina contendo razão em massa de 1:1 em CuO:Nb ₂ O ₅ , preparados por co-impregnação	23
Tabela 6. Principais absorções nos espectros de FTIR presentes nas amostras dos catalisadores de Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ calcinados em 800 °C/3h ..	43
Tabela 7. Média dos valores estimados de entalpia para os catalisadores contendo NbSiAl titulados com piridina	46
Tabela 8. Temperatura de refluxo, conversão e seletividade nas reações de esterificação, utilizando os catalisadores de Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , no período de 8h	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. DRX do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em diferentes condições de calcinação: (a) $450^\circ\text{C}/6\text{h}$; (b) $500^\circ\text{C}/3\text{h}$; (c) $600^\circ\text{C}/3\text{h}$ e (d) $800^\circ\text{C}/3\text{h}$	7
Figura 2. Arranjos bidimensionais do catalisador de óxido de nióbio	8
Figura 3. NbO_6 altamente distorcido (A), NbO_6 moderadamente distorcido (B) e coexistência de NbO_6 moderadamente distorcido (esquerda e à direita) e NbO_6 altamente distorcido (no centro) (c)	8
Figura 4. Esquema de esterificação via catálise ácida	12
Figura 5. Amostra de biodiesel	13
Figura 6. Produção de biodiesel via transesterificação	13
Figura 7. Esquema de transesterificação via catálise ácida	16
Figura 8. Esquema de transesterificação via catálise básica	16
Figura 9. Reator de aço (autoclave)	26
Figura 10. Estufa utilizada nas reações	26
Figura 11. Curvas de DTG das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e) e 25% em massa de Nb_2O_5 (f)	29
Figura 12. Curvas de DTA das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e) e 25% em massa de Nb_2O_5 (f).	30
Figura 13. DRX das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e) e 25% em massa de Nb_2O_5 (f), depois dos experimentos de TG/DTA	31
Figura 14. Espectros FTIR das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e) e 25% em massa de Nb_2O_5 (f), depois dos experimentos de TG/DTA	32
Figura 15. Espectros FTRaman das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e) e 25% em massa de Nb_2O_5 (f), depois dos experimentos de TG/DTA	33
Figura 16. DRX de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-DM) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb_2O_5	36
Figura 17. DRX de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-ET) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb_2O_5	36
Figura 18. DRX de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-AQ) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb_2O_5	37
Figura 19. Curvas de DTA de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: NbSiAl-DM contendo (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% e NbSiAl-ET contendo: (e) 5%, (f) 10%, (g) 15% e (h) 25% em massa de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	37
Figura 20. Curvas de DTA de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-AQ) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb_2O_5	38
Figura 21. Curvas de DTG de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: NbSiAl-DM contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% e NbSiAl-ET contendo: (e) 5%, (f) 10%, (g) 15% e (h) 25% em massa de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	39
Figura 22. Curvas de DTG de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: NbSiAl-AQ contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb_2O_5	39
Figura 23. Espectros de FTIR de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: NbSiAl-DM contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% e NbSiAl-ET contendo: (e) 5%, (f) 10%, (g) 15% e (h) 25% em massa de Nb_2O_5	40

- Figura 24.** Espectros de DRIFTS de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-DM) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb_2O_5 . 41
- Figura 25.** Espectros de DRIFTS de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-ET) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb_2O_5 . 42
- Figura 26.** Espectros de DRIFTS de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-AQ) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb_2O_5 . 42
- Figura 27.** Espectros de FTRaman de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-DM) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb_2O_5 . 43
- Figura 28.** Espectros de FTRaman de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-ET) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb_2O_5 . 44
- Figura 29.** Espectros de FTRaman de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-AQ) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb_2O_5 . 44
- Figura 30.** Espectros FTIR de 25%CuO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ co-impregnadas na razão de 1:1 em CuO: Nb_2O_5 : (a) ambiente, (b) 100 °C/2h, (c) 300 °C/6h; (d) 500 °C/6h e (e) 800 °C/6h 50
- Figura 31.** DRX de: (a) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, a 25 °C; (b) Nb_2O_5 : 600 °C, (c) Nb_2O_5 800 °C/3h; e (d) CuO a 300 °C/6h 51
- Figura 32.** DRX de: (a) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a 300 °C/6h; (b) 10% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 300 °C/6h, (c) 10%CuO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 300 °C/6h; e (d) $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$ a 700 °C/3h 52
- Figura 33.** DRX do CuO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) 0,5%, (b) 1,0% e (c) 1,5% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:10 de CuO: Nb_2O_5 e calcinados em 800 /6h 53
- Figura 34.** DRX do CuO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) 2%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:1 de CuO: Nb_2O_5 e calcinados a 800 °C/6h 54
- Figura 35.** DRX do CuO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) 10% e (b) 15% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:1 de CuO: Nb_2O_5 e calcinados a 800 °C/6h 54
- Figura 36.** DRX de CuO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) 2%, (b) 5% e (c) 10% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:1 em CuO: Nb_2O_5 e calcinados a 300 °C/6h 55
- Figura 37.** DRX de CuO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) 0,5%, (b) 1,0% e (c) 1,5% em massa de CuO, impregnados seqüencialmente na razão em massa de 1:10 em CuO: Nb_2O_5 e calcinados a 800 °C/6h 56
- Figura 38.** Curvas de DTA de: (a) oxalato amoniacal de nióbio, (b) nitrato de cobre trihidratado, (c) sílica-alumina e (d) pentóxido de nióbio 57
- Figura 39.** Curvas de DTA do CuO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) 0,5%, (b) 1,0% e (c) 1,5% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:10 de CuO: Nb_2O_5 e pré-tratados a 120 °C 58
- Figura 40.** Curvas de DTG do CuO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) 0,5%, (b) 1,0% e (c) 1,5% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:10 de CuO: Nb_2O_5 e pré-tratados a 120 °C 58
- Figura 41.** Curvas de DTA do CuO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) 2%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:1 de CuO: Nb_2O_5 e pré-tratados a 120 °C 59
- Figura 42.** Curvas de DTG do CuO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) 2%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:1 de CuO: Nb_2O_5 e pré-tratados a 120 °C60

- Figura 43.** Curvas de DTA do CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: (a) 0,5%, (b) 1,0% e (c) 1,5% em massa de CuO, impregnados seqüencialmente na razão em massa de 1:10 de CuO:Nb₂O₅ e pré-tratados a 120°C 61
- Figura 44.** Curvas de DTG do CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: (a) 0,5%, (b) 1,0% e (c) 1,5% em massa de CuO, impregnados seqüencialmente na razão em massa de 1:10 de CuO:Nb₂O₅ e pré-tratados a 120°C61
- Figura 45.** Espectros FTIR de: (a) CuO, 300 °C; (b) Nb₂O₅, 800 °C e, (c) SiO₂-Al₂O₃, 25 °C 62
- Figura 46.** Espectros FTIR do CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: (a) 5%, (b) 10% e (c) 15% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:10 de CuO:Nb₂O₅ e calcinados a 300 °C /6h 63
- Figura 47.** Espectros de FTIR do CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: (a) 2%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:1 de CuO:Nb₂O₅ e calcinados a 300 °C /6h 64
- Figura 48.** Espectros de FTIR do CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: (a) 2%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:1 de CuO:Nb₂O₅ e calcinados a 800 °C /6h 64
- Figura 49.** Espectros de FTIR do CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: (a) 5%, (b) 10% e (d) 15% em massa de CuO, impregnados seqüencialmente na razão em massa de 1:10 de CuO:Nb₂O₅ e calcinados a 300 °C /6h 65
- Figura 50.** Espectros de DRIFTS de: SiO₂-Al₂O₃ calcinada a 550°C /12h66
- Figura 51.** Espectros de DRIFTS de: (a) CuO 300 °C /6h (b), Nb₂O₅ 300 °C /6h (c), Nb₂O₅ 600 °C /6h (d), Nb₂O₅ 800 °C /6h66
- Figura 52.** Espectros de DRIFTS do CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: (a) 25, (b) 15%, (c) 10%, (d) 5% e (e) 2% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:1 de CuO:Nb₂O₅ e calcinados a 300 °C /6h 67
- Figura 53.** Espectros de FTRaman de: (A) Nb₂O₅,800 °C /3h (B) SiO₂-Al₂O₃ 25 °C(a) e CuO 300 °C /6h (b). 68
- Figura 54.** Espectros de FTRaman do CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: (a) 0,5%, (b) 1,0% e (d) 1,5% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:10 de CuO:Nb₂O₅ e calcinados a 800 °C /3h 68
- Figura 55.** DRX de: Nb₂O₅ 500 °C (a) 600 °C (b); CCA 1000 °C (c); Nb₂O₅/CCA 300 °C: 5% (d), 10% (e), 15% (f), 25% (g); Nb₂O₅/CCA 800°C: 5% (h), 10%(i), 15% (j), 25% (k) 72
- Figura 56.** Curvas de TG-DTA de CCA cristalina sem calcinar 73
- Figura 57.** Curvas de TG-DTA de CCA amorfa, calcinada a 300°C 74
- Figura 58.** Curvas de DTA de Nb₂O₅/CCA cristalina calcinada a 800°C: 5% (a), 10% (b); 15% (c) e 25% (d) 74
- Figura 59.** CurvaS de TG-DTA de 10% Nb₂O₅/CCA amorfa, calcinada a 300°C. 75
- Figura 60.** Espectros FTRaman de: Nb₂O₅.800 °C(a), CCA,1000 °C (b); Nb₂O₅/CCA a 800°C: 5% (c) 10% (d), 15% (e) e 25% (f) 76
- Figura 61.** Espectros de FTIR de: CCA 1000°C (a); Nb₂O₅/CCA cristalina: 5% (b), 10% (c), 15(d) e 25% em massa de Nb₂O₅ e calcinados a 800 °C76
- Figura 62.** Conversão de ácido oléico em função do catalisador calcinado a 800°C, utilizando razão em massa de 1:10 em catalisador:ácido oléico e razão molar ácido oléico:etanol de 1:6, no período de 24h 77

- Figura 63.** Espectro de RMN de ^1H obtido após 24h de reações de esterificação de ácido oléico com etanol sobre os catalisadores de 10% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CCA}$ cristalina calcinada a 800°C 78
- Figura 64.** Conversão de ácido oléico em função do catalisador calcinado a 800°C , utilizando razão em massa de 1:10 em catalisador:ácido oléico e razão molar ácido oléico:etanol de 1:6, no período de 4h 79
- Figura 65.** Conversão de ácido oléico em função do catalisador calcinado a 300°C , utilizando razão em massa de 1:10 em catalisador:ácido oléico e razão molar ácido oléico:etanol de 1:6, no período de 4h 80
- Figura 66.** Conversão do óleo de soja em função do catalisador calcinado a 300°C , utilizando razão em massa de 1:10 em catalisador:óleo de soja e razão molar de óleo:etanol de 1:30 e 1:10, no período de 22h 81
- Figura 67.** Espectro de RMN de ^1H obtido após 22h de reação de transesterificação de óleo de soja com etanol sobre os catalisadores de 10% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CCA}$ amorfa calcinada a 300°C 83
- Figura 68.** DRX de 10% CuO/CCA amorfa, calcinada a 300°C 86
- Figura 69.** Espectro FTRaman de CuO/CCA amorfa contendo 10% em massa de CuO , calcinada a 300°C 87
- Figura 70.** Espectro FTIR de CuO/CCA amorfa contendo 10% em massa de CuO , calcinada a 300°C 87
- Figura 71.** Conversão do óleo de soja em função do catalisador calcinado a 300°C , utilizado na transesterificação do óleo de soja com etanol, no período de 4-22h e razão molar de 1:30 (óleo:etanol), em autoclave a 200°C 88
- Figura 72.** Conversão do óleo de soja em função da razão molar óleo:etanol, utilizando CuO/CCA amorfa calcinado a 300°C e razão molar de 1:6; 1:10 e 1:30 (óleo:etanol), em autoclave a 200°C , no período de 22h 89
- Figura 73.** Conversão do óleo de soja em função da razão molar óleo:metanol, utilizando CuO/CCA amorfa calcinado a 300°C e razão molar de 1:10 e 1:30 (óleo:metanol), em autoclave a 200°C , no período de 22h 90
- Figura 74.** Espectro de RMN de ^1H obtido após 22h de reação de transesterificação de óleo de soja com metanol sobre o catalisador de 10% CuO/CCA amorfa calcinada a 300°C 91

RESUMO

Os catalisadores contendo $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CCA}$ (CCA=cinza de casca de arroz) cristalina ou amorfa e CuO/CCA investigados neste estudo, foram preparados via diferentes rotas (impregnação em meio aquoso (incipiente ou evaporação) ou grafitização em meio orgânico, em variadas proporções (2, 5, 10, 15, 20 e 25 % em massa). Estes materiais foram aplicados em reações de esterificação de ácido acético com álcoois (etanol, n-butanol e iso-pentanol), esterificação de ácido oléico ou transesterificação de óleo de soja com etanol ou metanol, mostrando ótima conversão e seletividade na maioria dos processos. As caracterizações utilizadas foram: DRX, TG/DTA, FTRaman, FTIR, DRIFTS, Calorimetria, BET, RMN e CG/FID e CG/MS. Os catalisadores de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram avaliados quanto à transição de fase que ocorre a cerca de $1350\text{ }^\circ\text{C}$, confirmando a formação das fases ortorrômbica (T) e monoclinica (M e H), em contraste com o Nb_2O_5 puro que forma somente a fase H nas mesmas condições. O estudo destes catalisadores calcinados mostrou a forte dependência da temperatura na acidez e na estrutura. O material suportado mais ácido é amorfo, contém 10% em massa do Nb_2O_5 (~ o limite da monocamada) e deve ser calcinado a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Os catalisadores de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostraram um alto grau de influência do CuO sobre o Nb_2O_5 , sendo que a estabilidade térmica é dependente do método de preparação. Os materiais calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ e com alto teor de Cu e Nb mostraram a formação de óxidos mistos (CuNb_2O_6) e possuem a monocamada em torno de 5-10 % em massa dos óxidos de CuO e Nb_2O_5 . Já os calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$, somente é observado o CuO cristalino, quando esse possui teores acima de 10 % em massa. Os sistemas de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CCA}$ amorfa ou cristalina mostraram uma forte interação das espécies superficiais de óxido de nióbio, evidenciado pela formação das fases TT e T- Nb_2O_5 , nas amostras contendo 10-25 % em massa e calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, não mostraram a transição de fase nas curvas de TG/DTA. O catalisador mais ativo no processo de esterificação do ácido oléico contém 10 % em massa e foi calcinado a $300\text{ }^\circ\text{C}$. O catalisador contendo 10 % de CuO/CCA amorfa, calcinado a $300\text{ }^\circ\text{C}$, mostrou alta dispersão das espécies de cobre na superfície.

ABSTRACT

Catalysts comprising of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CCA}$ (CCA=rice husk ash) crystalline or amorphous and CuO/CCA investigated in this study were prepared by different routes (impregnation in aqueous solution (incipient or evaporation) or graftization in organic medium) under different proportions (2, 5, 10, 15, 20 e 25 mass%). These materials were applied in esterification reactions of acetic acid with alcohols (ethanol, n-butanol and isopentanol), esterification of oleic acid or transesterification of soybean oil with ethanol or methanol, showing excellent conversion and selectivities in the majority of the processes. The catalyst characterizations used were: XRD, TG/DTA, FTRAMAN, FTIR, DRIFTS, Calorimetry, BET, NMR, GC/FID and GC/MS. The catalysts of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ were tested to the transition phase, which occurs at about $1350\text{ }^\circ\text{C}$, confirming formation of the orthorhombic (T) and monoclinic (M and H) phases. This is in contrast to pure Nb_2O_5 that forms only the H phase under the same conditions. The study of the calcined catalysts showed the strong dependence of the temperature on the acidity and structure. The most acidic material is amorphous, have 10 mass% of Nb_2O_5 (~the limit of the monolayer), and must be calcined at $300\text{ }^\circ\text{C}$. The catalysts of $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ showed a high degree influence of CuO over Nb_2O_5 , and the thermal stability is dependent on the preparation method. The materials calcined at $800\text{ }^\circ\text{C}$ and higher Cu and Nb loadings showed the formation of mixed-oxides (CuNb_2O_6), and have the monolayer around 5-10 mass% of CuO and Nb_2O_5 . When loadings are over 10 mass% and calcination is at $300\text{ }^\circ\text{C}$, only crystalline CuO is observed. The $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CCA}$ amorphous or crystalline showed a strong interaction of the niobium oxide surface species, evidenced by the formation of TT and T- Nb_2O_5 phases in the samples with 10-25 mass% and calcined at $800\text{ }^\circ\text{C}$. Moreover, they have not displayed the transition phase in the TG/DTA curves. The most active catalyst for the esterification of oleic acid process has 10 mass% and was calcined at $300\text{ }^\circ\text{C}$. The catalyst with 10 mass% of CuO/CCA amorphous, calcined at $300\text{ }^\circ\text{C}$ showed high dispersion of copper species on the surface.

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1. Ocorrência do nióbio

O nióbio é encontrado na natureza quase sempre associado ao tântalo, sendo o primeiro numa proporção em média de 20,0 ppm e o segundo 1,7 ppm, sendo considerados elementos relativamente raros.¹ Dentre os minerais de nióbio, pode-se destacar os seguintes:²

- Columbita: $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$;
- Eeuxenita: mistura de niobatos, tantalatos e titanatos de terras raras;
- Pirocloro: $\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2 \cdot \text{NaF}$;
- Samarksita: mistura de niobatos e tantalatos de terras raras com presença traços de urânio.

Apesar de ser pouco abundante na crosta terrestre, o Brasil comporta as maiores reservas minerais de nióbio, precisamente em Araxá-MG, sendo que no ano de 2004, de toda a produção mundial de nióbio (43 481 toneladas), cerca de 91,4%, são provenientes das reservas brasileiras.³ Das reservas mundiais, estipulam-se que aproximadamente 4,3 milhões de toneladas de Nb_2O_5 se concentram no Brasil (cerca de 96,9%), liderando a produção de compostos de nióbio com a taxa de 93,3%.³

Os principais óxidos formados pelo nióbio são: Nb_2O_5 (branco), NbO_2 (preto-azulado) e NbO (cinza) onde o nióbio apresenta estados de oxidação +V, +IV e +II, respectivamente, porém, o Nb_2O_5 é o mais estável. Nos estados de oxidação mais baixos, o nióbio forma um grande número de retículos, com grupos de átomos metálicos ligados entre si.^{3,4} Existe uma série de óxidos de diferentes estequiometrias que pode ser descrita pela fórmula geral de $\text{Nb}_{3n+1}\text{O}_{8n-2}$ ($n = 5, 6, 7$ e 8).^{3,4}

1.2. Importância do nióbio em catálise

Nas últimas décadas, compostos de nióbio têm sido amplamente utilizados.⁵ Os óxidos de nióbio, em especial o Nb_2O_5 , constitui uma excelente opção em catálise ácida,⁶ podendo ser utilizado como fase suportada e também, associado a outros metais, e. g., vanádio, cobalto, níquel, platina, rênio, ferro e molibdênio com objetivo de melhorar a seletividade em diversas reações.^{7,8}

Os sistemas contendo nióbio são efetivamente aplicados em vários processos catalíticos,⁹⁻¹¹ devido à elevada atividade catalítica, seletividade e estabilidade destes materiais. Compostos e sistemas suportados contendo nióbio (e.g., Rh, Pd, Ni, Co em Nb₂O₅) são destacados em várias reações,¹¹ e.g., despoluição, reações de oxidação seletiva, conversão de hidrocarbonetos, hidrogenação, desidrogenação, hidrotratamento, polimerização, isomerização, fotoquímica, eletroquímica, hidrólise, craqueamento, dimerização, trimerização, alquilação, metátese de olefinas, condensação, esterificação de ácido acético e ácido acrílico com álcoois.¹²⁻²³ No entanto, a maior aplicação dos sistemas baseados em nióbio recai em catálise de oxidação.¹⁰

Segundo Ziolk,²⁴ as propriedades especiais exibidas pelos compostos de nióbio não são apresentadas pelos demais elementos do mesmo grupo da Tabela Periódica. Com o nióbio, destaca-se uma forte interação metal-suporte, interação esta necessária para se ter um catalisador ativo e estável. A atividade, seletividade e estabilidade dos sistemas contendo nióbio, em diferentes reações catalíticas, são resultantes das variações nas ligações Nb-O, das espécies superficiais e das interações do nióbio com outros óxidos.²⁴ Além disso, as propriedades ácida e redox destes sistemas, provavelmente, são decorrentes das interações Nb-O-Suporte.⁸

Do ponto de vista tanto da performance catalítica quanto das propriedades superficiais e estruturais, na área da catálise heterogênea, as características atribuídas aos sistemas contendo nióbio (e.g., os compostos e materiais contendo pentóxido de nióbio (ácido nióbico ou pentóxido de nióbio hidratado); fosfato de nióbio; camadas de óxidos de nióbio, e misturas de óxidos contendo pentóxido de nióbio)¹¹ são demonstradas pelas suas variadas funções como: promotor ou fase ativa, suporte, catalisador sólido ácido e catalisador de oxidação seletiva.⁴⁻¹¹

- Promotor ou fase ativa: diversas reações químicas são ativadas por materiais contendo Nb₂O₅ suportado e/ou pelo Nb₂O₅ puro. Nos sistemas baseados em óxido de nióbio, as espécies superficiais de óxido de nióbio são as responsáveis por promover a reação química. Geralmente um melhor efeito promotor é obtido calcinando estes materiais em temperatura entre 300 e 500 °C.⁷ As interações entre óxido de nióbio com o suporte ou com outros metais possibilita uma interação simultânea dos reagentes com o metal e o suporte, atribuindo aos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted os responsáveis por promover os processos catalíticos.⁷

- Suporte: o Nb_2O_5 tem sido extensivamente usado como suporte na preparação de catalisadores contendo óxido metálico suportado,^{3,21} melhorando ainda mais as suas propriedades catalíticas, assim como mantendo a sua alta seletividade.⁷ Além disso, enquanto suporte, o Nb_2O_5 possui forte interação com o metal utilizado na síntese de catalisadores suportados.⁷
- Sólido ácido: o pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), também chamado de ácido nióbico, apresenta uma forte acidez em sua superfície.²⁶ Quando calcinado em temperaturas moderadas (100-300 °C), apresenta um caráter ácido com $\text{H}_0 \leq -5,6$, que correspondente a 70% da acidez do ácido sulfúrico, embora seja quase neutro quando calcinado a 600 °C.⁷
- Material redox: uma das maiores aplicações de catalisadores de nióbio é na área de oxidação. Os sítios redox, são encontrados em Nb_2O_5 mássico e nos suportados em sólidos ácidos (e.g., $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$), quando calcinados em baixa temperatura.⁷

1.3. Polimorfismo do pentóxido de nióbio

Investigações remotas sugerem que o pentóxido de nióbio pode apresentar uma estrutura amorfa ou cristalina e que, quando cristalino, ele pode formar onze possíveis fases cristalinas. Tais fases podem ser compostas por mais de uma forma cristalina, tais como: α , β , γ , δ , δ (γ "), γ " , α difusa, ξ , I, II, III, β (α "), β " , η , ε , I-high.^{27,28} Na Tabela 1 estão representadas as principais fases do pentóxido de nióbio.

Tabela 1: Principais polimorfos do Nb_2O_5 .²⁸

Fases	Amorfa	TT	T	M	H
Formas cristalinas	--	δ (γ ")	γ	β (α ")	α
	--	δ	γ	β	α
	--	--	α	β	β
	--	α difusa	α	β	β "
	--	--	III	II	I

O $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ amorfo sofre modificações originando uma estrutura cristalina. Em temperatura de ~ 450 °C apresenta baixa cristalinidade denominado de δ e γ - Nb_2O_5 , sendo a forma δ - Nb_2O_5 a de menor cristalinidade.^{27,29} A estabilidade destas formas cristalinas tem sido condicionada a presença de impurezas como o íon cloreto ou pelo surgimento de vacâncias na própria estrutura.^{7,15,29} A Tabela 2 mostra as principais fases cristalinas do pentóxido de nióbio, formadas quando amostras amorfas são submetidas a um tratamento térmico. A fase TT refere-se a uma estrutura hexagonal, T ortorrômbica e M e H- Nb_2O_5 apresentam estrutura monoclinica. Apesar das fases B e M- Nb_2O_5 apresentarem estruturas semelhantes (formadas quando calcinadas em ~ 800 °C), a fase B é estabilizada em menor temperatura e, a fase M constitui-se intermediária da fase H que é formada em ~ 1000 °C.^{7,15,29}

Tabela 2: Fases e estruturas cristalinas do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ formadas a partir de diferentes tratamentos térmicos.^{7,15,29}

Tratamento térmico (°C)	Fase formada	Estrutura
500	TT	Hexagonal
600	T	Ortorrômbica
800	M ou B	Monoclinica
1000	H	Monoclinica

As fases cristalinas do Nb_2O_5 têm as seguintes denominações:^{7,15,29}

- Fase TT refere-se à fase cristalina formada em temperatura muito baixa, sendo constituída por octaedros distorcidos e bipirâmides pentagonais, sendo que estudos variados apontam que esta forma cristalina é simplesmente uma fase menos cristalina da fase T;
- Fase T refere-se à fase cristalina formada em baixa temperatura, onde a cela unitária contém quarenta e dois átomos de oxigênio, oito átomos de Nb presentes em octaedros distorcidos e oito átomos de Nb formando bipirâmides pentagonais. Uma proporção de 0,8 átomos de Nb por célula unitária são localizados em sítios nonacoordenados intersticiais na célula unitária;

- Fase B consiste em uma estrutura de fitas do tipo rútilo compartilhando os octaedros de NbO_6 pelas arestas.
- Fase M refere-se à fase cristalina formada em temperatura média (M de *medium*). É uma fase similar a fase H, porém de menor cristalinidade;
- Fase H refere-se à fase cristalina formada em alta temperatura (H de *high*). Trata-se de uma estrutura de lâminas consistindo em blocos de octaedros (3x4 e 3x5), compartilhados pelos vértices no próprio bloco e pelas arestas com octaedros de outros blocos. Um átomo de Nb, do total de vinte e oito átomos presentes em cada célula unitária, está presente em um sítio tetraédrico fazendo as junções de alguns blocos.

Estudos recentes por DRX realizados pelo nosso Grupo de Pesquisa do Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília, que dá ênfase nas transições de fases do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em diferentes condições de temperatura (450, 500, 600 e 800 °C), confirmam o aparecimento de novas reflexões do Nb_2O_5 com o aumento da temperatura de calcinação (Figura 1). Foi observado que as amostras de pentóxido de nióbio calcinadas em 450 e 500 °C, apresentam reflexões bem semelhantes, provavelmente em decorrência da pequena variação na temperatura de calcinação da amostra, associando a estas estruturas a existência da fase TT- Nb_2O_5 . Em torno de 600 °C, observou-se o início do surgimento de novos picos e um pequeno desdobramento dos picos em $2\theta \sim 28,5$ e $36,7^\circ$, sugerindo, portanto, a esta amostra, a existência da fase T- Nb_2O_5 . Do mesmo modo, como consequência da elevação da temperatura para 800 °C, observou-se o surgimento de vários picos, os quais se mostraram similares àqueles apresentados em diferentes fases do Nb_2O_5 , sendo atribuído, então, a co-existência das fases T, M e H- Nb_2O_5 .^{16,29}

Em sistemas suportados, tanto o Nb_2O_5 como o suporte, podem adquirir propriedades físicas e químicas diferentes daquelas apresentadas para o Nb_2O_5 mássico e o suporte, podendo o sistema ganhar estabilidade térmica a altas temperaturas. Tem-se como exemplos catalisadores de Nb_2O_5 - SiO_2 que são ativos em várias reações catalíticas em que diferentes fases cristalinas são formadas (constatadas por DRX), quando submetidos a uma temperatura de ~ 1000 °C.^{12,15,29}

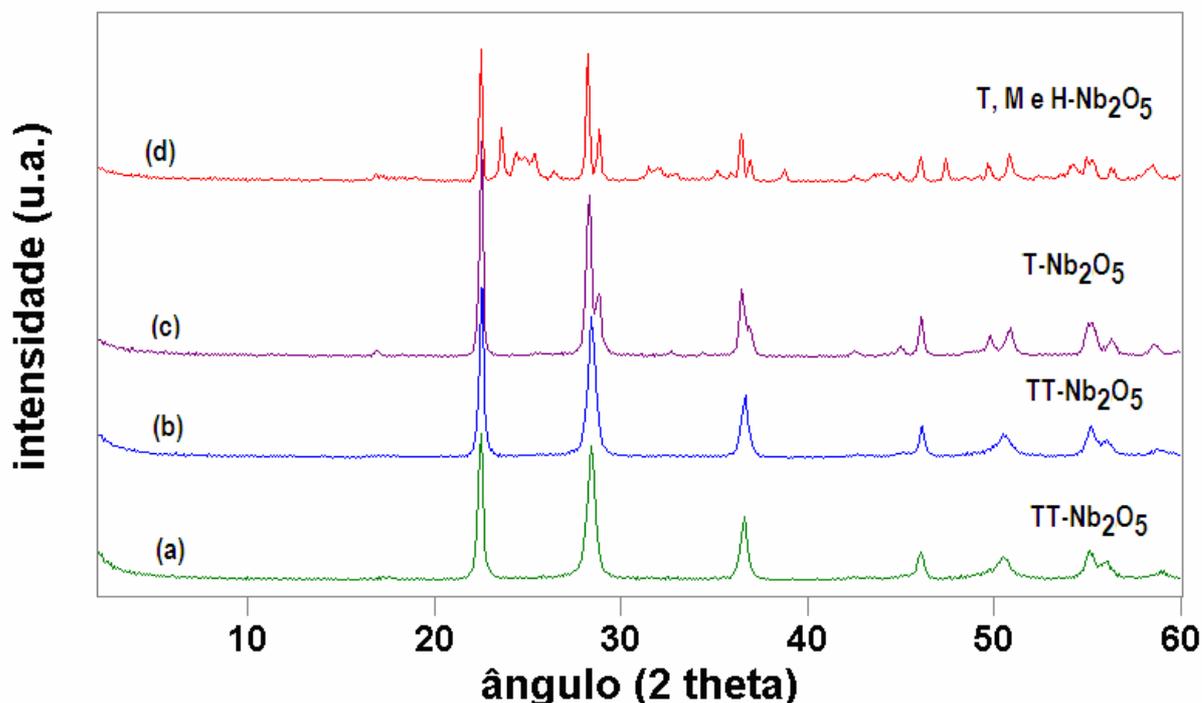


Figura 1. DRX do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em diferentes condições de calcinação: (a) $450^\circ\text{C}/6\text{h}$; (b) $500^\circ\text{C}/3\text{h}$; (c) $600^\circ\text{C}/3\text{h}$ e (d) $800^\circ\text{C}/3\text{h}$.

1.4. Catalisadores contendo pentóxido de nióbio: preparação e caracterização

Rotas sintéticas variadas têm sido propostas, utilizando diferentes precursores, na preparação de catalisadores contendo nióbio. A impregnação constitui um método de preparação bastante utilizado em diversos estudos. Sob a forma de impregnação convencional, o método requer uma grande quantidade de solvente e, na forma de impregnação incipiente, requer uma pequena quantidade de solvente que esta próxima ao volume total de poros do suporte utilizado no processo.^{12,30} Nos sistemas preparados via incipiente tem sido apontada uma maior dispersão das espécies superficiais de óxido de nióbio, porém, estima-se uma menor estabilidade térmica para as espécies superficiais formadas via esta rota sintética.

Diversos óxidos são utilizados como suporte para o Nb_2O_5 , tais como, sílica³¹⁻³³ e alumina.^{6,34-37} Quando é utilizado um suporte de alta área superficial (e.g., Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), conforme o teor de óxido, surgem camadas superficiais de óxido de nióbio, co-existindo diferentes fases ou espécies superficiais do óxido.^{20,29,31} Estas espécies superficiais se formam através da reação do

precursor de nióbio (e.g., oxalato, cloreto, alcóxido, complexo amoniacal ou etóxido) com as hidroxilas presentes no suporte.^{20,29,31}

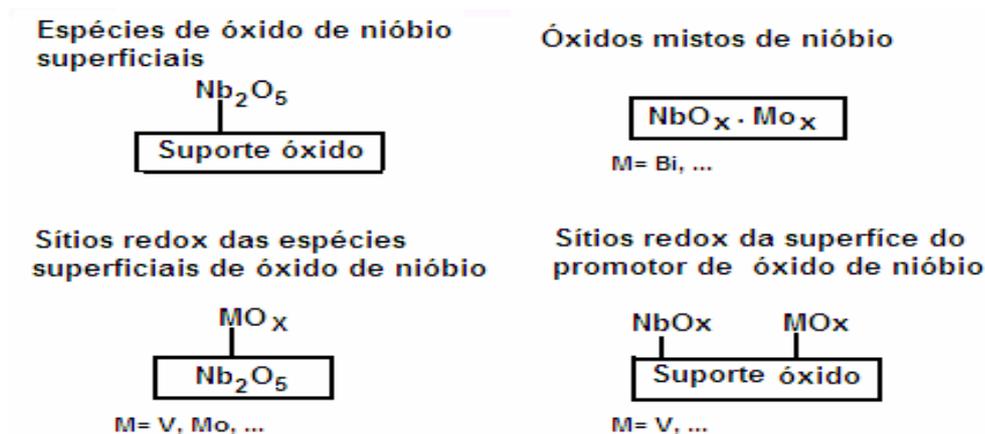


Figura 2. Arranjos bidimensionais do catalisador de óxido de nióbio.¹⁰

Segundo Wachs e Ziolek, utilizando-se suporte ácido na preparação de catalisadores contendo nióbio, tem-se a formação de grupos moderadamente distorcidos apresentando espécies contendo NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 . Com o uso de suporte básico formam-se octaedros altamente distorcidos, NbO_6 (Figura 3).^{12,24}

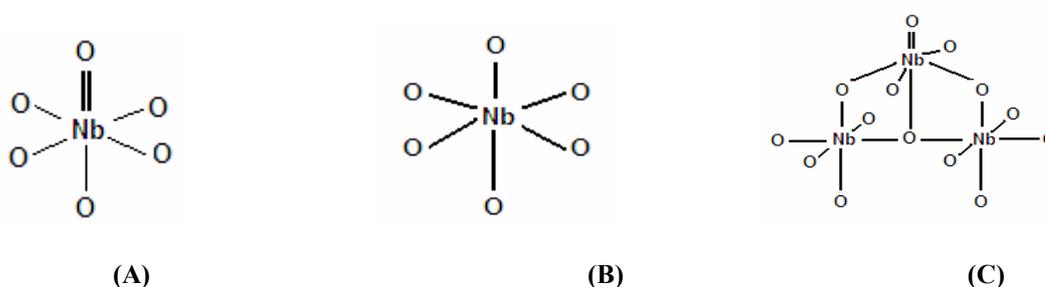


Figura 3. NbO_6 altamente distorcido (A), NbO_6 moderadamente distorcido (B) e coexistência de NbO_6 moderadamente distorcido (esquerda e à direita) e NbO_6 altamente distorcido (no centro) (C).^{10,39}

Diversas técnicas têm sido utilizadas na caracterização dos sistemas contendo nióbio, e.g., DRX, TEM, XPS, UV-Vis – refletância difusa, IR, DRIFTS e Raman.¹⁰ Conforme afirma Wachs,³¹ a maior informação sobre a estrutura das diferentes espécies superficiais das fases de nióbio tem sido fornecida pela espectroscopia Raman, sendo complementada por informações adicionais mediante o estudo de absorção de raios-X (EXAFS/XANES).⁸

Pentóxido de nióbio suportado em sílica apresenta espécies com estrutura tetraédrica dos íons de nióbio (NbO_4) na superfície da sílica, em sistemas com baixo teor de Nb_2O_5 (~1% em massa), sendo ainda sugerido por espectroscopia Raman *in situ*, a presença de microcristais de Nb_2O_5 (com teor de ~ 4% em massa).³⁸

A quantidade de água adsorvida na superfície de catalisadores baseados em óxido de nióbio pode influenciar na estrutura molecular das formas superficiais de nióbio, porém não causam uma mudança significativa no estado de coordenação dos íons de nióbio.^{10,38} No caso dos íons de nióbio dispersos em alumina, as espécies de nióbio são muito sensíveis à água adsorvida.³⁸ Já as espécies iônicas de óxido de nióbio em solução aquosa possuem estrutura formada por octaedros altamente distorcidos (NbO_6), refletindo uma forte banda Raman entre 860-901 cm^{-1} .

Utilizando espectroscopia Raman *in situ* em sistemas contendo $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ desidratados (calcinados a 500°C), Wachs³⁹ detectou a cobertura da monocamada com o teor de 4% em massa de Nb_2O_5 , determinada pelo surgimento de uma banda em 680 cm^{-1} a qual foi associada à fase T- Nb_2O_5 . Quando o sistema apresentava o teor de apenas 2% em massa de Nb_2O_5 , foi detectado apenas um intenso pico em 980 cm^{-1} , referente aos octaedros (NbO_6) altamente distorcidos.

Nos sistemas contendo $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ desidratados (calcinados a 500°C), Wachs³⁵ detectou o limite da monocamada com o teor de ~8% em massa de Nb_2O_5 , apontado pelo surgimento das bandas em torno de 950 e 630 cm^{-1} , referentes respectivamente, aos octaedros (NbO_6) altamente e moderadamente distorcidos. Além disso, observou o deslocamento da banda de 980 para 988 cm^{-1} . Com teores de 3 –5% em massa de Nb_2O_5 foram observadas bandas em ~ 980 e 883 cm^{-1} , referentes a octaedros altamente distorcidos similares aos formados nas sobrecamadas de óxidos de nióbio e, octaedros altamente distorcidos similares aos presentes nos hexaniobatos ($\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{-8}$).³⁹

As propriedades ácidas dos catalisadores suportados são semelhantes às do Nb_2O_5 mássico. Contudo, os sítios de Brønsted, que são responsáveis pela propriedade redox, são limitados aos sistemas suportados em alumina e sílica.^{7,10} Os octaedros NbO_6 altamente distorcidos com ligações Nb=O são atribuídos como os responsáveis pela acidez de Lewis.²⁴ Às espécies moderadamente distorcidas (NbO_6 , NbO_7 e NbO_8), com ligações Nb-O, associam-se os sítios ácidos de Brønsted.²⁴

Estes sítios ácidos (sítios de Lewis e de Brønsted) podem ser comprovados através das análises de espectroscopia na região do infravermelho, via experimento de adsorção de piridina como molécula prova.⁴⁰ Os sítios ácidos de Lewis e de Brønsted são caracterizados pelos picos de adsorção de piridina em ~ 1450 e 1540 cm^{-1} , respectivamente, observados em tratamentos de $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$. Observa-se um decréscimo dos sítios ácidos de Brønsted com o aumento da temperatura de pré-evacuação da piridina adsorvida no sólido, desaparecendo acima de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ nos materiais contendo Nb_2O_5 .^{41,42}

1.5. Catalisadores contendo óxido de cobre

Óxido de cobre tem sido suportado em diferentes matrizes, sendo aplicado em muitas áreas envolvendo catálise ambiental,^{43,44} particularmente para remoção de espécie de óxido de nitrogênio (por exemplo, NO e N_2O) ou produção de hidrogênio via reforma de álcoois.⁴⁵

Estudos envolvendo CuO suportado em sílica-alumina tem sido reportados,⁴⁵⁻⁴⁹ mostrando que a dispersão de CuO em diferentes suportes depende do teor de cobre, natureza do suporte, método de preparação, e interação do precursor com os locais ácidos do suporte. Usando o método de adsorção a partir de $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, a cobertura da monocamada é alcançado com cerca de 7-9% em massa de Cu em sílica-alumina comercial. Também, dados de DRX de amostras contendo 0.2 – 12% em massa de Cu (preparado por hidrólise, usando $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ como precursor) não mostrou nenhuma fase de CuO em amostras calcinadas em $350 \text{ }^\circ\text{C}$,⁴⁹ sugerindo que a maioria dos íons de cobre encontravam-se altamente dispersos na superfície da sílica-alumina, nos sistemas contendo teor baixo de CuO.⁴⁶⁻⁴⁹

1.6. Cinzas de casca de arroz em catálise

Cinza de casca de arroz (CCA) é um subproduto da moenda de arroz, constituindo-se um grande resíduo da indústria agrícola. A CCA amorfa comumente é extraída por lixiviação ácida, pirólise e processo de remoção de carbono⁵⁰. Uma variedade de CCA pode ser obtida apresentando um teor de 90–99% em sílica, constituindo uma fonte barata de sílica que pode ser interessante para a síntese de catalisadores em especial os zeolíticos.⁵⁰ Sílica proveniente de cinzas de casca de arroz apresenta uma área superficial alta, ponto de fusão elevado e porosidade alta.

Estas propriedades fazem da cinza uma matéria prima valiosa para muitas indústrias. Além disso, exibe propriedades atrativas no que diz respeito ao preparo de novos catalisadores.

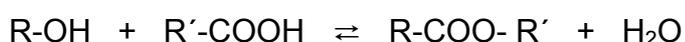
Em comparação aos catalisadores suportados em sílica gel, investigações sobre os sistemas contendo níquel suportado em cinza de casca de arroz,⁵¹ detectou alta atividade catalítica no processo de hidrogenação de CO₂ e desidrogenação de etanol, associado à eficiência catalítica a dispersão dos cristais na superfície da matriz.⁵⁰ Catalisadores contendo cobre suportado em CCA recentemente tem recebido atenção, em especial na desidrogenação de álcool e/ ou desidratação.⁵⁰

1.7. Esterificação de ácidos carboxílicos e ácidos graxos com álcoois

Os ésteres de ácidos e álcoois de cadeia curta são industrialmente importantes, por exemplo, temos o acetato de n-butila que é utilizado em grande escala como solvente nas indústrias de vernizes, plásticos e na manufatura de filmes.^{52,53} Eles normalmente são sintetizados em fase líquida na presença de catalisadores ácidos fortes (e.g., H₂SO₄, HCl, HF e ácido sulfônico), que apesar de exibirem alta atividade, são corrosivos e geram resíduos.⁵²⁻⁵⁶

Nos últimos anos, o uso de sólidos ácidos como catalisadores, tem recebido bastante atenção. Alguns exemplos disso são as resinas de troca iônica (*amberlyst* 15, *smopex*-101 e *purolite* CT-175), zeólitas (Y, X, H-Beta, H-MOR, H-USY, H-ZSM-5 e MCM-41), óxidos sulfatados e ácido nióbico (Nb₂O₅.nH₂O), que são eficientes em reação de esterificação e podem ser utilizados em reator.⁵³⁻⁵⁸, além de serem aceitáveis a nível ambiental. O uso de heteropoliácidos (HPAs), encontra-se em destaque, embora apresentem baixa área superficial, porém, quando suportados, tornam-se eficientes, sendo comparáveis até mesmo ao H₂SO₄.⁵⁴⁻⁵⁶

As reações de esterificação são reversíveis e, comumente é feita a remoção de água no decorrer do processo, deslocando o equilíbrio no sentido da formação do éster, conforme indicado na equação:⁵³



Oleato de etila tem larga aplicação em cosméticos, aditivos de alimentos, aditivos de diesel, etc. Para sua obtenção, catalisadores baseados em enzimas imobilizadas,⁵⁹ sólidos ácidos (e.g., zeólitas, HPW), anfóteros ou alcalinos (e.g.,

KOH, NaOH) ou ácido p-toluenosulfônico são os mais utilizados, operando em temperaturas de ~45 a 250°C.⁶⁰

Reação de esterificação de ácido oléico com etanol processada sob catalisadores de lipase imobilizada, exibem boa atividade catalítica a 45°C, em um período de 8h.⁶¹ Estudo com diferentes catalisadores em reação de esterificação do ácido oléico com etanol, utilizando polietileno glicol (PEG) como solvente (razão de 1:1 ácido:PEG), na temperatura de ~130°C, mostrou uma maior conversão do ácido com o uso de ácido p-toluenosulfônico (~99%), resina *nafion* (~95%), e ZSM-5 (~90%), mantendo constante após o período de 7h. Porém, a seletividade para o oleato de etila foi de 67% para o ácido p-toluenosulfônico e de ~90% com o uso de resina *nafion* e ZSM-5.⁶²

Nas reações de esterificação, envolvendo catalisador ácido, na primeira etapa ocorre a protonação do ácido carboxílico ou graxo, dando origem a um carbocátion que é atacado por uma molécula de álcool, após interação, há liberação do próton do grupo OH do álcool, ligando-se a um grupo OH ligado ao carbono do ácido carboxílico ou graxo. Em seguida ocorre a liberação de água e, um próton originado na etapa de protonação do ácido (H pertencente ao catalisador ácido) é liberado, produzindo uma molécula do éster, mantendo o sítio ativo do catalisador (Figura 4).

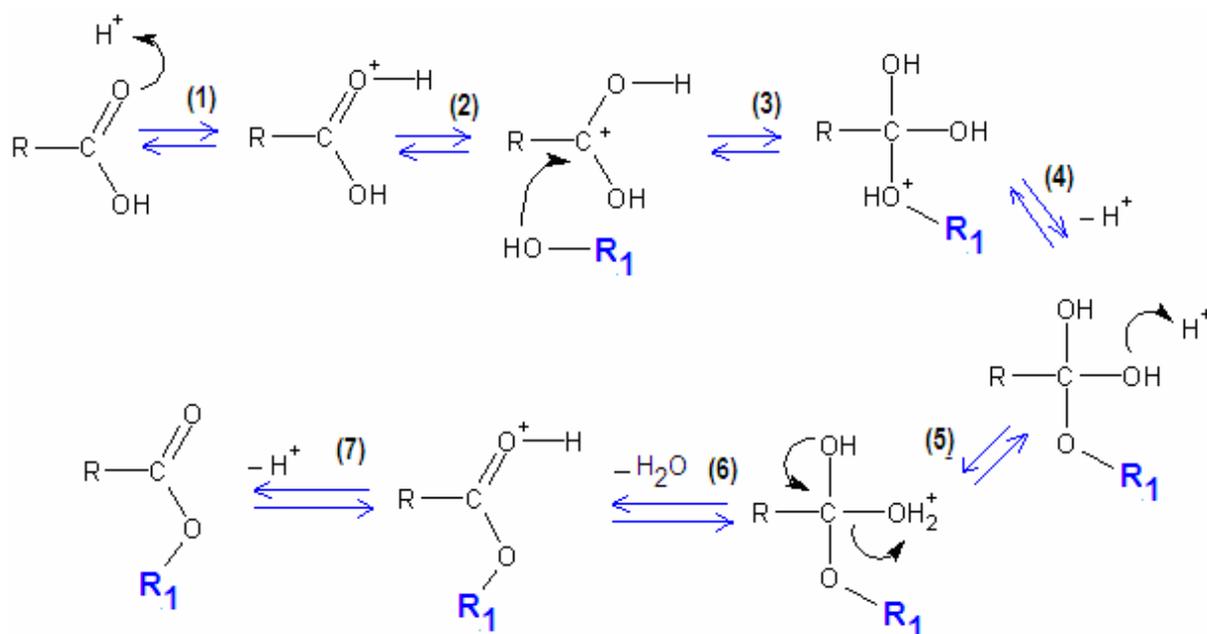


Figura 4. Esquema de esterificação via catálise ácida

1.8. Transesterificação de óleos vegetais com álcoois - biodiesel

O biodiesel (Figura 5) é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos, tais como, craqueamento, esterificação ou transesterificação (Figura 6). O biodiesel pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, tais como: soja, mamona, dendê, girassol, babaçu, pinhão manso, milho, etc. que são obtidos nas diferentes regiões agrícolas do Brasil.⁶³⁻⁶⁶



Figura 5. Amostra de biodiesel

AGRONEGÓCIO

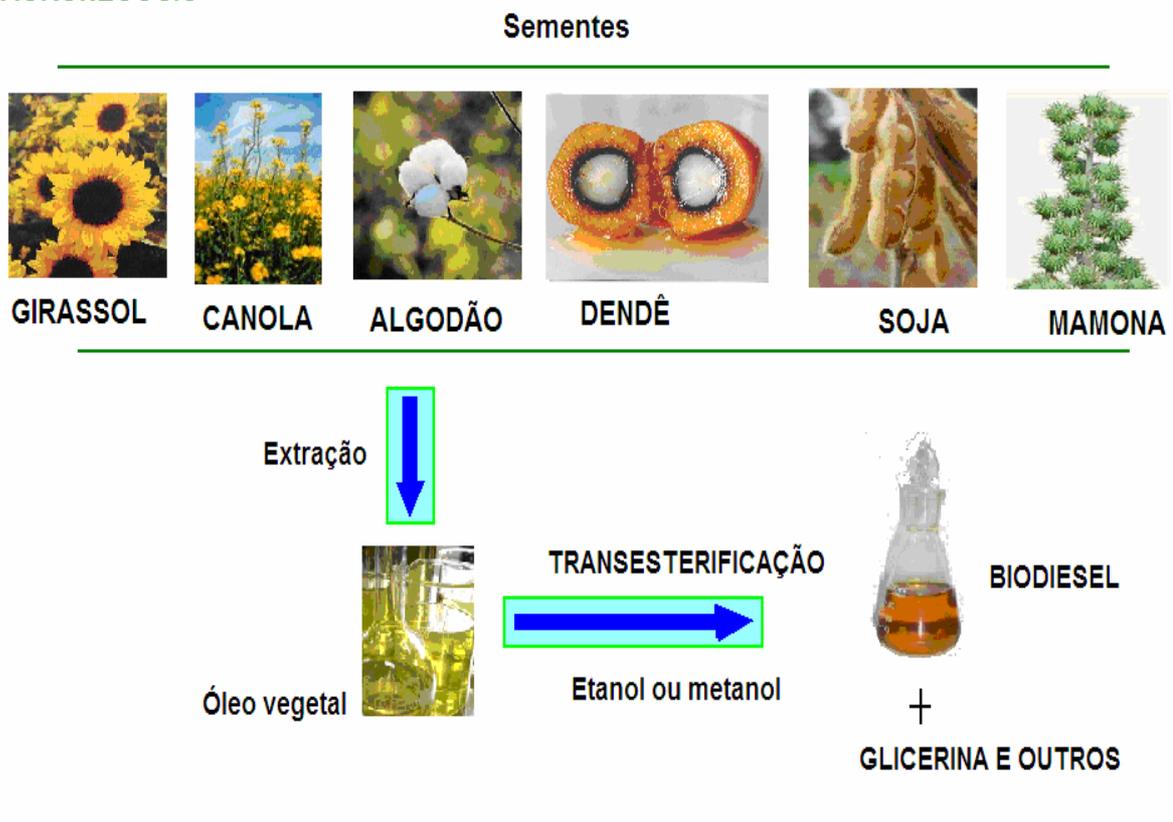


Figura 6. Produção de biodiesel via transesterificação.⁶³⁻⁶⁶

O biodiesel pode substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo em motores movidos a diesel (por exemplo: motores de caminhões, tratores, camionetas, automóveis, geradores de eletricidade, etc), podendo ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 estabelece a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor em qualquer parte do território nacional. Esse percentual obrigatório foi estipulado em 2% após três anos da publicação da referida Lei e 5% até o ano de 2013.⁶³⁻⁶⁵

1.8.1. Algumas vantagens do uso de biodiesel

Podemos citar algumas vantagens mais citadas na utilização do biodiesel⁶³⁻⁶⁶:

- Constitui uma fonte de energia renovável, pois as terras cultiváveis podem produzir uma enorme variedade de oleaginosas (por exemplo: soja, dendê e mamona) como fonte de matéria prima para a produção do biodiesel.
- Reduz a emissão de poluentes gasosos à atmosfera, tais como óxidos de enxofre, metano, etc. Além disso, mantém o ciclo de carbono, pois as plantas capturam o CO₂ emitido pela queima do biodiesel.
- O biodiesel é um produto biodegradável.

1.8.2. Processo de transesterificação

Os catalisadores utilizados na transesterificação de triglicerídeos podem ser ácidos, alcalinos, enzimáticos ou sistemas heterogêneos. Entre os alcalinos temos carbonatos, hidróxidos (NaOH ou KOH), metóxido de sódio ou potássio, os quais se mostram eficientes na produção de biodiesel via rota metílica, exibindo elevada atividade em curto tempo, mesmo operando em baixas condições de temperatura. Entre os catalisadores ácidos, temos o ácido sulfônico, sulfúrico, clorídrico, etc. os quais são mais ativos em condições de temperatura mais elevada e em períodos mais longos de reação. Comumente as reações são processadas com razão alta de álcool/óleo (e.g., com o uso de ácido sulfúrico na reação de etanolise, a 78°C, observa-se a completa conversão num período de 18h, utilizando razão de 30:1 (etanol:óleo).⁶³⁻⁶⁸

A transesterificação é o processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel. Consiste em uma reação química entre os óleos vegetais ou gorduras animais com o etanol ou metanol, que é ativada por um catalisador. Esta reação gera como produto secundário a glicerina, que possui diversas aplicações na indústria química. Ainda podem ser gerados co-produtos (e.g., torta, farelo etc.), que podem agregar valor e constituir em fonte de renda para o produtor. Com o uso de catalisadores básicos como por exemplo o NaOH pode formar sabão, via reação de saponificação.⁶³⁻⁶⁸

Atualmente, a vantagem da rota etílica no Brasil é devido a oferta de etanol em todo o seu território. Ainda sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol é vantajoso com relação ao metanol que é obtido de derivados do petróleo (embora seja possível obtê-lo a partir da biomassa) e ao o fato do metanol ser bastante tóxico.⁶³

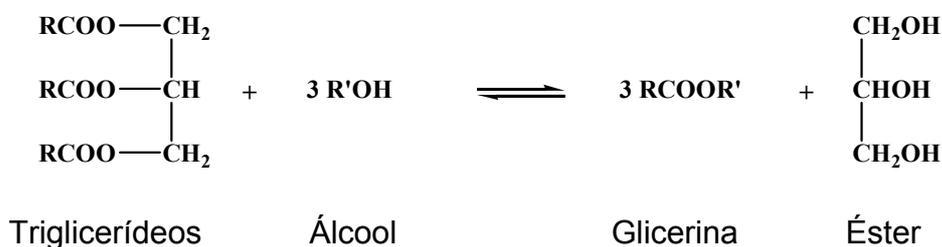
A reação de transesterificação envolve três etapas para a completa conversão do óleo, tendo como produtos intermediários, tanto os diglicerídios, quanto os monoglicerídios.⁶³⁻⁶⁷

Etapa 1: triglicerídeo + álcool \rightleftharpoons diglicerídeo + biodiesel

Etapa 2: diglicerídeo + álcool \rightleftharpoons monoglicerídeo + biodiesel

Etapa 3: monoglicerídeo + álcool \rightleftharpoons glicerina + biodiesel

A reação pode também ser representada pelo esquema global⁶³⁻⁶⁸



podendo ser catalisada por ácido ou base.

Na catálise ácida, a primeira etapa da reação envolve a protonação da carboxila do éster, formando o carbocátion na etapa 2. O etanol ataca o carbocátion dando origem a um intermediário terciário na etapa 3. Finalmente, na etapa 4, ocorre

um rearranjo do intermediário terciário, formando o éster e a glicerina e regenerando o catalisador (Figura 7). No processo envolvendo catálise básica, a primeira etapa envolve a reação da base com o etanol, desidrogenando o álcool e protonando o catalisador. Em seguida, na segunda etapa, o etóxido ataca o carbono terciário do triglicerídio, formando um intermediário terciário. Na terceira etapa, o intermediário rearranja, formando o éster; depois, o catalisador é regenerado (Figura 8).^{64,65,67}

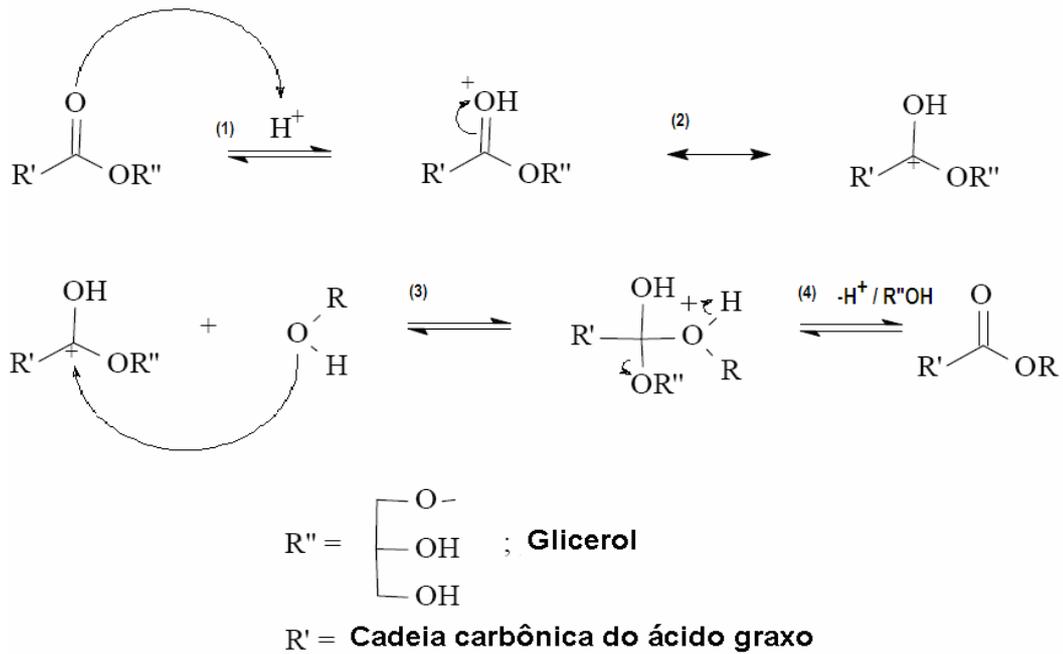


Figura 7. Esquema de transesterificação via catálise ácida^{64,65,67}

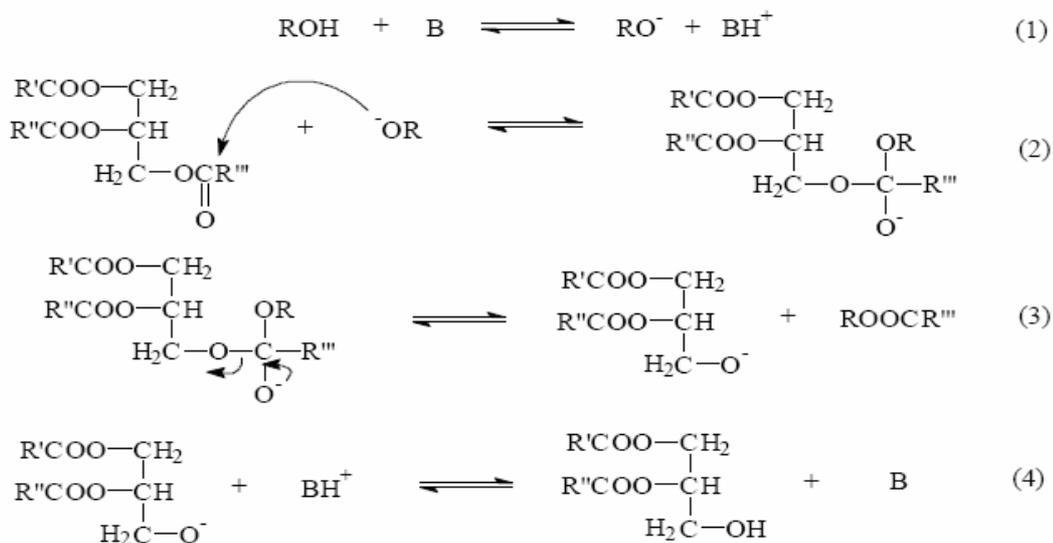


Figura 8. Esquema de transesterificação via catálise básica.^{64,65,67}

1.9. Objetivos gerais

Os objetivos deste trabalho foram preparar e caracterizar sistemas contendo:

- Pentóxido de nióbio suportado em sílica-alumina;
- Óxido de cobre e pentóxido de nióbio suportado em sílica-alumina;
- Pentóxido de nióbio suportado em cinza de casca de arroz (CCA) cristalina ou amorfa;
- Óxido de cobre suportado em cinza de casca de arroz amorfa.

Além das preparações e caracterização, teve como objetivo investigar as transições de fases nos sistemas de pentóxido de nióbio suportado em sílica-alumina e avaliar o potencial catalítico de alguns dos sistemas em reações de esterificação de ácidos graxos e carboxílico com álcoois e/ou transesterificação de óleo de soja com etanol.

1.10. Justificativas

O interesse no estudo dos sistemas contendo nióbio decorre da sua importância em catálise, os quais são utilizados em várias reações. A associação do pentóxido de nióbio ao óxido de cobre em sílica-alumina se deu no intuito de fazer um estudo das possíveis influências do óxido de cobre sobre as espécies de pentóxido de nióbio, visando obter um catalisador com melhor potencial catalítico, para processos de oxidação-redução e catálise ácida.

A impregnação do pentóxido de nióbio ou óxido de cobre(II) em cinza de casca de arroz foi realizada em função da disponibilidade enorme de casca de arroz como subproduto do cultivo do arroz, nas regiões agrícolas do Brasil. Além disso, cinza de casca de arroz após calcinação dá origem a um material com alto teor em sílica, podendo ser utilizada na síntese de catalisadores suportados, obtendo materiais com boa dispersão das espécies superficiais, e atividade catalítica elevada em determinados processos catalíticos.

Os diferentes teores em massa de óxido suportado (2-25%) teve como intuito avaliar a formação da monocamada, investigar as diferentes espécies formadas na superfície dos sólidos e possivelmente fazer uma correlação com a atividade catalítica do sistema. Após investigação preliminar da formação da monocamada,

alguns sistemas foram preparados apenas com o teor de 10% em massa, justamente por ser esta uma quantia que possibilita este limite.

O complexo amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$), disponível no laboratório de catálise (dado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM), foi utilizado como precursor de nióbio por ser solúvel em água (solvente ecologicamente correto), decompor termicamente em baixa temperatura e ainda por ser muito utilizado em estudos realizados por vários grupos de pesquisas. O NbCl_5 foi utilizado como precursor de nióbio com o intuito de poder fazer uma comparação com os catalisadores preparados utilizando o oxalato amoniacal de nióbio.

Na caracterização dos sistemas, foram utilizadas as seguintes técnicas: difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (MIR e DRIFTS), espectroscopia Raman, ressonância magnética nuclear (RMN) e análises térmicas (TG-DTA e calorimetria em fase líquida de adsorção com piridina). O uso destas técnicas teve como objetivo investigar as possíveis interações existentes entre as espécies de cobre, nióbio e o suporte, como os tipos de estruturas formadas na superfície dos catalisadores baseados em $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CCA}$ e CuO/CCA , além de poderem apontar uma possível aplicação catalítica dos sistemas em estudo.

Os testes catalíticos realizados: (i) esterificação de ácido acético com diferentes álcoois, (ii) esterificação de ácido oléico com etanol e (iii) transesterificação de óleo de soja com etanol ou metanol, objetivaram fazer uma complementação do potencial catalítico de aplicação destes sistemas em estudo.

CAPÍTULO II

METODOLOGIA

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese dos catalisadores

2.1.1. Síntese dos catalisadores estudados no capítulo 3

2.1.1.1. Catalisadores de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ em meio aquoso

Os catalisadores de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teores de 2, 5, 10, 15 e 25% em massa de Nb_2O_5 foram preparados via impregnação aquosa com razão em massa de 1:10 (sólido:água), utilizando como precursor de nióbio, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]n\text{H}_2\text{O}$ (CBMM). Foi adicionado água destilada em um balão contendo oxalato amoniacal de nióbio e sílica-alumina (Aldrich, tratada a 550 °C por 12h), mantendo o sistema sob agitação a 80 °C até completa evaporação da água. Os sólidos resultantes foram pulverizados e secos em estufa a 150 °C/2h.

2.1.2. Síntese dos catalisadores estudados no capítulo 4

2.1.2.1. Catalisadores de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados em solvente orgânico

Os catalisadores de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo teores de 5, 10, 15 e 25% em massa do Nb_2O_5 foram sintetizados adicionando solvente (diclorometano ou solução alcoólica de ácido acético 0,5 mol/L, na razão de 1:10 sólido:solvente) em um balão contendo pentacloreto de nióbio (CBMM) e sílica-alumina (Aldrich) previamente tratada a 550°C. O sistema foi mantido em refluxo por 19h sob atmosfera de N_2 a 70°C (diclorometano) ou a 80°C (em solução alcoólica de ácido acético 0,5mol/L). Após refluxo, os sólidos foram filtrados e lavados com solução de HNO_3 1mol/L e água destilada. Em seguida foram tratados a 100°C por 4h em estufa e, posteriormente, calcinados nas temperaturas de 300 e 800°C.

2.1.2.2. Catalisadores preparados em meio aquoso

Os catalisadores de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teores de 5, 10, 15 e 25% em massa de Nb_2O_5 foram preparados via impregnação aquosa, utilizando como precursor de nióbio o $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]n\text{H}_2\text{O}$ (CBMM). Foi adicionado água em um balão contendo oxalato amoniacal de nióbio e sílica-alumina (razão de 1:10

sólido:solvente), sendo o sistema submetido a 80 °C. Os sólidos resultantes foram pulverizados, lavados com solução de HNO₃ 1mol/L e água destilada, e então secos em estufa a 100 °C/4h, para posteriormente serem calcinados.

A Tabela 3 resume as condições de síntese para cada catalisador, individualmente.

Tabela 3. Principais condições de síntese dos catalisadores preparados em meio aquoso e orgânico.

Denominação	Método	Solvente/precursor
*NbSiAl-DM	grafitização	diclorometano/pentacloro de nióbio
* NbSiAl-ET	grafitização	solução alcoólica de ácido acético (0,5mol/L)/pentacloro de nióbio
* NbSiAl-AQ	impregnação	água/oxalato amoniacal de nióbio

*composição: 5%Nb₂O₅/95%SiO₂-Al₂O₃; 10%Nb₂O₅/90%SiO₂-Al₂O₃; 15%Nb₂O₅/85%SiO₂-Al₂O₃ e 25%Nb₂O₅/75%SiO₂-Al₂O₃.

As amostras de sílica-alumina (Aldrich, 12% Al₂O₃) foram calcinadas a 550°C/5h em ar (estático) em um forno elétrico da Sybron Thermolyne (modelo FA 1630) com taxa de aquecimento de ~13 °C/min.

Os catalisadores de pentóxido de nióbio suportado em sílica-alumina foram tratados a 100°C/2h em estufa, e calcinados a 300°C/6h e 800°C/3h em forno mufla (Thermolyne) com taxa de aquecimento de ~13 °C/min sob atmosfera de ar (estático).

2.1.3. Síntese dos catalisadores estudados no capítulo 5

2.1.3.1. Catalisadores de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ preparados em meio aquoso pelo método de co-impregnação

Os sistemas suportados contendo pentóxido de nióbio, óxido de cobre(II) e sílica-alumina foram obtidos via co-impregnação, com razão em massa de 1:1 e 1:10

em CuO:Nb₂O₅. Ambos foram preparados adicionando-se a um balão de 100 mL sílica-alumina (Aldrich 12% de Al₂O₃, calcinada a 550 °C/12h), oxalato amoniacal de nióbio (CBMM) e nitrato de cobre(II) trihidratado (Vetec). Em seguida, adicionou-se água destilada (razão sólido:solvente de 1:10), mantendo-se o sistema sob agitação a ~ 80 °C, até evaporação da água. Posteriormente, os sólidos foram tratados a 120 °C/ 24h sob vácuo e calcinados em 300 e 800 °C/ 6h em ar.

2.1.3.2. Catalisadores de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ preparados em meio aquoso pelo método de impregnação seqüencial

Os sistemas suportados contendo pentóxido de nióbio e óxido de cobre(II) em sílica-alumina, obtidos via impregnação seqüencial, contendo razão em massa de 1:10 em CuO:Nb₂O₅ foram preparados impregnando-se primeiramente o pentóxido de nióbio, utilizando razão sólido:solvente de 1:10. Após o sólido resultante ser tratado a 600 °C/ 2h, impregnou-se o óxido de cobre, mantendo-se os sistemas sob agitação a ~80 °C, até secagem da água; posteriormente, os sólidos foram tratados a 120 °C/ 24h sob vácuo e calcinados em ar a 300 ou 800 °C/ 6h.

Foram utilizados como material de partida sílica-alumina (Aldrich 12% de Al₂O₃, calcinada a 550 °C/12h), oxalato amoniacal de nióbio (CBMM) e nitrato de cobre(II) trihidratado (Vetec).

As Tabelas 4 e 5 mostram as proporções dos precursores utilizados nas sínteses e também, as composições químicas dos óxidos de cobre(II), pentóxido de nióbio e sílica-alumina nos catalisadores.

Tabela 4. Proporções em massa do óxido de cobre(II), pentóxido de nióbio e sílica-alumina contendo razão em massa de 1:10 em CuO:Nb₂O₅ , preparados por impregnação seqüencial e co-impregnação.

Amostras	CuO(% em massa)	Nb ₂ O ₅ (% em massa)	SiAl (% em massa)
0,5Cu5Nb94,5SiAl	0,5	5	94,5
1,0Cu10Nb89SiAl	1,0	10	89,0
1,5Cu15Nb83,5SiAl	1,5	15	83,5

Tabela 5. Proporções em massa do óxido de cobre(II), pentóxido de nióbio e sílica-alumina contendo razão em massa de 1:1 em CuO:Nb₂O₅, preparados por co-impregnação.

Amostras	CuO(% em massa)	Nb ₂ O ₅ (% em massa)	SiAl (% em massa)
2Cu2Nb96SiAl	2	2	96,0
5Cu5Nb90SiAl	5	5	90,0
10Cu10Nb80SiAl	10	10	80,0
15Cu15Nb70SiAl	15	15	70,0

Amostras de sílica-alumina (Aldrich, 12% Al₂O₃) foram tratadas a 550°C/12h, em ar, utilizando um forno elétrico da EDG3PS (modelo EDG 3000), com rampa de aquecimento de 14°C/min. Esse processo serve para converter a sílica-alumina amoniacal para a forma protônica.

Os catalisadores preparados foram tratados a 120°C/ 24h sob vácuo, num forno da National Appliance Company (modelo 5830-4), com rampa de aquecimento de 5°C/min. Posteriormente, eles foram calcinados em 300 ou 800°C/ 6h, em ar, em um forno EDG3PS (modelo EDG 3000), com rampa de aquecimento de 14°C/ min.

2.1.4. Síntese dos catalisadores estudados no capítulo 5

2.1.4.1. Os catalisadores contendo Nb₂O₅ suportado em cinza de casca de arroz (CCA) cristalina

Os catalisadores contendo Nb₂O₅ suportado em cinza de casca de arroz (CCA) cristalina com teores de 5, 10, 15 e 25% em massa de Nb₂O₅, preparados via impregnação incipiente, tiveram como precursor o oxalato amoniacal de nióbio (CBMM). Na síntese, foram adicionados a um béquer: CCA cristalina tratada a 1000°C/3h, oxalato amoniacal de nióbio, macerando-os, em seguida teve a adição de água (quantidade aproximadamente igual ao volume dos poros do suporte). Os sistemas foram mantidos em um dessecador/48h. Depois, os sólidos foram tratados a 100°C/2h e calcinados em 300 ou 800°C/6h (taxa de aquecimento: 14°C/min) em um forno EDG3PS (modelo EDG 3000).

2.1.4.2. Os catalisadores contendo Nb₂O₅ suportado em cinza de casca de arroz (CCA) amorfa

O catalisador contendo Nb₂O₅ suportado em cinza de casca de arroz (CCA) amorfa com teor de 10% em massa de Nb₂O₅, preparado via impregnação incipiente, teve como precursor o oxalato amoniaco de nióbio. O sistema foi mantido em um dessecador/48h e depois foi feita a calcinação a 300°C por 6h com uma taxa de aquecimento de 14°C/min em um forno (EDG3P-S, modelo EDG 3000).

2.1.5. Síntese do catalisador estudado no capítulo 6 : catalisador de CuO/CCA amorfa

O catalisador contendo CuO suportado em cinza de casca de arroz (CCA) amorfa com teor de 10% em massa de CuO, preparado via impregnação, teve como precursor o sulfato de cobre(II) pentahidratado (Vetec). Na síntese, foram adicionados a um béquer: CCA amorfa e sulfato de cobre(II), pulverizando-os. Em seguida, adicionou-se água (20 mL). O sistema foi mantido a 80 °C por 30 min. Então, foi adicionado 20 mL de uma solução aquosa de NaOH (0,3 mol/L), mantendo o sistema na mesma temperatura. Após evaporação da água, o sólido foi macerado e calcinado a 300°C (14°C/min) em um forno (EDG3P-S, modelo EDG 3000).

2.2. Técnicas de caracterização

2.2.1. Análises térmicas (TG-DTA)

As curvas de TG-DTA foram feitas sob atmosfera de nitrogênio (99,999%), com um fluxo de 110 mL/min, em um termoanalisador simultâneo TG-DSC modelo SDT 2960 da TA Instruments, com rampa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 1400°C, utilizando 20mg de amostra em um cadinho de platina e α -alumina como referência.

2.2.2. Difração de raios-X (DRX)

As análises de DRX das amostras foram realizadas em um difratômetro de raios-X, Rigaku D/Max-2A/C, com radiação CuK α = 1,5418 Å, ângulo 2 θ variando de 2 a 60° e varredura de 1,8°/min. As fases cristalinas foram identificadas por comparação com os dados da literatura e com os padrões de DRX do banco de

dados PDF do ICDD software JADE 3.0. Fase TT-Nb₂O₅ (PDF 20-0217); T-Nb₂O₅ (PDF 30-0873), M-Nb₂O₅ (PDF 30-0872) e H-Nb₂O₅(PDF 431042); CuO (PDF 05-0661) e, CuNb₂O₆(PDF 45-0561).

2.2.3. Infravermelho médio (FTIR)

Os espectros das amostras foram obtidos com 128 varreduras e resolução de 4cm⁻¹ em pastilhas de KBr contendo 1% em massa das amostras. As análises foram realizadas sob condições ambientes, utilizando um espectrômetro Bruker Equinox 55.

2.2.4. Espectroscopia por reflectância difusa (DRIFTS)

Os espectros de DRIFTS das amostras foram obtidos após as amostras serem aquecidas a 450°C/30min em uma célula de aquecimento (Harrick) sob atmosfera de N₂, com 256 varreduras e resolução de 4cm⁻¹ na temperatura de 450°C, utilizado um espectrômetro Bruker Equinox 55.

2.2.5. FTRaman

Os espectros das amostras foram obtidos sob condições ambientes, com 128 varreduras, resolução de 4cm⁻¹, comprimento de onda e potência do laser (Nd-YAG) de 1064 nm e 126 mW, respectivamente, utilizando um espectrômetro Bruker Equinox 55.

2.2.6. Medidas calorimétricas

Os dados de calorimetria foram obtidos utilizando um calorímetro ISC modelo 4300 da Calorimetry Science Corporation, usando o procedimento seguinte: dentro de uma câmara inerte com nitrogênio seco, 0,5 g de amostras foram transferidas para uma célula de um calorímetro isoperibol, seguida pela adição de 50 mL de ciclo-hexano anidro. Usando uma seringa calibrada (Hamilton, 5 mL) contendo uma solução de concentração conhecida de piridina (por exemplo, 0,1 mol/L), a titulação do sólido com piridina foi efetuada. As condições do banho termostático era regulado em 26,000 °C. O calorímetro era conectado a um computador e, os calores de reação foram medidos pelo uso de uma curva de calibração gerada antes ou depois de cada titulação. Os calores medidos eram calculados baseados no programa de aquisição e análise dos dados fornecidos pelo fabricante do equipamento.

2.2.8. Medidas de RMN de ¹H

As medidas de RMN de ¹H foram obtidas a 7,05 T em um espectrômetro Mercury Plus da Varian usando CDCl₃ como solvente. Os espectros foram coletados

em um probe de 5mm da Varian com duração de pulso de $\pi/4$, tempo de repetição de 1,4 s e 16 varreduras. Foi utilizado TMS (δ 0,0) como padrão interno.

2.3. Testes catalíticos

2.3.1. Reações de esterificação de ácido acético com álcoois

As reações de esterificação de ácido acético com etanol, n-butanol e isopentanol, foram processadas em fase líquida, sob refluxo, utilizando razão molar de 2:1 (ácido:álcool) e 0,2g de catalisador previamente calcinado em 300°C/6h. Os produtos coletados, após 8h de reação, foram analisados em um cromatógrafo a gás da Shimadzu modelo 17A, contendo uma coluna capilar de sílica fundida de 50m e, detector de ionização por chama (FID).

2.3.2. Reações de esterificação de ácido oléico com etanol

As reações de esterificação de ácido oléico com etanol foram processadas no período de 4 e 24h em autoclave (reator de aço com copo de teflon) a ~185°C, com razão molar de 1:6 (ácido:álcool) e 10% em massa do catalisador em relação à massa do ácido oléico, utilizando catalisador calcinado em 300°C ou 800°C. Após a reação, o produto foi lavado com solução 5% de NaCl, seco com MgSO₄, identificado por CG/MS (Shimadzu modelo QP5050A) e quantificado por RMN de ¹H.

2.3.3. Reações de transesterificação de óleo de soja com etanol

As reações de transesterificação de óleo de soja com etanol foram processadas no período de 22h em reator de aço com copo de teflon (autoclave) (Figura 9), em uma estufa a ~200°C (Figura 10), sem agitação, utilizando razão molar de 1:4; 1:6 e 1:30 (óleo de soja:álcool) e 10% em massa do catalisador (calcinado em 300°C) em relação à massa do óleo utilizado no processo. Após a reação, o produto foi filtrado, lavado com solução 5% de NaCl, seco com MgSO₄, identificado por CG/MS (Shimadzu modelo QP5050A) e quantificado por RMN de ¹H.



Figura 9. Reator de aço (autoclave).



Figura 10. Estufa utilizada nas reações.

CAPÍTULO III

TRANSIÇÃO DE FASE NOS SISTEMAS DE $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1. Análise preliminar

A monocamada teórica de Nb_2O_5 em sílica-alumina ($475 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) é aproximadamente 39.6 % em massa de óxido, que pode ser calculada com base na dimensão da unidade de cristal do Nb_2O_5 divulgado na literatura (0.32 nm^2).⁶⁹ Todavia, com base experimental estabelecida pelas análises de DRX e Raman a monocamada real é obtida com teores em torno de 10 a 15% de Nb_2O_5 suportado.¹² Deste modo, os materiais com 2 e 5% em massa de Nb_2O_5 estão abaixo da monocamada, enquanto aqueles com 15-25% estão acima da monocamada.

A fim de observar a decomposição do precursor no suporte, estudos prévios revelaram que o oxalato amoniacal de nióbio puro apresenta-se cristalino e apresenta-se amorfo em temperaturas de aquecimento de 300-400 °C por 6h. A ausência de cristalinidade também foi observada para o $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ quando aquecido a 300 °C por 6h. Deste modo, a decomposição de grupos oxalato é esperada acontecer até 300°C e é altamente dependente do grau de interação com o suporte durante o tratamento térmico.

3.2. Análise térmica simultânea (TG-DTA)

As curvas de DTG de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ são apresentados na Figura 11 e exibem um perfil que depende do teor inicial do precursor de nióbio. Para as amostras com baixo teor 2-10 % em massa de Nb_2O_5 existe um pico de perda de massa centrado em $\sim 62^\circ\text{C}$ associado à remoção de água adsorvida fisicamente e um outro pico em $\sim 300^\circ\text{C}$ associado à remoção de água de coordenação e decomposição do oxalato, respectivamente. Por outro lado, as amostras com 15-25% em massa mostram um deslocamento no máximo de temperatura para valores mais altos em torno de 200-400 °C (com picos em 202, 280 e 353 °C), associando a todos estes eventos à decomposição do oxalato amoniacal de nióbio, além de remoção de água de coordenação, conforme análises de FTIR das amostras calcinadas até 400 °C.¹²

As curvas de DTA (Figura 12) exibem para as amostras com 15-25 %, um grande pico endotérmico com máximo em torno de 70 °C (30-150 °C) relativo à remoção de água adsorvida fisicamente. Além disso, exibe um pico endotérmico em

aproximadamente 206 °C e outros exotérmicos em 319, 356 e ~ 1364 °C, atribuídos à desorção de amônia, decomposição de oxalato e uma transição de fase do Nb₂O₅ (por não apresentar perda de massa na curva de DTG), respectivamente. Para as amostras de 2-10%, o perfil das curvas de DTA não exibe picos referentes à decomposição de precursor, provavelmente por causa do baixo teor inicial de oxalato. Além disso, nenhuma transição de fase foi observada para a amostra contendo 2 %.

Para o Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ em amostras pré-calcinadas a 800°C o pico de transição de fase foi observado em torno de 1356 °C,¹² indicando que a prévia calcinação facilita a formação dos cristalitos de Nb₂O₅. Esta transição de fase é atribuída para o Nb₂O₅, pois o SiO₂-Al₂O₃ puro não mostrou qualquer evento térmico na faixa de temperatura estudada. A caracterização da fase cristalina formada no experimento de TG/DTA foi analisada pelas técnicas de DRX, FTIR e Raman.

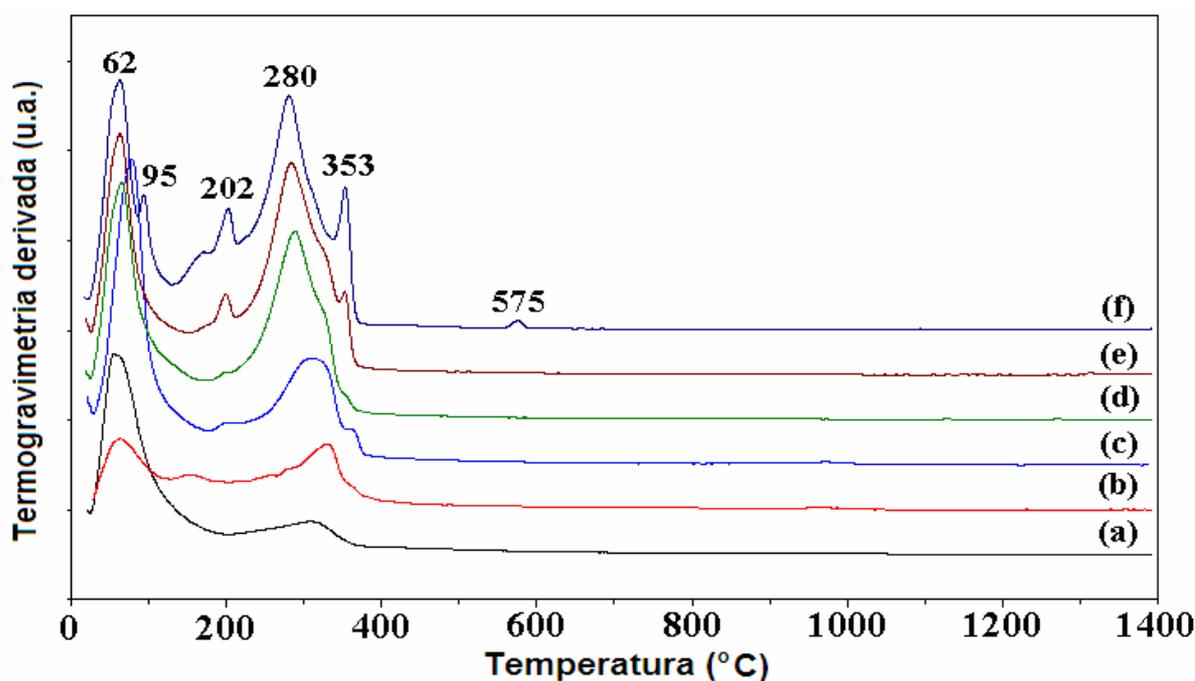


Figura 11. Curvas de DTG das amostras de Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e) e 25% em massa de Nb₂O₅ (f).

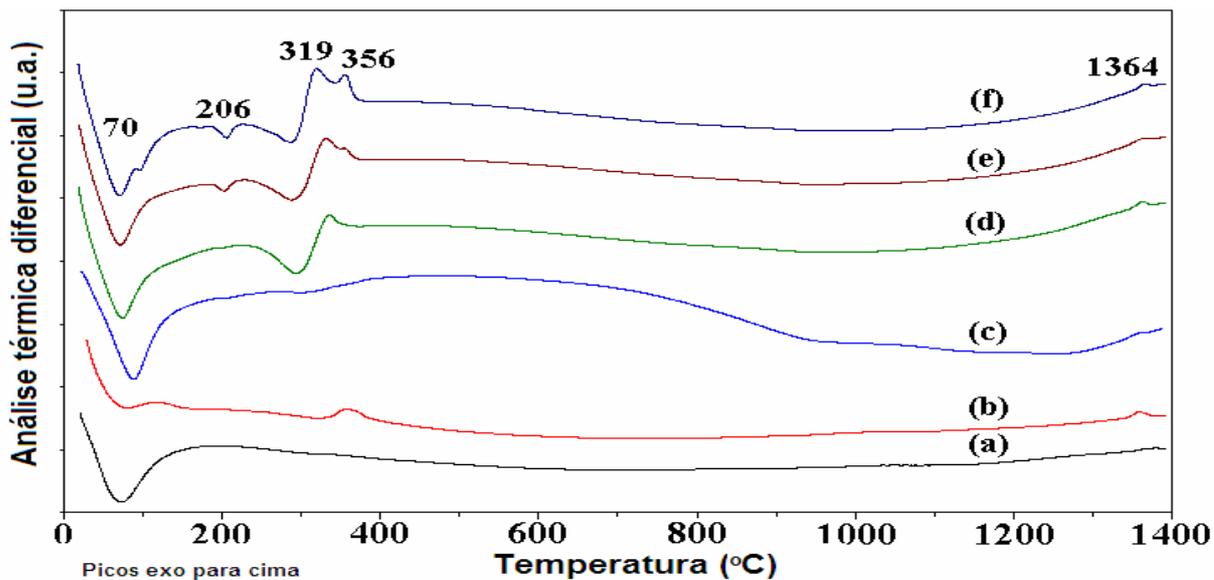


Figura 12. Curvas de DTA das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e) e 25% em massa de Nb_2O_5 (f).

3.3. Difração de raios-X

As amostras contendo 15-25% de Nb_2O_5 exibiram reflexões que tiveram contribuições predominantemente de estrutura cristalina monoclinica (H e M- Nb_2O_5) junto com ortorrômbica (T- Nb_2O_5) (Figura 13d-f). O suporte proporciona menor mobilidade para o Nb_2O_5 por causa de sua interação com a sílica-alumina. Deste modo, a mobilidade do Nb_2O_5 suportado, relativo a transições de fase, diminui quando comparado ao Nb_2O_5 puro, o qual pode formar uma fase cristalina (T- Nb_2O_5) que é obtida em uma temperatura mais baixa de calcinação. Esta reatividade é dependente do grau de cobertura¹² e, a exibição de fases que se formam em temperaturas mais altas (H e M- Nb_2O_5) é atribuída a uma interação mais fraca com o suporte. ¹² Isto é demonstrado pelo comportamento das amostras suportadas com 2-10 % de Nb_2O_5 , as quais formam uma estrutura predominantemente ortorrômbica (fase T) enquanto que a presença de estrutura monoclinica (fases M e H) predomina nas amostras suportadas com 15-25 % de Nb_2O_5 , Figura 13a-c.

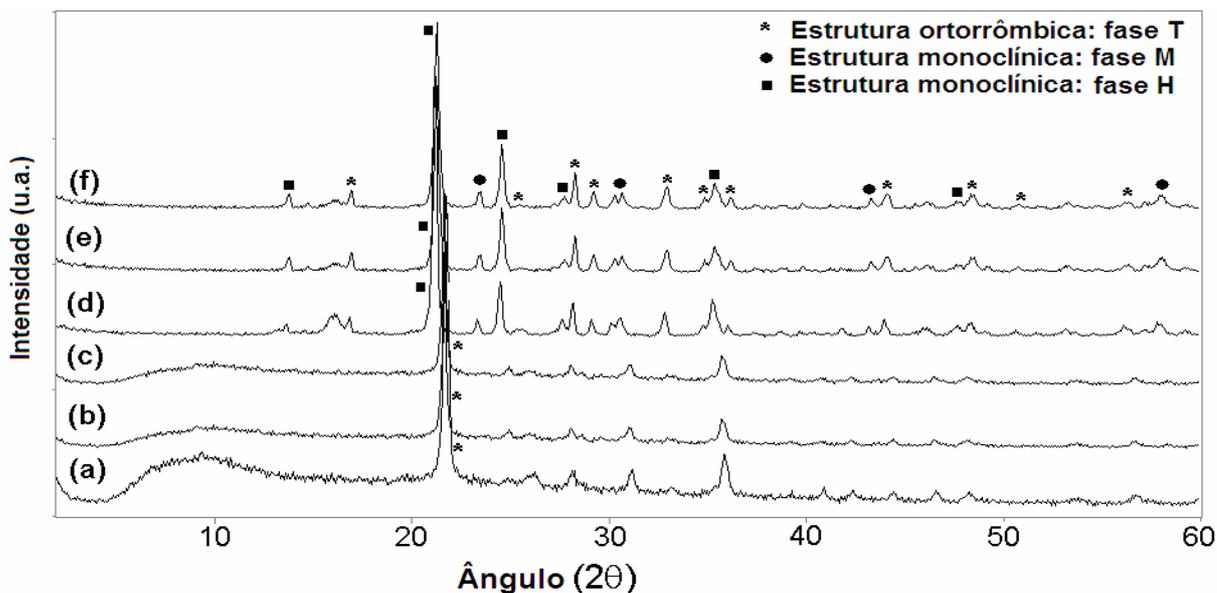


Figura 13. DRX das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e) e 25% em massa de Nb_2O_5 (f), depois dos experimentos de TG/DTA.

3.4. Espectroscopia FTIR e FTRaman

As mudanças nos espectros de IR dos sistemas de Nb_2O_5 em sílica-alumina obtidos depois de calcinação as 800°C são mais sutis,¹² mas a exibição de absorções novas foram observadas após o experimento de TG/DTA. A sílica-alumina tem picos intensos em $\sim 1096\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}\text{ Si-O}$), com um ombro $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$, $\sim 930\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{ Si-O}^-$), $\sim 805\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{s}}\text{ Si-O}$), e picos com baixas intensidades em $\sim 720\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{ Al-O}$), $\sim 576\text{ cm}^{-1}$ ($\delta\text{ Si-O}^-$), e $\sim 467\text{ cm}^{-1}$ ($\delta\text{ Si-O-Si}$).⁷⁰ As amostras contendo Nb_2O_5 suportado (15-25 %) depois das análises térmicas mostraram absorções adicionais (Figura 14). Estas absorções em ~ 950 e 850 cm^{-1} ($\nu\text{ Nb=O}$, referentes aos octaedros altamente distorcidos NbO_6), $\sim 714\text{ cm}^{-1}$ (Nb-O-Nb), e $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{ Nb-O}$, referentes aos octaedros moderadamente distorcidos NbO_6).⁷¹ Estas absorções são associadas ao Nb_2O_5 puro.

Para as amostras suportadas com mais baixo teor (2-10 %) algumas destas absorções mostram-se presentes. As principais são em 990 , 790 , 620 e 490 cm^{-1} (exceto a amostra de 10 %, que tem uma banda adicional em 850 cm^{-1}). Estas amostras estão com teor abaixo da cobertura da monocamada, e deste modo estas faixas são referentes à presença de espécies isoladas ou polimerizadas de Nb_2O_x na superfície da sílica-alumina.¹²

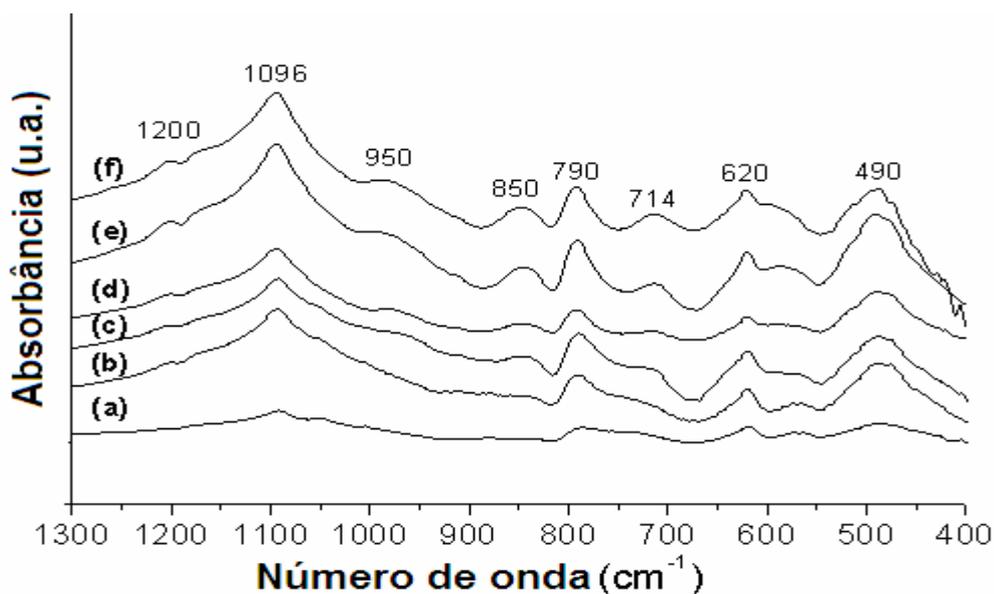


Figura 14. Espectros FTIR das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e) e 25% em massa de Nb_2O_5 (f), depois dos experimentos de TG/DTA.

Evidência adicional de interações das espécies de óxido de nióbio com a sílica-alumina foi observada nos espectros Raman (Figura 15). A sílica-alumina tem bandas Raman fracas¹² na faixa de 400-1000 cm^{-1} . As amostras contendo Nb_2O_5 suportado (15-25%), depois dos experimentos de análises térmicas, mostraram bandas em 933 cm^{-1} (com ombros em 955 995 cm^{-1}), e bandas com baixas intensidades em 795, 729, 605 cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas às ligações terminais Nb=O, existentes em octaedros altamente distorcidos NbO_6 , espécies, Nb-O em octaedros moderadamente distorcidos NbO_6 , espécies poliédricas de NbO_7 e NbO_8 e deformações angulares Nb-O-Nb, respectivamente.^{26,31,72}

O espectro Raman do Nb_2O_5 sugere a formação da fase H, após experimento de TG/DTA evidenciada pela presença de uma banda em 995 cm^{-1} .^{73,74} Deste modo, a junção da espectroscopia Raman com a análise de DRX fortalece a atribuição da fase H- Nb_2O_5 ser a predominante depois de experimentos de análise térmica. As amostras com teor mais baixo (2-10%) as bandas são consistentes com a presença de espécies superficiais isoladas e polimerizadas (bandas principais em 940 e 630 cm^{-1}), exceto a amostra com 2 % que apresenta bandas muito largas, consistente para materiais com espécies altamente dispersas de Nb_2O_x .¹²

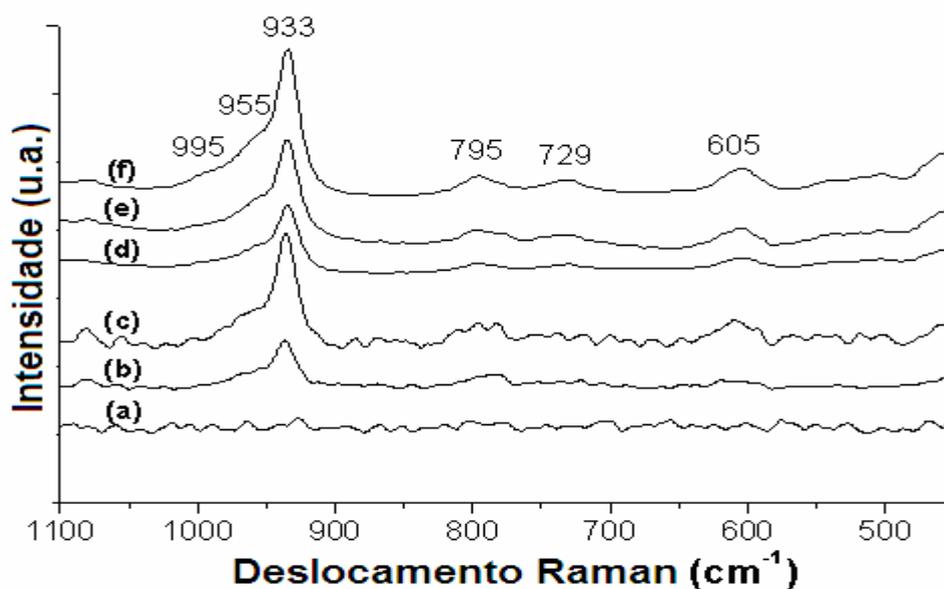


Figura 15. Espectros FTRaman das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e) e 25% em massa de Nb_2O_5 (f), depois dos experimentos de TG/DTA.

3.5. CONCLUSÕES

As análises simultâneas de TG-DTA de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostraram uma transição de fase em 1364 °C (valor médio), que com base em estudos de DRX, FTIR e Raman foi atribuída a uma mistura de estruturas ortorrômbica (T) e monoclinica (H e M). Em contraste com a formação de uma estrutura monoclinica (fase H) quando Nb_2O_5 puro é aquecido nas mesmas condições. A fase T predomina nas amostras com baixo teor (2-10 %) enquanto que a fase H é dominante nas amostras contendo alta cobertura do suporte (15-25 %).

Capítulo IV

ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO COM ÁLCOOIS USANDO CATALISADORES DE $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Difração de raios-X

Preparação de catalisadores de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ baseados em impregnação com oxalato amoniacal de nióbio foi divulgado recentemente.¹² Neste caso, a estabilidade dos novos catalisadores foi comparada a do Nb_2O_5 puro que é amorfo até $\sim 450^\circ\text{C}$. O Nb_2O_5 suportado em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrou muito mais resistência para formar uma fase cristalina. Quando calcinado a $800^\circ\text{C}/3\text{h}$, o Nb_2O_5 exibiu uma mistura das fases T, M e H. Além disso, foi possível descobrir formas cristalinas para o Nb_2O_5 que poderia indicar que o limite da monocamada foi atingido.

Dados de DRX das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-DM e NbSiAl-ET) contendo teor de 5, 10, 15 e 25% em massa de Nb_2O_5 e calcinadas a 800°C , são mostrados nas Figuras 16 e 17. Pode-se observar nos catalisadores de NbSiAl-DM, Figura 16 (a-d), reflexões características da fase T- Nb_2O_5 , com crescente aumento na intensidade dos picos ($2\theta = 22,6; 28,4; 28,9; 36,6$ e $46,3^\circ$) à medida que aumenta o teor de Nb_2O_5 . A formação da fase T- Nb_2O_5 evidencia uma considerável estabilidade dos cristais de Nb_2O_5 na superfície da sílica-alumina, embora tenha se formado uma estrutura cristalina já com baixo teor de Nb_2O_5 (5% em massa). Nas amostras de NbSiAl-ET, Figura 17 (a-d) pode-se observar a existência de picos ($2\theta \sim 22,8; 22,6, 28,4; 28,9$ e $36,6^\circ$) característicos de reflexões da fase T- Nb_2O_5 , além do surgimento do pico em $2\theta \sim 24,9^\circ$, associado à fase M ou H- Nb_2O_5 . Isso leva a propor que nos catalisadores NbSiAl-ET, as partículas de óxido de nióbio se encontram com menor estabilidade na superfície da sílica-alumina do que os catalisadores de NbSiAl-DM.

Nas amostras de NbSiAl-AQ (Figura 18), foram observadas a existência de fases cristalinas somente naquelas contendo 15 e 25 % em massa de Nb_2O_5 , cujas reflexões são características de uma mistura das fases T, M e H- Nb_2O_5 . Os resultados sugerem que uma interação mais forte entre o pentóxido de nióbio e a sílica-alumina acontece pelo processo de grafitação, comparada à impregnação aquosa. Isto baseado principalmente na mobilidade mais baixa dos cristais de Nb_2O_5 na superfície da sílica-alumina via método de grafitação. Como a estrutura ortorrômbica (fase T) foi a predominante nestas preparações, pode sugerir uma interação mais forte entre Nb_2O_5 e a sílica-alumina no processo de grafitação do

que na impregnação em meio aquoso, que teve a formação de uma mistura de estruturas ortorrômbica (T) e monoclinica (M e H). Isto porque a estrutura monoclinica é formada em temperatura mais alta do que a ortorrômbica, evidenciando que a fase formada em temperatura mais alta exibe interação mais fraca das espécies superficiais de óxido de nióbio com o suporte¹⁶. Pode-se sugerir uma maior dispersão das espécies de óxido de nióbio na superfície da sílica-alumina nas preparações em meio aquoso, por haver formação de fases cristalinas com teor mais alto (acima de 10% em massa). Estas fases foram identificadas comparando os arquivos PDF do ICDD com os diferentes padrões de difração do Nb_2O_5 .

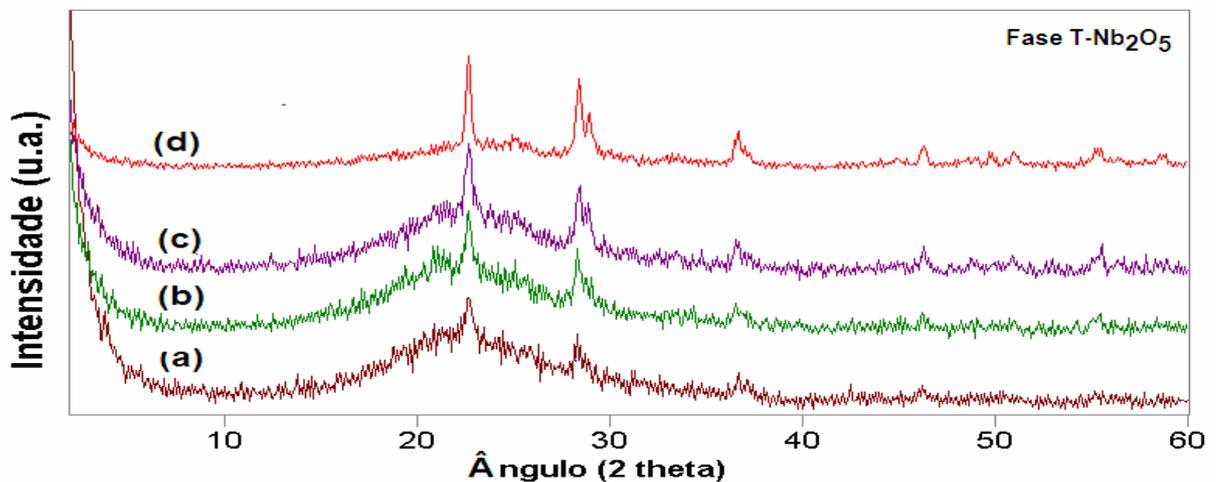


Figura 16. DRX de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-DM) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb_2O_5 .

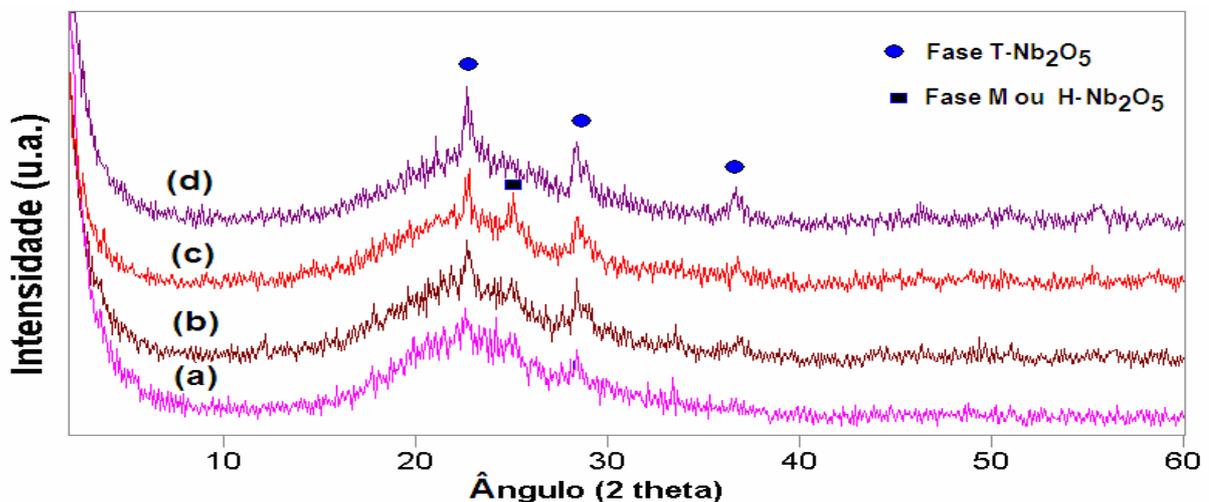


Figura 17. DRX de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-ET) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb_2O_5 .

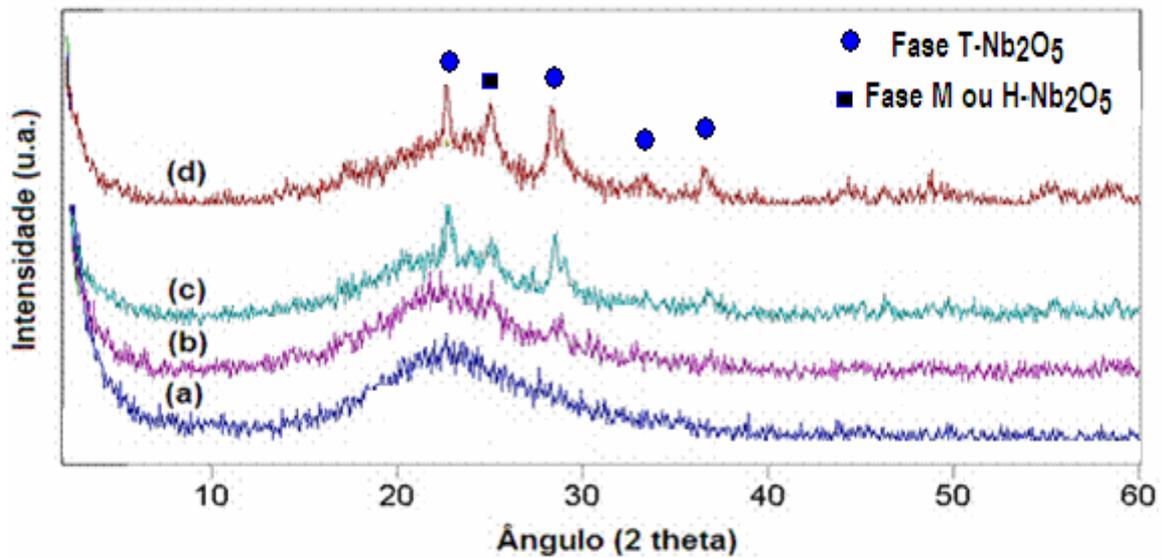


Figura 18. DRX de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-AQ) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb_2O_5 .

4.2. Análises térmicas (TG/DTA)

As curvas de DTA das amostras de pré-calcinadas de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-DM e NbSiAl-ET) contendo teores de 5, 10, 15 e 25% em massa de Nb_2O_5 são mostradas na Figura 19.

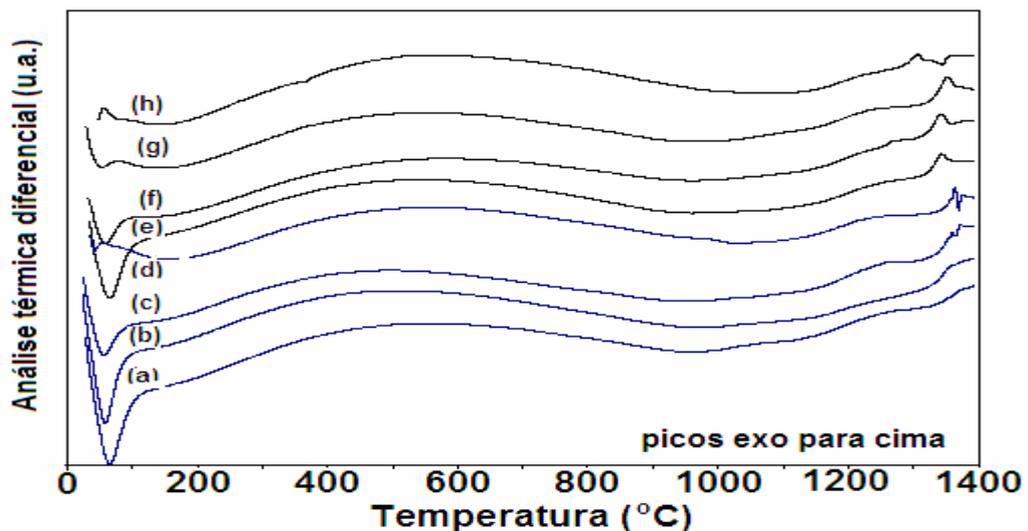


Figura 19. Curvas de DTA de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: NbSiAl-DM contendo (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% e NbSiAl-ET contendo: (e) 5%, (f) 10%, (g) 15% e (h) 25% em massa de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

As amostras de NbSiAl-DM (Figura 19c-d), contendo 15 e 25% do óxido apresentam pequenos picos exotérmicos em 1360°C (15%) e em 1363°C (25%), possivelmente associados à formação da fase H-Nb₂O₅.^{29,75} A ausência dos referidos picos nas amostras contendo 5 e 10% evidencia maior estabilidade térmica das espécies de óxido de nióbio em NbSiAl-DM. As curvas de DTA das amostras de NbSiAl-ET, (Figura 19e-f), mostraram os mesmos picos exotérmicos, nas amostras contendo 5 e 10% (~1343 °C), 15% (~1353°C) e de 25% (~1306°C), indicando que a transição de fase do Nb₂O₅ nestes catalisadores ocorre em temperaturas moderadamente mais baixas.

Nas amostras de NbSiAl-AQ (Figura 20), as curvas de DTA mostram, do mesmo modo, a existência do pico referente à transição de fase, sendo o mesmo destacado em ~1349°C para a amostra de 5%, em 1353°C na de 10%, 1354°C para 15% e em 1362 °C no caso da amostra de 25%. Isto leva a sugerir que nos catalisadores preparados em solução alcoólica de ácido acético ocorre uma fraca interação das espécies de óxido de nióbio com o suporte e uma interação ligeiramente superior naquelas preparadas em meio aquoso. Por outro lado, foi evidenciado que quando os catalisadores são preparados em diclorometano, ocorre uma maior interação das espécies de óxido de nióbio com o suporte, isto evidenciado pela formação de fase cristalina T-Nb₂O₅ (fase estável em baixa temperatura (~600°C)) nas análises de DRX das amostras calcinadas a 800°C.

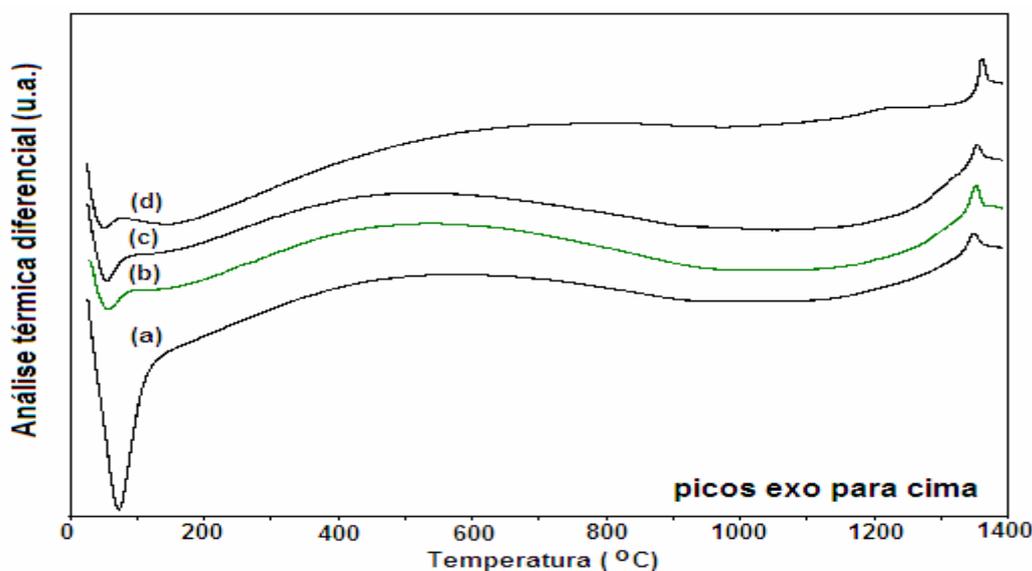


Figura 20. Curvas de DTA de Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ (NbSiAl-AQ) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb₂O₅.

As curvas de DTG, Figura 21 (a-h), das amostras de NbSiAl-DM, NbSiAl-ET e NbSiAl-AQ, Figura 22 (a-d), contendo 5-25% em massa de Nb₂O₅, exibem picos relacionados à remoção de água adsorvida fisicamente (em ~ 100°C), mostrando a ausência de perda de massa entre ~1300-1400°C, confirmando, portanto, que os picos entre ~1300-1400°C, exibidos anteriormente nas curvas de DTA, correspondem a uma transição de fase do Nb₂O₅.

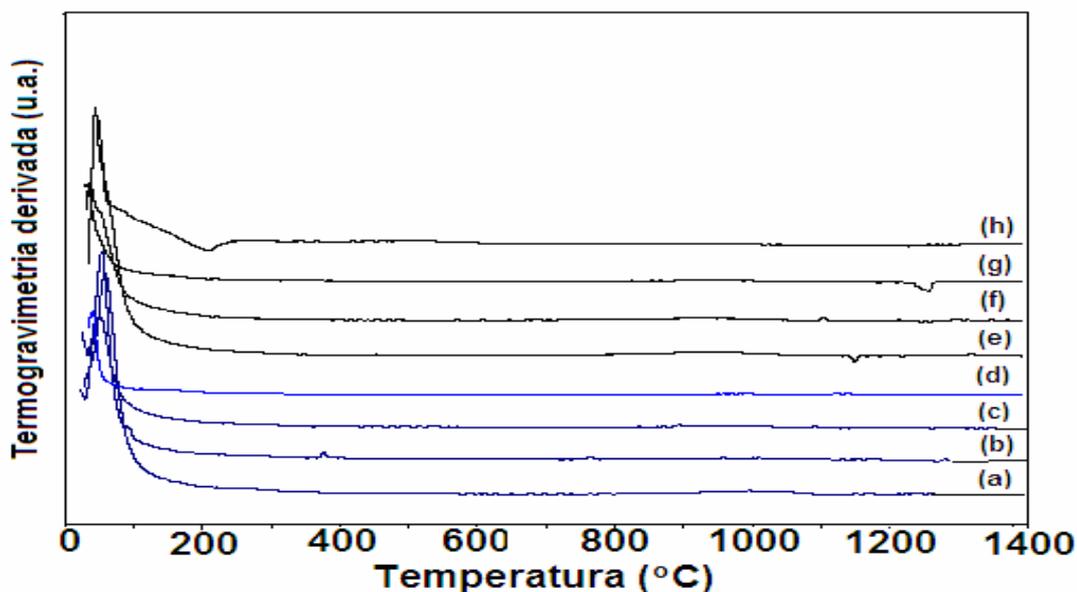


Figura 21. Curvas de DTG de Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: NbSiAl-DM contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% e NbSiAl-ET contendo: (e) 5%, (f) 10%, (g) 15% e (h) 25% em massa de Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃.

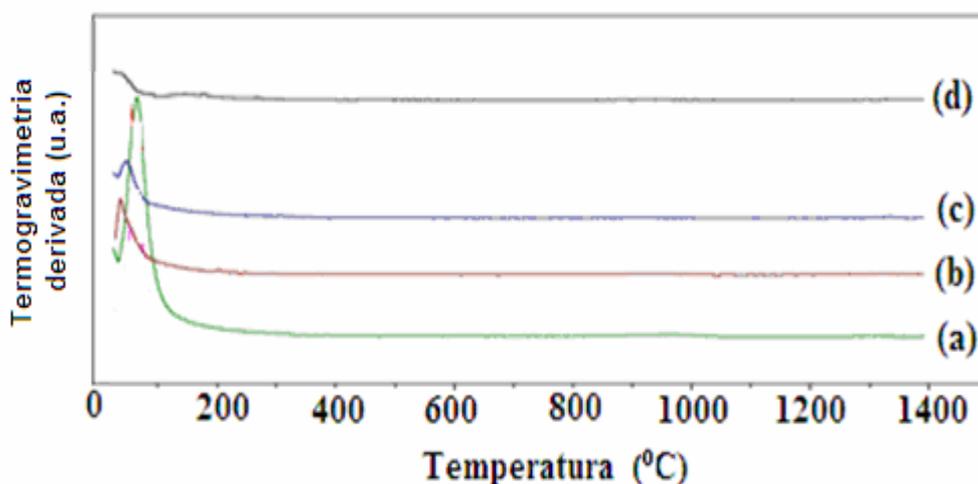


Figura 22. Curvas de DTG de Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: NbSiAl-AQ contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb₂O₅.

4.3. Espectroscopia FTIR, DRIFTS e FTRaman

Na Figura 23 são mostrados os espectros de FTIR das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-DM e NbSiAl-ET) contendo 5%, 10%, 15% e 25% em massa de Nb_2O_5 e calcinadas em $800^\circ\text{C}/3\text{h}$. São observadas absorções em ~ 1200 , 1094 , 803 , 567 e 467 cm^{-1} . As vibrações em ~ 1200 e 1094 cm^{-1} são atribuídas às ligações Si-O; em 803 cm^{-1} , às ligações O-Si-O e em $\sim 463\text{ cm}^{-1}$, às ligações Si-O-Si. Os pequenos ombros com absorções em ~ 903 e 567 cm^{-1} foram associados às vibrações Si-O^- , as quais, provavelmente, estão interagindo com as espécies superficiais de óxido de nióbio. Os espectros de FTIR das amostras de NbSiAl-AQ apresentam as mesmas absorções apresentadas pelas amostras preparadas em solvente orgânico (NbSiAl-DM e NbSiAl-ET).²⁹

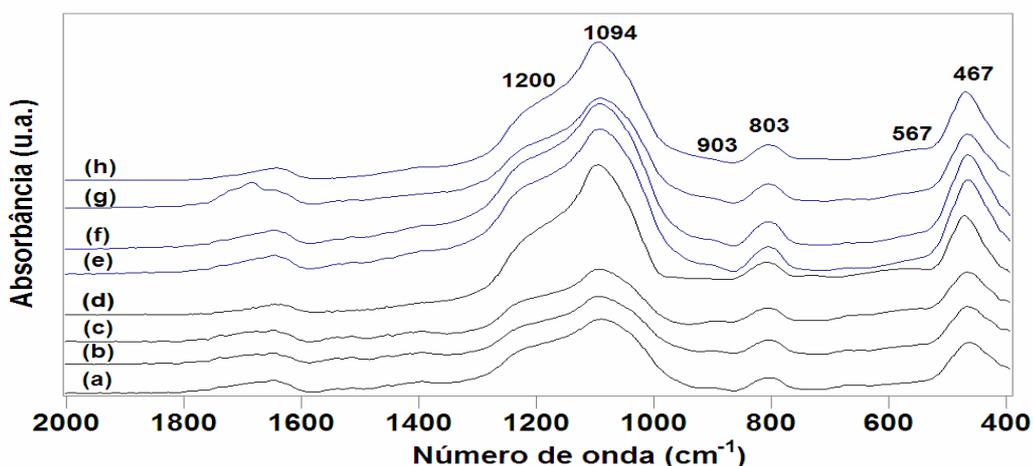


Figura 23. Espectros de FTIR de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: NbSiAl-DM contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% e NbSiAl-ET contendo: (e) 5%, (f) 10%, (g) 15% e (h) 25% em massa de Nb_2O_5 .

Em todos os espectros observa-se a ausência de absorções das espécies de óxido de nióbio, isto pelo fato da sílica-alumina exibir forte absorção. Porém, uma mudança mais proeminente acontece nas absorções da sílica-alumina em relação aos sistemas de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ onde em 930 cm^{-1} (deslocado para 903 cm^{-1}) e 576 cm^{-1} (deslocado para 567 cm^{-1}). Estes deslocamentos podem ser explicados pela reação do precursor de nióbio com os grupos Si-O^- (quando hidratado gera grupos Si-OH), formando as ligações Si-O-Nb. Estas novas ligações proporcionam uma vibração com energia mais baixa por causa da maior eletronegatividade do Nb

em relação ao H. A Tabela 6 apresenta as principais bandas de absorção e os modos vibracionais associados a elas.

Tabela 6. Principais absorções nos espectros de FTIR presentes nas amostras dos catalisadores de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinados em $800^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Número de onda (cm^{-1})	Vibração
1200, 1094, 803	ν (Si-O)
467	δ (Si-O-Si)
903 e 567	ν (Si-O ⁻)

Os espectros de DRIFTS das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-DM e NbSiAl-ET) contendo 5%, 10%, 15% e 25% em massa de Nb_2O_5 e calcinadas a 800°C , são mostrados nas Figuras 24, 25 e 26. Observam-se nas amostras de NbSiAl-DM e NbSiAl-ET, um consumo gradativo dos grupos OH pertencentes aos grupos silanóis isolados (Si-OH) do suporte, evidenciado pela redução na intensidade da banda em $\sim 3738\text{-}3740\text{ cm}^{-1}$, à medida que aumenta o teor de óxido de nióbio impregnado.

A sílica-alumina na forma protônica tem duas absorções importantes: $\sim 3740\text{ cm}^{-1}$ (grupos silanóis isolados), e ~ 3580 (grupos silanóis com ligações de hidrogênio). Por outro lado, o pentóxido de nióbio mostra um espectro que é muito dependente nas condições de calcinação. Quando Nb_2O_5 é calcinado a $800^\circ\text{C}/6\text{ h}$, algumas bandas eram observadas na região das hidroxilas,¹⁶ porém as vibrações mais intensas são 3748 (larga), 3525 , e 3420 cm^{-1} .

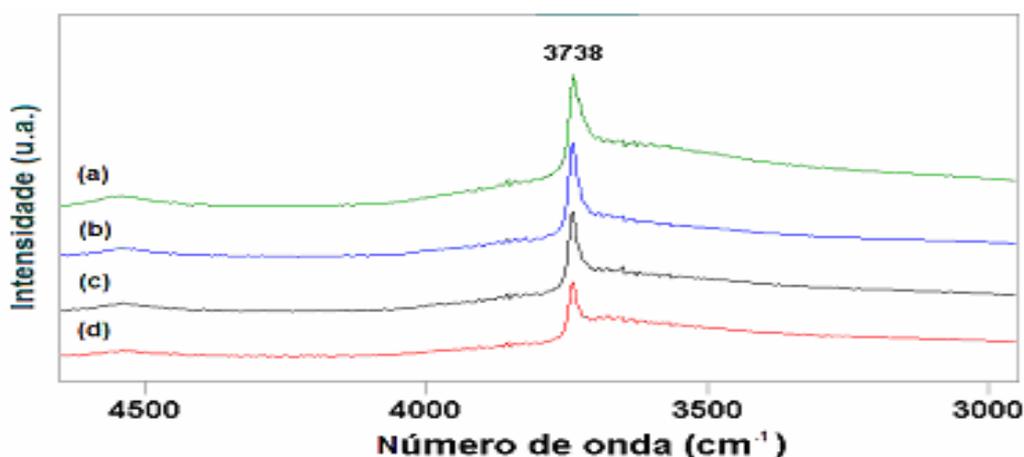


Figura 24. Espectros de DRIFTS de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-DM) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb_2O_5 .

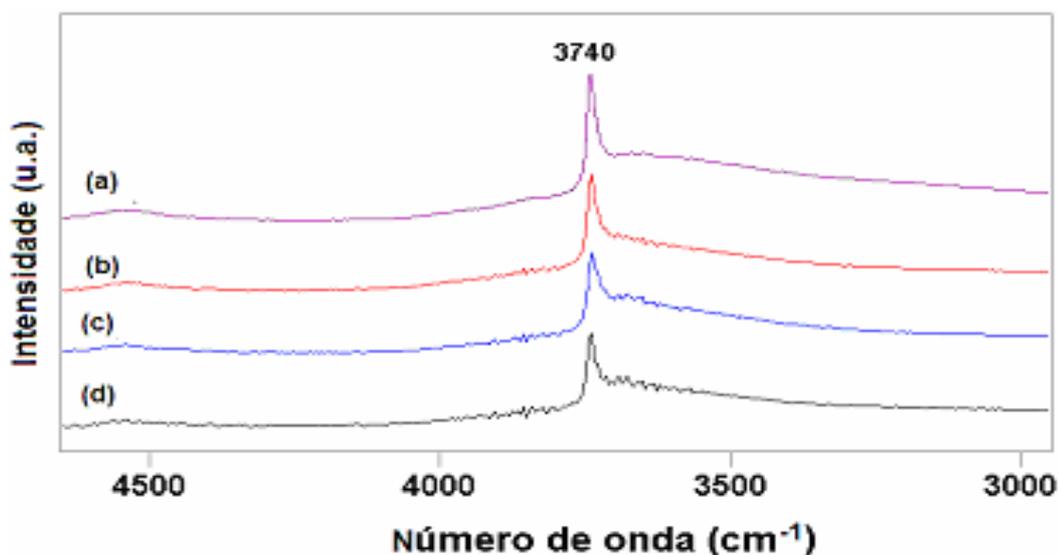


Figura 25. Espectros de DRIFTS de Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ (NbSiAl-ET) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb₂O₅.

Nos espectros de DRIFTS das amostras de Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ (NbSiAl-AQ) contendo 10 e 15% em massa de Nb₂O₅,¹⁶ as hidroxilas do suporte foram consumidas quase que por completo, sendo que no catalisador contendo maior teor de Nb₂O₅ (amostra contendo 25% em massa), estas hidroxilas, praticamente, foram extintas, indicando maior reatividade das hidroxilas nos sistemas preparados em meio aquoso, Figura 26.¹⁶

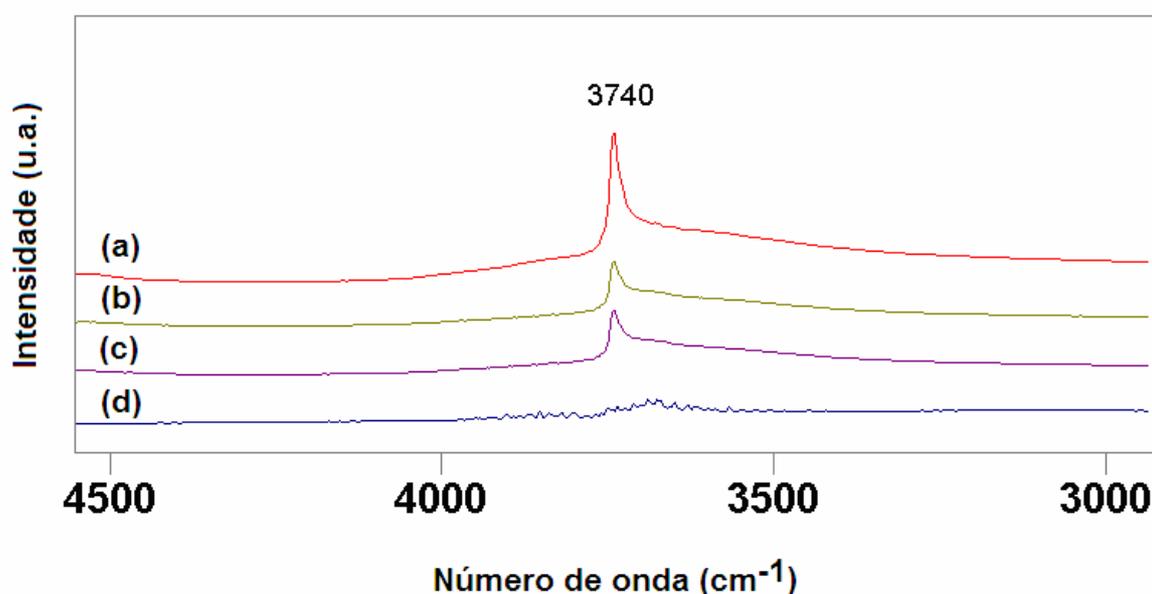


Figura 26. Espectros de DRIFTS de Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ (NbSiAl-AQ) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb₂O₅.

A reatividade total das hidroxilas do suporte com o precursor de Nb_2O_5 , demonstra que a interação do precursor com o suporte não é completa para as amostras preparadas em diclorometano ou etanol. Esta evidência está de acordo com os padrões de DRX que mostraram mesmo com baixo teor de Nb_2O_5 a formação de fases cristalinas nestes sistemas. Estes dados indicam que provavelmente ocorre a formação de aglomerados maiores na superfície da sílica-alumina durante o processo de grafitação do que no de impregnação em meio aquoso.

As Figuras 27 e 28 mostram, respectivamente, os espectros Raman das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-DM e NbSiAl-ET), calcinadas a 800°C , contendo 5, 10, 15 e 25% em massa de Nb_2O_5 . Nos espectros das amostras de NbSiAl-DM (Figura 25(a-d)) pode-se observar a predominância dos octaedros moderadamente distorcidos (bandas em $\sim 690\text{cm}^{-1}$), além de duas bandas em 840 e 930cm^{-1} associadas, respectivamente, aos poliedros de Nb_2O_5 e aos octaedros NbO_6 moderadamente distorcidos.

Nos espectros Raman das amostras de NbSiAl-ET, Figura 28(a-d) foram observadas bandas em torno de 980, 935 e 690cm^{-1} nas amostras de 15 e 25% do pentóxido, referentes às espécies superficiais de Nb_2O_5 . As bandas FTRaman em 980 e 935cm^{-1} , referem-se às ligações $\text{Nb}=\text{O}$, relativas aos octaedros altamente distorcidos e a banda em 690cm^{-1} , refere-se às ligações $\text{Nb}-\text{O}$ dos octaedros moderadamente distorcidos.

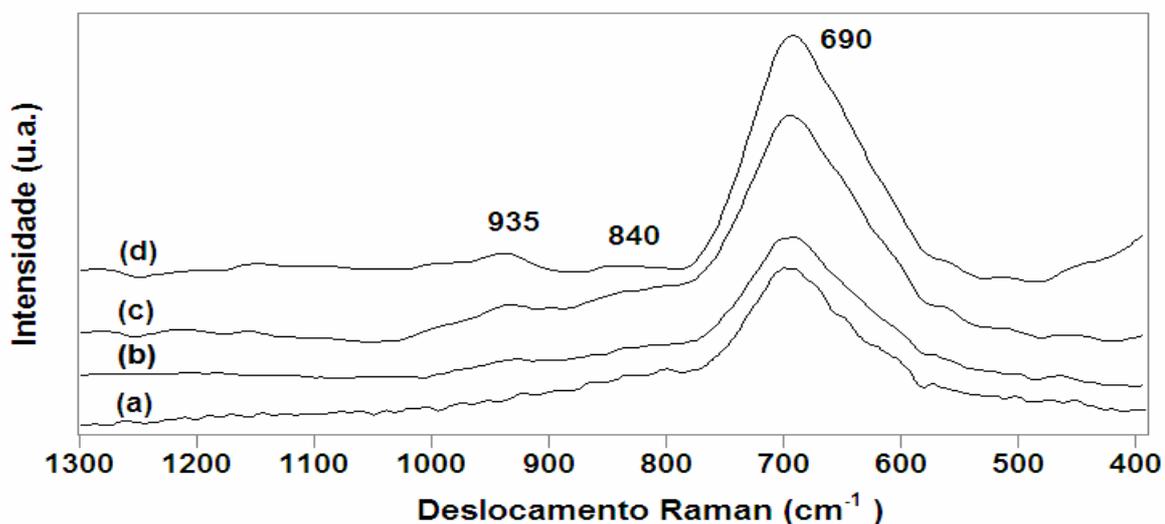


Figura 27. Espectros de FTRaman de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NbSiAl-DM) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb_2O_5 .

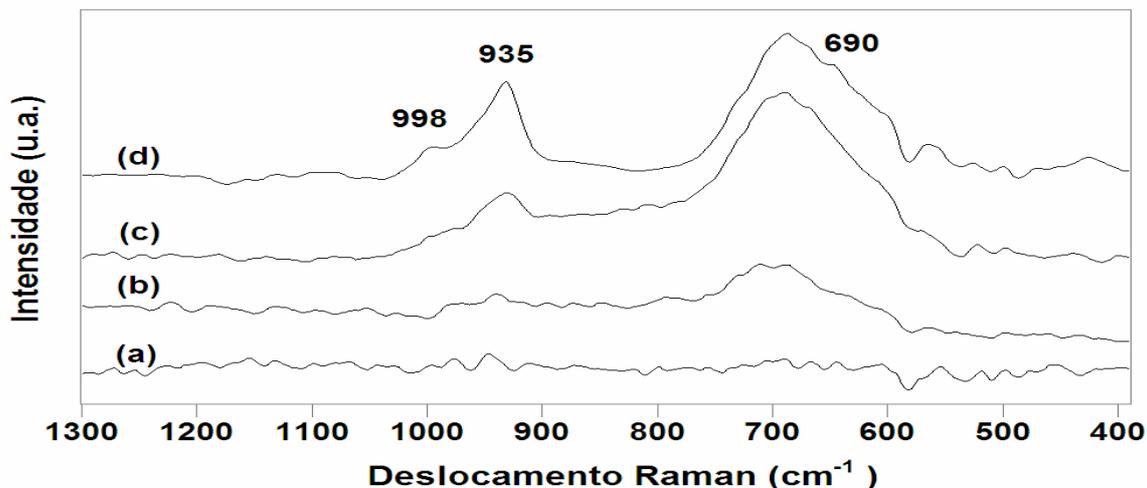


Figura 28. Espectros de FTRaman de Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ (NbSiAl-ET) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb₂O₅.

Nos espectros Raman das amostras de NbSiAl-AQ (Figura 29), foram observadas bandas em torno de 930 e 688 cm⁻¹, presentes nas amostras de 15 e 25%, que são referentes às espécies superficiais de Nb₂O₅ com ligações Nb=O (octaedros altamente distorcidos) e Nb-O (octaedros moderadamente distorcidos), respectivamente.

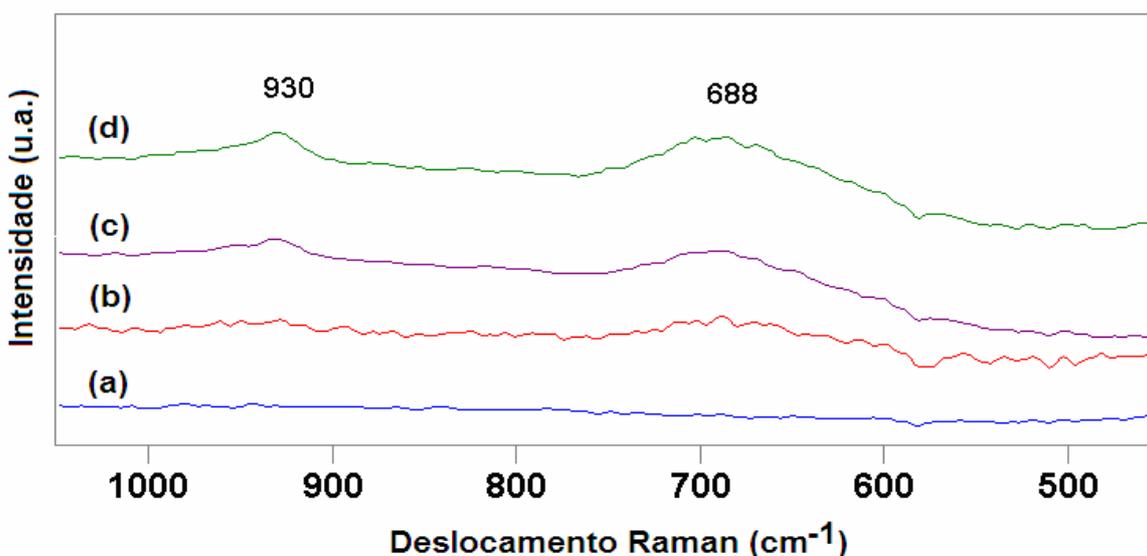


Figura 29. Espectros de FTRaman de Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ (NbSiAl-AQ) contendo: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25% em massa de Nb₂O₅.

Pode-se, portanto, atribuir que em impregnações aquosa com alto teor de óxido de nióbio, isto é, acima de 15%, as espécies superficiais de Nb_2O_5 se assemelham à estrutura do Nb_2O_5 mássico. Este fato indica, juntamente com os dados de DRX, que os sistemas contendo 10-15% em massa de Nb_2O_5 possuem espécies do óxido de nióbio próximo ao limite da cobertura da monocamada.

Estes resultados confirmam a formação de fases do pentóxido de nióbio na superfície da sílica-alumina, conforme os outros dados experimentais. Isto está em contraste com a formação de uma sobrecamada bidimensional na superfície da sílica-alumina via método de impregnação aquoso para as amostras com 10-15% de Nb_2O_5 .¹⁶ Então, foi sugerido que uma melhor dispersão das espécies de óxido de nióbio pode ser obtida com o processo de impregnação aquosa.

4.4. Análise calorimétrica

Testes preliminares de titulação do Nb_2O_5 com piridina em nosso laboratório, mostraram que em temperatura de calcinação mais alta ocorre a desidroxilação da superfície reduzindo os sítios ácidos de Brønsted, porém aumentando a acidez de Lewis, como descrita na literatura usando outras técnicas.⁷ Em calcinação a 300 °C, a interação de Nb_2O_5 com a piridina exibe um valor médio de entalpia (ΔH_{av}) de cerca de $-17 \text{ kcal mol}^{-1}$, quando calcinado a 800°C, as interação liberam $\sim -11 \text{ kcal mol}^{-1}$. Por outro lado, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, na forma protônica e calcinada em $\sim 300 \text{ °C}$, apresentou uma entalpia de reação com piridina de $\sim -22 \text{ kcal mol}^{-1}$. Estes valores deveriam ser tomados como estimativas dos sítios mais fortes para cada sólido.

Baseado no pentóxido de nióbio, isto é, que exibe maior ΔH_{av} em temperaturas de calcinação mais baixas, os sistemas de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram tratados a 300 °C a fim de manter os sítios mais fortes de Brønsted. Nos materiais titulados com piridina, os valores médios para todos os catalisadores, independente do método de preparação foram: -25 ; -27 ; -23 ; $-20 \text{ kcal mol}^{-1}$ para 5; 10; 15; 25% em massa de Nb_2O_5 , respectivamente (Tabela 7). Esta tendência mostra que o material mais ácido é que contém 10% de Nb_2O_5 suportado em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Com este resultado, estes catalisadores com 10% de Nb_2O_5 foram utilizados nas reações de esterificação.

Tabela 7. Média dos valores estimados de entalpia para os catalisadores contendo NbSiAl titulados com piridina.

Cat	Teor em massa de Nb ₂ O ₅ (%)	-ΔH (kcal mol ⁻¹)
*NbSiAl	5	25
	10	27
	15	23
	25	20

*NbSiAl = NbSiAl-DM; *NbSiAl-ET e *NbSiAl-AQ

4.5. Testes catalíticos

A Tabela 8 mostra os resultados da conversão dos álcoois (etanol, n-butanol e iso-pentanol) e seletividade do éster em função do catalisador (teor de 10% Nb₂O₅) utilizado nas reações de esterificação do ácido acético. Todos os catalisadores (NbSiAl-DM, NbSiAl-ET e NbSiAl-AQ) exibem comportamento similar na conversão dos álcoois (etanol ~ 83%; n-butanol ~ 87% e iso-pentanol ~ 91%), além de demonstrarem maior atividade com relação à sílica-alumina (conversão de etanol ~ 74%; n-butanol ~ 82% e iso-pentanol ~ 81%). Além disso, a seletividade observada foi de 100%, em todos os ensaios.

Normalmente, o rendimento do éster pode ser aumentado por uso em excesso do álcool ou do ácido. Como o ácido acético é o reagente de menor custo, foi usado em ligeiro excesso neste estudo. Os aumentos de reatividade que ocorre do etanol ao iso-pentanol, segue a tendência conhecida que álcoois terciários reagem mais rápido que primário ou secundário. Nenhum subproduto foi formado, de forma que se obteve seletividade de 100 % para os respectivos ésteres obtidos. Como em qualquer reação de esterificação tem um resultado sem adicionar catalisador, os testes sem catalisadores exibiram um rendimento de: 40, 63, e 78 % para etanol, n-butanol e iso-pentanol, respectivamente. Testes utilizando sílica-alumina ou niobia na esterificação de ácido acético com etanol apresentaram 74 e 59 % de conversão, respectivamente, demonstrando que os catalisadores contendo Nb₂O₅ suportado são mais ativos que os óxidos isolados.

Tabela 8. Temperatura de refluxo, conversão e seletividade nas reações de esterificação, utilizando os catalisadores de Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃, no período de 8h.

Álcool	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)
etanol	~ 85	(DM) 82,8	100
		(AC) 83,0	100
		(AQ) 83,0	100
n-butanol	~115-120	(DM) 86,6	100
		(AC) 87,6	100
		(AQ) 87,0	100
Iso-pentanol	~125-128	(DM) 91,5	100
		(AC) 90,0	100
		(AQ) 90,0	100

4.6. CONCLUSÕES

Comparando os catalisadores baseados em Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ preparados por diferentes métodos (grafitização com CH₂Cl₂ ou etanol, e impregnação aquosa), considerando o critério de estabilidade, baseado na formação de fase cristalina do pentóxido de nióbio na superfície da sílica-alumina, os materiais preparados por grafitização foram os mais estáveis, em decorrência de exibir a formação apenas da fase T (estrutura ortorrômbica). Análise térmica destes materiais também evidenciou interações mais fortes entre o suporte e as espécies de óxido de nióbio, nos sistemas preparados em diclorometano. Por outro lado, resultados de DRIFTS indicaram que nem todas as hidroxilas da superfície da sílica-alumina reagiram com os materiais preparados via grafitização, fenômeno oposto observado com alto teor de Nb₂O₅ nos materiais preparados via impregnação aquosa.

Os catalisadores preparados por impregnação aquosa evidenciaram uma dispersão melhor das espécies de óxido de nióbio na superfície da sílica-alumina conforme exibe os dados de Raman e DRX. As medidas de calorimetria dos materiais com piridina mostraram valores semelhantes de calor de reação, independente do método de preparação. Porém, pode-se atribuir que os catalisadores com 10% em massa de Nb₂O₅ são os mais ácidos. Estes catalisadores aplicados em reação de esterificação de ácido acético com álcoois (etanol, n-

butanol, e iso-pentanol) exibiram boa conversão em 8 horas (83, 87, e 91 %, respectivamente) com 100% de seletividade em todos os casos.

Capítulo V

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $\text{CuO/Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Análise preliminar

A investigação da degradação térmica dos precursores de nióbio e de cobre, nos catalisadores de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, co-impregnados na razão em massa de 1:1 em $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$, também, foi verificada por análise de IR (Figura 30) Pode-se observar a existência do oxalato de nióbio e do nitrato de cobre nos sistemas sem tratamento térmico e tratados a $100\text{ }^\circ\text{C}$, isto pelas presença das bandas em aproximadamente 1718 , 1689 , 1450 , 1400 , 1298 e 950 cm^{-1} . As absorções em 1450 , 1298 e 950 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de N-O no precursor de Cu,⁷⁷ e as absorções em 1718 , 1689 e 1400 cm^{-1} são atribuídas a dois modos de vibração de (C=O), combinação de um estiramento de $\nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{C-C})$, e $\nu(\text{N-H})$, respectivamente, no precursor de nióbio. Após tratamento em $100\text{ }^\circ\text{C}$ observa-se um decréscimo na intensidade destas bandas e o seu completo desaparecimento depois de um tratamento a partir de $300\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$. As novas bandas que surgem em $800\text{ }^\circ\text{C}$, serão analisadas no tópico referente aos dados de FTIR de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.⁷⁷

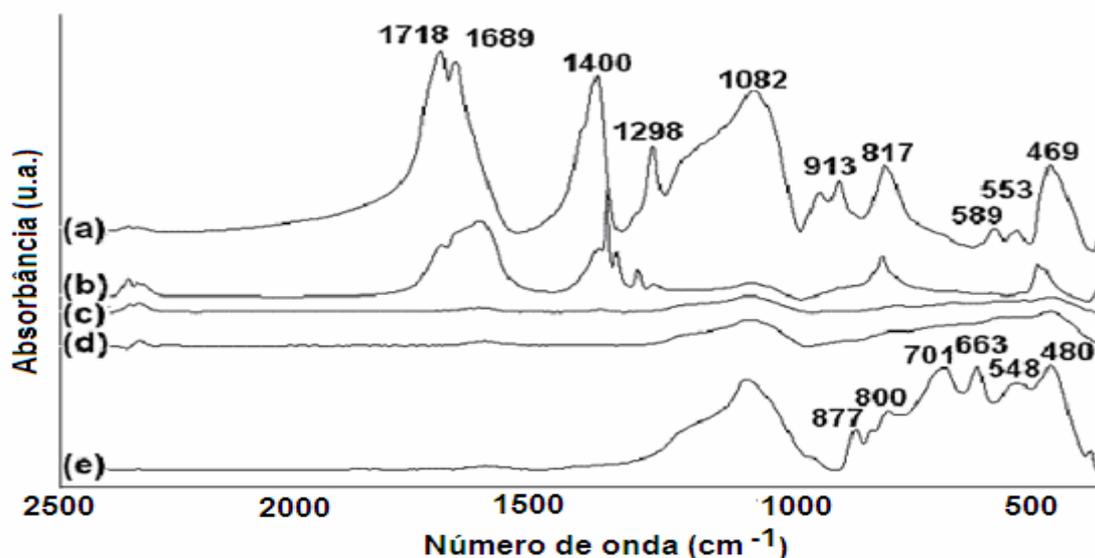


Figura 30. Espectros FTIR de 25% $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ co-impregnadas na razão de 1:1 em $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$: (a) ambiente, (b) $100\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$, (c) $300\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$; (d) $500\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$ e (e) $800\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$.

5.2. Difração de raios-X

A Figura 31 mostra os difratogramas das amostras de sílica-alumina, óxido de cobre(II) e pentóxido de nióbio, observado a ausência de cristalinidade para a amostra de sílica-alumina. As amostras de pentóxido de nióbio calcinadas em 600 °C e em 800 °C, exibem a formação da fase T-Nb₂O₅ e uma mistura de fases (T, M e H-Nb₂O₅), respectivamente.^{16,29} Estas transformações são dependentes da temperatura, tempo de aquecimento e quantidade deste óxido suportado. Porém, o Nb₂O₅ puro transforma-se em uma estrutura cristalina (fase TT) em ~ 450 °C.¹⁶

A amostra de CuO apresenta picos bem definidos os quais apresentam reflexões distintas (ângulo 2θ ≅ 32,50; 35,51; 38,71; 46,25; 48,75; 53,45 e 58,30 °) em relação aos picos apresentados pelas fases T, M e H-Nb₂O₅. Isto é, as reflexões verificadas nas fases de Nb₂O₅ são exibidas em ângulo 2θ com valores diferentes da fase de CuO (PDF 05-0661). Já a sílica-alumina é amorfa.

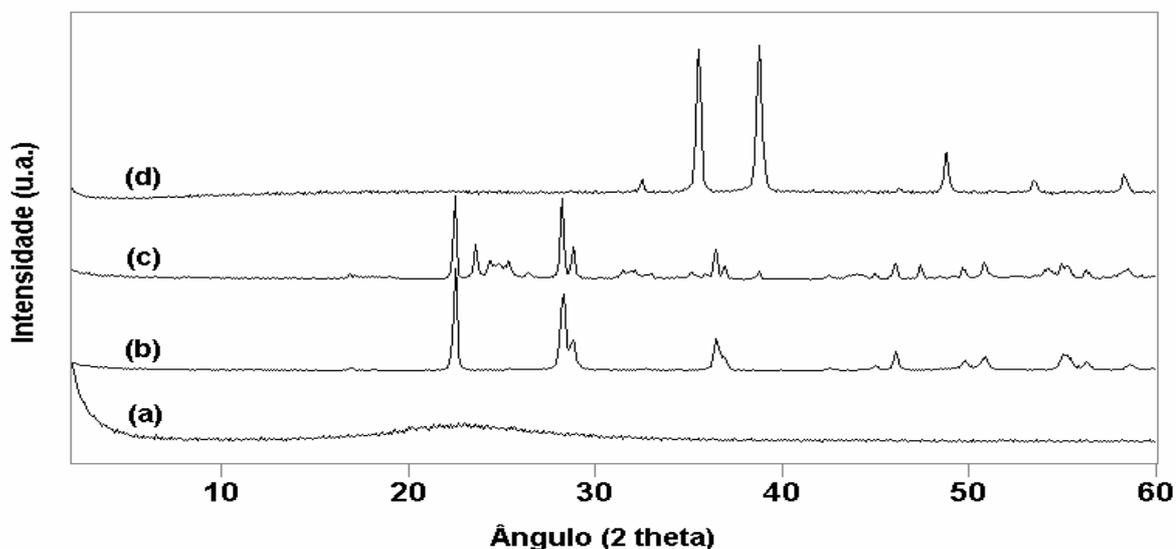


Figura 31. DRX de: (a) SiO₂-Al₂O₃, a 25 °C; (b) Nb₂O₅: 600 °C, (c) Nb₂O₅ 800 °C/3h; e (d) CuO a 300 °C/6h.

Na Figura 32 são mostrados os difratogramas das amostras de nitrato de cobre, óxido de cobre e pentóxido de nióbio suportado em sílica-alumina todos a 300 °C e oxalato amoniacal de nióbio a 700 °C. Pode-se observar que o nitrato de cobre degrada-se em 300 °C, formando óxido de cobre, mostrando as reflexões típicas em 2θ = 35,5 e 38,7° (PDF 05-0661). Nota-se também, que a amostra contendo

10%Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ exibe a ausência de cristalinidade, evidenciando a degradação do precursor de nióbio (o oxalato amoniacal). No sistema contendo 10% CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ também calcinado a 300 °C, co-impregnada na razão em massa de 1:1 em CuO:Nb₂O₅, observa-se a degradação do oxalato amoniacal e do nitrato de cobre, exibindo apenas duas reflexões do CuO (2θ = 35,5 e 38,7°), demonstrando ser esta a única fase cristalina neste sistema em temperaturas baixas.

Para o oxalato amoniacal de nióbio, observa-se uma estrutura cristalina similar aquela formada em calcinações do Nb₂O₅ a 600 °C. Embora o oxalato seja cristalino em baixas temperaturas, amorfo em condições de tratamento térmico entre 300 e 400 °C, adquirindo forma cristalina do Nb₂O₅ acima de 450 °C.⁷⁷

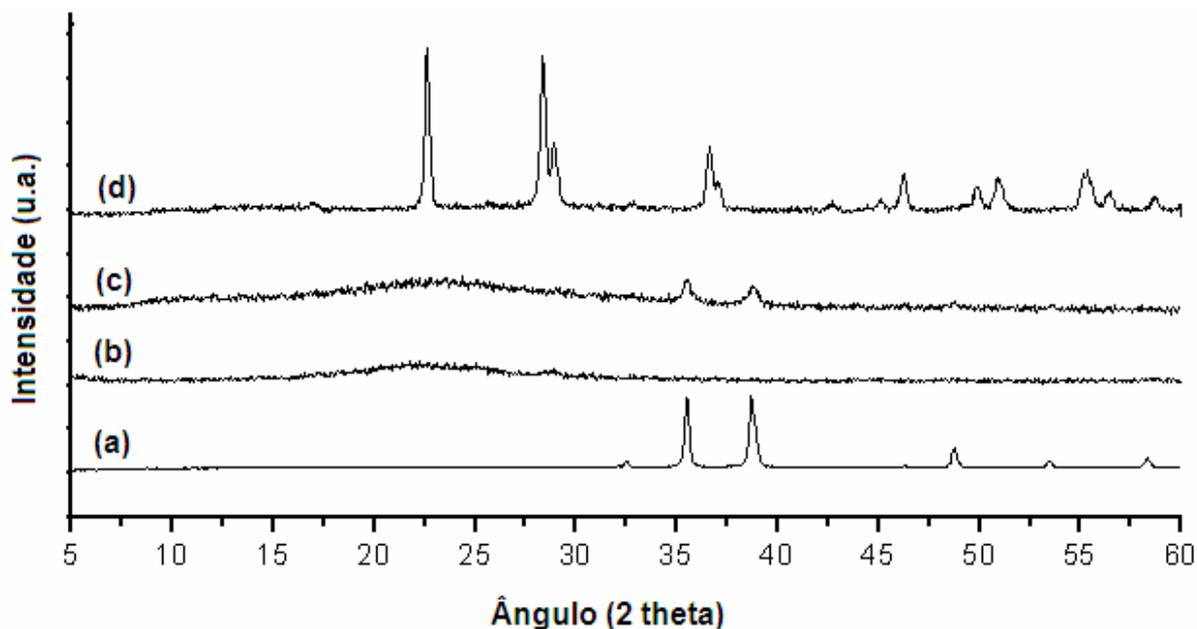


Figura 32. DRX de: (a) Cu(NO₃)₂·3H₂O, a 300 °C/6h; (b) 10%Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ a 300 °C/6h, (c) 10%CuO/Nb₂O₅ /SiO₂-Al₂O₃ a 300 °C/6h; e (d) NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂] (H₂O)_n a 700 °C/3h.

Dados de DRX das amostras de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ com razão em massa de 1:10 em CuO:Nb₂O₅ (com teores em CuO de 0,5, 1,0 e 1,5%), preparadas pelo método de co-impregnação e calcinadas a 800 °C/6h, são mostrados na Figura 33, Pode-se observar na amostra de 1,5% em massa de CuO os picos principais (2θ ≅

23,3; 24,5 e 28,3°) que são característicos de reflexões de fases T e H do Nb₂O₅. Já as amostras com teores de 0,5 e 1,0% em massa de CuO se mostram amorfas.

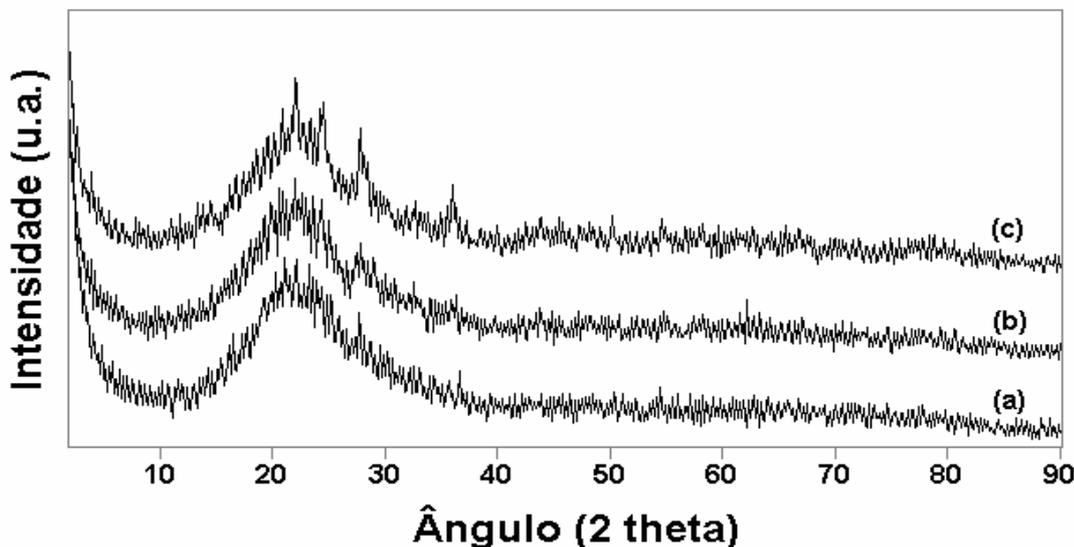


Figura 33. DRX do CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: (a) 0,5%, (b) 1,0% e (c) 1,5% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:10 de CuO: Nb₂O₅ e calcinados em 800 /6h.

Dados de DRX das amostras de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ preparadas via co-impregnação na razão em massa de 1:1 em CuO:Nb₂O₅ (com teores em CuO de 2, 5, 10 e 15%) e calcinadas a 800°C/6h, são mostrados na Figura 34. Os materiais com teores de 2 e 5% exibem uma estrutura amorfa, mas as amostras contendo teor alto de CuO (10 e 15% em massa) apresentam diferentes fases cristalinas. Pode-se observar reflexões características do Nb₂O₅ (por exemplo: $2\theta \cong 24,3$ e $25,05^\circ$), notando também duas reflexões em $2\theta \cong 35,5$ e $38,7^\circ$, que são características do CuO. Já as duas novas reflexões que surgem em $2\theta \cong 29,9$ e $30,5^\circ$, não se encontram presentes nos difratogramas do Nb₂O₅ e nem do CuO, levando a deduzir que seu surgimento é devido à formação de novas formas cristalinas decorrentes de interações entre as espécies de óxidos de nióbio e de cobre.

Na Figura 35 nos padrões de DRX dos materiais co-impregnadas na razão de 1:1 em CuO:Nb₂O₅ contendo 10 e 15% em massa de CuO, calcinados a 800 °C/6h, pode observar reflexões em $2\theta \sim 29,94$; $30,03$; $30,60$; $35,40$; $35,50$; $35,8$, $36,0$; $36,50$; $36,60$ e $38,73^\circ$, atribuindo às reflexões em torno de $29,9 - 30,60^\circ$, a possíveis

interações entre CuO e Nb₂O₅ originando o niobato de cobre (CuNb₂O₆) de acordo com o PDF 45-0561. Os picos em 35,5 e 38,73°, foram atribuídos à fase do CuO.

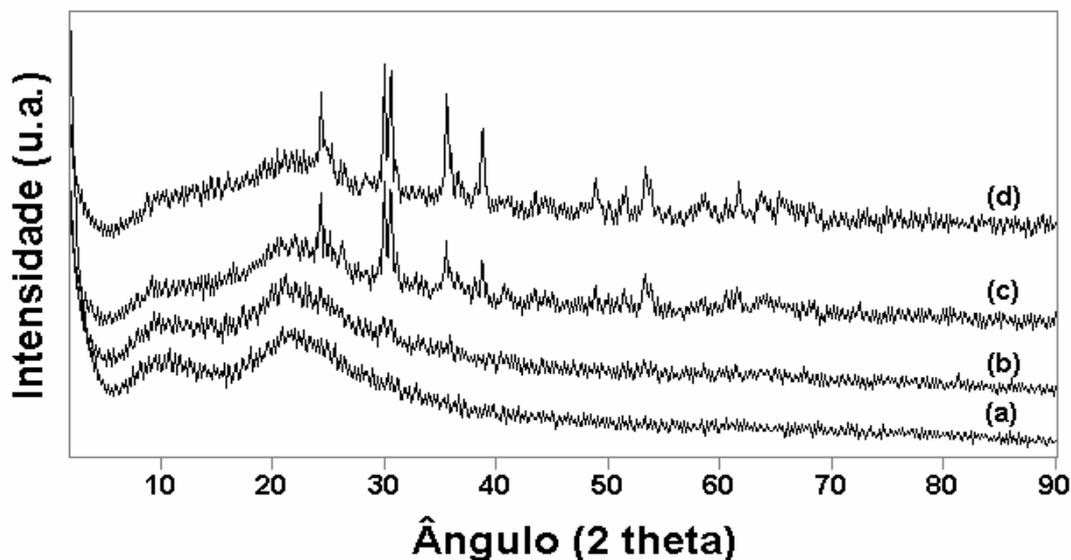


Figura 34. DRX do CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: (a) 2%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:1 de CuO: Nb₂O₅ e calcinados a 800°C/6h.

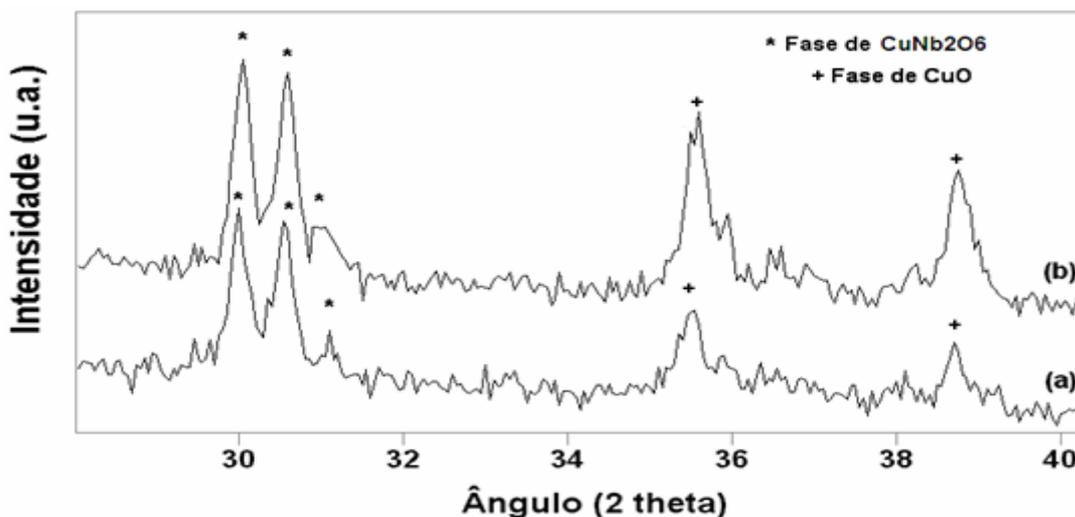


Figura 35. DRX do CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: (a) 10% e (b) 15% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:1 de CuO:Nb₂O₅ e calcinados a 800°C/6h.

Na Figura 36 são apresentados difratogramas das amostras de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ preparadas via co-impregnação na razão em massa de 1:1 em CuO:Nb₂O₅ (com teores em CuO de 2, 5 e 10%) e calcinadas a 300°C/6h. Pode

observar nas amostras de 5 e 10% reflexões em $2\theta \cong 35,5$ e $38,7^\circ$, que são características da fase de CuO e, a amostra de 2% exibiu uma estrutura amorfa. Nesta condição de tratamento térmico (300°C), não há formação de cristais do pentóxido de nióbio, nem do niobato de cobre.^{12,25} Outras reflexões características da fase do CuO não foram observadas em decorrência do suporte e do pentóxido de nióbio ou a condição de temperatura de calcinação não possibilitarem o crescimento desses cristais. Como o Nb_2O_5 mássico apresenta-se cristalino após calcinação em torno de 450°C ,^{16,29} não se observou a formação de nenhuma de suas fases cristalinas.

Nas amostras contendo 2 e 5% em massa de CuO, calcinadas a $800^\circ\text{C}/6\text{h}$, (Figura 34), os picos em $2\theta \cong 35,5$ e $38,7^\circ$ não foram observados provavelmente, em função da temperatura alta de calcinação favorecer interações entre os óxidos de cobre e de nióbio, inibindo a formação destas reflexões, possibilitando observá-las somente com o aumento do teor de CuO, conforme se observa nas amostras contendo 10 e 15% em massa de CuO (Figura 34).

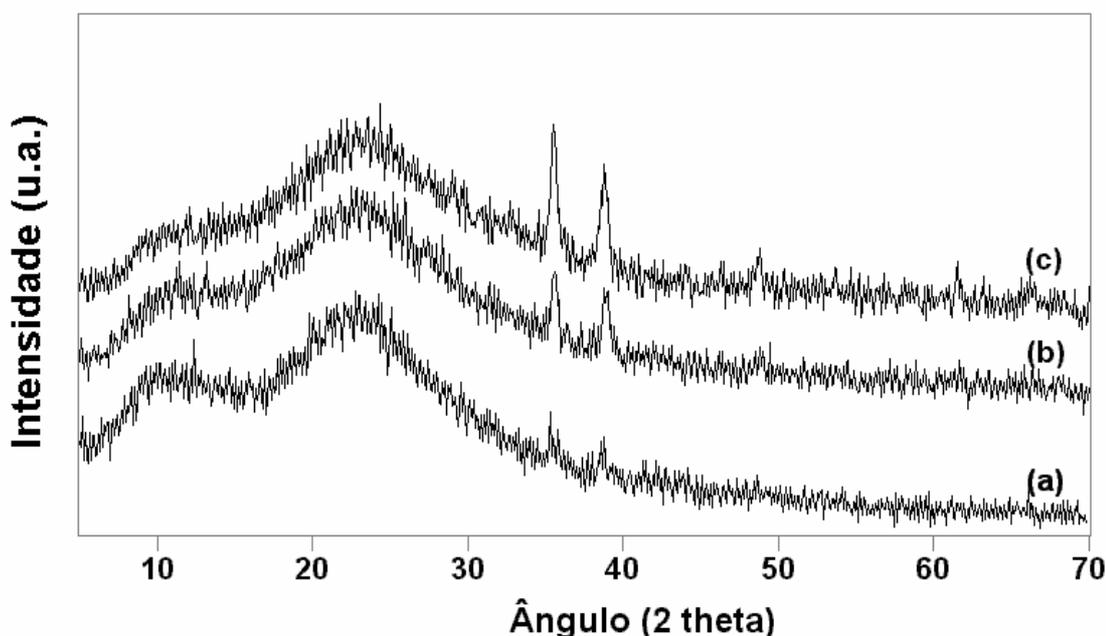


Figura 36. DRX de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) 2%, (b) 5% e (c) 10% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:1 em $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ e calcinados a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$.

As amostras de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparadas via impregnação seqüencial, com razão em massa de 1:10 em $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (com teores em CuO de 0,5, 1,0 e 1,5%) e calcinadas a $800^\circ\text{C}/2\text{h}$, tem os seus dados de DRX, mostrados na Figura 37. Somente na amostra de 1,5% são observados picos característicos das reflexões do Nb_2O_5 (e.g., $2\theta \cong 23,80$ e $25,09^\circ$) os quais se referem, provavelmente às fases T e H- Nb_2O_5 . Nessa amostra não são observadas reflexões da fase de CuO . As amostras de 1,0% e 0,5% em massa de CuO mostram-se essencialmente amorfas. Então, considerando os resultados experimentais dos óxidos puros e das amostras de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtidas por co-precipitação, pode-se atribuir que a monocamada para estes materiais está entre 5-10% em massa de cada óxido.⁷⁷

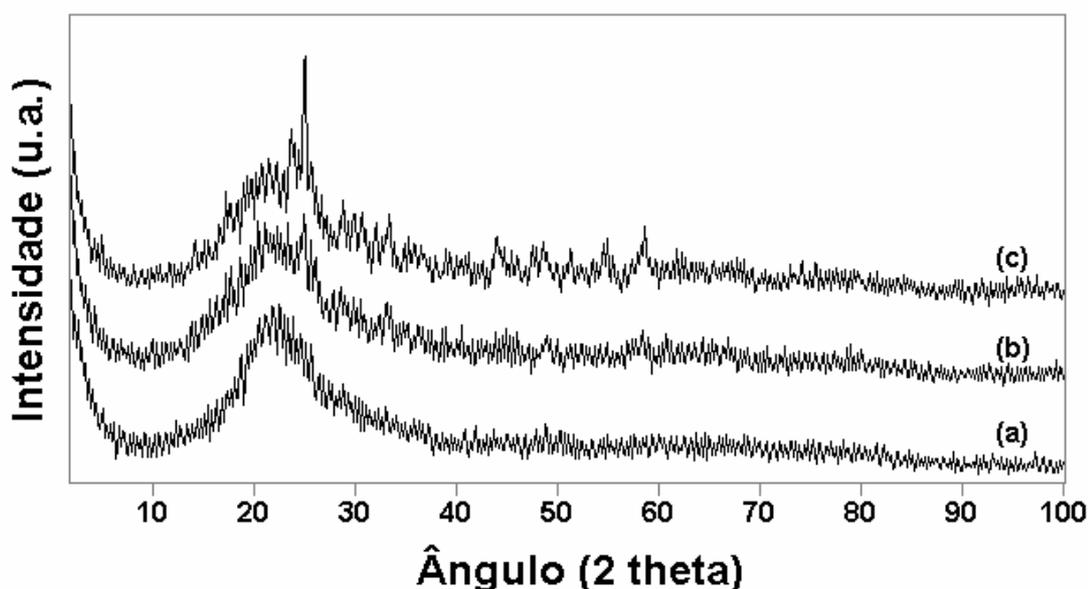


Figura 37. DRX de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) 0,5%, (b) 1,0% e (c) 1,5% em massa de CuO , impregnados seqüencialmente na razão em massa de 1:10 em $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ e calcinados a $800^\circ\text{C}/6\text{h}$.

5.3. Análises térmicas (TG-DTA)

As curvas de DTA das amostras de oxalato amoniacal de nióbio, nitrato de cobre, pentóxido de nióbio e sílica-alumina, todas sem calcinar, obtidas de ~ 25 até 1400°C sob aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio, são apresentadas na Figura 38. Na amostra de oxalato amoniacal de nióbio são observados picos endotérmicos em $\sim 113^\circ\text{C}$, associados à remoção de água adsorvida fisicamente; picos em $\sim 176^\circ\text{C}$, associados à remoção de água de

cristalização; em $\sim 243-279$ °C, associado à remoção da amônia e um pico exotérmico em ~ 585 °C, referente à decomposição do íon oxalato.^{16,29,75} Na amostra de nitrato de cobre(II) observam-se picos endotérmicos em ~ 70 °C, referente à remoção de água adsorvida fisicamente; em $\sim 155-170$ °C, associado à remoção de água de cristalização e em ~ 300 °C, associado à completa decomposição do nitrato. Já o pico em ~ 920 °C, possivelmente, refere-se à sinterização do óxido de cobre.⁷⁸

Na amostra de sílica-alumina, o pico largo em ~ 400 °C, associa-se à remoção de água de coordenação e amônia e em 1050 °C, à liberação de grupos orgânicos ainda ocluídos, provenientes do processo da síntese desse material. Na amostra de Nb_2O_5 , o intenso pico exotérmico que surge (em ~ 568 °C) foi atribuído a uma transição de fase do Nb_2O_5 , isto em função das curvas de DTG exibirem perda desprezível de massa em torno deste valor de temperatura. Baseando nos dados de DRX, esta transição de fase evidencia a formação de uma estrutura cristalina mais definida que se forma em temperaturas baixas (fase T- Nb_2O_5).^{16,29}

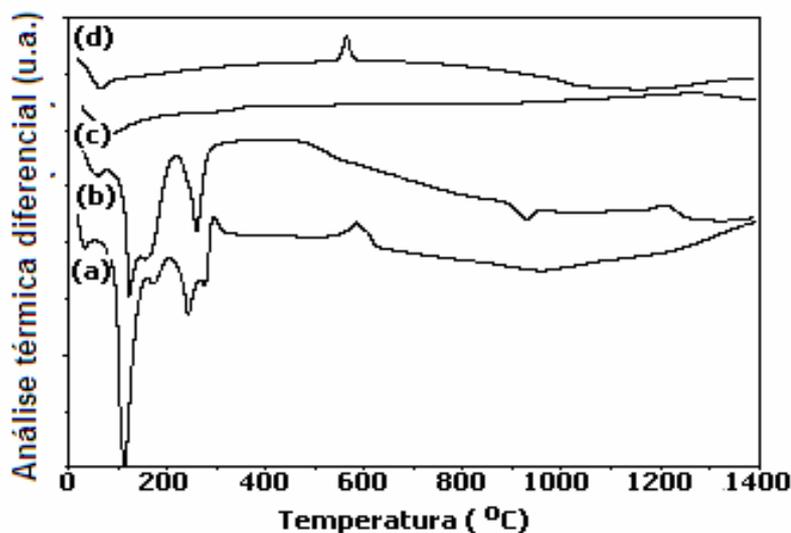


Figura 38. Curvas de DTA de: (a) oxalato amoniacal de nióbio, (b) nitrato de cobre trihidratado, (c) sílica-alumina e (d) pentóxido de nióbio.

Nas Figuras 39 e 40 são mostradas as curvas de DTA e de DTG das amostras de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, co-impregnadas na razão em massa de 1:10 em $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (com teores em CuO de 0,5, 1,0 e 1,5%), tratadas a 120 °C, obtidas de ~ 25 até 1400 °C, a 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio.

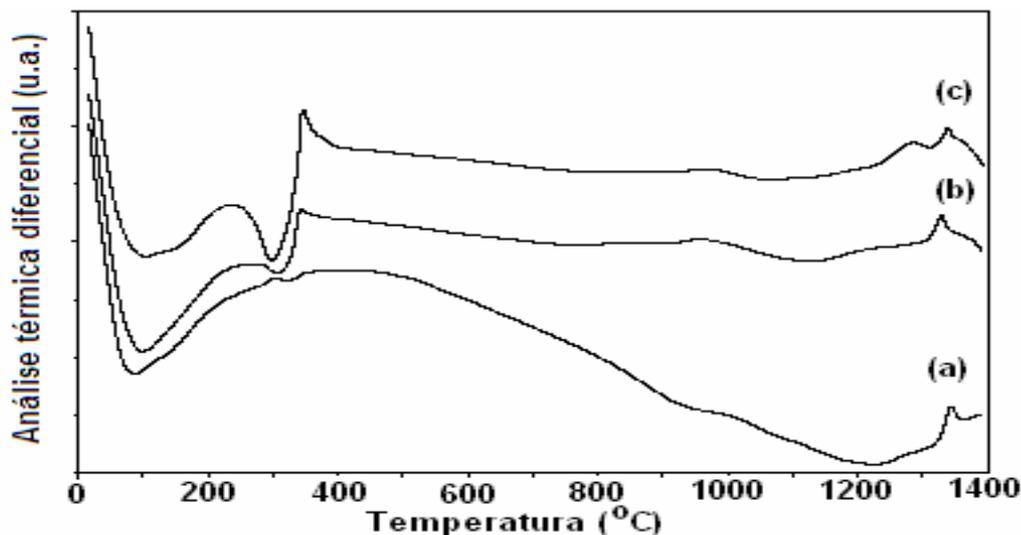


Figura 39. Curvas de DTA do CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: (a) 0,5%, (b) 1,0% e (c) 1,5% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:10 de CuO:Nb₂O₅ e pré-tratados a 120°C .

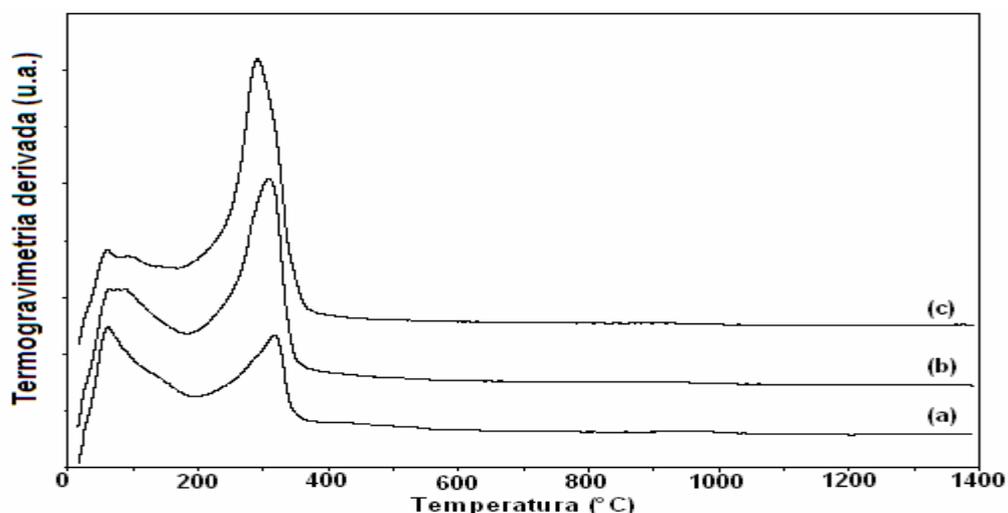


Figura 40. Curvas de DTG do CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: (a) 0,5%, (b) 1,0% e (c) 1,5% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:10 de CuO:Nb₂O₅ e pré-tratados a 120°C.

Observa-se nas curvas de DTA (Figura 39) um pico em ~1337 °C, associado à formação da fase H-Nb₂O₅, isto em analogia aos sistemas contendo Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃, preparados em meio aquoso, que apresentam uma transição de fase em ~1355 °C.⁷⁵ Os picos com máximo em ~ 80 °C e 304 °C, observados nas curvas de DTG (Figura 39), são associados à remoção de água adsorvida fisicamente (~80 °C)

e à completa decomposição dos precursores de cobre e de nióbio, além da remoção de água de coordenação (~ 304 °C).

Nas Figuras 41 e 42 são mostradas as curvas de DTA e de DTG das amostras de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com razão em massa de 1:1 em $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (com teores em CuO de 2, 5, 10 e 15%), pré-tratadas a 120°C , obtidas de ~ 25 até 1400 °C, a 10 °C/ min, sob atmosfera de ar sintético. Nas curvas de DTA (Figura 41) observa-se a ausência da transição de fase $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, provavelmente em função das ligações das espécies de óxido de nióbio com o suporte e, além disso, das prováveis interações com as espécies de óxido de cobre, evidenciando influências do CuO sobre as espécies cristalinas de Nb_2O_5 . Os picos mostrados nas curvas de DTG (Figura 42) apresentam valor médio de ~ 316 °C (amostras de 5-15%), referente à completa decomposição dos precursores de cobre e de nióbio, além da remoção da água de coordenação.⁷⁵

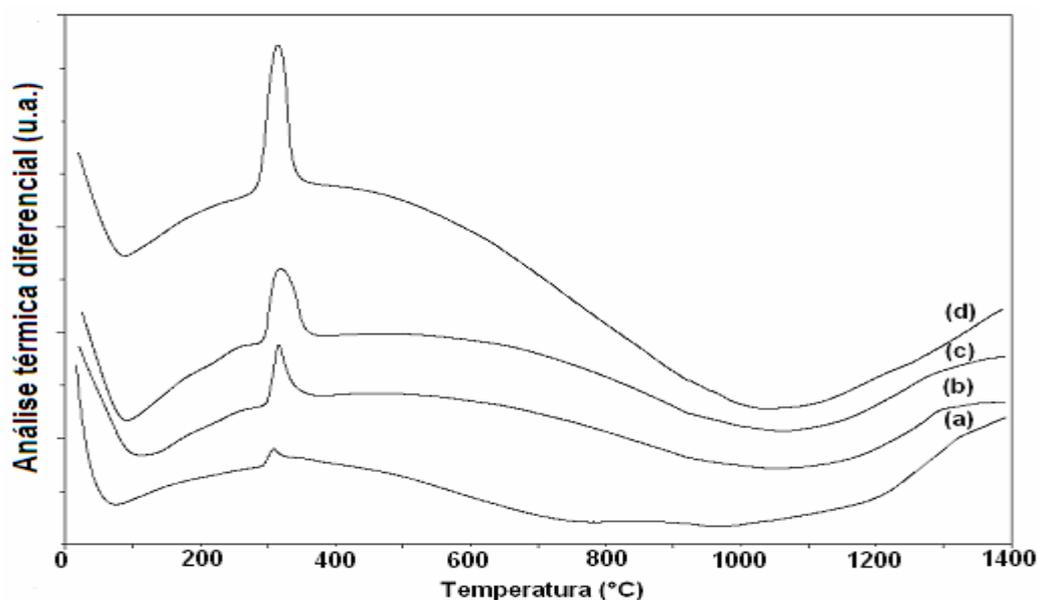


Figura 41. Curvas de DTA do $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) 2%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% em massa de CuO , co-impregnados na razão em massa de 1:1 de $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ e pré-tratados a 120°C .

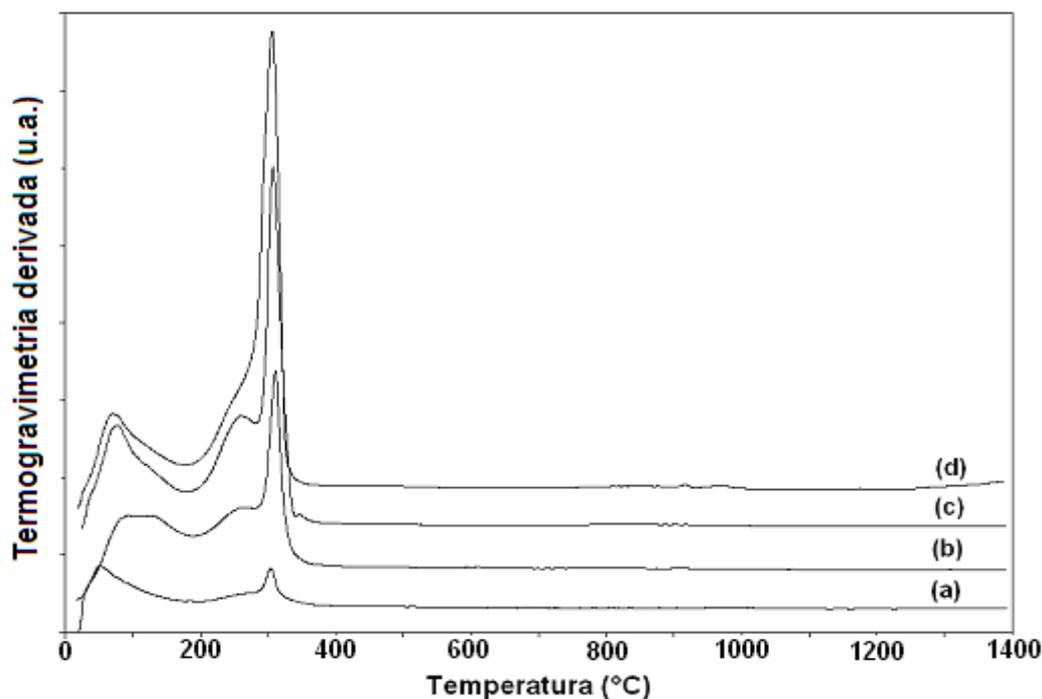


Figura 42. Curvas de DTG do CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: (a) 2%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% em massa de CuO, co-impregnados na razão em massa de 1:1 de CuO: Nb₂O₅ e pré-tratados a 120°C.

As Figuras 43 e 44 apresentam as curvas de DTA e de DTG dos catalisadores impregnados na forma seqüencial, na razão em massa de 1:10 em CuO:Nb₂O₅ (com teores em CuO de 0,5, 1,0 e 1,5%), tratados a 600°C, obtidas de ~25 até 1400 °C, a 10 °C/ min, sob atmosfera de nitrogênio. Nas curvas de DTA (Figura 43), picos da transição de fase H-Nb₂O₅, foram somente observados nas amostras com teores de 0,5 e 1,0% em massa de CuO (~1295 °C), evidenciando maior influência do CuO sobre o Nb₂O₅ com o aumento do teor de CuO nos sistemas preparados seqüencialmente em relação àqueles co-impregnados com razão em massa de 1:10 em CuO:Nb₂O₅.⁷⁷

As curvas de DTG (Figura 44) mostram que com a prévia calcinação dos sólidos impregnados, os picos associados à decomposição do precursor de nióbio foram praticamente extintos, restando um pequeno e largo pico abaixo de 400 °C, associado à completa decomposição da pouca quantidade do precursor de cobre. Os picos abaixo de 100 °C, foram associados à remoção de água adsorvida fisicamente.

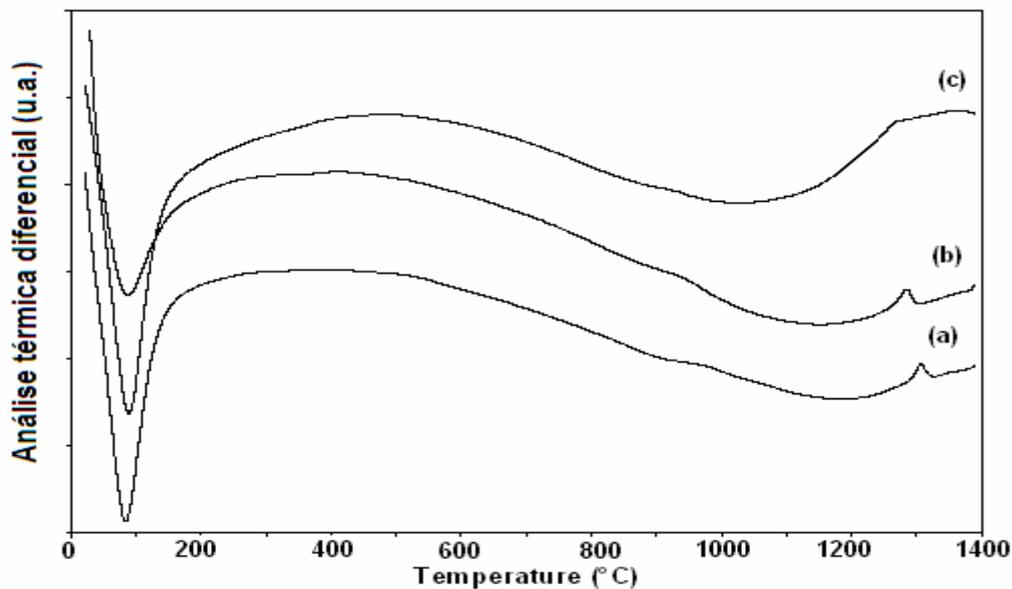


Figura 43. Curvas de DTA do CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: (a) 0,5%, (b) 1,0% e (c) 1,5% em massa de CuO, impregnados seqüencialmente na razão em massa de 1:10 de CuO:Nb₂O₅ e pré-tratados a 120°C.

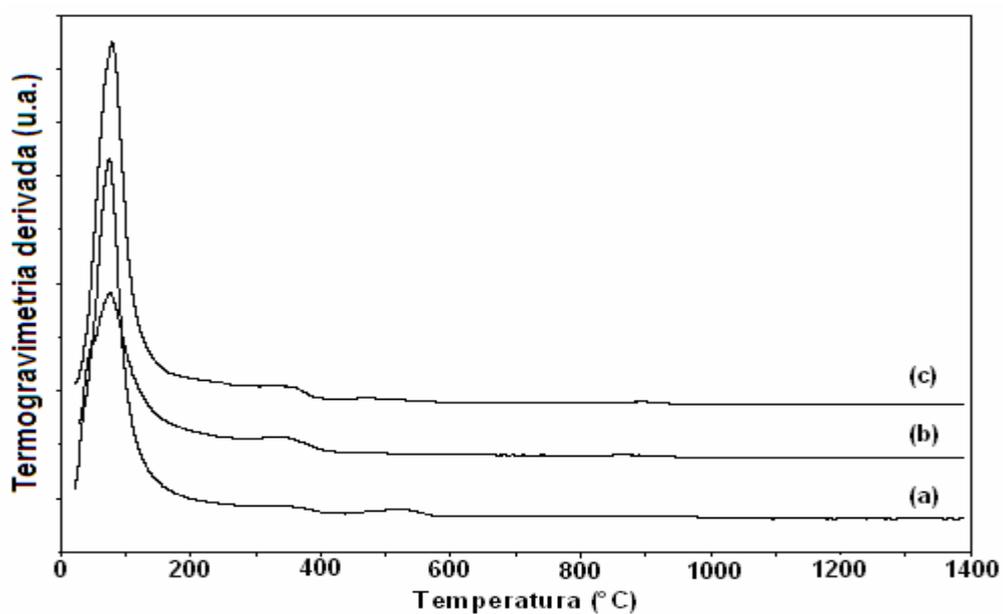


Figura 44. Curvas de DTG do CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: (a) 0,5%, (b) 1,0% e (c) 1,5% em massa de CuO, impregnados seqüencialmente na razão em massa de 1:10 de CuO:Nb₂O₅ e pré-tratados a 120°C.

5.4. Espectroscopia FTIR

Na Figura 45 são mostrados os espectros de FTIR das amostras de CuO, Nb₂O₅ e SiO₂-Al₂O₃, onde se observa na amostra de SiO₂-Al₂O₃ uma banda em ~ 1096 cm⁻¹ e um ombro em ~1225 cm⁻¹, ambos associados às ligações Si-O. As bandas em 803 e 470 cm⁻¹, são associadas às ligações O-Si-O e Si-O-Si, respectivamente, e a banda larga em ~560 cm⁻¹ refere-se às ligações Si-O⁻ (originando ligações Si-OH em amostras hidratadas). Na amostra de CuO, calcinada a 300 °C, observam-se bandas em ~ 476, 537, 588 cm⁻¹, que são associadas às ligações Cu-O.⁷⁹ A amostra de Nb₂O₅, calcinada a 800 °C, exibe bandas entre ~500-850 cm⁻¹, à banda larga em 850 cm⁻¹ (que se estende de 875-815) associa-se aos octaedros de NbO₆ altamente distorcidos com ligações Nb=O; à banda em 725cm⁻¹, atribui-se às mudanças ocorridas nas ligações terminais de Nb=O (dos octaedros altamente distorcidos) e Nb-O (em octaedros moderadamente distorcidos), formando as ligações Nb-O-Nb; às bandas em ~ 635 (que se estende de 670-612 cm⁻¹), 560 e 500cm⁻¹ são associadas às ligações Nb-O em octaedros NbO₆ moderadamente distorcidos.^{16,29,77}

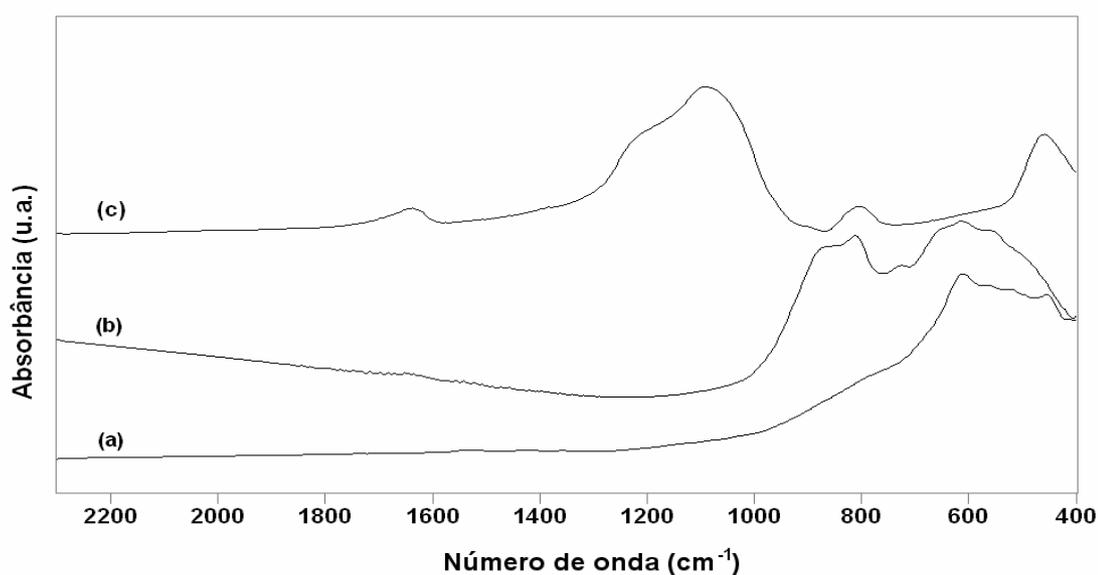


Figura 45. Espectros FTIR de: (a) CuO, 300 °C; (b) Nb₂O₅, 800 °C e, (c) SiO₂-Al₂O₃, 25 °C.

Na Figura 46 são mostrados os espectros de FTIR das amostras de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparadas via co-impregnação com razão em massa de 1:10 de $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (com teores em CuO de 0,5, 1,0 e 1,5%) e calcinadas a 300°C . Em analogia ao espectro da sílica alumina (Figura 45), as principais bandas apresentadas referem-se às fortes absorções do suporte (sílica-alumina). Pode-se observar também, um deslocamento da banda de 930 cm^{-1} para $\sim 900\text{ cm}^{-1}$, os quais são associados com as interações entre as espécies de óxido de cobre e/ou de nióbio com os grupos Si-O^- do suporte, originando ligações Si-O-Nb e/ ou Si-O-Cu .⁷⁷

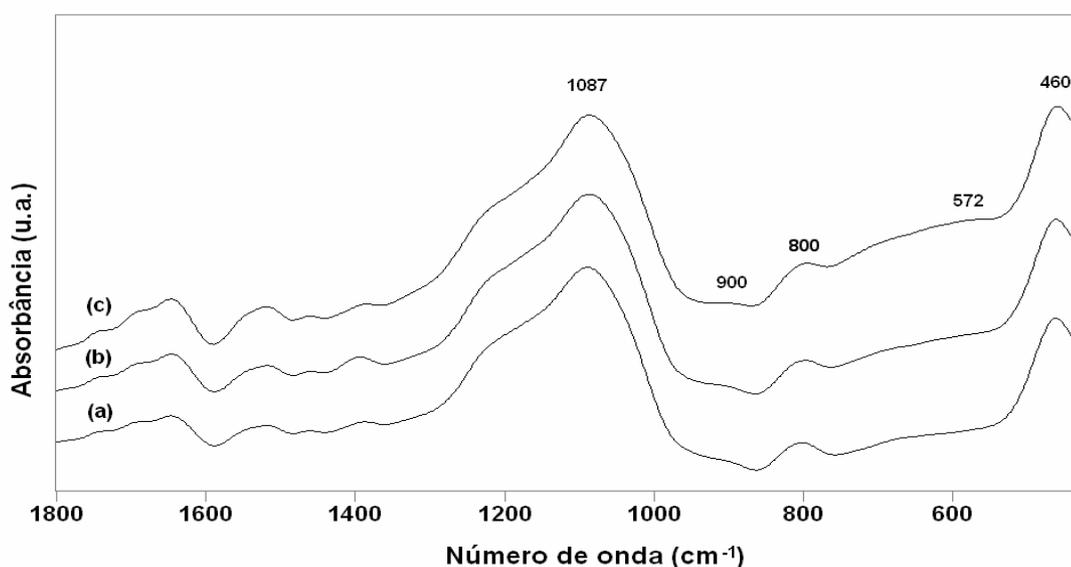


Figura 46. Espectros FTIR do $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) 5%, (b) 10% e (c) 15% em massa de CuO , co-impregnados na razão em massa de 1:10 de $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ e calcinados a 300°C /6h.

Nas Figuras 47 e 48 são mostrados os espectros de FTIR das amostras dos sistemas contendo $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados via co-impregnação na razão em massa de 1:1 de $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (com teores em CuO de 2, 5, 10 e 15%) e calcinadas a 300 e 800°C / 6h. Na temperatura de calcinação de 300°C (Figura 47), as principais bandas são referentes às absorções do suporte. Além da banda em $\sim 908\text{ cm}^{-1}$, associada às ligações Si-O-Nb e/ ou Si-O-Cu . Com o aumento na temperatura de calcinação para 800°C (Figura 48), surgem absorções novas em $\sim 878, 692$ e 625 cm^{-1} , possivelmente associadas às vibrações do Nb_2O_5 referentes às ligações Nb-O (625 cm^{-1}) e Nb=O (878 cm^{-1}), possivelmente influenciadas pelas espécies de CuO , que apresentam absorções em $\sim 476, 537$ e 588 cm^{-1} . A banda

em torno de 900 cm^{-1} foi extinta e a banda em 578 cm^{-1} foi deslocada para 548 cm^{-1} evidenciando interações entre o grupo Si-O^- com as espécies de CuO e/ou Nb_2O_5 , formado as ligações Si-O-Nb e/ ou Si-O-Cu .⁷⁷

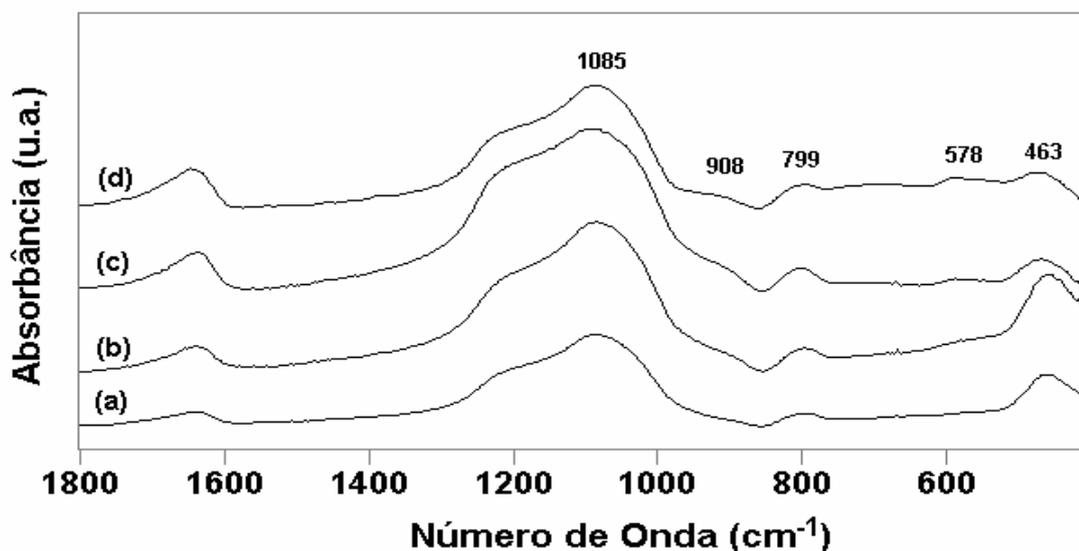


Figura 47. Espectros de FTIR do $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) 2%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% em massa de CuO , co-impregnados na razão em massa de 1:1 de $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ e calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ /6h.

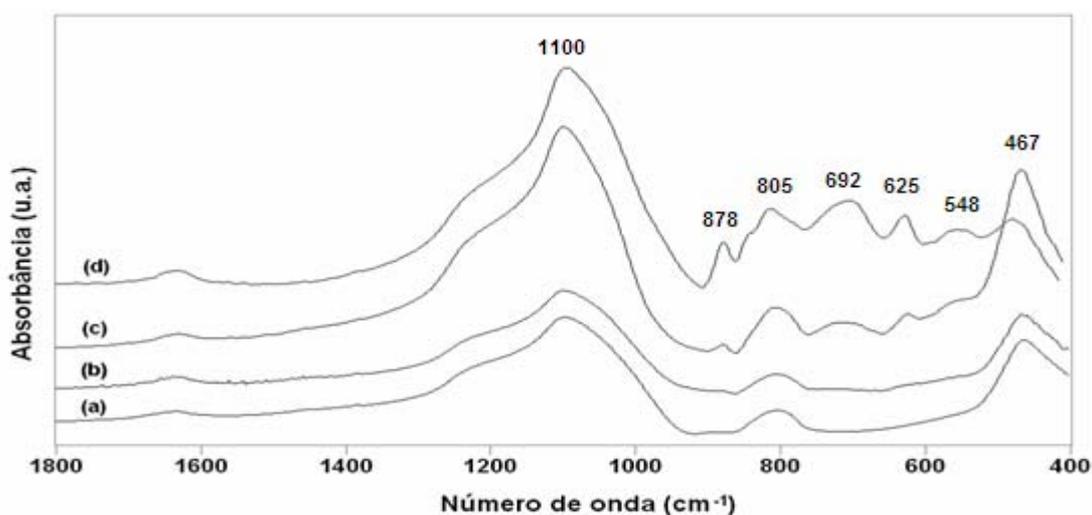


Figura 48. Espectros de FTIR do $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) 2%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% em massa de CuO , co-impregnados na razão em massa de 1:1 de $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ e calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ /6h.

Na Figura 49 são mostrados os espectros de FTIR das amostras dos materiais contendo $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Nos sistemas preparados na razão em massa de 1:10 em $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$, as principais bandas são referentes às fortes absorções do suporte com prováveis contribuições do CuO e do Nb_2O_5 .

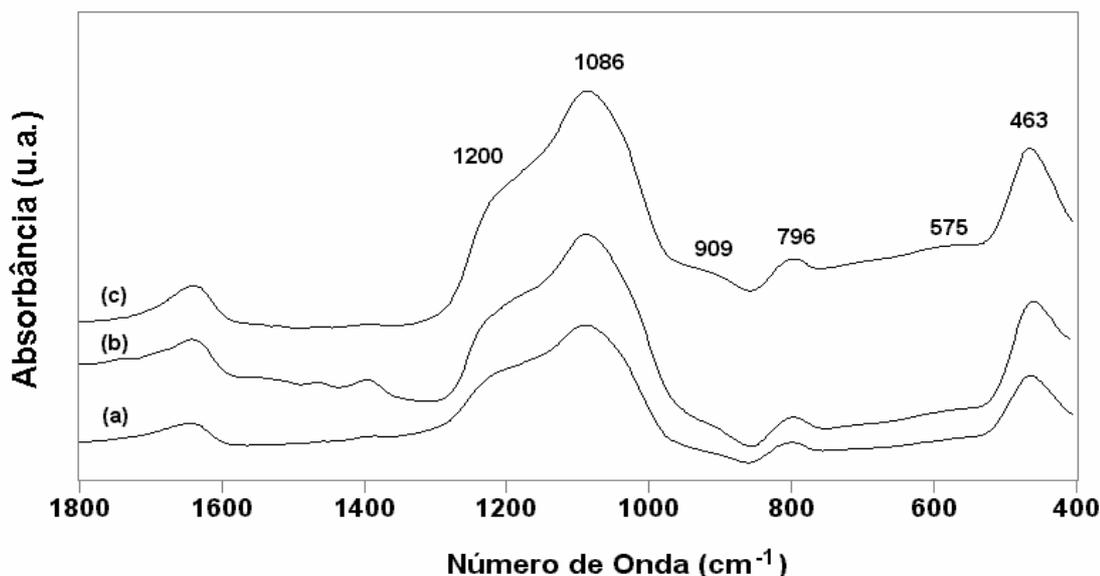


Figura 49. Espectros de FTIR do $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) 5%, (b) 10% e (d) 15% em massa de CuO , impregnados seqüencialmente na razão em massa de 1:10 de $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ e calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ /6h.

5.5. DRIFTS

Na Figura 50 são mostrados os espectros de DRIFTS das amostras de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $550\text{ }^\circ\text{C}$ /12h. Observa-se no espectro da sílica-alumina um pico intenso em $\sim 3740\text{ cm}^{-1}$, associado às hidroxilas dos silanóis terminais (Si-OH); uma banda larga em $\sim 3577\text{ cm}^{-1}$, possivelmente relacionada a água adsorvida fisicamente.^{16,80}

Os espectros de DRIFTS das amostras de CuO a $300\text{ }^\circ\text{C}$ /6h e do Nb_2O_5 a 300, 600 e $800\text{ }^\circ\text{C}$ /6h são mostrados na Figura 51. No espectro de DRIFTS da espécie de CuO os grupos OH mostraram-se ausentes. Quanto ao pentóxido de nióbio (Figura 51) observa-se no sólido calcinado em $300\text{ }^\circ\text{C}$, uma banda larga com máximo em $\sim 3430\text{ cm}^{-1}$ e além disso, um pequeno ombro em $\sim 3670\text{ cm}^{-1}$. Porém, com o aumento da temperatura de calcinação para $600\text{ }^\circ\text{C}$ ou $800\text{ }^\circ\text{C}$, observa-se o surgimento de um pico em 3430 cm^{-1} e uma banda larga em $\sim 3670\text{ cm}^{-1}$, podendo

associar ao pico em 3430 cm^{-1} , a presença de OH terminais ligados através de pontes de hidrogênio, o qual geralmente se apresenta em região de baixa frequência em outros sólidos.⁸⁰ O pico em 3670 cm^{-1} , foi atribuído aos grupos OH dos octaedros de óxido de nióbio.

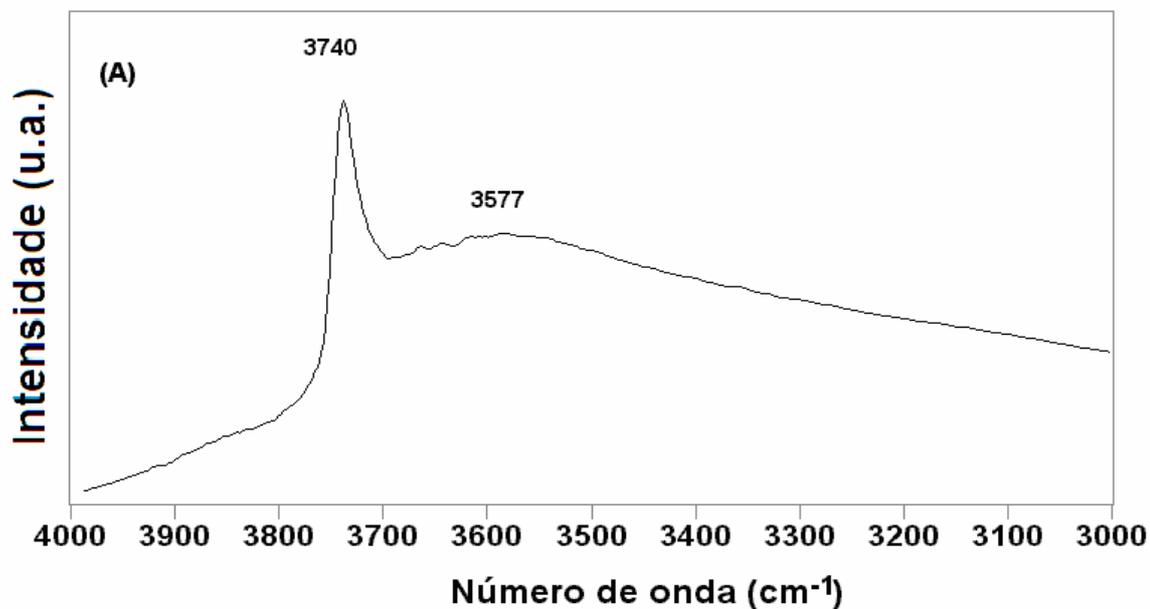


Figura 50. Espectros de DRIFTS de: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada a 550°C /12h.

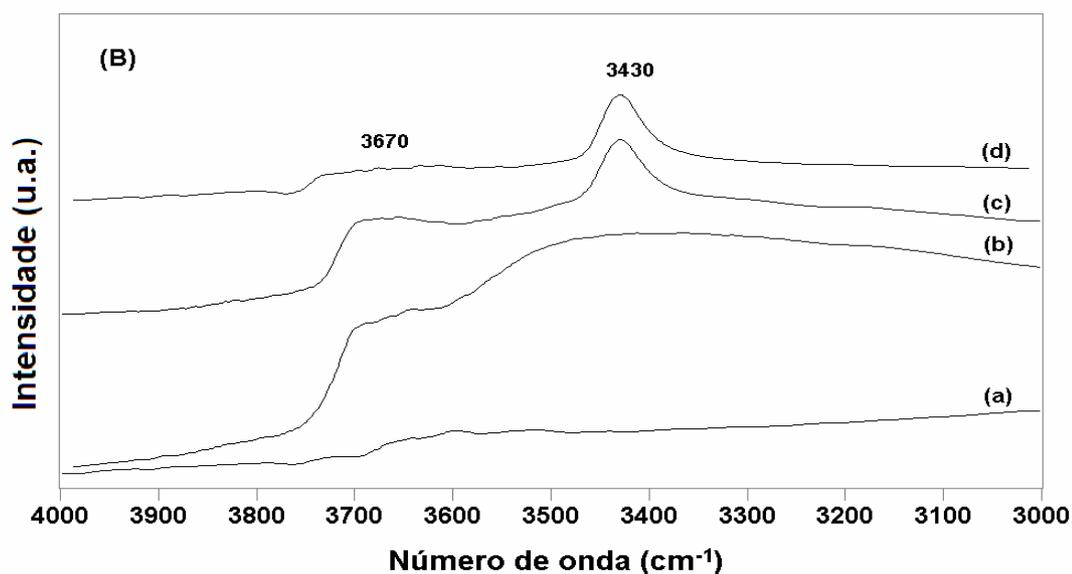


Figura 51. Espectros de DRIFTS de: (a) CuO 300°C /6h (b), Nb_2O_5 300°C /6h (c), Nb_2O_5 600°C /6h (d), Nb_2O_5 800°C /6h.

Na Figura 52 são mostrados os espectros de DRIFTS das amostras de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparadas via co-impregnação na razão em massa de 1:1 de $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ e calcinadas em $300\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$. Observa-se um pico intenso em $\sim 3734\text{ cm}^{-1}$, associado aos OH dos silanóis terminais (Si-OH) existentes na sílica-alumina e, a banda larga com máximo em $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$, é decorrente da presença de água adsorvida fisicamente.

Com o aumento do teor de CuO e Nb_2O_5 ocorre um decréscimo na intensidade do pico em $\sim 3734\text{ cm}^{-1}$ (Figura 52), evidenciando o consumo das hidroxilas terminais do suporte. Isto leva a supor que na preparação destes sistemas uma das interações ocorre entre as hidroxilas do suporte com os precursores de cobre e de nióbio. Uma outra suposição é que com alto teor de CuO e Nb_2O_5 (25% em massa) deveria ocorrer a consumação completa das hidroxilas do suporte, conforme apresentada nos sistemas contendo $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 25% em massa de Nb_2O_5 ,¹⁶ porém, este fato não foi observado, indicando a possibilidade do óxido de cobre interagir com o pentóxido de nióbio. Além disso, a indicação da formação de niobato de cobre pelos difratogramas demonstra, sem equívoco, interação das espécies de cobre e nióbio na superfície da sílica-alumina.

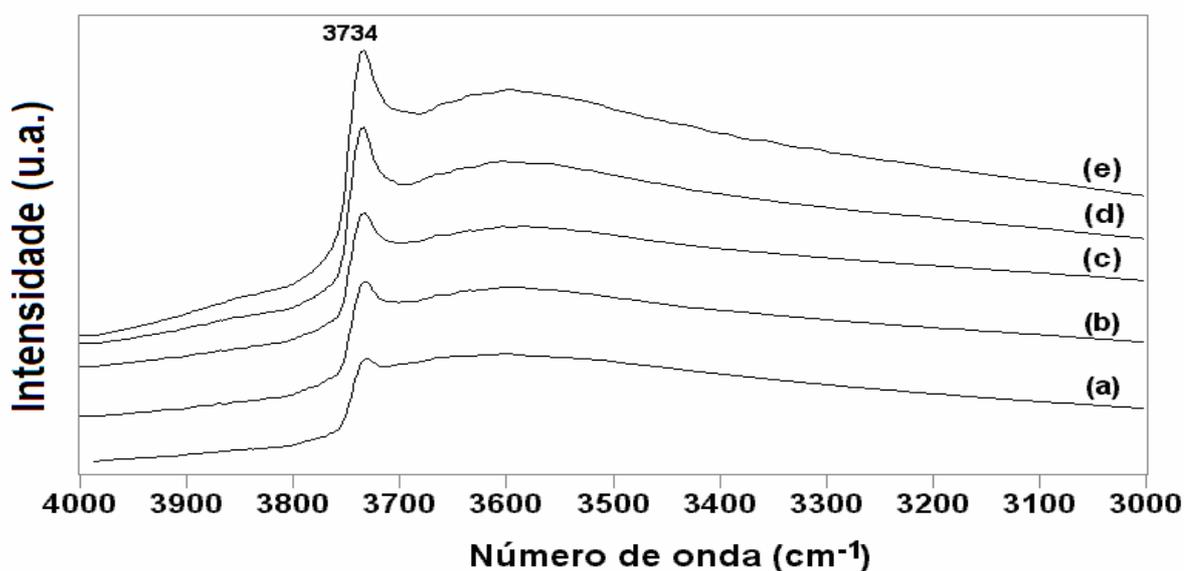


Figura 52. Espectros de DRIFTS do $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) 25, (b) 15%, (c) 10%, (d) 5% e (e) 2% em massa de CuO , co-impregnados na razão em massa de 1:1 de $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ e calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$.

5.6 Espectroscopia FTRaman

Na Figura 53 são apresentados os espectros FTRaman das amostras de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, CuO e Nb_2O_5 . Na amostra de Nb_2O_5 foram observadas bandas com máximos em torno de 993, 900, 842, 680, 630, 550 e 466 cm^{-1} , atribuído às bandas em ~ 993 e 900 cm^{-1} , as vibrações simétricas e assimétricas das ligações $\text{Nb}=\text{O}$ presentes em octaedros de NbO_6 altamente distorcidos. A banda em 842 cm^{-1} é associada com maior coerência às ligações Nb-O-Nb colineares entre dois grupos NbO_6 ligados através do vértice; à banda em 466 cm^{-1} associam-se às vibrações Nb-O em tetraedros de NbO_4 e, as bandas em torno de 680, 630 e 550 cm^{-1} , são atribuídas às vibrações dos diferentes poliedros presentes no Nb_2O_5 (comumente atribuídas aos octaedros de NbO_6 moderadamente distorcidos, espécies de NbO_7 e NbO_8 existentes no pentóxido de nióbio hidratado).^{16,29} A amostra de sílica-alumina mostra a ausência de bandas Raman, mas o CuO apresenta banda Raman em ~ 290 , 340 e 620 cm^{-1} , que são atribuídas, respectivamente, aos modos vibracionais A_g , B_{1g} e B_{2g} do *bulk* cristalino do CuO .⁸¹

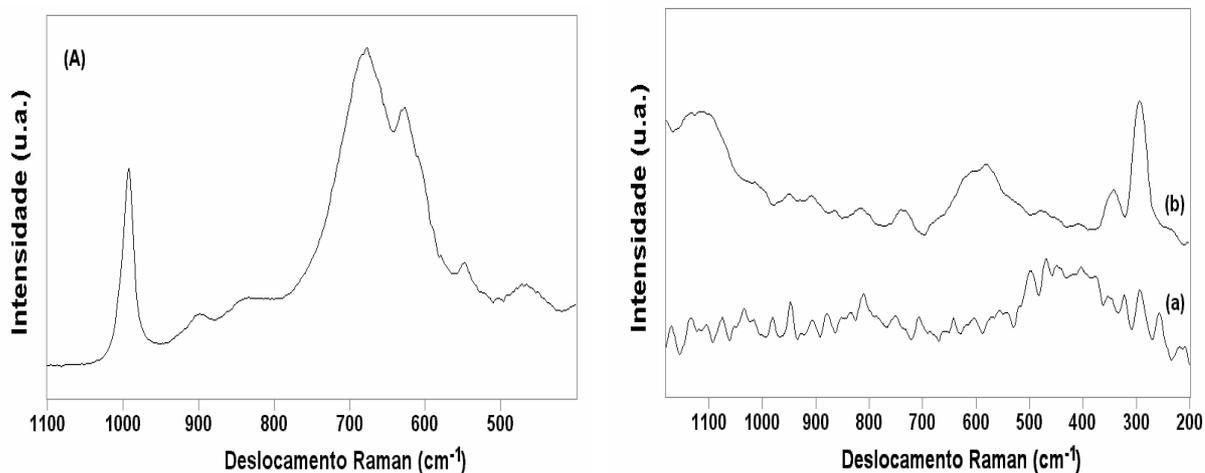


Figura 53. Espectros de FTRaman de: (A) Nb_2O_5 , $800 \text{ }^\circ\text{C}$ / 3h (B) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) e CuO $300 \text{ }^\circ\text{C}$ / 6h (b).

Na Figura 54 são mostrados os espectros Raman das amostras de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparadas pelo método de co-impregnação, com razão em massa de 1:10 em $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (com teores em CuO de 0, 5, 1,0 e 1,5%) e calcinadas a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ / 6h . Pode-se observar o deslocamento das bandas em $\sim 976 \text{ cm}^{-1}$ para $\sim 992 \text{ cm}^{-1}$ com o aumento do teor de Nb_2O_5 (5-15%). Os picos em torno de 930 cm^{-1} e $600\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$, aumentam a intensidade mediante o aumento do teor de

Nb_2O_5 e CuO co-impregnados. Aos picos em torno de $930\text{-}992\text{ cm}^{-1}$, são associadas às ligações $\text{Nb}=\text{O}$ (octaedros altamente distorcidos) e os picos em $\sim 600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, são relacionados às ligações Nb-O (octaedros levemente distorcidos).⁷

As amostras de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparadas com razão em massa de 1:1 em $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (com teores de CuO em 2, 5, 10 e 15%) e calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$, tiveram a ausência de bandas Raman. Isto se decorre, possivelmente, da grande influência do CuO sobre o Nb_2O_5 formado na superfície do suporte, ocasionando, portanto, uma inibição das vibrações Raman decorrente das interação entre estes dois óxidos.

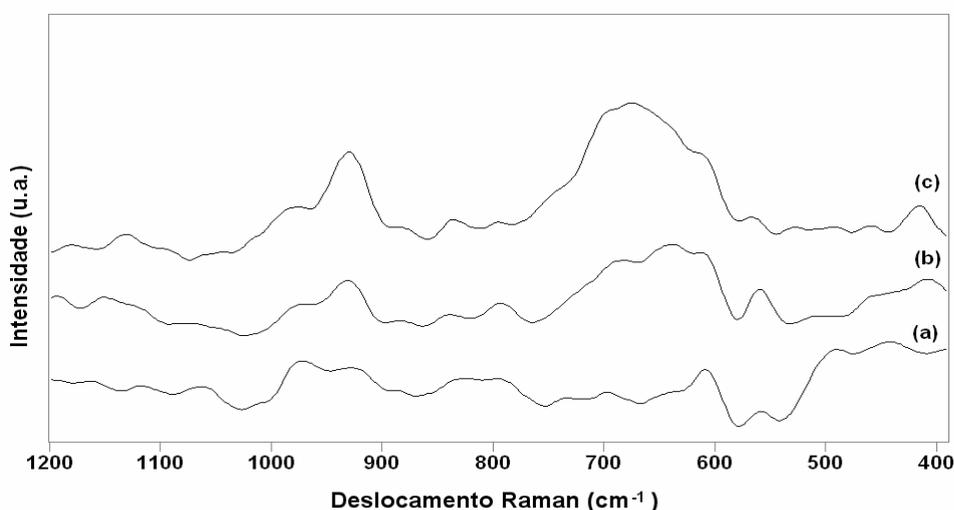


Figura 54. Espectros de FTRaman do $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) 0,5%, (b) 1,0% e (d) 1,5% em massa de CuO , co-impregnados na razão em massa de 1:10 de $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ e calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$.

As amostras de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparadas pelo método de impregnação seqüencial, com razão em massa de 1:10 em $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (com teores em CuO de 0,5, 1,0 e 1,5%) e calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$, não mostraram bandas de espalhamento Raman, decorrente da influência das espécies de CuO sobre as fases superficiais de do óxido de nióbio. Isto porque na ausência desse óxido os espectros de FTRaman das amostras e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teores de 15% em massa de Nb_2O_5 mostravam duas bandas em 690 e 933 cm^{-1} , atribuídas à mistura das fases T e H- Nb_2O_5 .^{16,75}

5.7. CONCLUSÕES

Os novos materiais catalíticos baseados em $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por diferentes métodos, teores de óxidos e condições de calcinação, indicam em sua caracterização que aqueles obtidos por co-impregnação na razão de 1:1 em relação à massa de $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$, exibindo distintas fases ativas de acordo com o teor de óxido e temperatura de calcinação.

Em temperaturas mais baixas (300 °C) a partir de 5% em massa de CuO , há o predomínio de fase cristalina de CuO , enquanto que em temperaturas altas (800 °C) com teores acima de 10% existe uma mistura de fases cristalinas referentes às espécies de CuO , Nb_2O_5 e CuNb_2O_6 .

CONCLUSÃO FINAL

A transição de fase em 1364 °C (valor médio), exibida pelas amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ são referentes a diferentes fases do Nb_2O_5 e depende do teor de Nb_2O_5 suportado. Com teores a partir de 15% predominam a fase H enquanto que com teores abaixo de 10% forma-se a fase T.

Comparando os catalisadores de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por diferentes métodos (grafitização com CH_2Cl_2 ou etanol, e impregnação aquosa), aqueles preparados por grafitização foram os mais estáveis, em decorrência de exibir a formação apenas da fase T (estrutura ortorrômbica). Isso evidencia interações mais fortes das espécies superficiais com o suporte naqueles materiais preparados em diclorometano, embora nem todas as hidroxilas do suporte tenham sido consumidas nas interações, conforme foi evidente na amostras de 25% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparada via impregnação aquosa.

Os catalisadores de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnação aquosa exibem partículas mais dispersas, o que foi comprovado pela apresentação de cristalinidade somente com teor a partir de 15%. Contudo, os catalisadores contendo 10% em massa de Nb_2O_5 mostraram valores semelhantes de calor de reação com piridina, independente do método de preparação, exibindo boa conversão de álcoois (etanol, n-butanol ou iso-pentanol) na reação de esterificação com ácido acético.

$\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por diferentes métodos, teores de óxidos e condições de calcinação, indicam que aqueles obtidos por co-impregnação na razão de 1:1 em relação à massa de $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$, exibiram distintas fases (CuO , Nb_2O_5 e CuNb_2O_6) de acordo com o teor de óxido e temperatura de calcinação (800°C). Em contraste, em temperaturas mais baixas (300 °C) a partir de 5% em massa de CuO , há o predomínio de fase cristalina de CuO , enquanto que em temperaturas altas (800 °C) com teores acima de 10% existe uma mistura de fases cristalinas referentes às espécies de óxidos.

Os Catalisadores contendo Nb_2O_5 suportado em CCA amorfa ou cristalina apresentam uma forte interação das espécies superficiais de óxido de nióbio, evidenciado pela formação das fases TT e T- Nb_2O_5 e pela ausência de transição de fases nas curvas de TG/DTA. Mostrando-se eficientes na conversão de ácido oléico com etanol, em especial na amostra contendo 10% em massa de Nb_2O_5 , ao exibir 97% de conversão do ácido oléico com razão de 1:6 (ácido oléico:etanol), no

período de 4h. Pode-se também atribuir a viabilidade do uso do catalisador de 10% Nb₂O₅/CCA amorfa, no processo de transesterificação de óleo de soja com etanol, por apresentar 100% na conversão do óleo de soja, utilizando razão molar de 1:10 (óleo de soja:etanol).

O catalisador contendo 10% de CuO/CCA amorfa, calcinado a 300 °C, demonstrou apresentar espécies de CuO bem dispersas na superfície da CCA amorfa. A conversão total de óleo de soja na transesterificação utilizando razão de 1:30 ou 1:10 (óleo:etanol), a 200 °C, nos períodos de 4h a 22h, revelaram o potencial catalítico deste sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Greenwood N. M.; Earnshaw A. "Chemistry of the Elements," Pergamon Press, Oxford, **1994**.
2. <http://www.sonaquimica.hpg.ig.com.br/sonaquimica/Familia%20B.htm> acessado em **2006**.
3. Departamento Nacional de Produção Mineral: <http://www.dnpm.gov.br> . acessado em **2006**
4. Lee, J. D., "Química Inorgânica: não tão Concisa", tradução da 5ª edição inglesa, Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, **1999**.
5. <http://www.cbmm.com.br> acessado em **2006**.
6. Ushikubo T., *Catal. Today* **2000**, 57, 331.
7. Nowak I., Ziolk M., *Chem Rev.* **1999**, 99, 3603.
8. Burcham L. J., Dtko, J., Wachs I. E., *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 6015.
9. Védrine, J.C., Coudurier, G., Ouqour, A., Oliveira P. P.G., Volta, J.C., *Catal. Today* **1996**, 28, 3.
10. Wachs, I. E., Jehng, J.-M., Deo, G., Hu, H., Arora, N., *Catal. Today* **1996**, 28, 199.
11. Tanabe, K., Okazaki, S., *Appl. Catal. A.* **1995**, 133,191.
12. Jehng J.-M., Wachs I., E., *Catal. Today* **1990**, 8, 37.
13. Guo, C., Qian, Z., *Catal. Today* **1993**, 16, 379.
14. Ushikubo, T., Koike, Y., Wada, K., Xie, L., Wang, D., Guo, X., *Catal. Today* **1996**, 28, 59.
15. Ko, E. I., Weissman, J. G., *Catal. Today* **1990**, 8, 27.
16. Braga, V.S., Dias, J.A., Dias, S.C.L., Macedo, J.L., *Chem. Mater.* **2005**, 17, 690.
17. Ushikubo, T., Lizuka, T., Hattori, H., Tanabe, K., *Catal. Today* **1993**, 16, 291.
18. Hasegawa, S., Aritani, H., Kudo, M., *Catal. Today* **1993**, 16, 371.
19. Ross, J. R. H., Smits, R. H. H., Seshan, K., *Catal. Today* **1993**, 16, 503.
20. Jehng J.-M., Wachs I., E., *J. Mol. Catal* **1991**, 67, 369.
21. Hanaoka, T.-A., Takeuchi, K., Matsuzaki, T., Sugi, Y., *Catal. Today* **1990**, 8, 123.
22. Schmal, M., Aranda, D. A. G., Soares, R. R., Noronha, F. B., Frydman, A., *Catal. Today* **2000**, 57, 169.
23. Noronha, F. B., Aranda, D. A. G., Ordine, A. P., Schmal, M., *Catal. Today* **2000**, 57, 275.
24. Ziolk, M., *Catal. Today* **2003**, 78, 47.
25. Cherian, M., Rao, M. S., Deo.G., *Catal. Today* **2003**, 78, 379.
26. Okazaki, S., Wada, N., *Catal. Today* **1993**, 16, 349.
27. Holtberg F., Reisman A., Berry M., Berkenblit M., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2039.
28. Meyer R. J., Gmelins Handbuch der Inorganischen Chemie Achte Auflage.
29. BRAGA V. S., dissertação de mestrado; Preparação e caracterização de catalisadores de Pentóxido de Nióbio Suportado em Sílica-Alumina - UnB, **2003**.
30. Campanati, M.; Fornasari, G. e Vaccari, A. *Catal. Today* **2003**, 77, 299.
31. Jehng J.-M., Wachs I. E., *Catal. Today* **1993**, 16, 417.
32. Pereira, E. B., Pereira, M. M., Lam Y. L., Prez C. A. C., Schmal M., *Appl. Catal A* **2000**, 197, 99.
33. Moggi, P., Albanesi, G., *Appl. Catal.* **1991**, 68, 285.

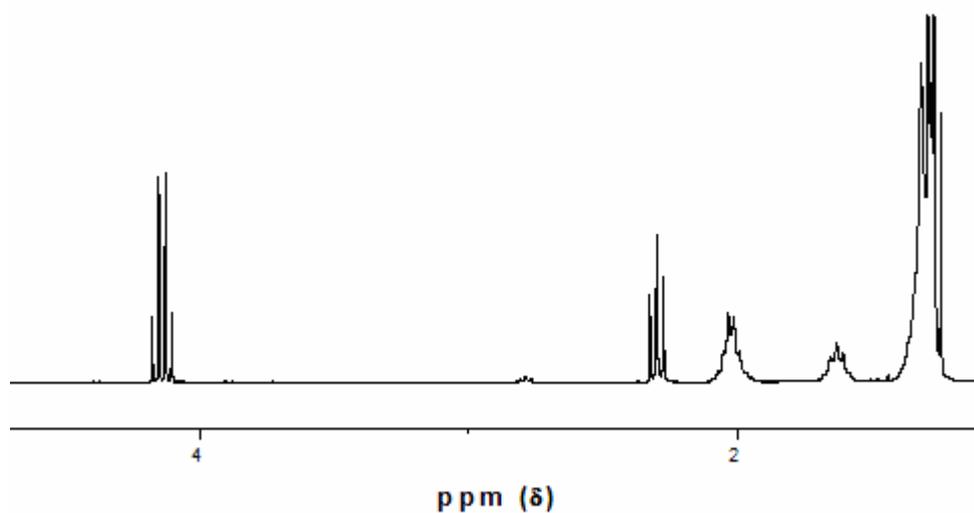
34. Da Silva, C.L.T., Camorim V. L. V., Zotin J. J., Pereira M. L.R. D., Faro A D., *Catal. Today*, **2000**,57, 209.
35. Wang, C.-P., Yeh C.-T., *J. Catal.* **1999**, 182, 48.
36. Mendes, F.M.T., Perez C.A., Noronha, F. B., Schmal, M., *Catal. Today* **2003**, 78, 449.
37. Da Silva C. L. T., Camorim V. L. V. Zotin J. J., Faro, A. C., Rocco, M. L. M., *Química Nova* **1998**, 21, 157.
38. Tanaka T., Yoshida T., Yoshida H., Aritani H., Funabiki t., Yoshida S., Jehg J-M., Wachs E.I., *Catal. Today* **1996**, 28, 71.
39. Jehng J.-M., Wachs I. E., *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7373.
40. Francisco, M. S. P., Landers, R., Gushikem, Y., *J. Solid. Stat. Chem.* **2004**, 177, 2432.
41. Shirai, M., Ichikuni, N., Asakura, K., Iwasawa, Y., *Catal. Today* **1990**, 8, 57.
42. Burke, P. A., Ko, E. I., *J. Catal.* **1991**, 129, 38.
43. Yahiro H., Iwamoto M., *Appl. Catal. A* **2001**, 222, 163.
44. Yamada K., Pophal C., Segawa K., *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 2, 549.
45. Bennice S., Gervasini A., *Appl. Catal. B* **2006**, 62, 336.
46. Gervasini A., Manzoli M., Marthra G., Ponti A., Ravasio N., Sordelli L., Zaccheria F., *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7851.
47. Gervasini A., Bennici S., *Appl. Catal. A* **2005**, 281, 199.
48. Bennici S., Carniti P., Gervasini A., *Catal. Lett.* **2004**, 98, 187.
49. Bennici S., Gervasini A., Ravasio N., Zaccheria F. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5168.
50. Tsay M-T.; Chang F-W. *Appl. Catal. A*.**2000**, 203, 15.
51. Prasetyoko D.; Ramli Z.; Endud S.; Hamdan H.; Sulikowski B.; Wast. Management, **2006**, 26, 1173.
52. Jermy B. R.; Pandurangan A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 146, 237,
53. Blagov S.; Parada S.; Bailer O.; Moritz P.; Lam D.; Weinand R; Hasse H. *Chem Eng Scienc* **2006**, 61, 753.
54. Sepúlveda J. H.; Yori J. C.; Vera C. R. *Appl Catal A* **2005**, 288, 18.
55. Peters T. A.; Benes N. E.; Holmen A.; Keurentjes J. T. F. *Appl Catal A* **2006**, 297, 182.
56. Jermy B. R.; Pandurangan A. *Appl Catal A* **2005**, 288, 25.
57. A. Palani; Pandurangan A. *J. Mol Catal A Chem* **2005**, 226, 129.
58. Kirumakki S. R., Nagaraju N.; Chary K. V. R. *Appl Catal A* **2006**, 229, 185.
59. Guo; Z. Qian *Catal. Today* **1993**, 16, 379.
60. Ushikubo T.; Koike Y.; Wada K.; Xie L.; Wang D.; Guo X. *Catal. Today* **1996**, 28, 59.
61. Foresti M. L.; Ferreira M. L. *Catal. Today* **2005**, 107-108, 23.
62. Hamid S. B. A.; Abdullah F. Z.; Ariyanchira S.; Mifsud M.; Iborra S.; Corma A. *Catal. Today* **2004**, 97, 271.
63. <http://www.biodiesel.org.br> acessado em **2006**
64. Grace F. Ghesti, dissertação de mestrado; Estudo de Catalisadores par Obtenção de Biodiesel por Transesterificação e Determinação do Rendimento por Espectroscopia Raman - UnB, **2006**.
65. Silva C.L. da Maia, dissertação de mestrado; Obtenção de Ésteres Etilícos a partir da Transesterificação de Óleo de Andiroba com Etanol - Unicamp, **2005**.

66. Ghesti G. F., Macedo J. L., Braga V. S., De Souza A. T. C. P., Parente V. C. I., Figueiredo E. S., Resck I. S., Dias J. A., Dias S. C. L. *J. Am. Oil Chem.* **2006**, 83, 597
67. Meher L.C., Sagar D. V., Naik S.N. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2006**, 10, 248.
68. Yong Wang *, Shiyi Ou, Pengzhan Liu, Zhisen Zhang *Energy Conversion and Management* **2007**, 48, 184.
69. Onfroy T., Clet G., Bukallah S.B., Hercules D.M., Houalla M., *Catal. Lett.* **2003**, 89, 15.
70. Corma A., Pérez-Pariente J., *Appl. Catal.* **1990**, 63, 145.
71. Jehng J. M., Wachs I.E. *Chem. Mater.* **1991**, 3, 100.
72. Wachs I.E., Jehng J.M., Deo G., Hu H., Arora N., *Catal. Today* 28, **1996**, 199.
73. Ikeya T., Senna M., *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 105, 243.
74. Huang B.X., Wang K., Church J.S., Li Y-S., *Electrochimica Acta* **1999**, 44, 25
75. Braga V. S., Garcia F. A. C., Dias J. A., Dias S. C. L., Phase transition in niobium pentoxide supported on silica-alumina, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*: article accepted in **2007**.
76. Nakamoto K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd Edition, Wiley-Interscience, New York, **1970**, p. 244.
77. Braga V. S., Garcia F. A. C., Dias J. A., Dias S. C. L., Copper oxide and niobium pentoxide supported on silica-alumina: Synthesis, characterization and application on diesel soot oxidation, *J. Catal.*: article accepted in **2007**.
78. Shaheen W.M. *Thermochem Acta* **2002**, 385, 105.
79. Wang Z., Liu Q., Yu J., Wu T., Wang G., *Appl. Catal. A* **2003**, 239, 87.
80. Tanabe K., Misono M., Ono Y., Hattori H., "New Solid Acids and Bases-their Catalytic Properties", *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 51, **1989**.
81. Yu T. Z., X., Shen Z.X., Wu Y., H., Su W.H., *J. Cryst G.* **2004**, 268, 590.
82. Palermo A., Vazquez J. P. H., Lee A. F., Tikhov M S., Lambertz R. M., *J. Catal* **1998**, 177, 259.
83. Sitarz M., Handke M., Mozgawa W. *Spectrochimica Acta A* **2000**, 56, 1819.
84. Kawano K.; Denofre S.; Gushokem Y. *Vib. Spectrosc* **1994**, 7, 293.
85. Braga V. S., Garcia F. A. C., Dias J. A., Dias S. C. L., Esterification of Acetic Acid with Alcohols Using Supported Niobium Pentoxide on Silica-Alumina Catalysts, *Catal Today*: article accepted in **2007**.

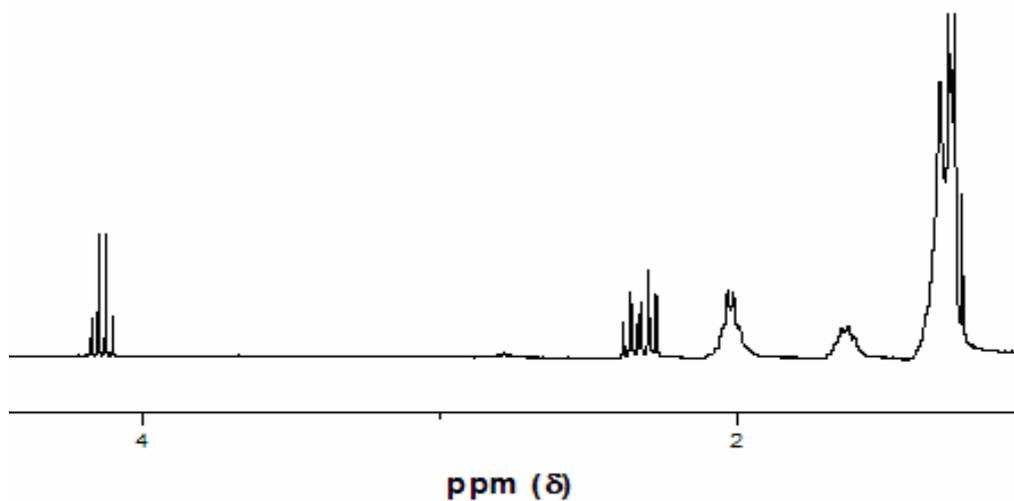
ANEXOS

1. ESPECTROS DE RMN DE ^1H

1.1. Reações de esterificação de ácido oleico com etanol

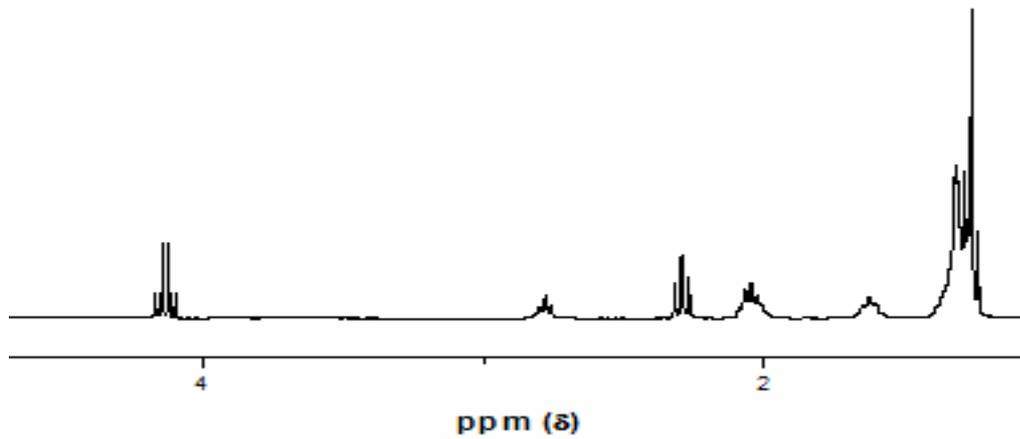


100% de conversão do ácido oléico.

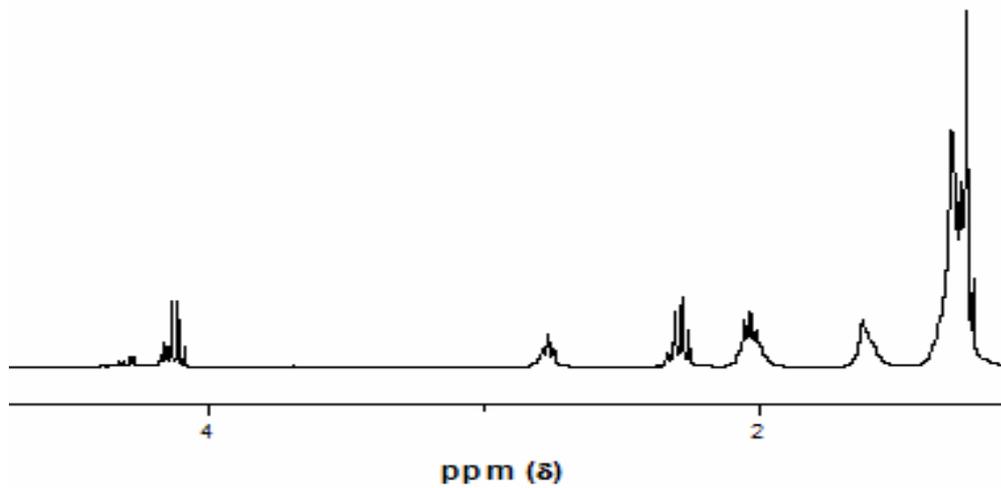


~60% de conversão do ácido oléico

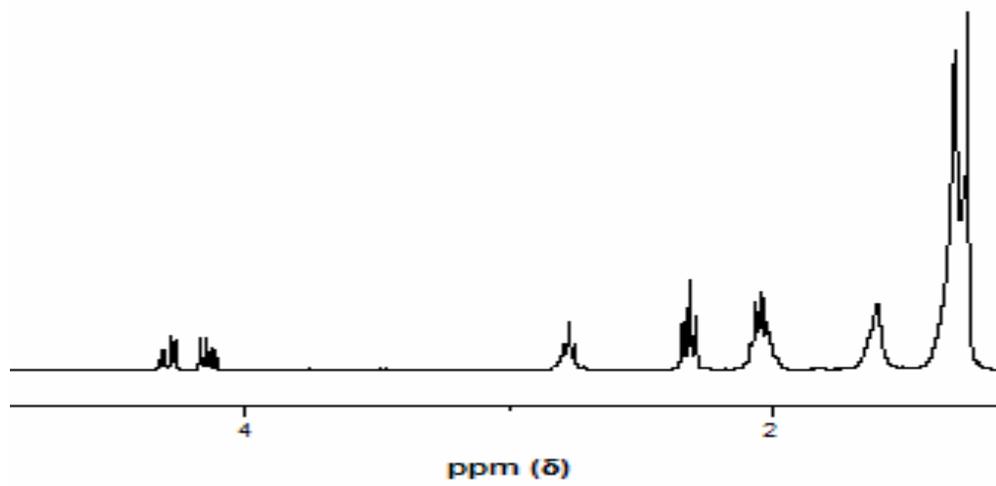
1.2. Reações de transesterificação de óleo de soja com etanol



100% de conversão do óleo de soja

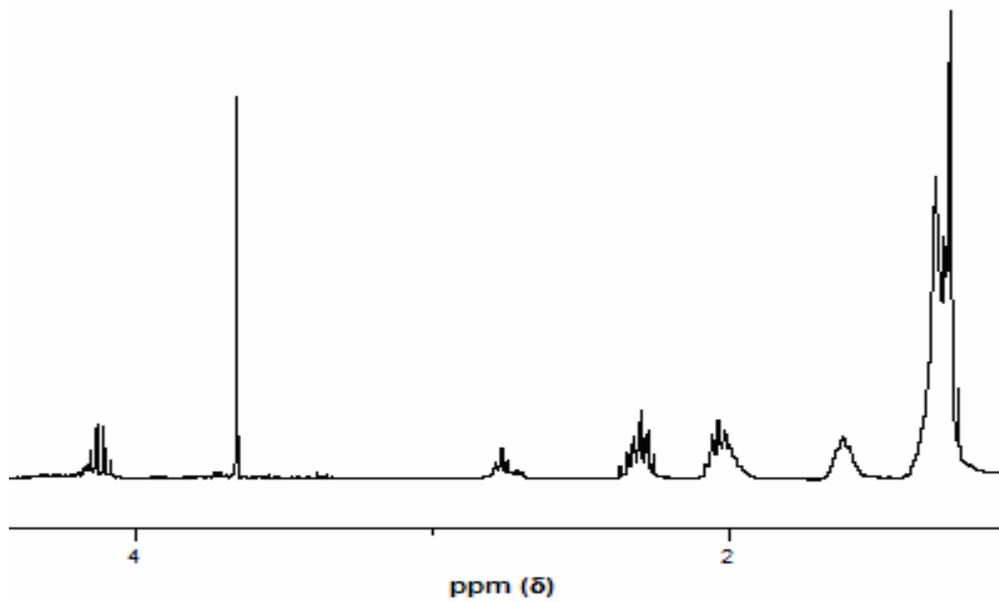


~60% de conversão do óleo de soja

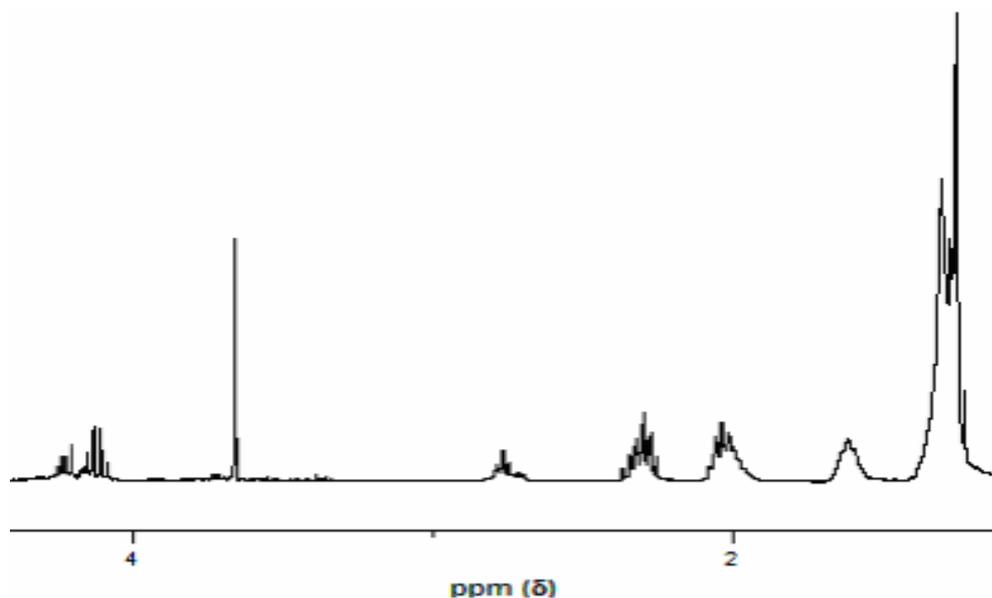


Óleo de soja puro

1.3. Reações de transesterificação de óleo de soja com metanol



77% de conversão do óleo de soja



30% de conversão do óleo de soja

2. Picos obtidos nos difratogramas

2.1. Nb₂O₅ mássico

2.1.1. Calcinação: 450 °C/ 3h

FILE: NB2O5450.MDI

IDEN: Valdeilson

SCAN: Range=2.0-60.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 02-18-02@19:25

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
17.250	5.1363				25	27	1.7	3	0.3	0.079
22.454	3.9563				41	1563	100.0	577	74.1	0.295
28.400	3.1400				82	1388	88.8	779	100.0	0.449
36.598	2.4533				39	664	42.5	325	41.7	0.391
46.049	1.9694				47	279	17.9	122	15.6	0.347
50.452	1.8074				76	201	12.9	146	18.7	0.580
55.100	1.6654				42	293	18.7	216	27.6	0.587
55.998	1.6408				49	173	11.1	129	16.4	0.592
58.905	1.5665				48	73	4.7	36	4.6	0.390

2.1.2. Calcinação: 500 °C/ 3h

FILE: NB205500.MDI

IDEN: nb500 antigo

SCAN: Range=2.0-60.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 02-05-02@19:36

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
22.506	3.9473				35	1821	100.0	600	74.9	0.264
28.445	3.1352				70	1479	81.2	801	100.0	0.433
36.646	2.4502				31	655	36.0	330	41.2	0.403
42.649	2.1182				25	26	1.4	9	1.1	0.269
46.101	1.9673				27	335	18.4	145	18.0	0.345
50.504	1.8056				72	195	10.7	146	18.2	0.598
55.106	1.6652				39	311	17.1	201	25.1	0.517
56.000	1.6407				50	150	8.2	103	12.8	0.546
58.802	1.5691				44	61	3.3	39	4.8	0.500

2.1.3. Calcinação: 600 °C/ 3h

FILE: NB205600.MDI

IDEN: nb600 antigo

SCAN: Range=2.0-60.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 02-05-02@19:12

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
16.866	5.2525				19	61	2.6	18	2.6	0.233
22.498	3.9487				26	2324	100.0	621	92.1	0.214
25.451	3.4968				32	25	1.1	3	0.4	0.090
28.251	3.1563				49	1716	73.8	674	100.0	0.314
32.697	2.7365				25	57	2.5	15	2.2	0.204
34.354	2.6082				24	29	1.2	5	0.6	0.114
36.455	2.4626				30	709	30.5	285	42.2	0.320
42.455	2.1274				17	62	2.7	25	3.7	0.319
44.950	2.0150				33	87	3.7	31	4.6	0.285
46.056	1.9691				32	408	17.6	138	20.4	0.270
48.503	1.8754				26	30	1.3	17	2.4	0.435
49.755	1.8310				83	155	6.7	51	7.5	0.262
50.801	1.7958				32	302	13.0	175	25.9	0.461
55.004	1.6681				33	347	14.9	219	32.5	0.505
56.253	1.6339				38	170	7.3	83	12.2	0.388
58.594	1.5741				35	112	4.8	54	7.9	0.382

2.1.4. Calcinação: 800 °C/ 3h

IDEN: NB8003H forno pequeno

SCAN: Range=2.0-60.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 08-16-04@17:54

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
16.950	5.2266				99	50	3.1	6	1.3	0.083
22.543	3.9408				120	1601	100.0	320	82.7	0.160
25.549	3.4837				125	54	3.4	6	1.4	0.081
28.291	3.1519				141	1576	98.4	387	100.0	0.196
28.889	3.0880				138	628	39.2	164	42.4	0.208
32.700	2.7363				120	53	3.3	6	1.3	0.078
36.500	2.4597				127	625	39.0	153	39.6	0.196
42.553	2.1228				103	68	4.2	19	4.7	0.214
45.004	2.0127				108	109	6.8	30	7.5	0.213
46.098	1.9674				112	363	22.7	93	23.9	0.204
49.755	1.8311				126	187	11.7	48	12.3	0.202
50.858	1.7939				121	254	15.9	88	22.5	0.274
55.252	1.6612				125	236	14.7	103	26.4	0.346
56.346	1.6315				122	157	9.8	44	11.2	0.221
58.555	1.5751				108	118	7.4	44	11.3	0.296

2.2. Sistemas contendo Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃

2.2.1. NbSiAl-DM (solvente: diclorometano)

2.2.1.2. 5% em massa de Nb₂O₅ a 800°C

FILE: DM5%800.MDI

IDEN: dm5%800 lavado(c1)

SCAN: Range=2.0-60.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 01-27-03@20:19

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
22.656	3.9215				110	58	100.0	17	100.0	0.221
28.302	3.1507				70	48	82.8	11	67.2	0.179
36.651	2.4499				33	33	56.9	8	44.4	0.172

2.2.1.3. 10% em massa de Nb₂O₅ a 800°C

FILE: DM10%800.MDI

IDEN: dm10%800 lavado(c1)

SCAN: Range=2.0-60.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 01-27-03@19:56

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
22.692	3.9154				104	83	100.0	21	79.2	0.193
28.350	3.1455				62	73	88.0	26	100.0	0.277
55.395	1.6572				23	23	27.7	7	24.3	0.214

2.2.1.4. 15% em massa de Nb₂O₅ a 800°C

FILE: DM15%800.MDI

IDEN: dm15%800 lavado(c1)

SCAN: Range=2.0-60.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 01-27-03@19:24

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
22.696	3.9147				98	101	100.0	36	94.7	0.278
28.441	3.1357				58	83	82.2	38	100.0	0.357
36.557	2.4560				36	32	31.7	8	20.9	0.194
46.301	1.9593				24	34	33.7	10	24.5	0.213
55.446	1.6558				26	26	25.7	9	23.5	0.268

2.2.1.5. 25% em massa de Nb₂O₅ a 800°C

FILE: VAL.MDI

IDEN: c1800 val ci

SCAN: Range=2.0-60.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 01-17-03@13:10

FIND: Filter=15p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
2.188	40.3499				56	72	28.8	48	62.9	0.522
22.658	3.9212				75	250	100.0	74	98.3	0.235
28.397	3.1404				62	200	80.0	75	100.0	0.299
28.987	3.0778				54	114	45.6	43	56.7	0.298
36.647	2.4501				30	88	35.2	31	40.5	0.275
37.192	2.4155				24	34	13.6	12	14.9	0.262
46.295	1.9595				26	52	20.8	18	23.1	0.266
49.707	1.8327				28	33	13.2	4	4.7	0.086
50.951	1.7908				26	38	15.2	12	15.8	0.248
55.298	1.6599				32	41	16.4	18	23.1	0.337
58.559	1.5750				28	29	11.6	5	6.6	0.135

2.2.2. NbSiAl-ET (Solvente: ácido acético)

2.2.2.1. 5% em massa de Nb₂O₅ a 800°C

FILE: AC5%800.MDI

IDEN: ac5%8003h

SCAN: Range=2.0-60.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 01-31-03@15:47

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
22.549	3.9399				114	42	100.0	5	100.0	0.091

2.2.2.2. 10% em massa de Nb₂O₅ a 800°C

FILE: AC10%800.MDI

IDEN: ac10%8003h

SCAN: Range=2.0-60.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 01-31-03@16:16

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
12.148	7.2799				31	25	43.1	3	18.1	0.066
22.662	3.9204				109	58	100.0	11	90.3	0.141
28.399	3.1401				66	55	94.8	12	100.0	0.165
33.550	2.6689				37	31	53.4	3	23.3	0.068

2.2.2.3. 15% em massa de Nb₂O₅ a 800°C

FILE: AC15%.MDI

IDEN: ac.15% 800oc 3h

SCAN: Range=2.0-60.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 01-29-03@19:29

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
22.795	3.8979				98	62	100.0	7	45.7	0.081
25.050	3.5519				82	52	83.9	6	38.4	0.082
28.449	3.1347				59	45	72.6	14	100.0	0.245
36.749	2.4436				32	26	41.9	3	19.2	0.082
55.202	1.6625				24	23	37.1	3	14.9	0.071

2.2.2.4. 25% em massa de Nb₂O₅ a 800°C

FILE: AC25%800.MDI

IDEN: ac25%8003h

SCAN: Range=2.0-60.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 01-31-03@16:40

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
21.050	4.2169				90	38	43.7	3	10.4	0.061
22.694	3.9150				100	87	100.0	28	100.0	0.256
28.394	3.1407				62	60	69.0	21	75.0	0.278
36.648	2.4501				33	36	41.4	12	41.7	0.258

2.2.2.3. NbSiAl-AQ (em meio aquoso)

2.2.3.1. 10% em massa de Nb₂O₅ a 800°C

FILE: D4(10%).MDI

IDEN: d4(10%) 800 oC 3H

SCAN: Range=2.0-60.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 01-24-03@19:03

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
25.051	3.5517				91	40	100.0	4	100.0	0.076
28.901	3.0867				58	36	90.0	4	100.0	0.084

2.2.3.2. 15% em massa de Nb₂O₅ a 800°C

FILE: D(15%)A.MDI

IDEN: d3 (15%) amoniacaal 800 3h

SCAN: Range=2.0-60.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 01-22-03@19:15

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
22.794	3.8980				83	75	100.0	22	84.9	0.228
25.051	3.5518				75	37	49.3	5	17.1	0.093
28.541	3.1249				50	69	92.0	26	100.0	0.292
29.045	3.0718				53	36	48.0	10	37.6	0.210
36.654	2.4497				29	27	36.0	3	11.3	0.084
46.303	1.9592				22	25	33.3	3	9.5	0.077

2.2.3.3. 25% em massa de Nb₂O₅ a 800°C

FILE: D125%800.MDI

IDEN: Nb₂O₅- amoniaca1 800 3h 25% d1

SCAN: Range=2.0-60.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 01-21-03@20:03

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
22.657	3.9214				89	82	100.0	19	55.1	0.184
25.008	3.5578				88	51	62.2	15	42.7	0.230
28.308	3.1501				59	77	93.9	35	100.0	0.356
36.551	2.4563				30	34	41.5	13	35.9	0.289
44.298	2.0431				27	27	32.9	3	7.1	0.073
48.845	1.8630				35	28	34.1	3	6.1	0.060

7.2.2.3. CuO

7.2.2.3.1. CuO 300/6H

IDEN: CUO300

SCAN: Range=2.0-90.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 03-21-05@18:09

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
32.500	2.7527				294	276	8.3	72	5.8	0.207
35.505	2.5263				316	3240	97.8	1041	85.3	0.257
38.710	2.3242				332	3313	100.0	1219	100.0	0.294
46.254	1.9612				291	79	2.4	15	1.2	0.150
48.750	1.8664				294	897	27.1	283	23.2	0.252
53.454	1.7127				282	258	7.8	94	7.6	0.289
58.302	1.5813				293	402	12.1	136	11.1	0.269
61.511	1.5063				287	577	17.4	193	15.8	0.267
66.210	1.4103				297	419	12.6	222	18.1	0.422
68.053	1.3765				294	506	15.3	218	17.8	0.343
72.368	1.3047				283	176	5.3	42	3.4	0.188
75.243	1.2618				286	232	7.0	107	8.7	0.366
80.102	1.1971				281	76	2.3	8	0.7	0.084
82.354	1.1699				316	77	2.3	15	1.2	0.149
83.601	1.1556				310	88	2.7	9	0.7	0.080

7.2.2.3.2. CuO 800/6H

IDEN: CUO800/6H

SCAN: Range=2.0-90.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 04-13-05@17:09

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
32.550	2.7485				265	408	9.2	82	6.8	0.159
35.558	2.5227				288	3823	86.3	1002	84.3	0.210
38.755	2.3216				299	4429	100.0	1189	100.0	0.215
46.342	1.9576				269	97	2.2	18	1.5	0.144
48.766	1.8658				266	1086	24.5	287	24.1	0.211
51.400	1.7762				260	66	1.5	8	0.6	0.093
53.548	1.7099				265	333	7.5	98	8.2	0.235
58.302	1.5813				263	408	9.2	150	12.6	0.293
61.563	1.5052				266	714	16.1	197	16.5	0.220
66.257	1.4094				278	586	13.2	230	19.3	0.313
68.106	1.3756				279	568	12.8	210	17.7	0.296
72.401	1.3042				265	207	4.7	65	5.4	0.249
75.250	1.2617				254	285	6.4	132	11.1	0.369
80.298	1.1946				261	62	1.4	8	0.7	0.100
82.404	1.1694				292	85	1.9	23	1.9	0.216
82.537	1.1678				304	70	1.6	16	1.3	0.180
83.553	1.1562				293	89	2.0	16	1.3	0.143

7.2.2.4. Sistemas contendo CuO/Nb₂O₅

7.2.2.4.1. Sistemas simultâneos (razão de 1:10 em CuO:Nb₂O₅)

7.2.2.4.1.1. 15% Nb₂O₅

USER: GENERAL

JADE: Peak ID Report

DATE: Thursday, 03-10-05 @10:17a

FILE: CUS80015.MDI

IDEN: CUS 800 15%

SCAN: Range=2.0-100.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 11-20-03@14:14

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
22.095	4.0198				138	64	100.0	18	100.0	0.216
24.501	3.6302				116	62	96.9	16	90.4	0.201
27.803	3.2061				89	63	98.4	15	84.9	0.186
36.005	2.4924				46	49	76.6	10	57.1	0.161
50.348	1.8109				37	28	43.8	3	15.1	0.074
54.750	1.6752				36	26	40.6	3	15.1	0.080

7.2.2.4.1.2. 25% Nb₂O₅

USER: GENERAL
 JADE: Peak ID Report
 DATE: Thursday, 03-10-05 @10:18a
 FILE: SCU25.MDI
 IDEN: S25CU 8000
 SCAN: Range=2.0-100.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 11-13-03@20:08
 FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
23.294	3.8155				133	71	74.0	23	69.4	0.254
24.447	3.6381				130	96	100.0	33	100.0	0.271
28.250	3.1564				80	42	43.8	5	14.5	0.090
31.648	2.8248				63	42	43.8	5	13.4	0.083
32.841	2.7249				58	40	41.7	8	22.2	0.144
38.549	2.3335				35	30	31.2	4	9.7	0.084
43.553	2.0763				39	35	36.5	16	47.1	0.350
43.695	2.0699				41	28	29.2	9	25.2	0.234

7.2.2.4.2. Sistemas seqüenciais (razão de 1:10 em CuO:Nb₂O₅)**7.2.2.4.2.1. 10% Nb₂O₅**

IDEN: Cup 10
 SCAN: Range=2.0-100.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 01-21-04@22:43
 FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
17.750	4.9928				95	39	68.4	4	30.3	0.081
24.951	3.5657				130	57	100.0	14	100.0	0.183
33.249	2.6923				62	34	59.6	4	30.3	0.093
40.555	2.2226				43	30	52.6	3	19.5	0.068

7.2.2.4.2.2. 15% Nb₂O₅

IDEN: Cup 15%
 SCAN: Range=2.0-100.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 01-22-04@20:09
 FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
17.351	5.1068				84	42	32.1	4	10.4	0.073
23.797	3.7360				142	47	35.9	6	15.7	0.099
25.086	3.5469				134	131	100.0	38	100.0	0.226
28.847	3.0924				76	41	31.3	11	28.9	0.209
30.797	2.9009				68	36	27.5	4	10.3	0.084
32.195	2.7780				62	31	23.7	4	8.8	0.084
33.402	2.6804				58	45	34.4	12	30.6	0.202
44.146	2.0498				40	39	29.8	19	49.8	0.378
51.351	1.7778				37	29	22.1	4	8.4	0.086
54.648	1.6781				40	32	24.4	8	19.3	0.179
58.598	1.5740				45	45	34.4	15	38.1	0.251

7.2.2.4.2.3. 25% Nb₂O₅

IDEN: Cup 25%

SCAN: Range=2.0-100.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 01-22-04@20:49

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
14.200	6.2321				50	47	24.5	12	16.2	0.191
17.447	5.0788				73	55	28.6	15	20.3	0.204
24.340	3.6538				162	66	34.4	11	15.1	0.127
24.999	3.5590				131	192	100.0	67	96.2	0.278
28.747	3.1029				82	55	28.6	14	19.8	0.200
29.971	2.9790				117	97	50.5	24	33.3	0.191
30.581	2.9209				59	151	78.6	70	100.0	0.367
33.343	2.6850				53	78	40.6	30	43.1	0.307
35.452	2.5300				54	43	22.4	5	6.1	0.078
36.451	2.4629				55	44	22.9	4	5.6	0.070
38.051	2.3629				44	33	17.2	4	4.5	0.075
43.854	2.0627				46	45	23.4	12	15.9	0.196
47.549	1.9107				45	30	15.6	3	3.8	0.071
48.753	1.8663				48	62	32.3	24	34.3	0.307
51.439	1.7750				35	44	22.9	11	14.7	0.185
53.243	1.7190				42	51	26.6	23	32.5	0.354
58.597	1.5741				53	43	22.4	18	25.8	0.333
65.597	1.4220				40	29	15.1	3	3.5	0.066
97.602	1.0237				24	23	12.0	2	2.3	0.056

7.2.2.4.3. Sistemas simultâneos (razão de 1:1 em CuO:Nb₂O₅)

7.2.2.4.3.1. 5% Nb₂O₅ 300 °C/6h

IDEN: CUST53006

SCAN: Range=5.0-70.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 11-16-04@15:57

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
35.556	2.5228				153	62	96.9	19	100.0	0.241
38.761	2.3213				135	64	100.0	13	67.0	0.156

7.2.2.4.3.2. 10% Nb₂O₅ 300 °C/6h

USER: GENERAL

JADE: Peak ID Report

DATE: Thursday, 03-10-05 @10:41a

FILE: Z00007.RAW

IDEN: CUST103006

SCAN: Range=5.0-70.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 11-16-04@16:47

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
35.502	2.5265				183	124	100.0	48	100.0	0.307
38.799	2.3191				168	100	80.6	44	91.0	0.346
61.493	1.5067				128	41	33.1	5	9.1	0.085

7.2.2.4.3.3. 25% Nb₂O₅ 300 °C/6h

USER: GENERAL

JADE: Peak ID Report

DATE: Thursday, 03-10-05 @10:42a

FILE: Z00006.RAW

IDEN: CUST253006

SCAN: Range=5.0-70.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 11-16-04@17:30

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
35.546	2.5235				231	130	100.0	51	78.2	0.310
38.706	2.3244				199	124	95.4	65	100.0	0.415
67.850	1.3802				172	47	36.2	4	5.8	0.064

7.2.2.4.3.4. 10% Nb₂O₅ 800 °C/6h

IDEN: CU10%86H

SCAN: Range=2.0-90.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 04-15-05@17:19

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
24.341	3.6537				274	133	73.5	27	60.0	0.162
26.348	3.3798				241	56	30.9	7	14.2	0.091
29.967	2.9794				226	167	92.3	44	97.2	0.209
30.457	2.9325				223	118	65.2	35	76.3	0.232
30.584	2.9206				221	181	100.0	45	100.0	0.198
35.537	2.5241				196	101	55.8	26	56.9	0.202
38.701	2.3247				166	87	48.1	21	44.9	0.185
48.992	1.8578				150	45	24.9	5	10.0	0.080
51.357	1.7776				142	43	23.8	6	12.6	0.105
53.295	1.7175				141	79	43.6	40	88.5	0.402

7.2.2.4.3.5. 15% Nb₂O₅ 800 °C/6h

IDEN: CU15%86H

SCAN: Range=2.0-90.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 04-15-05@18:05

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
24.396	3.6455				275	166	72.8	43	55.5	0.206
30.019	2.9743				305	165	72.4	39	50.1	0.187
30.134	2.9632				268	115	50.4	22	27.5	0.147
30.621	2.9171				299	146	64.0	30	38.1	0.161
35.592	2.5203				211	228	100.0	78	100.0	0.270
38.752	2.3217				186	175	76.8	61	78.5	0.276
48.856	1.8626				176	68	29.8	13	16.8	0.152
51.406	1.7760				159	66	28.9	17	21.4	0.200
53.310	1.7170				166	106	46.5	35	44.4	0.258
61.505	1.5064				166	73	32.0	8	10.1	0.085
63.701	1.4597				161	52	22.8	7	8.1	0.095

7.2.2.5. CCA cristalina

7.2.2.5.1. CCA tratada a 300°C/6h

IDEN: CNC 300 6H

SCAN: Range=2.0-90.0/0.05, Dwell=0.25(sec), Anode=CU, 03-15-06@20:49

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
10.798	8.1868				15	23	1.9	3	0.6	0.075
21.850	4.0643				62	1192	100.0	337	100.0	0.226
28.303	3.1506				27	88	7.4	25	7.2	0.220
31.377	2.8486				22	108	9.1	25	7.2	0.180
35.995	2.4930				17	169	14.2	62	18.4	0.293
42.545	2.1231				13	28	2.3	7	1.9	0.181
44.651	2.0278				11	32	2.7	15	4.3	0.363
46.946	1.9338				11	54	4.5	16	4.7	0.236
48.502	1.8754				12	44	3.7	16	4.5	0.275
53.952	1.6981				11	27	2.3	8	2.3	0.231
56.998	1.6144				13	39	3.3	16	4.6	0.319
60.149	1.5371				11	29	2.4	8	2.4	0.219
61.949	1.4967				12	24	2.0	8	2.3	0.255
64.904	1.4355				13	22	1.8	8	2.3	0.284
72.507	1.3026				9	20	1.7	4	0.9	0.122
73.802	1.2829				8	18	1.5	7	1.8	0.267
88.757	1.1014				7	18	1.5	5	1.4	0.207

7.2.2.5.2. CCA tratada a 1000°C/3h

IDEN: CNCP

SCAN: Range=2.0-90.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 11-28-05@04:17

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
8.202	10.7708				665	99	2.2	8	0.4	0.058
10.098	8.7521				677	86	1.9	8	0.4	0.071
18.293	4.8458				393	74	1.6	8	0.4	0.082
19.699	4.5030				401	68	1.5	6	0.3	0.064
20.799	4.2672				550	106	2.3	13	0.7	0.095
22.042	4.0293				533	4576	100.0	1719	100.0	0.300
28.459	3.1337				354	310	6.8	96	5.6	0.246
31.537	2.8345				304	345	7.5	119	6.9	0.276
36.193	2.4798				249	727	15.9	288	16.7	0.316
42.787	2.1117				191	129	2.8	29	1.6	0.175
44.891	2.0175				180	108	2.4	32	1.8	0.232
47.005	1.9316				174	177	3.9	68	4.0	0.307
48.652	1.8699				172	149	3.3	61	3.5	0.327
54.068	1.6947				151	84	1.8	15	0.9	0.140
57.144	1.6106				160	145	3.2	57	3.3	0.313
60.342	1.5326				135	86	1.9	30	1.7	0.272
62.051	1.4945				140	83	1.8	28	1.6	0.267
65.092	1.4318				132	99	2.2	41	2.4	0.331
72.651	1.3003				123	57	1.2	13	0.8	0.181
74.050	1.2792				114	69	1.5	7	0.4	0.075
81.151	1.1842				125	47	1.0	10	0.5	0.154
89.052	1.0985				107	70	1.5	14	0.8	0.159
89.399	1.0951				106	55	1.2	6	0.3	0.081

7.2.2.6. Nb₂O₅/CCA cristalina

7.2.2.6.1. 5% Nb₂O₅/CCA cristalina calcinada a 300°C/6h

IDEN: CNC5MIL

SCAN: Range=2.0-90.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 11-28-05@04:41

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
9.551	9.2528				622	113	2.5	34	2.2	0.238
15.149	5.8437				475	88	1.9	7	0.4	0.061
21.995	4.0379				614	4563	100.0	1551	100.0	0.272
28.453	3.1343				444	289	6.3	89	5.7	0.245
31.495	2.8382				413	350	7.7	100	6.4	0.227
36.110	2.4854				361	702	15.4	259	16.6	0.294
42.650	2.1181				300	95	2.1	22	1.4	0.181
44.856	2.0190				285	106	2.3	25	1.6	0.185
47.045	1.9300				277	164	3.6	57	3.6	0.275
48.604	1.8717				270	195	4.3	69	4.4	0.283
54.243	1.6897				256	83	1.8	21	1.3	0.198
57.102	1.6117				252	120	2.6	56	3.6	0.372
59.055	1.5629				236	53	1.2	6	0.3	0.079
60.300	1.5336				232	97	2.1	22	1.4	0.176
62.052	1.4944				230	78	1.7	20	1.3	0.199
65.052	1.4326				221	94	2.1	44	2.8	0.366
68.353	1.3712				224	59	1.3	7	0.4	0.081
69.502	1.3513				233	54	1.2	5	0.3	0.073
72.748	1.2988				204	71	1.6	24	1.5	0.261
72.894	1.2966				203	73	1.6	9	0.5	0.093
73.854	1.2821				199	82	1.8	13	0.8	0.122
81.300	1.1824				204	56	1.2	7	0.4	0.087
89.101	1.0980				190	49	1.1	6	0.4	0.095

7.2.2.6.2. 10% Nb₂O₅/CCA cristalina calcinada a 300°C/6h

IDEN: CNC10MIL

SCAN: Range=2.0-90.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 11-28-05@05:04

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
9.401	9.4001				647	106	3.0	13	0.9	0.095
9.645	9.1624				630	101	2.8	13	0.8	0.096
21.948	4.0463				633	3562	100.0	1431	100.0	0.321
24.152	3.6819				533	88	2.5	9	0.6	0.076
25.196	3.5316				515	80	2.2	7	0.4	0.063
27.458	3.2456				515	76	2.1	9	0.6	0.087
28.401	3.1399				500	259	7.3	86	6.0	0.264
31.443	2.8428				438	298	8.4	119	8.3	0.317
36.059	2.4887				399	561	15.7	230	16.1	0.328
39.249	2.2935				341	76	2.1	7	0.4	0.066
42.508	2.1249				346	91	2.6	16	1.1	0.137
44.797	2.0215				317	120	3.4	35	2.4	0.231
47.004	1.9316				325	130	3.6	45	3.1	0.275
48.601	1.8718				311	161	4.5	55	3.8	0.269
54.293	1.6882				301	82	2.3	8	0.5	0.072
57.131	1.6109				297	151	4.2	27	1.9	0.141
60.206	1.5358				268	87	2.4	10	0.7	0.090
61.902	1.4977				263	90	2.5	9	0.6	0.079
65.149	1.4307				268	60	1.7	8	0.5	0.097
72.649	1.3004				238	55	1.5	6	0.4	0.075
74.094	1.2785				234	53	1.5	5	0.3	0.072
82.500	1.1683				236	56	1.6	6	0.4	0.073
89.099	1.0980				213	59	1.7	7	0.5	0.090

7.2.2.6.3. 15% Nb₂O₅/CCA cristalina calcinada a 300°C/6h

SCAN: Range=2.0-90.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 11-28-05@05:27

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
9.594	9.2112				531	106	4.2	21	2.3	0.154
10.099	8.7517				562	106	4.2	12	1.3	0.085
22.046	4.0286				594	2505	100.0	893	100.0	0.285
28.508	3.1285				493	170	6.8	47	5.2	0.219
31.415	2.8453				437	204	8.1	68	7.5	0.263
36.194	2.4798				401	355	14.2	145	16.2	0.327
38.901	2.3132				358	66	2.6	6	0.6	0.064
42.998	2.1018				345	78	3.1	7	0.8	0.071
44.800	2.0214				336	80	3.2	10	1.1	0.094
47.008	1.9314				334	99	4.0	18	2.0	0.143
48.607	1.8716				325	123	4.9	29	3.1	0.182
53.001	1.7263				318	67	2.7	6	0.6	0.064
53.900	1.6996				314	67	2.7	8	0.8	0.088
57.057	1.6128				317	91	3.6	18	2.0	0.157
61.756	1.5009				290	71	2.8	8	0.8	0.083
62.002	1.4955				290	71	2.8	8	0.9	0.088
64.960	1.4344				286	78	3.1	8	0.8	0.077
68.351	1.3713				281	67	2.7	6	0.6	0.067
72.701	1.2996				258	69	2.8	8	0.8	0.085
73.895	1.2815				248	69	2.8	13	1.4	0.147
79.401	1.2059				250	65	2.6	8	0.8	0.090
80.913	1.1871				257	55	2.2	6	0.6	0.076

7.2.2.6.4. 25% Nb₂O₅/CCA cristalina calcinada a 300°C/6h

IDEN: CNC25MIL

SCAN: Range=2.0-90.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 11-28-05@06:05

FIND: Filter=25p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
9.397	9.4036				585	124	4.7	24	2.5	0.152
19.796	4.4812				610	102	3.9	11	1.1	0.080
21.993	4.0382				719	2621	100.0	930	100.0	0.284
28.448	3.1349				653	200	7.6	47	5.0	0.187
31.489	2.8388				610	189	7.2	49	5.3	0.207
36.106	2.4856				536	480	18.3	162	17.4	0.270
42.650	2.1182				473	106	4.0	17	1.7	0.121
47.102	1.9278				482	90	3.4	28	2.9	0.244
48.608	1.8715				480	99	3.8	21	2.2	0.168
56.959	1.6154				454	99	3.8	10	1.0	0.077
58.648	1.5728				440	73	2.8	6	0.5	0.055
63.149	1.4711				412	84	3.2	10	1.0	0.090
68.199	1.3740				412	73	2.8	8	0.8	0.084
77.800	1.2266				382	77	2.9	9	0.9	0.088
79.356	1.2064				381	71	2.7	9	0.9	0.096
85.951	1.1300				354	86	3.3	9	0.9	0.077

6.5. 5% Nb₂O₅/CCA cristalina calcinada a 800°C/6h

SCAN: Range=2.0-90.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 12-01-05@06:08

FIND: Filter=15p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
9.193	9.6120				735	120	2.7	16	0.9	0.104
9.601	9.2045				769	91	2.1	13	0.7	0.109
9.896	8.9309				755	140	3.2	16	0.9	0.090
19.654	4.5131				454	116	2.6	20	1.2	0.133
21.851	4.0641				638	4435	100.0	1659	100.0	0.299
25.954	3.4301				421	77	1.7	9	0.5	0.088
28.350	3.1455				429	353	8.0	91	5.4	0.204
29.300	3.0456				403	92	2.1	16	1.0	0.138
31.307	2.8548				381	347	7.8	129	7.8	0.296
36.041	2.4900				320	735	16.6	279	16.8	0.303
38.148	2.3571				294	63	1.4	6	0.3	0.067
42.547	2.1230				268	104	2.3	29	1.7	0.219
44.752	2.0234				244	113	2.5	24	1.4	0.166
46.950	1.9337				239	181	4.1	50	3.0	0.218
47.602	1.9087				238	85	1.9	7	0.4	0.063
48.459	1.8769				230	178	4.0	59	3.5	0.264
51.310	1.7791				217	65	1.5	8	0.4	0.086
54.051	1.6952				205	122	2.8	27	1.6	0.176
57.093	1.6119				207	153	3.4	79	4.7	0.408
60.111	1.5380				189	88	2.0	16	0.9	0.139
61.853	1.4988				187	91	2.1	20	1.2	0.174
63.795	1.4578				178	50	1.1	6	0.3	0.090
64.864	1.4363				185	82	1.8	14	0.8	0.131
66.650	1.4021				176	59	1.3	7	0.4	0.087
68.333	1.3716				183	72	1.6	13	0.8	0.140
70.253	1.3387				184	69	1.6	7	0.4	0.076
72.647	1.3004				169	56	1.3	7	0.4	0.099
73.755	1.2836				166	69	1.6	8	0.5	0.090
81.008	1.1860				168	95	2.1	10	0.6	0.080

7.2.2.6.6. 10% Nb₂O₅/CCA cristalina calcinada a 800°C/6h

IDEN: NB2O5/SIO2 10%

SCAN: Range=2.0-90.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 12-01-05@06:33

FIND: Filter=15p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
9.863	8.9606				722	105	2.6	13	0.9	0.097
10.447	8.4612				762	90	2.3	10	0.7	0.083
13.864	6.3820				573	95	2.4	8	0.6	0.067
15.809	5.6010				533	87	2.2	8	0.6	0.073
19.644	4.5155				509	79	2.0	9	0.6	0.086
20.748	4.2776				666	89	2.2	13	0.9	0.109
21.891	4.0567				694	3974	100.0	1401	100.0	0.282
25.648	3.4704				507	91	2.3	18	1.2	0.153
28.387	3.1415				510	377	9.5	97	6.9	0.205
29.396	3.0359				485	193	4.9	48	3.4	0.198
30.193	2.9576				469	96	2.4	11	0.7	0.085
31.344	2.8515				456	326	8.2	100	7.1	0.244
36.006	2.4923				409	583	14.7	228	16.2	0.312
38.192	2.3545				362	83	2.1	9	0.6	0.080
39.298	2.2907				346	71	1.8	10	0.7	0.103
42.508	2.1249				339	118	3.0	14	0.9	0.089
42.696	2.1160				343	80	2.0	11	0.7	0.100
45.908	1.9751				356	71	1.8	8	0.5	0.086
46.995	1.9319				359	134	3.4	24	1.7	0.140
48.548	1.8737				316	174	4.4	58	4.1	0.266
49.658	1.8344				298	60	1.5	8	0.5	0.096
50.181	1.8165				313	60	1.5	5	0.3	0.065
51.546	1.7715				315	88	2.2	15	1.0	0.130
55.255	1.6611				304	68	1.7	8	0.5	0.085
56.952	1.6155				294	171	4.3	64	4.6	0.299
60.100	1.5382				274	69	1.7	9	0.6	0.094
61.987	1.4959				271	87	2.2	16	1.1	0.138
64.916	1.4353				252	125	3.1	23	1.6	0.147
66.806	1.3992				252	55	1.4	7	0.5	0.097
68.149	1.3748				262	73	1.8	7	0.5	0.075
71.494	1.3185				244	73	1.8	8	0.5	0.081
72.559	1.3018				241	91	2.3	11	0.7	0.091
80.855	1.1878				242	65	1.6	6	0.4	0.071
82.888	1.1638				217	53	1.3	6	0.4	0.088
86.956	1.1195				208	54	1.4	5	0.3	0.064
88.653	1.1024				208	59	1.5	6	0.4	0.079
88.953	1.0994				203	77	1.9	13	0.9	0.127

7.2.2.6.7. 15% Nb₂O₅/CCA cristalina calcinada a 800°C/6h

IDEN: NB2O5/SIO2 15%

SCAN: Range=2.0-90.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 12-01-05@06:54

FIND: Filter=15p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
9.294	9.5076				709	149	4.6	26	2.0	0.135
11.906	7.4269				662	93	2.9	11	0.8	0.086
14.142	6.2573				567	113	3.5	10	0.8	0.068
15.052	5.8809				546	82	2.5	11	0.8	0.098
21.853	4.0637				720	3218	100.0	1263	100.0	0.314
24.143	3.6832				568	84	2.6	8	0.6	0.068
28.353	3.1452				586	477	14.8	156	12.3	0.260
31.379	2.8484				520	243	7.6	59	4.6	0.192
36.006	2.4923				462	481	14.9	198	15.6	0.328
42.646	2.1183				373	80	2.5	10	0.8	0.097
44.502	2.0342				367	65	2.0	8	0.6	0.090
46.002	1.9713				385	113	3.5	26	2.0	0.181
46.964	1.9331				387	111	3.4	19	1.5	0.133
48.547	1.8737				364	143	4.4	27	2.1	0.151
53.802	1.7025				351	77	2.4	8	0.6	0.076
57.097	1.6118				344	128	4.0	32	2.5	0.197
60.248	1.5348				324	71	2.2	8	0.6	0.086
62.305	1.4890				313	84	2.6	10	0.8	0.095
64.948	1.4346				303	79	2.5	14	1.1	0.141
65.553	1.4228				301	74	2.3	9	0.7	0.090
72.502	1.3026				286	61	1.9	6	0.5	0.075
72.734	1.2991				286	64	2.0	6	0.5	0.074
73.697	1.2844				280	60	1.9	7	0.5	0.089
80.963	1.1865				278	62	1.9	7	0.5	0.088
84.249	1.1484				244	76	2.4	8	0.6	0.075

7.2.2.6.8. 25% Nb₂O₅/CCA cristalina calcinada a 800°C/6h

IDEN: NB2O5/SIO2 25%

SCAN: Range=2.0-90.0/0.05, Dwell=1(sec), Anode=CU, 12-01-05@07:13

FIND: Filter=15p, Threshold=3.0s, Cutoff=0.3%, 2-Theta=Summit

2-Theta	d(A)	h	k	l	BG	Peak	P%	Area	Area%	FWHM
9.255	9.5473				680	102	4.6	33	5.0	0.257
9.651	9.1571				688	155	7.1	43	6.5	0.221
11.799	7.4943				691	89	4.1	7	1.0	0.058
14.163	6.2481				627	85	3.9	7	1.0	0.061
17.546	5.0503				566	91	4.1	7	0.9	0.055
21.845	4.0652				969	2194	100.0	656	100.0	0.239
22.502	3.9479				932	645	29.4	144	21.9	0.178
25.798	3.4506				578	80	3.6	8	1.1	0.073
28.345	3.1460				633	695	31.7	299	45.5	0.344
31.259	2.8591				557	188	8.6	68	10.3	0.288
36.043	2.4898				536	384	17.5	152	23.2	0.316
36.588	2.4540				655	128	5.8	22	3.3	0.134
42.350	2.1325				457	106	4.8	11	1.6	0.077
46.058	1.9690				471	131	6.0	46	7.0	0.281
46.992	1.9320				462	93	4.2	11	1.7	0.094
48.413	1.8786				441	136	6.2	25	3.8	0.145
50.310	1.8121				436	91	4.1	11	1.7	0.096
50.749	1.7975				457	73	3.3	10	1.4	0.099
51.645	1.7684				437	78	3.6	8	1.1	0.074
51.954	1.7586				431	72	3.3	6	0.8	0.059
54.258	1.6892				453	74	3.4	6	0.9	0.063
55.229	1.6618				465	147	6.7	22	3.2	0.115
57.092	1.6119				425	98	4.5	12	1.7	0.091
58.946	1.5656				403	74	3.4	7	1.0	0.070
60.398	1.5314				392	75	3.4	7	1.1	0.074
68.461	1.3693				375	68	3.1	9	1.2	0.096
69.554	1.3505				391	77	3.5	7	1.1	0.072
79.494	1.2047				343	69	3.1	7	1.1	0.081
84.853	1.1418				320	82	3.7	9	1.3	0.083
85.912	1.1304				313	69	3.1	7	1.0	0.078