

Preparação e Caracterização do Óxido de Nióbio obtido a partir do Ácido Nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{nH}_2\text{O}$) por Decomposição Térmica Direta

Preparation and Characterization of Niobium Oxide Obtained from Niobium Acid ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{nH}_2\text{O}$) by using Thermal Decomposition

Dayana P. B. Santos, Caroline T. Silva e Rodrigo V. T. de Albuquerque

Laboratório de Físico-Química, Departamento de Ciências e Tecnologias (DCT)

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié-Ba, Brasil.

dayana_pbs@hotmail.com, rolzinha_16@hotmail.com e ervtalbuquerque@uesb.edu.br

Resumo

O óxido de nióbio tem se mostrado como material altamente promissor em diversas áreas com aplicações tecnológicas. Nesse trabalho foi preparado e caracterizado o óxido de nióbio a partir da decomposição térmica do ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{nH}_2\text{O}$) em diferentes temperaturas de calcinação. Foi observado que a temperatura possui um efeito significativo na modificação de algumas das propriedades físico-químicas dos materiais preparados. O aumento da temperatura de calcinação não afeta a cristalinidade da nióbia até 450 °C, sendo que após essa temperatura o material apresenta-se como um óxido cristalino. No que se refere às áreas específicas e a acidez total dos materiais, observou-se que o aumento da temperatura de calcinação levou à mudanças (diminuição) dessas propriedades, devido aos processos de desidratação superficial e de diminuição de área específica originado pelo aumento do tamanho médio de partícula e possivelmente à diminuição da porosidade dos materiais. Observou-se também que o ácido nióbico apresenta-se como um material redutivo na presença de hidrogênio à altas temperaturas. Dessa forma, o estudo e a elucidação dessas propriedades físico-químicas, no que se refere ao óxido de nióbio, podem ser importantes no sentido de direcionar a escolha desse material para uma determinada aplicação tecnológica.

Palavras-chave: óxido de nióbio, preparação, caracterização.

Abstract

Niobium oxide has been shown to be a highly promising material in several areas with technological applications. In this work, niobium oxide was prepared and characterized from the thermal decomposition of the niobium acid ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{nH}_2\text{O}$) at different calcination temperatures. It was observed that the temperature has a significant effect on the modification of all physicochemical properties of the prepared materials. The increase of the calcination temperature does not affect niobium oxide crystallinity up to 450 °C, after which temperature the material appears as a crystalline oxide. As regards to the specific areas and the materials total acidity it was observed that increasing calcination temperature led to changes (decrease) of these properties, due to the processes of superficial dehydration and the reduction of specific area caused by increasing of average particle size and possibly the decrease of the materials porosity. It was also observed that niobic acid is a reductive material in the presence of hydrogen at high temperatures. Thus, the study and elucidation of these physico-chemical properties, with respect to niobium oxide, may be important in order to direct the choice of this material for a given technological application.

Keywords: niobium oxide, preparation, characterization.

Introdução

A partir do início da década de 1990 percebeu-se a viabilidade da aplicação do nióbio metálico e de seus compostos, onde destacam-se os óxidos, os sulfetos, os fosfatos, os carbeto e os nitretos, em diversas áreas na indústria de alta tecnologia, especialmente nos setores aeroespaciais e automobilístico, nos setores de eletrônicos e de informática, equipamentos médicos, ligas especiais e na tecnologia de transmissão ótica, entre outros [1]. Além disso, mais recentemente materiais contendo nióbio tem ganhado espaço nas pesquisas em áreas industriais, onde se destaca a aplicação em processos catalíticos, com enfoque especial na catálise heterogênea e fotocatalise [2,3]. Nesse contexto, o nióbio e seus diversos compostos podem atuar como catalisadores (fase ativa), suportes e/ou promotores texturais e estruturais [4]. No âmbito da catálise, os compostos baseados em nióbio são aplicados em diversas reações tais como: despoluição de efluentes, hidrotreatamento, oxidação seletiva, conversão de hidrocarbonetos, desidrogenação, hidrogenação, polimerização, isomerização, processos fotoquímicos e eletroquímicos, craqueamento, dimerização, alquilação, metátese de olefinas, condensação, esterificação de ácido acético e ácido acrílico com álcoois [1,4].

Os sistemas contendo nióbio apresentam muitas propriedades que favorecem os processos catalíticos tais como seletividade, estabilidade e alta atividade catalítica que são importantes para um bom desempenho e qualidade do catalisador. Essas propriedades acontecem devido ao efeito conhecido como SMSI (Strong Metal-Support Interaction), ou interação forte metal-suporte, que é a migração de espécies reduzidas do suporte para a superfície metálica, esse efeito se divide em dois modelos que são o efeito geométrico (GE) e o efeito eletrônico (EE). O efeito geométrico se dá pela diluição das partículas metálicas pelas espécies reduzidas do suporte o que ocasiona as reações pela sua sensibilidade à estrutura de partículas metálicas. Por outro lado, no efeito eletrônico ocorre a transferência de elétrons dos óxidos reduzidos para o metal, o que ocasiona a alteração da energia de adsorção das moléculas envolvidas no ciclo catalítico [5,6].

O estudo dos compostos de nióbio mostra-se de imensa importância estratégica para o Brasil, visto que o mesmo possui a grande maioria das reservas mundiais desse minério, cerca de 90%, seguido pela Austrália e pelo Canadá. No Brasil, a empresa responsável pela exploração do nióbio é a CBMM (Companhia Brasileira Metalurgia e Mineração) que comercializa principalmente ligas ferro-nióbio com diversas composições, óxidos de nióbio, ligas de nióbio de grau vácuo e o nióbio metálico [7]. Mostrando sensibilidade, visão estratégica e comercial, O Ministério de Minas e Energia do Brasil (MME) tem desenvolvido e investido em uma pasta especial destinada ao fomento da pesquisa em tecnologias de extração, processamento do minério ferro-nióbio e desenvolvimento de novos produtos e compostos para aplicações tecnológicas diversas [1,7]. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho é a síntese e a caracterização do óxido de nióbio obtido a partir de um dos precursores do nióbio comercial, o ácido nióbico, ou também conhecido como óxido de nióbio hidratado.

Parte Experimental

Preparação do Óxido de Nióbio (Nb_2O_5)

Utilizou-se, nesse trabalho, como material precursor para o óxido de nióbio (nióbia), o ácido nióbico, $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$, conhecido comercialmente como HY 340, cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineralogia (CBMM). O sólido foi lavado com água deionizada visando à remoção de impurezas por decantação, sendo, posteriormente, seco em estufa à 120 °C, por 12 h. Posteriormente, esse material foi submetido a tratamentos térmicos, em forno mufla, em diferentes temperaturas: 150, 250, 350, 450 e 550 °C por 2 h, a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, sendo obtido, dessa forma, o óxido de nióbio (Nb_2O_5).

Caracterização do Óxido de Nióbio

Os materiais obtidos foram caracterizados por Análise Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), Medidas de Área Específica (Sg), Medidas de Acidez Total por titulação, Difratomia de Raios X (DRX) e Redução por Hidrogênio a Temperatura Programada (H₂-TPR).

As medidas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) das amostras foram conduzidas em um aparelho TG/DTA 851 da METTLER – TOLEDO. Os experimentos foram realizados com todos os precursores das amostras, a fim de estabelecer a temperatura ideal de calcinação das amostras. Utilizou-se uma massa de aproximadamente 10 mg e os experimentos foram conduzidos desde a temperatura ambiente até 1000 °C, sob atmosfera de ar sintético (50 mL·min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

Os difratogramas de raios X foram obtidos à temperatura ambiente a partir de um difratômetro Rigaku (Multiflex) modelo XRD 6000. Foram utilizados um filtro de níquel em fonte de radiação do tipo CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV e 30 mA, a uma taxa de aquisição de dados de $2\theta = 2^\circ \text{ min}^{-1}$, atenuação de 1000 cps entre $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$. Foi realizado um experimento em uma câmara de aquecimento entre as temperaturas de 150-550 °C, visando a identificar a temperatura de cristalização do suporte.

As áreas específicas dos sólidos foram determinadas em um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. Os catalisadores, cerca de 0,250 g, foram ativados por aquecimento a 190 °C por 2 h, sob vácuo de 10^{-6} torr e os experimentos de adsorção de nitrogênio foram realizados a 77 K.

A quantidade de sítios ácidos de Bronsted dos materiais foi estimada por meio da técnica de titulação ácido-base. Nessa análise, cerca de 0,200 g de material foi pesado e imersos em 10 mL de uma solução de cloreto de sódio (NaCl) com concentração 3,50 mol.L⁻¹ e mantido por agitação em evaporador rotativo por 24 h. Após esse período, a suspensão foi filtrada e titulada com uma solução de hidróxido de sódio 0,05 mol.L⁻¹, sendo monitorada por meio de um pH metro. O ponto final da titulação foi determinado quando a suspensão atingia um valor 7,0. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

Os perfis de redução por hidrogênio à temperatura programada (H₂-TPR) foram obtidos em um equipamento Chemisorb 2705 da Micromeritics. Visando o tratamento preliminar das amostras, 0,15 g do material foi colocado em uma cela de quartzo e aquecido sob fluxo de nitrogênio (30 mL·min⁻¹) até 200 °C por 1h, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Logo após, os sólidos foram aquecidos sob uma atmosfera de 5% de hidrogênio (v/v), em nitrogênio como balanço, a uma taxa de 10 °C min⁻¹ de 25 até 1000 °C.

Resultados e Discussão

A Figura 01 mostra a curva de Análise Termogravimétrica (TG) em conjunto com a curva de Análise Térmica Diferencial (DTA) do óxido de nióbio hidratado (precursor), HY-340. Essas técnicas mostram-se ser indispensáveis no estudo de novos materiais, pois a partir de seus resultados podemos extrair informações importantes sobre: (i) grau de hidratação dos materiais precursores, a temperatura ideal para calcinação dos sólidos e a capacidade de troca iônica do sólido [8]. O perfil de perda de massa observado mostrou-se acentuada, em cerca de 21%, quando a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até cerca de 300 °C. Para temperaturas maiores, não foi observada perda de massa significativa. Essa perda de massa está relacionada à saída de água e material volátil na superfície do material e, posteriormente, à saída de água de coordenação presente no interior (bulk) do sólido que irá gerar área específica e porosidade no sólido após o processo de tratamento térmico [9]. O cálculo do grau de hidratação do óxido de nióbio levou à fórmula molecular de Nb₂O₅·3,8H₂O, resultado semelhante ao observado anteriormente por RODRIGUES e SILVA [10]

A curva de Análise Térmica Diferencial (DTA) mostra um evento endotérmico entre 80 e 200 °C, com máximo em 143 °C, relacionado à saída do material volátil do sólido durante o aquecimento.

Observa-se também um pico exotérmico e intenso entre 500 e 600 °C, com máximo em 543 °C, relacionado à cristalização do óxido de nióbio [11].

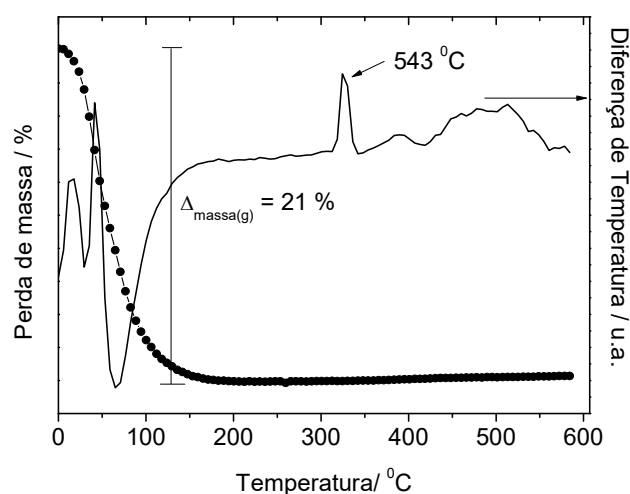


Figura 01: Perfis de Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) do ácido nióbico (HY 340).

A Figura 02 mostra os difratogramas do óxido de nióbio calcinados entre 150 e 550 °C. Os resultados mostraram que o precursor do óxido de nióbio mantém uma forma amorfa aos raios X quando aquecidos até 450 °C. No entanto, quando o material é calcinado a 550 °C, o sólido adquire cristalinidade, como pode ser notado pela presença de picos de difração característicos e bem definidos entre 20 e 70°, os quais foram catalogados a partir da ficha (JCPDS 27-1003) e são relativos aos planos cristalinos (001), (100), (101), (002), (110) e (102), respectivamente. A análise do perfil do difratograma de raios X da amostra calcinada a 550 °C mostrou a presença da fase monoclinica do óxido de nióbio (fase T) [12].

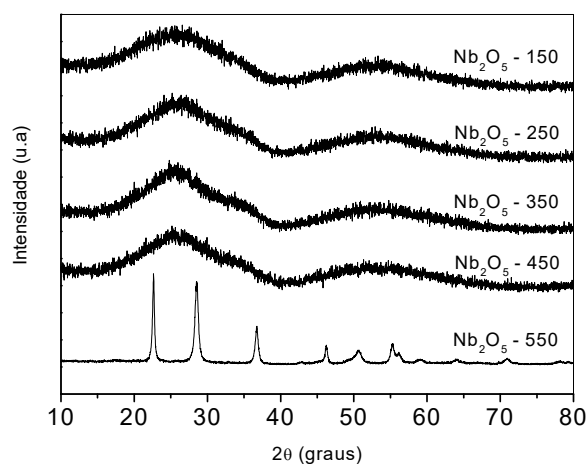


Figura 02: Difratogramas de Raios X do Ácido Nióbico (HY 340) calcinados em diferentes temperaturas.

O perfil de redução por hidrogênio à temperatura programada da nióbia pode ser visto na Figura 03. O óxido de nióbio mostrou-se redutível nas condições experimentais utilizadas nesse trabalho. No termograma de redução, pode ser observado um pico de redução do óxido de nióbio com início em

cerca de 850 °C, com máximo em 952 °C, relacionado à redução superficial do material [13-15]. De acordo com os mesmos autores, em temperaturas próximas a 1300 °C ocorre a redução do interior do óxido de nióbio (bulk), com a formação do NbO₂, um óxido com coloração preto-azulada e com estrutura cristalina do tipo rutilo distorcido [16]. No entanto, devido às limitações experimentais, não foi observado esse evento neste trabalho. A Figura 04 mostra o mesmo termograma de redução com os picos deconvoluídos, entre 500 e 1000 °C. Esse tratamento mostra a relação entre o consumo total e o consumo relativo à cada evento térmico. Os resultados mostraram que o primeiro evento, com máximo em 776 °C, consumiu cerca de 29% da quantidade de hidrogênio, enquanto o segundo evento, com máximo em 958 °C, responde por cerca de 71% da quantidade de hidrogênio consumido no experimento.

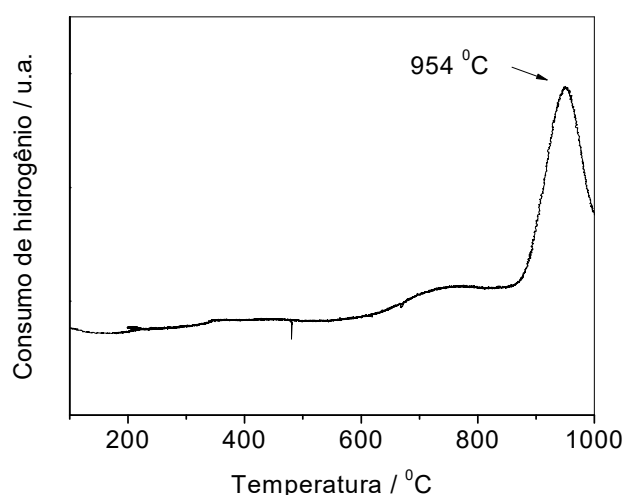


Figura 03: Termograma de Redução por Hidrogênio a Temperatura Programada (H₂-TPR) do ácido nióbio (HY 340).

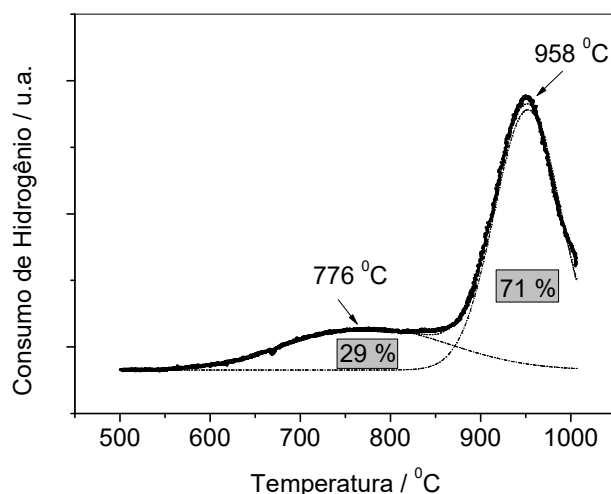


Figura 04: Termograma de Redução por Hidrogênio a Temperatura Programada (H₂-TPR) do ácido nióbio (HY 340), após deconvolução dos eventos de redução.

A Tabela 01 mostra os resultados de Área Específica (Sg-BET) do óxido de nióbio quando calcinado nas temperaturas de 150, 250, 350, 450 e 550 °C, respectivamente. Os resultados mostram que o aumento da temperatura de calcinação promove uma diminuição nos valores da área específica

do óxido de nióbio de $105 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à $34 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. O aumento da temperatura durante o tratamento térmico do precursor do óxido de nióbio, o ácido nióbico $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, promove a remoção de água e materiais voláteis do material e o aumento do tamanho médio das partículas do óxido de nióbio que levam à diminuição da área específica do material e, possivelmente, a uma diminuição da porosidade dos mesmos.

Tabela 01: Resultados de Área Específica (Sg) do óxido de nióbio calcinados em diferentes temperaturas.

Amostra	Sg / $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
$\text{Nb}_2\text{O}_5 - 150$	105
$\text{Nb}_2\text{O}_5 - 250$	87
$\text{Nb}_2\text{O}_5 - 350$	65
$\text{Nb}_2\text{O}_5 - 450$	50
$\text{Nb}_2\text{O}_5 - 550$	34

A Tabela 2 mostra os resultados de densidade de sítios ácidos de Brønsted para o óxido de nióbio calcinado nas temperaturas de 150, 250, 350, 450 e 550 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Valor semelhante foi observado por Pupo *et. al.* [17]. Foi observado que o aumento da temperatura de calcinação de 350 $^{\circ}\text{C}$ para 550 $^{\circ}\text{C}$ promoveu uma diminuição significativa no valor da acidez total de Brønsted do óxido de nióbio de $75 \pm 5 \mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$, à 150 $^{\circ}\text{C}$, para $14 \pm 3 \mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$, à 550 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Esse comportamento é esperado visto que o aumento da temperatura de calcinação promove a retirada de grupos hidroxila superficiais por desidratação do suporte [12,18]. A acidez superficial do tipo Brønsted é gerada pela presença de grupos hidroxila (OH) ligados à matriz do óxido inorgânico. Com o aumento da temperatura de calcinação na qual o sólido está submetido, ocorre um rearranjo superficial nos grupos hidroxila e a saída de moléculas de água, conforme pode ser visto esquematicamente na Figura 05. Dessa forma, o aumento da temperatura promove um aumento na velocidade da retirada dos grupos hidroxila superficiais, diminuindo, consequentemente, a acidez de Brønsted e criando novos sítios superficiais, com diferentes forças ácidas e além disso, modificando as propriedades do material como trocador iônico [12].

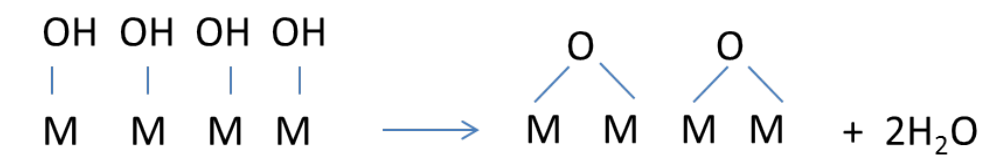


Figura 05: Esquema do processo de desidratação superficial do óxido de nióbio (Nb_2O_5). Adaptado de Tagliaferro *et. al.*, 2005 [12].

Tabela 02: Resultados de Densidade de Sítios Ácidos.

Amostra	Acidez/ $\mu\text{mol.g}^{-1}_{\text{cat}}$
Nb ₂ O ₅ – 150	75 $\pm$ 5
Nb ₂ O ₅ – 250	56 $\pm$ 3
Nb ₂ O ₅ – 350	34 $\pm$ 4
Nb ₂ O ₅ – 450	23 $\pm$ 6
Nb ₂ O ₅ – 550	14 $\pm$ 3

2 Considerações Finais

Foi observado que a temperatura de calcinação na qual o precursor do óxido de nióbio, o ácido nióbico, foi submetido influencia uma série de propriedades medidas nesse trabalho. A cristalinidade do material só foi obtida quando o precursor foi calcinado na temperatura de, no mínimo, 550 °C. Além disso, observa-se que o precursor possui propriedades redutivas na presença de hidrogênio e que a medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, as áreas específicas e a acidez de Bronsted total do sólido diminuem. O conhecimento de uma série de propriedades de um determinado material mostra-se de suma importância, visto que os pesquisadores podem, a partir de suas descobertas, direcionar um determinado material para uma ou mais aplicações tecnológicas.

3 Agradecimentos

Os autores agradecem à CBMM pelo fornecimento do óxido de nióbio (HY 340).

Referências

- [1] O.F. Lopes; V. R. Mendonça; F.B.F. Silva; E.C. Paris; C. Ribeiro, Óxidos de Nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em Fotocatálise Heterogênea, **Química Nova**, Vol. 38 (1) (2015) 106-117.
- [2] A.C. Silva; D.Q.L. Oliveira; L.C.A. Oliveira; A.S. Anastácio, T.C. Ramalho; J.H. Lopes; H.W.P. Carvalho; C.E.R. Torres, Nb-containing hematites Fe_{2-x}Nb_xO₃: the role of Nb₅₊ on the reactivity in presence of the H₂O₂ or ultravioleta light, **Applied Catalysis A: General**, Vol. 357 (2009) 79-84.
- [3] F.V. Andrade; G.M. Lima; R. Augusti; M.G. Coelho, A new material consisting of TiO₂ supported on Nb₂O₅ as photocatalysts for the degradation of organic contaminants in aqueous medium, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 2(4) (2014) 2352 – 2358.
- [4] Ziolek, M., Niobium-containing catalysts: the state of the art. **Catalysis Today**, v. 78 (2003) 47-64.
- [5] Nowak, I.; Ziolek, M., Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis, **Chemistry Reviews**, v. 99 (1999) 3603-3624.
- [6] C.C. Rezende; J.L. Neto; A. C. Silva; V.M. Lima, Synthesis and Characterization on iron/niobium composites: catalyst for dye wastewater treatments, **Catalysis Communications**, Vol. 26 (2012) 209-213.
- [7] www.cbmm.com.br (consultado em 29 de julho de 2017).

- [8] Jehns, J-M; Wachs, E.I., In Situ Spectroscopic Investigation of the Molecular and Electronic Structures of SiO₂ Supported Surface Metal Oxides. **The Journal Physical Chemistry C**, 111 (2007) 14410–14425
- [9] A.L.C Peixoto; G.L.J.P. Silva; M.L.C.P. Silva, Efeito da Temperatura na Síntese de Óxidos Hidratados de Nióbio e Zircônio e Adsorção de íons Ag⁺ e Pb²⁺, **Cerâmica**, Vol. 52 (2006) 249-254.
- [10] L.A. Rodrigues; M.L.C.P. Silva, Adorção de íons Fosfato em hidróxido de nióbio hidratado, **Química Nova**, 32(5) (2009) 1206 – 1211.
- [11] BRAGA, V. S.; Preparação e Caracterização de Catalisadores Baseados em Pentóxidos de Nióbio e Óxidos de Cobre (II) Aplicados em reações de Esterificação e Transesrificação, Tese, Universidade de Brasília, 2007.
- [12] G. V. Tagliaferro; M.L.C.P. Silva; G.L.G.P. Silva, Influencia do Agente Precipitante na Preparação do Óxido de Nióbio (V) Hidratado pelo Método da Precipitação em Solução Homogênea, **Química Nova**, Vol. 28 (2) (2005) 250-254.
- [13] Alonso, C. G.; Furtado, A. C.; Cantão, M. P.; dos Santos, O. A. A.; Machado, N. R. C. F., Reactions over Cu/Nb₂O₅ catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol. **International Journal of hydrogen Energy**, 34 (2009) 3333-3341.
- [14] Wachs, I. E.; Briand, L. E.; Jehng, J. M.; Burcham, L.; Gao, X., Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides. **Catalysis Today**, v. 57(2000) 323-330.
- [15] Faro, A.C.; Grange, P.; Santos, A.C., Niobia-supported nickel-molybdenum catalysts: Characterization of the oxide form, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.4 (2002) 3997-4007.
- [16] Ko, E.I.; Hupp, J.M.; Rogan, F.H.; Wagner, N.J., Preparation, reduction and chemisorption behavior of niobia-supported nickel catalysts, **Journal of Catalysis**, v.84 (1983) 85-94.
- [17] Pupo, M.M.S.; Almeida, A.R.; Maia, W.A.; Ramos, A.L., Seleção de um Catalisador Ácido Heterogêneo para a hidrólise do óleo de soja, em “**Anais do 16º CBCat: Congresso Brasileiro de Catálise**”, Campos do Jordão-Brasil. 2011.
- [18] Moreno, E.L.; Rajagopal, K., Desafios da Acidez em Catálise no Estado Sólido, **Química Nova**, 32 (2) (2009) 538-542.