

38^o

CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA

2^o ENCONTRO DE MINERADORES E CONSUMIDORES

VOL. III

TOC
ANAIS

Associação Brasileira de Cerâmica

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE AEROGÉIS DE NIÓBIO PARA FINS CATALÍTICOS

A. A. Rabêlo; D. F. Bozano; A. Florentino e M. A. Aegerter.

Departamento de Física e Ciências dos Materiais
Instituto de Física e Química de São Carlos
Universidade de São Paulo
C. P. 369 - 13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

RESUMO

Géis de nióbia (Nb_2O_5) foram preparados pela hidrólise e condensação do pentabutoxido de nióbio. O respectivo aerogel foi obtido pela subsequente extração supercrítica com dióxido de carbono. As propriedades texturais e estruturais destes aerogéis são caracterizadas, em função da temperatura, pela medida da área superficial, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados são comparados com aqueles obtidos para o ácido nióbico comercial ($Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ - CBMM-AD638). A rota de síntese via aerogel permite estabilizar, com relação a temperatura, as propriedades texturais e estruturais do Nb_2O_5 . Foi obtido, para uma temperatura de calcinação de 773K, aerogéis com áreas quatro vezes superior à do Nb_2O_5 comercial.

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NIOBIA AEROGELS FOR CATALYTIC PURPOSES

ABSTRACT

Niobia (Nb_2O_5) gels have been prepared by hydrolysis and condensation of niobium pentabutoxide. The respective aerogels have been obtained by subsequently drying by supercritical extraction with carbon dioxide. The textural and structural properties of these aerogels, heat-treated at different temperatures, are characterized by surface area measurements, X-ray diffraction and SEM analysis. These results are compared to those obtained with commercial niobia ($Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ - CBMM-AD638). The synthetic route to produce aerogels was found to stabilize the surface area and structural properties. Aerogels with area four times as high than commercial Nb_2O_5 have been obtained at 773K.

INTRODUÇÃO

Recentemente, o processo sol-gel tem recebido especial atenção na preparação de materiais catalíticos^[1,2,3]. Uma classe de material particularmente interessante para aplicações em catálise heterogênea são os aerogéis. Estes materiais são obtidos, a partir de géis, pela remoção do solvente de síntese por extração em condições supercríticas. Esta extração supercrítica elimina a interface líquido-vapor nos capilares do gel, removendo-se assim a tensão interfacial que causa o colapso da textura porosa que sempre ocorre nos processos convencionais de secagem. O resultado é a obtenção de aerogéis com baixa densidade, extremamente poroso e com elevada área específica. Estas são as propriedades que mais interessam em materiais catalíticos, uma vez que a atividade catalítica está diretamente relacionada com estas propriedades.

Devido ao nosso interesse no comportamento catalítico do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5)^[4] tentamos maximizar e estabilizar as propriedades físico-químicas do Nb_2O_5 através da preparação de aerogéis.

Sendo assim, este trabalho tem por objetivo preparar e caracterizar aerogéis de nióbio e analisar efeito do tratamento térmico em sobre suas propriedades texturais e estruturais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das amostras

Os géis de nióbio foram preparados pela hidrólise e condensação do precursor pentabutoxido de nióbio [$\text{Nb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$]. Este precursor foi sintetizado no laboratório seguindo procedimento descrito por Bradley e colaboradores^[5].

O pentabutoxido de nióbio foi hidrolisado com água bidestilada e HNO_3 , utilizando-se razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Nb}=10$ e $\text{HNO}_3/\text{Nb}=0,8$, sob agitação mecânica à temperatura ambiente.

O gel obtido foi secado em condições supercríticas, utilizando-se CO_2 como agente extrator a uma pressão crítica de 60 atm e temperatura crítica de 250°C . O fluxo de CO_2 foi ajustado em $6,0 \text{ lh}^{-1}$ e o tempo de extração fixado em 1,0 hora. Após a secagem, o material foi submetido a diferentes temperaturas de calcinação. O ácido nióbico comercial usado neste estudo foi o pentóxido de nióbio hidratado (AD-638) manufaturado pela CBMM.

Métodos Experimentais

A caracterização do material foi feita pela medida da área específica, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

A área específica BET foi obtida pelo método de múltiplos pontos utilizando-se um aparelho da marca Micromeritics, modelo AccuSorb 2100E. Os difratogramas de difração de raios-X foram obtidos com um difratômetro marca Rigaku, modelo RU200B, com radiação K_α de Cu. A morfologia das amostras foi verificada com um microscópio eletrônico de varredura marca Zeiss, modelo DSM 960.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I apresenta os valores de área superficial BET obtidos para as amostras de Nb_2O_5 preparadas pela técnica aerogel e do Nb_2O_5 comercial fornecido pela CBMM, em função do tratamento térmico.

Tabela I: Área específica BET de pós de nióbia comercial ($\text{C-Nb}_2\text{O}_5$), e aerogel ($\text{A-Nb}_2\text{O}_5$), calcinados por 12h.

| T (K) | $\text{C-Nb}_2\text{O}_5$ (m^2/g) | $\text{A-Nb}_2\text{O}_5$ (m^2/g) |
|-------|--|--|
| 573 | 74 | 185 |
| 773 | 46 | 180 |
| 973 | 5 | 21 |

As amostras de aerogéis (denominadas $\text{A-Nb}_2\text{O}_5$) apresentam áreas superficiais cerca de 2,5 vezes maior do que o Nb_2O_5 comercial ($\text{C-Nb}_2\text{O}_5$) para um tratamento térmico de 573K por 12 horas. O valor de área do aerogel mantém-se praticamente inalterado quando se faz a calcinação à 773K, enquanto que na amostra comercial este valor se reduz à metade, ou seja, a amostra aerogel mantém uma área de aproximadamente 4 vezes superior à da amostra comercial. Para uma calcinação a 973K a proporção 4 é mantida, porém, ambas as amostras sofrem um drástico decréscimo de área superficial.

A estrutura cristalográfica do óxido de nióbio, preparado por hidrólise e secagem supercrítica, também sofre um efeito menor da temperatura de calcinação. A Figura 1 mostra os difratogramas obtidos para as diversas temperaturas de calcinação. Para a temperatura de 773K a amostra $\text{C-Nb}_2\text{O}_5$ apresenta estrutura cristalina tipo T e $\text{TT}^{[6]}$, enquanto que o aerogel se mostrou praticamente amorfo. Em temperaturas próximas a 973K, ambas amostras se mostram cristalinas.

Fica claro que o método de secagem supercrítica permite a retenção de uma estrutura de empacotamento mais aberta para as amostras de nióbia, em relação aos outros métodos, onde as amostras tendem a colapsar sua estrutura. Conseqüentemente, entre as fases mais conhecidas^[6], as de maior cristalinidade (M, B e H), na classificação de Ko^[6], tendem a desaparecer nas amostras obtidas pelo método aerogel.

Segundo Ko^[6], a nióbia possui as fases $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ a baixas temperaturas, sendo que a fase $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ pode ser apenas uma forma da fase $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ de menor cristalinidade que surge a partir de 673K. Porém, os aerogéis obtidos não apresentam estas fases quando calcinados a 773K. A fase $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ consiste de "fitas" de rutilo com NbO_6 nas bordas do octaedro as quais podem ser diferenciadas da fase $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$ por técnicas de difração de elétrons e surge a partir de aproximadamente 1073K. Ambas amostras apresentaram estas fases com pequenas intensidades em temperaturas próximas a 973K,

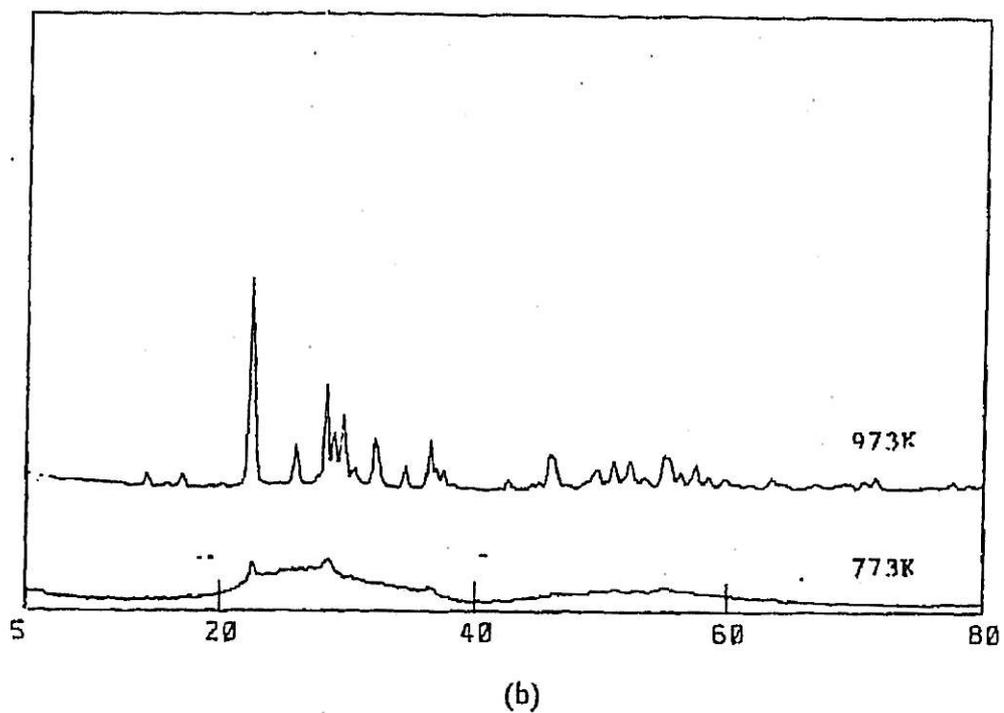
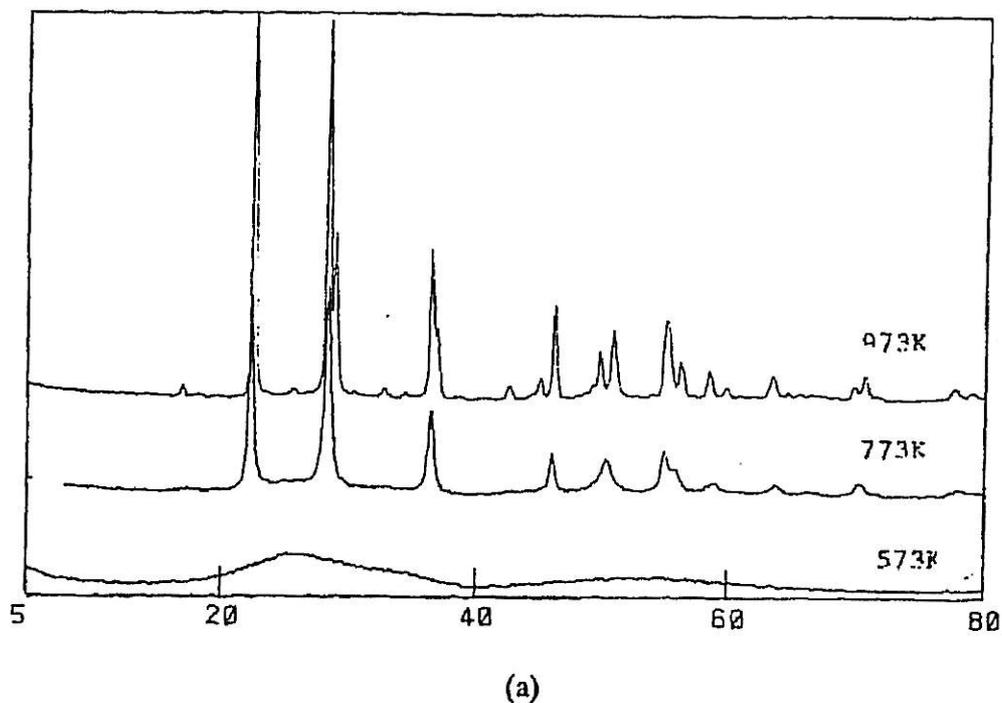
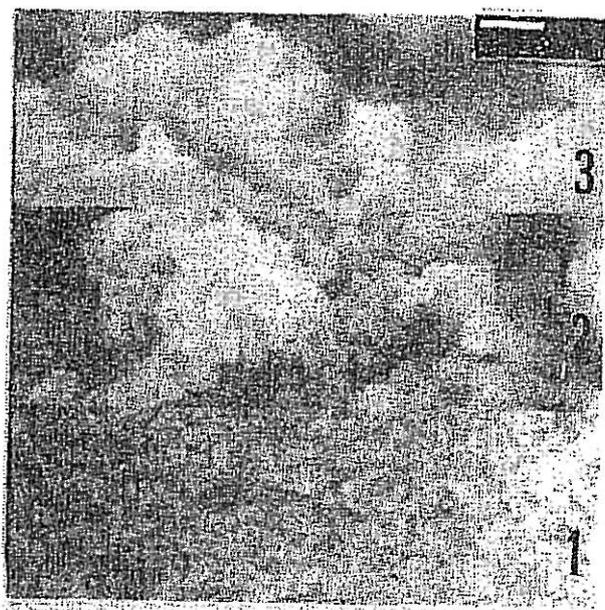
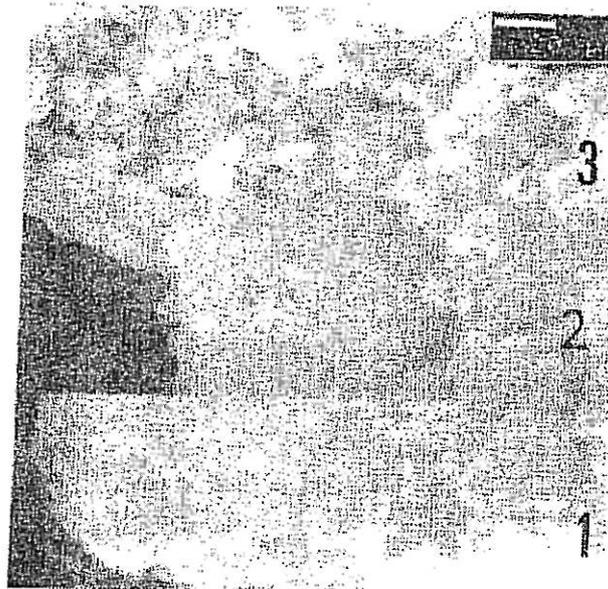


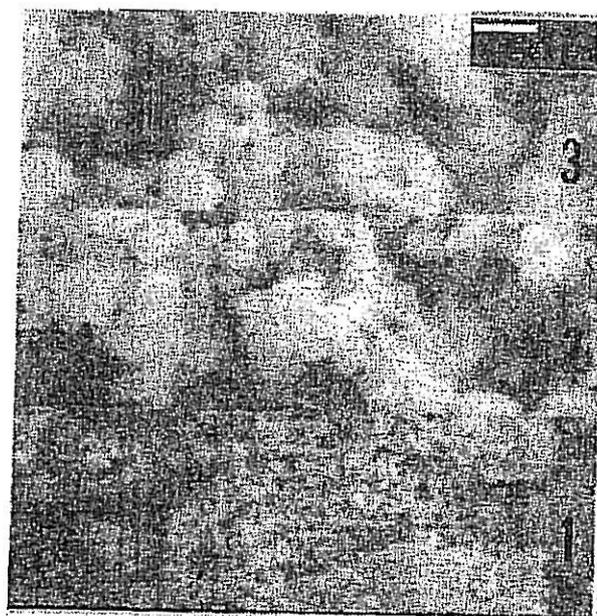
Fig.1: Difractogramas de raios-X de (a) C-Nb₂O₅ e (b) A-Nb₂O₅, calcinados a 573K, 773K e 973K.



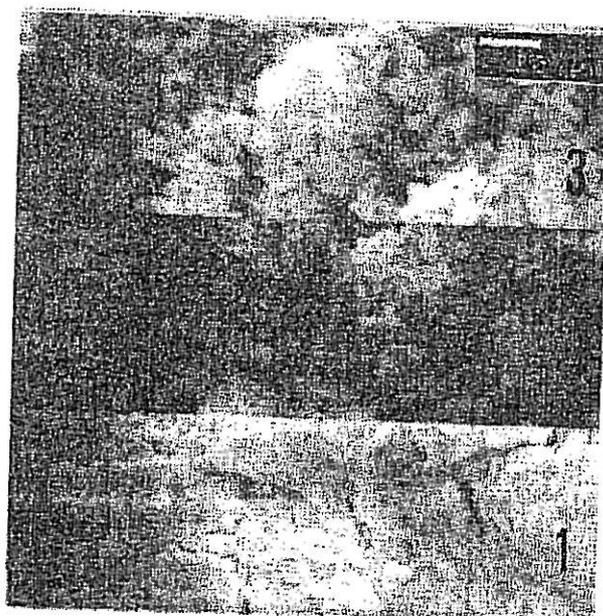
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.2: Micrografias com aumentos de (1) 500, (2) 5000 e (3) 10000 vezes de (a) C-Nb₂O₅ - 773K, (b) A-Nb₂O₅ - 773K, (c) C-Nb₂O₅ - 973K e (d) A-Nb₂O₅ - 973K.

provavelmente devido ao longo tempo de calcinação.

A morfologia das amostras A-Nb₂O₅ é bastante diferente das amostras C-Nb₂O₅, conforme pode ser observado na Figura 2, onde pode-se verificar a retenção do tamanho de partículas nos aerogéis e a formação de aglomerados mais expandidos do que o pó comercial.

CONCLUSÃO

A obtenção de aerogéis com área superficial de até 180 m²/g para temperatura de 773K e a obtenção de amostras com morfologia e estrutura adequada à aplicação em catálise heterogênea permite concluir que o método aerogel é bastante eficaz para a obtenção de catalisadores e/ou suportes catalíticos de Nb₂O₅ com propriedades texturais e estruturais estáveis, mesmo para temperaturas mais elevadas de calcinação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro da FAPESP, FINEP, CNPq, RHAE/CNPq e a CBMM pela concessão das amostras de Nb₂O₅.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - G. M. Panjonk, Appl. Catal. 72(1991) 217-226.
- 2 - M. A. Canqui e J. M. Rodriguez-Izquierdo, J. Non-Cryst. Solids 147 & 148(1992) 724-738.
- 3 - P. A. Burke e E. I. Ko, J. Catal. 129(1991) 38-46.
- 4 - A. Florentino, P. Magnoux, P. Cartraud e M. Guisnet, (a) Appl. Catal. 89(1992) 143, (b) Bull. Soc. Chim. Fr. 129(1992) 496.
- 5 - D. C. Bradley, B. N. Chakravarti e W. Wardlaw, J. Am. Chem. Soc. 7 (1956) 2381-2384.
- 6 - E. I. Ko e J. G. Weissman, in Catalysis Today 8, nº1 (1990) 27-36.