UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

Eliára Quirino Zangirolamo

Síntese, Caracterização Estrutural e Análise do Potencial Catalítico, para a Preparação de Biodiesel, de Niobatos Não Estequiométricos com Estrutura Tungstênio Bronze

São José do Rio Preto
2014

Eliára Quirino Zangirolamo

Síntese, Caracterização Estrutural e Análise do Potencial Catalítico, para a Preparação de Biodiesel, de Niobatos Não Estequiométricos com Estrutura Tungstênio Bronze

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração – Química Ambiental, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Profª. Drª. Silvania Lanfredi

São José do Rio Preto
2014

Zangirolamo, Eliára Quirino.
Z34s Síntese, caracterização estrutural e análise do potencial catalítico para a preparação de biodiesel, de niobatos não estequiométricos com estrutura tungstênio bronze / Eliára Quirino Zangirolamo – São José do Rio Preto: [s.n.], 2014
106 f.

Orientador: Silvania Lanfredi
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Físico-química. 2. Niobatos não estequiométricos. 3. Biodiesel. 4. Estrutura tungstênio bronze. 5. Catálise heterogênea. I. Lanfredi, Silvania. II. Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

Eliára Quirino Zangirolamo

Síntese, Caracterização Estrutural e Análise do Potencial Catalítico, para a Preparação de Biodiesel, de Niobatos Não Estequiométricos com Estrutura Tungstênio Bronze

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração – Química Ambiental, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Profª. Drª. Silvania Lanfredi
FCT - UNESP – Presidente Prudente
Orientador

Profª. Drª. Adelina Pinheiro Santos
CDTN/CNEN- UFMG - Minas Gerais

Prof. Dr. Eduardo René Pérez González
FCT - UNESP – Presidente Prudente

São José do Rio Preto
30 de maio de 2014

Aos meus amados pais, Hélio e Edina, pelo amor incondicional e às minhas irmãs Ariadne e Nayara pelo companheirismo e amor fraterno.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus pela vida e por estar sempre ao meu lado me amparando nos momentos difíceis e, à Nossa Senhora Aparecida que me ouviu e intercedeu por mim quando precisei.

Aos meus pais Hélio e Edina, os grandes responsáveis por minhas conquistas, por tudo que me ensinaram, pelo incentivo e paciência sem os quais não teria chegado até aqui.

Às minhas irmãs Ariadne e Nayara por me apoiarem durante esta minha caminhada e acreditarem sempre no meu potencial.

À Professora Silvania pela orientação e confiança depositada em mim para a realização deste trabalho, e pelos ensinamentos que permitiram meu crescimento acadêmico e profissional.

Às amigas Manú, Bina e Lu por me acolherem todas as vezes que precisei, pela amizade, apoio e carinho. Pelas madrugadas de estudos, almoços, cafés, enfim, pelos momentos alegres e tristes que passamos juntas.

À banca examinadora composta pelo Prof. Eduardo e Profa. Adelina, pela atenção e tempo dedicados a correção da minha dissertação e valiosas contribuições para a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Casé, membro da banca de qualificação pela contribuição na melhoria da qualidade deste trabalho. Toda a minha consideração e amizade.

Aos amigos e companheiros do Grupo LaCCeF, Manú, Paula, Pingado, Maikon, Grazi, Elianinha, Gisele, Caio e Fábio por tornarem a convivência no laboratório mais divertida e pela ajuda de cada um.

Ao Prof. Eduardo e aos companheiros do Laboratório de Química Orgânica Fina, em especial aos amigos Murillo, Fer e Rafa pela colaboração nas análises por cromatografia gasosa e pela disposição no uso do reator.

Ao amigo Prof. Biroca por permitir minha ausência do trabalho quando foi necessário e, por todos os momentos de incentivo, conselhos e discussões construtivas. Obrigada chefe!

Às minhas avós Cida e Armelinda que mesmo sem entender muito bem do que se trata o mestrado, me apoiaram nesta etapa de meus estudos, e por entenderem minhas ausências em muitos almoços de domingos.

Aos professores, técnicos e funcionários do Departamento de Física, Química e Biologia pelo auxílio para que eu chegasse até aqui, em especial a secretária Juvanir pela eficiência quando precisei de sua ajuda, e pela simpatia em cada bom dia.

Aos alunos graduandos e pós-graduandos dos diferentes grupos de pesquisa do DFQB pela parceria e momentos de descontração, seja nos bate-papos pelos corredores ou cafezinhos.

Por fim, agradeço a todos que torceram por mim, transmitindo força, energia e pensamento positivo.

“Quando penso que cheguei ao meu limite, descubro que tenho forças para ir além.”

Ayrton Senna

RESUMO

Niobatos com estrutura do tipo tungstênio bronze (TB) têm sido estudados por suas aplicações ópticas e propriedades elétricas. Na área da catálise, compostos de nióbio são reportados como catalisadores ou suportes em variados processos, tais como desidrogenação oxidativa de alcanos, acoplamento oxidativo de metano e reforma seca do metano. Neste sentido, o presente trabalho descreve a preparação e caracterização de um catalisador à base de nióbio, com estrutura TB, para preparação de biodiesel via rota etílica. A partir do sistema $NaSr_2Nb_5O_{15}$, foram investigadas os niobatos não estequiométricos com fórmulas químicas $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$. Todos os sistemas foram preparados por síntese química utilizando o método Poliol Modificado. A decomposição térmica dos pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ e de suas soluções sólidas foram investigadas por termogravimetria (TG) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC). A curva DSC mostrou um evento endotérmico em torno de 860°C, relacionado ao início da formação da fase cristalina do $NaSr_2Nb_5O_{15.}$ A caracterização estrutural dos pós foi realizada por difração de raios X, por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Os parâmetros estruturais foram determinados pelo refinamento utilizando o método de Rietveld, considerando o grupo espacial P4bm, e o melhor grau de refinamento foi obtido com os sítios octaedrais ocupados por átomos Nb^{5+}, os pentagonais por átomos Na^{+} e Sr^{2+} e os tetraedrais por átomos Sr^{2}. Os produtos da reação catalítica para produção de biodiesel foram analisados por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. A maior eficiência catalítica foi observada para o pó de $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ e identificada pela presença de picos de etil-ésteres no cromatograma.

Palavras-chave: Niobatos não estequiométricos. Estrutura tungstênio bronze. Catálise heterogênea. Biodiesel.

ABSTRACT

Niobates with tetragonal tungsten bronze TTB-type structure have been studied for their electrical properties and optical applications. In the catalysis field, niobium compounds are reported as catalysts or supports in various processes such as oxidative dehydrogenation of alkanes oxidative coupling of methane and dry reforming of methane. In this sense, the present work describes the preparation and characterization of a catalyst carried out from niobium with TTB structure, for preparation of biodiesel via ethyl route. From $NaSr_2Nb_5O_{15}$ system was investigated the non stoichiometric niobates with chemical formula $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ and $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$. All systems were prepared by chemical synthesis using the Modified Polyol method. The thermal decomposition of the precursor powders of $NaSr_2Nb_5O_{15}$ and their solid solutions were investigated by thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). The DSC curve showed an endothermic event at around 860°C, related to the early formation of the crystalline phase of $NaSr_2Nb_5O_{15}$. The structural characterization of powders was performed by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The structural parameters were determined by refinement using the Rietveld method, considering the space group P4bm, and the best theoretical adjustment was obtained by assuming that each octahedral site was occupied by Nb^{5+} ions, each pentagonal site was statistically occupied by an equal amounts of Na^{+} and Sr^{2+} ions and tetragonal site by Sr^{2+} ions. The products of the catalytic reaction for biodiesel production were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy and gas chromatography coupled mass. The greater catalytic efficiency was observed for the $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ and identified by the presence of ethyl esters peaks in the chromatogram.

Keywords: Non stoichiometric niobates. Tetragonal tungsten bronze structure. Heterogeneous catalysis. Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (a) Representação dos sítios cristalográficos A_1, A_2 e C da estrutura TB para o $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$. (b) Arranjo dos sítios ao longo do eixo z formando cavidades pentagonais, tetragonais e trigonais, respectivamente A_2, A_1 e C. 6

Figura 2: Reação geral de transesterificação do triacilglicerídeo..... 11

Figura 3: Mecanismo de transesterificação via catalise básica homogênea..... 13

Figura 4: Mecanismo da reação de transesterificação via catálise ácida homogênea. 14

Figura 5: Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo. 16

Figura 6: Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo..... 17

Figura 7: Fotografias dos forno utilizado para a pré-calcinação dos pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ e das soluções sólidas de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$. a) Forno fechado e b) Forno aberto..... 21

Figura 8: Gráfico para o ciclo térmico do processo de pré-calcinação dos pós sintetizados. 22

Figura 9: Fluxograma da preparação dos pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, pelo Método Poliol Modificado. 23

Figura 10: Fotografia do forno tipo câmara (volume de 3 litros) da marca INTI utilizado para o tratamento térmico dos pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ em diferentes temperaturas e tempos. 24

Figura 11: Representação do sistema utilizado no ensaio catalítico para preparação de biodiesel. (a) condensador, (b) balão de fundo redondo, (c) banho térmico, (d) termômetro, (e) placa de aquecimento e agitação magnética. 26

Figura 12: Reator utilizado nos ensaios catalíticos para preparação de biodiesel. 27

Figura 13: Curva TG/DTG e DSC do pó precursor de $NaSr_2Nb_5O_{15.}$ 36

Figura 14: Curva TG/DTG e DSC do pó precursor de e $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ 37

Figura 15: Curva TG/DTG e DSC do pó precursor de $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta.}$..... 38

Figura 16: Micrografia eletrônica de varredura para o pó de $NaSr_2Nb_5O_{15.}$ 40

Figura 17: Micrografia eletrônica de varredura para o pó de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta.}$..... 40

Figura 18: Micrografia eletrônica de varredura o pó de $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta.}$ 41

Figura 19: Difratogramas de raios X do pó precursor do $NaSr_2Nb_5O_{15}$ sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 600°C e 1250°C, por 1 hora, em atmosfera de oxigênio. 42

Figura 20: Difratogramas de raios X do pó precursor do $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 600°C e 1300°C, por 1 hora, em atmosfera de oxigênio. 43

Figura 21: Difratogramas de raios X do pó precursor do $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 600°C e 1300°C, por 1 hora, em atmosfera de oxigênio. 43

Figura 22: Difratogramas de raios X dos pós precursores do $NaSr_2Nb_5O_{15}$, obtidos até 1250°C em diferentes tempos de tratamento térmico, em atmosfera de oxigênio. 45

Figura 23: Difratogramas de raios X dos pós precursores do $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$, obtidos até 1300°C em diferentes tempos de tratamento térmico, em atmosfera de oxigênio. 46

Figura 24: Difratogramas de raios X dos pós precursores do $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, obtidos até 1300°C em diferentes tempos de tratamento térmico em atmosfera de oxigênio. 46

Figura 25: Gráficos de Willianson-Hall para todos os planos de difração (hkl) do $NaSr_2Nb_5O_{15}$. 49

Figura 26: Gráfico de Willianson-Hall no plano (a) *h00*, (b) *ctek0* e (c) *00l* para o $NaSr_2Nb_5O_{15}$. 51

Figura 27: Gráfico de Willianson-Hall no plano (a) *h00*, (b) *ctek0* e (c) *00l* para o $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$..... 52

Figura 28: Gráfico de Willianson-Hall no plano (a) *h00*, (b) *ctek0* e (c) *00l* para o sólida do $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$. 53

Figura 29: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do $NaSr_2Nb_5O_{15}$ calcinado a 1250 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio. 55

Figura 30: Representação esquemática da estrutura tungstênio bronze do $NaSr_2Nb_5O_{15}$... 56

Figura 31: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ calcinado a 1300 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio. 57

Figura 32: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor de $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ calcinado a 1300 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio. 57

Figura 33: Representação esquemática da estrutura tungstênio bronze do $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$. 58

Figura 34: Representação esquemática da estrutura tungstênio bronze do $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$. 58

Figura 35: Representação dos sítios octaédricos $Nb(1)O_6$ e $Nb(2)O_6$ do $NaSr_2Nb_5O_{15}$. 60

Figura 36: Espectros de absorção na região do infravermelho, para o pó precursor de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, sem tratamento térmico e para os pós calcinados de 600°C a 1250°C por 1 hora. 63

Figura 37: Espectros de absorção na região do infravermelho, para o pó precursor de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$, sem tratamento térmico e para os pós calcinados de 600°C a 1300°C por 1 hora. 63

Figura 38: Espectros de absorção na região do infravermelho, para o pó precursor de $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, sem tratamento térmico e para os pós calcinados de 600°C a 1300°C por 1 hora 64

Figura 39: Espectro de absorção na região do infravermelho, no intervalo de 400 a 1000 cm^{-1}, para os pós precursores do $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ calcinadas a 1250°C, 1300°C e 1300°C, respectivamente..... 66

Figura 40: Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo de soja comercial e do produto obtido após tempo reacional de 8 horas na presença do $NaSr_2Nb_5O_{15}$ calcinado a 1250°C..... 68

Figura 41: Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo de soja comercial e dos produtos obtidos após tempo reacional de 8 horas, obtidos na presença dos pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ calcinados a 600°C. 70

Figura 42: Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo de soja comercial e das frações denominadas biodiesel após tempo reacional de 6 horas, obtidas na presença do pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ calcinados a 600°C..... 72

Figura 43: Cromatograma para as frações de biodiesel sintetizadas na presença dos pós de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ calcinados a 600°C..... 74

Figura 44: Fragmentograma do pico 4 referente ao palmitato de etila..... 76

Figura 45: Fragmentograma do pico 7 referente ao linoleato de etila..... 76

Figura 46: Fragmentograma do pico 8 referente ao oleato de etila. 77

Figura 47: Fragmentograma do pico 10 referente ao estearato de etila. 77

Figura 48: Gráfico de cromatografia gasosa para a fração de biodiesel sintetizada na presença do $NaSr_2Nb_5O_{15}$ atuando como catalisador. 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Localização de alguns íons ou grupamentos químicos nos diferentes sítios cristalográficos da estrutura TB..... 7

Tabela 2: Composição de ácidos graxos do óleo de soja. 10

Tabela 3: Reagentes utilizados na síntese dos niobatos de estrônio e sódio e no ensaio catalítico para o preparo do biodiesel..... 20

Tabela 4: Temperaturas e tempos utilizados nas calcinações de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, a partir de seus respectivos pós precursores. 24

Tabela 5: Tamanho médio de cristalito para os pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15,}$ $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta,}$ calculados pela equação de Scherrer, a partir da análise da evolução da cristalinidade em diferentes temperaturas, durante 1 hora. 44

Tabela 6: Tamanho médio de cristalito para o pó precursor do $NaSr_2Nb_5O_{15,}$ tratado termicamente a 1250°C em diferentes tempos. 47

Tabela 7: Tamanho médio de cristalito para os pós precursores dos niobatos não estequiométricos, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta,}$ tratados termicamente a 1300°C em diferentes tempos. 48

Tabela 8: Microdeformação (ε) e correlação linear do gráfico de Willianson-Hall para todos os planos (hkl), para o $NaSr_2Nb_5O_{15,}$ em diferentes tempos de tratamento térmico. 50

Tabela 9: Valores das microdeformações para os planos (*h 0 0*), (*cte k 0*) e (*0 0 l*)..... 53

Tabela 10: Dados estruturais e índices de refinamento dos pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta.}$ 59

Tabela 11: Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do pó precursor de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ tratado termicamente por 12 horas em atmosfera de oxigênio. . 60

Tabela 12: Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do pó precursor de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ tratado termicamente por 12 horas em atmosfera de oxigênio. 61

Tabela 13: Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do pó precursor de $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ tratado termicamente por 12 horas em atmosfera de oxigênio. 61

Tabela 14: Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho dos pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta.}$ 65

Tabela 15: Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho para o produto obtido na presença do $NaSr_2Nb_5O_{15}$ 70

Tabela 16: Dados da composição das frações de biodiesel sintetizadas com $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ atuando como catalisador da reação, fornecidos pela análise por cromatografia gasosa. 75

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 6
2.1 Características das estruturas tipo Tungstênio Bronze (TB) 6
2.2 Catalisadores à base de nióbio 8
2.3 Biodiesel 9
2.3.1 Catálise Homogênea 12
2.3.1 Catálise Heterogênea 15
3. OBJETIVOS 18
3.1 Geral 18
3.2 Específicos 18
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 20
4.1 Relação dos Reagentes Utilizados 20
4.2 Síntese dos pós 20
4.3 Testes Catalíticos para obtenção de Biodiesel 25
4.3.1 Preparação do biodiesel em sistema sob refluxo em escala laboratorial 25
4.3.2 Preparação do biodiesel em reator 26
5. METÓDOS DE CARACTERIZAÇÃO 27
5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura 28
5.2 Análise Térmica 28
5.3 Difração de Raios X 29
5.3.1 Cálculo do Tamanho Médio de Cristalito e da Microdeformação da Rede 30
5.3.2 Método de Rietveld 31
5.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho 33
5.5 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas 34
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES 36
6.1 Análise Térmica dos pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ 36
6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura 39
6.3 Caracterização Estrutural dos pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ por Difração de Raios X 41
6.3.1 Análise da Influência da Temperatura na Evolução da Cristalinidade dos pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ 41
6.3.2 Análise por Difração de Raios X dos pós precursores das soluções sólidas de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ tratados termicamente em diferentes tempos 45

6.3.3 Refinamento Estrutural para os niobatos $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ 54
6.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho 62
6.5 Estudo do potencial catalítico para produção de biodiesel 68
6.5.1 Teste catalítico realizado em sistema sob refluxo em escala laboratorial 68
6.5.2 Testes catalíticos realizados em reator descontínuo 72
7. CONCLUSÕES 80
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 81
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 82
10. APÊNDICE 88
11. ANEXO 93

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, compostos de estrutura tungstênio bronze (TB), de simetria tetragonal, têm sido investigados devido à sua capacidade de incorporar diversos cátions de tamanho e valências distintos na sua estrutura [1].

Óxidos com estrutura tetragonal do tipo TB pertencem a uma classe importante de materiais com uma grande diversidade de propriedades, em virtude da sua flexibilidade composicional, o que lhes conferem extensos intervalos de soluções sólidas e atraem interesse nos setores científicos e técno-industrial. Estes materiais podem atuar como dispositivos para modulação de laser e multiplicidade de frequência, aplicação em detectores piroelétricos e transdutores piezolelétricos [2,8].

Materiais com estrutura TB apresentam excelentes propriedades ferroelétricas, aliadas à grande potencialidade para aplicações tecnológicas, podendo ser utilizados pela indústria eletrônica como atuadores, transdutores e outros componentes eletromecânicos [2,3]. Sistemas como $Pb_{2(1-x)}K_{1+x}Gd_xNb_5O_{15}$ (PKGN) [4], $Pb_2KNb_5O_{15}$ (PKN)[5] caracterizam este grupo de materiais, entretanto por apresentarem chumbo em sua composição, novos materiais isentos deste metal, têm apresentado considerável interesse a fim de substituí-los devido à sua toxicidade.

Neste sentido, óxidos com estrutura TB similar aos óxidos K_xWO_3 e Na_xWO_3 ($x<1$), têm encontrado crescentes aplicações em tecnologia de ponta, seja na forma de materiais monocristalinos ou policristalinos [2,3,6]. Niobatos da família TB, como o $KSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $KBa_2Nb_5O_{15}$, $NaBa_2Nb_5O_{15}$, $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ têm despertado interesse, devido a alta anisotropia da suas estruturas cristalinas, bem como por apresentarem promissoras propriedades dielétricas e piroelétricas, com aplicações em diversos dispositivos tais como detectores piroelétricos, dispositivos eletro-ópticos e fotorefrativos, guias de ondas, entre outros [7]. Estes compostos também são considerados promissores materiais ferroelétricos, além de apresentarem propriedades catalíticas [8, 9, 10].

Ainda no contexto ambiental, a crescente preocupação e a conscientização com a qualidade do meio ambiente, tem forçado a adoção de novas normas e legislações como, por exemplo, as que exigem a incorporação de biodiesel no diesel

de petróleo e o tratamento adequado de resíduos industriais. Assim, a procura por materiais ecologicamente viáveis e fontes de energia alternativas, tem sido alvo de investimentos e pesquisas a fim de minimizar os efeitos da degradação ambiental decorrente de atividades industriais e urbanas.

Por esta razão, vários estudos foram publicados sobre o biodiesel, uma vez que é um combustível não fóssil, renovável, biodegradável, e um substituto promissor ao diesel convencional, permitindo a diminuição do impacto da queima dos derivados de petróleo e consequentemente da poluição atmosférica [11].

Definido como um combustível constituído por ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais, o biodiesel é produzido a partir de diversas matérias-primas e por meio de diferentes processos, sendo o principal a transesterificação de triglicerídeos com álcoois de cadeia curta na presença de um catalisador [12].

São reportados na literatura diferentes tipos de catalisadores para a preparação de biodiesel, de natureza homogênea ou heterogênea, ácida, básica ou ainda enzimática. Os catalisadores mais utilizados têm sido os homogêneos. No entanto, apesar de eficientes, estes catalisadores apresentam dificuldades nos processo de separação e purificação dos produtos, além de maior quantidade de resíduos. Em função disso, pesquisas têm concentrado seus estudos na utilização de catalisadores heterogêneos, como uma alternativa interessante nos processos de produção de biodiesel.

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados o niobato de sódio e estrôncio com estequiometria $NaSr_2Nb_5O_{15}$ de estrutura tungstênio bronze e os niobatos não estequiométricos com fórmula química $NaSr_2Nb_{5-x}O_{15-\delta}$, onde x= 0,25 e 0,5. A não estequiometria das soluções sólidas, devido à retirada de mols de átomos de nióbio da estrutura, foi investigada a fim de determinar o grau de estabilidade estrutural e de seus potenciais catalíticos para a preparação de biodiesel via rota etílica.

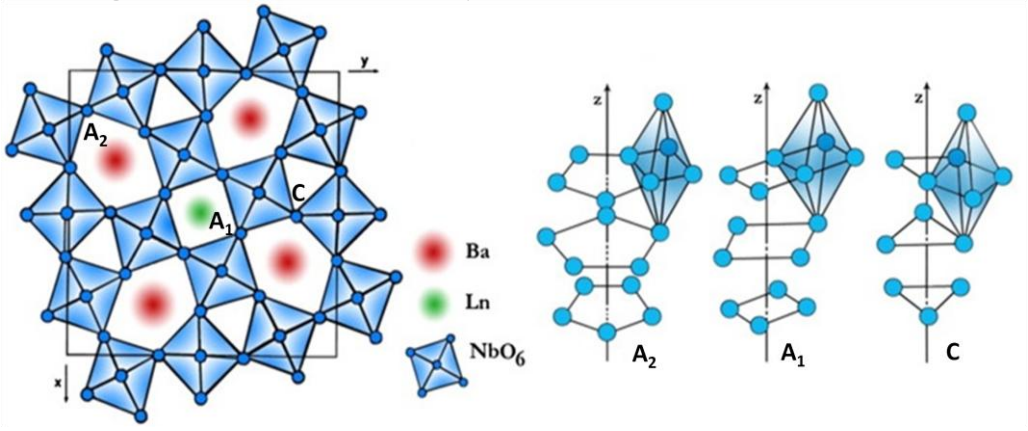
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Características das estruturas tipo Tungstênio Bronze (TB)

Compostos de estrutura TB têm cada vez mais atraído a atenção científica e comercial por causa da grande variedade de suas propriedades. A estrutura TB foi determinada primeiramente para o composto $K_{0,57}WO_3(K_{2,85}W_5O_{15}O)$ por Magneli [13], mas a substituição do tungstênio por cátions de tamanhos e valências diferentes é permitida. Em geral, a substituição por cátions de metais de transição de alta valência conduz a um grande número de materiais funcionais, possuindo excelentes propriedades ferrolétricas, piroelétricas e piezoelétricas [2,6].

Derivada da estrutura perovskita clássica, a estrutura TB consiste em uma matriz complexa de octaedros distorcidos BO_6, arranjados de forma a gerar cavidades ou sítios cristalográficos pentagonais, tetragonais e trigonais, favoráveis à substituição por outros cátions [7,8,14]. A fórmula geral para a estrutura TB pode ser descrita por $(A_1)_2(A_2)_4C_4(B_1)_2(B_2)_8O_{30}$, sendo que (A_1), (A_2) e (C) apresentam, respectivamente, sítios tetragonais, pentagonais e trigonais e, os sítios (B_1) e (B_2), são sítios resultantes de dois tipos de distorção dos octaedros do tipo BO_6, os quais podem apresentar simetrias C_{2v} e C_1 [15, 16, 17]. A Figura 1 mostra em (a) a representação dos sítios cristalográficos da estrutura TB e em (b) como estes sítios cristalográficos estão arranjados na estrutura cristalina.

Figura 1: (a) Representação dos sítios cristalográficos A_1, A_2 e C da estrutura TB para o $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$. (b) Arranjo dos sítios ao longo do eixo z formando cavidades pentagonais, tetragonais e trigonais, respectivamente A_2, A_1 e C.



Fonte: Adaptada de Castel, E. et al. [15]

O tamanho dos sítios da estrutura TB, representados na Figura 1 decresce seguindo a ordem $A_2 > A_1 > C$, onde metais alcalinos como Na^+ e K^+ ou alcalinos-terrosos como Sr^{2+} e Ba^{2+} podem ocupar os sítios A_1 e A_2, enquanto que apenas cátions menores como Li^+ podem ser encontrados nos sítios C. Devido ao seu pequeno tamanho, muitas vezes permanecem os sítios C permanecem vazios [2,18].

Vários tipos de estequiometria são possíveis dependendo da existência de sítios vagos em A_1, A_2 e C, visto que esta variedade de sítios permite o controle da composição química por substituições catiônicas, que por sua vez podem modular as propriedades físicas dos materiais, através de ocupações totais ou parciais [15].

A variedade de sítios cristalográficos presentes na estrutura TB lhe confere graus de liberdade para ajustar possíveis composições químicas por substituições catiônicas [19]. Os diversos íons que podem ocupar os diferentes sítios cristalográficos da estrutura TB e suas localizações são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Localização de alguns íons ou grupamentos químicos nos diferentes sítios cristalográficos da estrutura TB.

Sítios Cristalográficos	Íons
A_1 *(tetragonal)*	Na^+, K^+, Ag^+ Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Eu^{2+}, Pb^{2+} Ln^{3+},..., Bi^{3+} Ce^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}...
A_2 *(pentagonal)*	K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+ Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, (B-O-B) para (B = Nb, Ta, Mo, W)
C *(trigonal)*	Li^+, Na^+ Mg^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}
B	Mg^{2+}, V^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} V^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+} Ti^{4+}, Zr^{4+}, Sn^{4+}, Nb^{4+} V^{5+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, W^{5+} Mo^{6+}, W^{6+}

Fonte: Palacio, G. [18].

Como reportado anteriormente, compostos à base de nióbio e metais alcalinos e alcalinos terrosos, têm sido considerados promissores materiais apresentando aplicações como materiais ferroelétricos, como aplicações nas telecomunicações em micro-ondas, satélites e outros dispositivos relacionados [14].

Além dessas aplicações, alguns óxidos mistos de estrutura TB têm sido utilizados com sucesso como catalisadores, como por exemplo, na oxidação seletiva de propeno [20], reforma seca do metano e recentemente na reação de homologação do etileno [21].

2.2 Catalisadores à base de nióbio

Uma grande diversidade de catalisadores formados por nióbio é descrita na literatura, entre eles os óxidos de nióbio merecem destaque, pois apresentam uma variedade de compostos que exibem atividade catalítica para diversos tipos de reações [22].

Materiais óxidos à base de niobio apresentam atividade em diferentes processos catalíticos, tais como desidrogenação oxidativa de alcanos [23], acoplamento oxidativo de metano [24], oxidação e amoxidação de olefinas [25], remoção de óxidos de nitrogênio para prevenir a poluição do ar [26], hidrogenação de CO para produção de hidrocarbonetos de cadeia longa [27], reações de hidrotratamento [28]. Além disso, devido ao fato dos materiais à base de nióbio apresentarem propriedades redox, ácidas e de fotossensibilidade, eles ainda têm sido amplamente estudados em aplicações fotocatalíticas [29, 30, 26].

Tendo em vista que a área superficial e a porosidade são propriedades importantes em catálise heterogênea e determinam a acessibilidade dos sítios ativos, estando intimamente relacionada à atividade catalítica, novos catalisadores de óxido de nióbio porosos, como o $K_4Nb_6O_{17}$ [31] e peneiras moleculares mesoporosas contendo nióbio, denotadas como Nb-TSM[32], Nb-MCM[33], Nb-SBA[34], têm sido investigados.

A preparação de óxidos de nióbio com elevadas áreas superficiais favorece a sua aplicação como suporte para outras fases ativas, sendo utilizado como suporte de diversos metais. Alguns dos metais suportados sobre óxido de nióbio, entre

outros, descritos na literatura são: Ru [35], Rh [36], Ni [37] W [35], Mo [38]. As propriedades do óxido de nióbio são melhoradas pela adição destes elementos, ao passo que sua seletividade ainda é mantida [22].

Os materiais à base de nióbio desempenham um papel importante na fase ativa na catálise, principalmente pelas propriedades ácidas do óxido de nióbio. Jehng e Wachs, através de um estudo utilizando adsorção de piridina, mostraram que os octaedros distorcidos de NbO_6 presentes na superfície, correspondem aos sítios ácidos de Lewis [39] .

Recentemente, os niobatos de estrôncio e potássio, $KSr_2Nb_5O_{15}$, estrôncio e sódio, $NaSr_2NbO_{15;}$ e estrôncio e sódio dopado com níquel $NaSr_2NiNb_4O_{15-\delta}$, de estrutura TB foram investigados como catalisadores nas reações de reforma seca do metano e na reação de homologação do etileno [21]. Apesar destes estudos sobre catalisadores à base de nióbio, há poucos relatos sobre eles em processos relacionados à produção de biodiesel.

2.3 Biodiesel

O aumento da demanda mundial de energia, bem como as preocupações ambientais, tem despertado o interesse dos pesquisadores em busca de energias renováveis como uma alternativa à utilização de combustíveis fósseis.

Considerado ecologicamente correto, o biodiesel pertence ao grupo dos biocombustíveis, os quais têm sido investigados por apresentarem menor impacto aos recursos naturais e ao meio ambiente. Quando comparado ao diesel convencional, o biodiesel torna-se cada vez mais vantajoso devido a seus baixos perfis de emissão de monóxido de carbono e de material particulado durante a combustão, bem como pela sua capacidade de biodegradação, uma vez que o carbono é fotossintetizado pelas plantas [40].

Definido como um combustível alternativo, constituído por uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, derivados de fontes naturais como, óleos vegetais ou gorduras animais, o biodiesel pode ser produzido através da reação de

triglicerídeos (ou triacilgliceróis) com alcoóis primários, na presença de um catalisador [11].

Diferentes tipos de óleos vegetais podem ser utilizados na preparação do biodiesel, como os óleos de soja, girassol, palma, amêndoa, babaçu, dendê, cevada e coco, os quais apresentam diferentes composições de seus ácidos graxos, fator que influencia nas propriedades do biodiesel obtido [41]. Outra fonte a ser considerada para a obtenção do biodiesel são os óleos vegetais usados, que constituem uam opção de baixo custo e ambientalmente viável, uma vez que envolvem a reciclagem de resíduos.

Dentre os óleos mais utilizados para a obtenção do biodiesel via transesterificação, o óleo de soja representa uma matéria-prima abundante e acessível no Brasil, o que o torna vantajoso frente aos demais.

No óleo de soja, os ácidos graxos insaturados correspondem a 86% do total, sendo que o ácido linoléico encontra-se em maior concentração. A Tabela 2 mostra a composição do óleo de soja comercial, bem como seus valores de referência permitidos pela Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA) [42].

Tabela 2: Composição de ácidos graxos do óleo de soja.

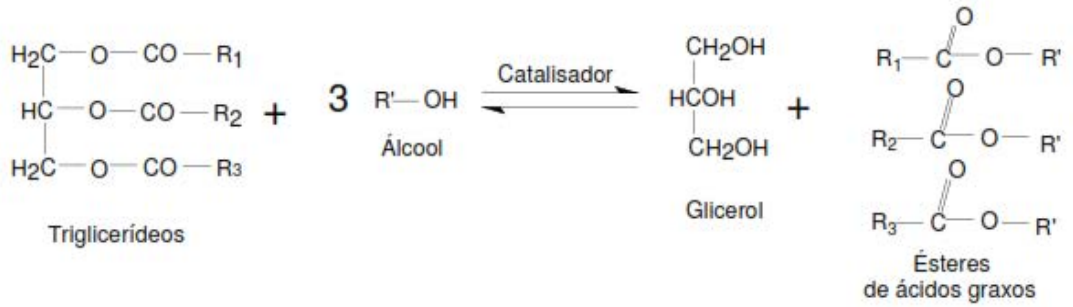
Ácidos Graxos	**Estrutura**	**Valores de Referência (%)**
-	C<14	< 0,1
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 – 14,0
Ácido Palmitoleico	C16:1 (9)	< 0,5
Ácido Esteárico	C18:0	1,5 – 5,5
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1 (9)	19,0 – 30,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2 (9,12)	44,0 – 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3 (19,12,15)	4,0 – 11,0
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0
Ácido Eicosenico	C20:1 (5)	< 1,0
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5

Valores de Referência: RDC N°482, de 23/09/1999, da Agência de Vigilância Sanitária - ANVISA

A análise da composição e distribuição dos ácidos graxos na molécula dos triacilgliceróis determina a qualidade do óleo bem como do biodiesel obtido a partir dele, uma vez que após a reação de transesterificação, a proporção relativa de ácidos graxos, característica de cada óleo, é mantida [42].

A Figura 2 mostra a reação geral para a transesterificação de um triglicerídeo.

Figura 2: Reação geral de transesterificação do triacilglicerídeo



Sendo R_1, R_2 e R_3 cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R' o grupo alquíl do álcool.

Fonte: Adptada de LIU, Q. et al. [43]

Conforme a reação apresentada na Figura 2 a estequiometria da reação requer uma proporção de um mol de triglicerídeo para três de álcool. A razão molar álcool/óleo é um dos principais fatores que influenciam a reação devido ao seu caráter reversível, neste sentido, excesso de álcool é utilizado para aumentar a conversão em ésteres monoalquílicos.

Preferencialmente, a transesterificação ocorre na presença de alcoóis com baixa massa molecular como o metanol, etanol, propanol ou butanol, sendo o etanol o mais vantajoso ambientalmente, uma vez que apresenta baixa toxicidade e fácil disponibilidade, além de possuir origem renovável [44].

A reação de transesterificação caracteriza-se pela substituição da parte alcoólica de um éster por outro álcool e requer a utilização de catalisadores, uma vez que a reação entre o triglicerídeo e o álcool é lenta, sendo estes dois componentes imiscíveis entre si.

Diferentes tipos de catalisadores são usados na reação de transesterificação. Eles podem ser ácidos, básicos ou enzimáticos, homogêneos ou heterogêneos e, dependendo do tipo de catálise aplicada, a reação apresenta mecanismos diferentes [45].

Muitos estudos já foram publicados sobre a produção de biodiesel pela transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, seja por catálise homogênea ou heterogênea [46,47,48]. Estes processos são cada vez mais atraentes por serem gerados a partir de recursos renováveis.

Muitas pesquisas têm concentrado seus estudos em identificar qual o melhor tipo de catalisador, suas vantagens e desvantagens, a fim de desenvolver processos para melhor obtenção de biocombustíveis, como o biodiesel.

2.3.1 Catálise Homogênea

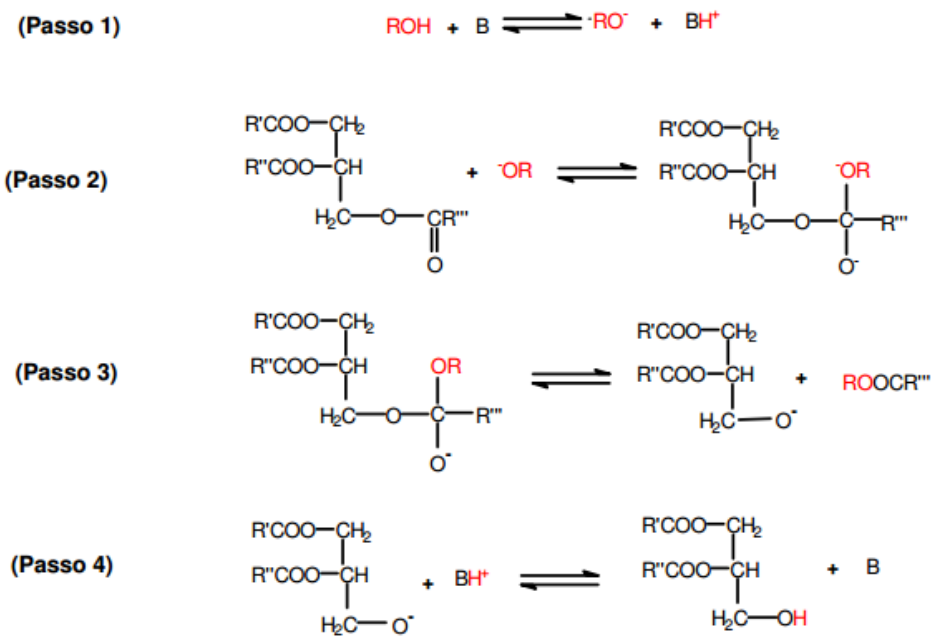
Os processos convencionais de produção de biodiesel envolvem a utilização de catalisadores alcalinos homogêneos a baixas temperaturas, cerca de 60° C e a pressão atmosférica. Estes catalisadores são menos corrosivos que os ácidos, sendo que os mais usados são os hidróxidos de potássio e sódio [49].

Diferentes tipos de catalisadores homogêneos, tanto ácidos quanto básicos, são reportados na literatura nas reações de transestericação. Dentre os básicos é possível citar hidróxidos de metais alcalinos (NaOH e KOH) [50], alcóxidos de metais alcalinos ($NaOCH_3$ e $KOCH_3$) [51], e carbonatos como o Na_2CO_3 e K_2CO_3 [53]. Já os catalisadores homogêneos de natureza ácida mais utilizados incluem o HCl e o H_2SO_4, os quais em condições severas podem garantir bons rendimentos no que se refere à ésteres etílicos [50].

Embora a transesterificação com um catalisador básico possa ser realizada em pouco tempo de reação e em condições relativamente modestas, a água livre e o teor de ácidos graxos no óleo precisa ser muito baixo, para que não haja problemas operacionais. Quando o óleo vegetal apresenta alto teor de ácido graxo, formam-se sabões que, além de consumirem parte do catalisador, podem gerar emulsões, reduzindo os rendimentos de ésteres e dificultando a separação dos produtos. O mesmo acontece quando existe quantidade considerável de água no meio reacional, pois induz à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes [45].

O mecanismo de transesterificação catalisada por bases está esquematizado na Figura 3.

Figura 3: Mecanismo de transesterificação via catalise básica homogênea.



Fonte: Extraída de Garcia, C. M. [52]

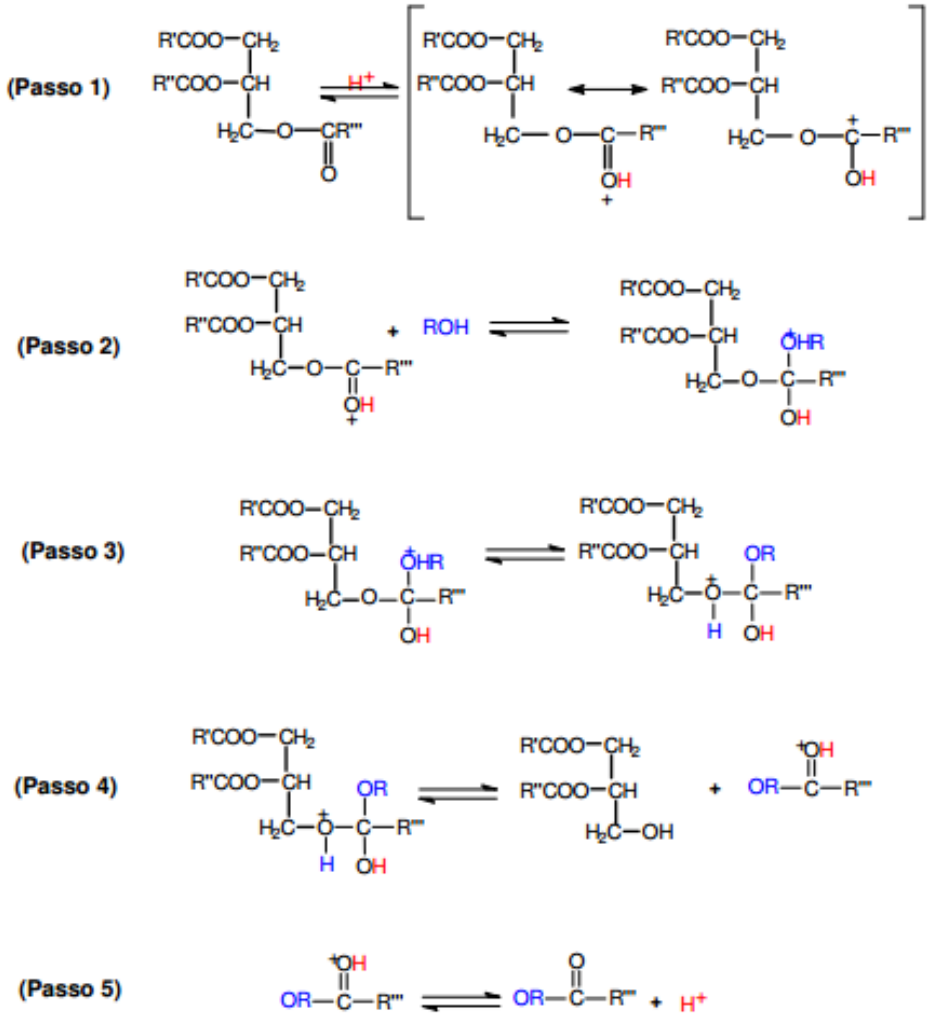
O primeiro passo do mecanismo consiste na reação de uma base com álcool produzindo o catalisador protonado e o íon alcóxido. Em seguida ocorre o ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila da molécula de triglicerídeo, gerando um intermediário tetraédrico. Este se rearranja formando a primeira molécula de éster do álcool juntamente com uma molécula de diglicerídeo, o catalisador é então regenerado estando apto a reagir com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico [53].

A transesterificação também pode ser promovida por catalisadores ácidos, porém, com menor atividade e exigindo temperaturas mais elevadas. Os ácidos sulfúrico e clorídrico são normalmente usados, mas o ácido fosfórico, trifluoreto de boro e ácidos sulfônicos orgânicos também têm sido utilizados

A principal vantagem do catalisador ácido é que o seu desempenho não é afetado pela presença de ácidos graxos livres no óleo. Além disso, quando o óleo contém elevada quantidade de água, a reação não é prejudicada, uma vez que estes catalisadores são capazes de atuar tanto na transesterificação quanto na esterificação de triglicerídeos simultaneamente [54].

A Figura 4 exibe o mecanismo do processo de transesterificação via catalise ácida de um monoglicerídeo. O primeiro passo é a protonação do oxigênio da carbonila. Esta protonação faz com que o carbono da carbonila apresente um aumento no seu caráter eletrofílico, estando, portanto mais susceptível à um ataque nucleofílico do álcool. Em seguida a molécula se rearranja produzindo a molécula de éster do álcool e a molécula de diglicerídeo. O processo ocorrerá até a formação de três moléculas éster mais uma molécula de glicerol.

Figura 4: Mecanismo da reação de transesterificação via catálise ácida homogênea.



Fonte: Extríada de Garcia, C. M.[52]

Apesar de permitir a obtenção de elevados rendimentos em ésteres alquílicos, a catálise ácida exige altas temperaturas, requer alta razão molar álcool/óleo e demanda longos períodos de síntese. Além disso, nestas condições todo o

equipamento necessário deve resistir à corrosão devido à acidez do ambiente reacional [53].

Embora bastante eficientes, o uso de catalisadores homogêneos em reações de transesterificação envolve um número maior de etapas na produção do biodiesel.

Além disso, a remoção do catalisador após a síntese acarreta a produção de grandes quantidades de águas residuais, devido à necessidade da lavagem do biodiesel formado, o que aumenta os impactos ambientais [53].

Neste sentido, catalisadores heterogêneos têm sido estudados como alternativas, visando à redução dos custos de separação e para garantir a sustentabilidade do produto.

2.3.1 Catálise Heterogênea

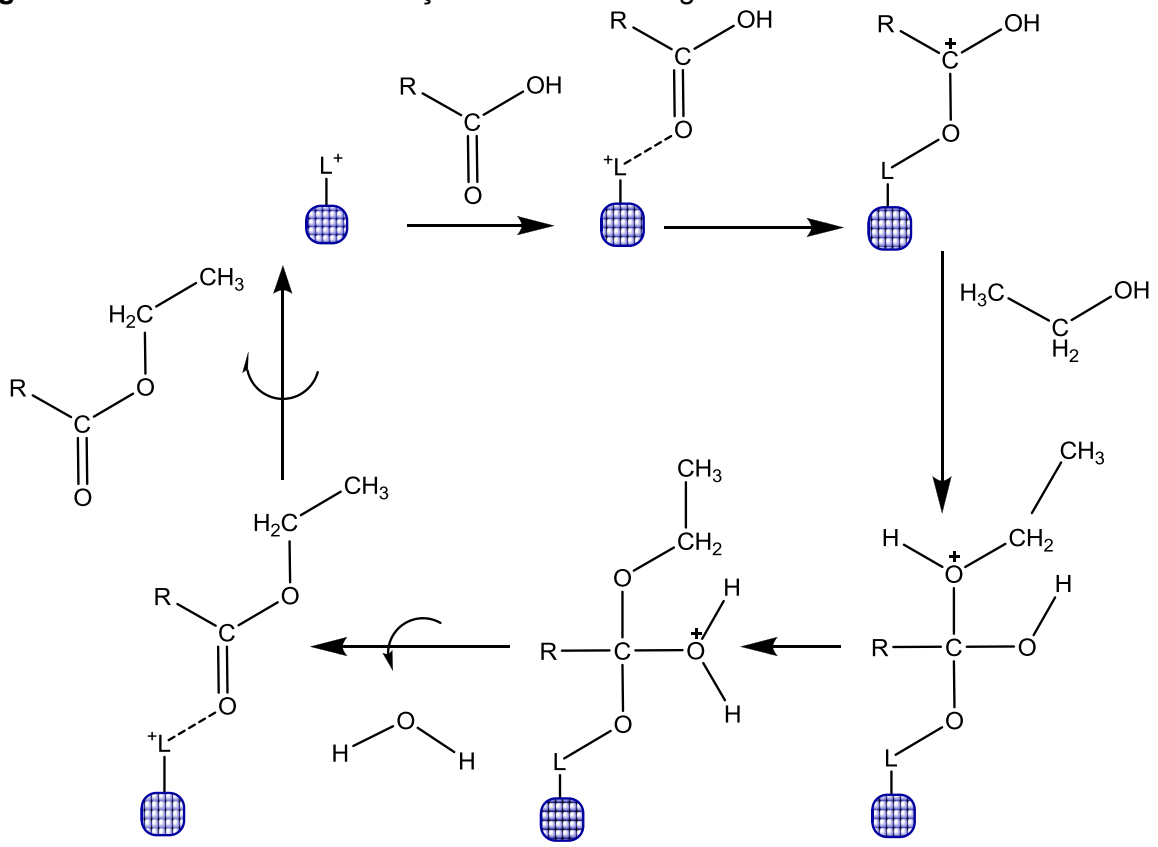
A síntese do biodiesel por catálise heterogênea oferece vantagens técnicas e ambientais, em relação à catálise homogênea, pois além de facilitar a purificação dos monoésteres alquílicos, permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil, minimizando a geração de efluentes, além de facilitar consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina [55].

Vários sólidos têm sido propostos como catalisadores para a síntese do biodiesel, entre eles complexos metálicos e óxidos metálicos de alcalinos terrosos, tais como o CaO, $Ba(OH)_2$, $Mg(OH)_2$. Estes catalisadores não são dissolvidos na reação e, portanto, podem ser facilmente separados dos produtos. Como resultado, os produtos contêm menos impurezas do catalisador e o custo da separação é reduzido [45]. Ainda, no grupo dos óxidos, podemos citar $CaCO_3$, $CaTiO_3$, $CaMnO_3$, $Ca_2Fe_2O_5$, $CaZrO_3$, $CaO\text{-}CeO_2$, ZrO_2, Na_2MoO_4 e Al_2O_3, onde o último também pode atuar apenas como suporte para outro catalisador [56,57].

Sólidos que apresentam propriedades básicas e ácidas de Brönsted e Lewis têm sido estudados como catalisadores para produção de biodiesel, uma vez que seus sítios ativos estão relacionados a fenômenos de interação entre sua superfície e o álcool usado como agente de transesterificação.

A Figura 5 esquematiza o mecanismo de ação de catalisadores ácidos de Lewis em reações de esterificação.

Figura 5: Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo.



"L" representa o sítio ácido de Lewis e "R", o radical do ácido graxo.

Fonte: Adaptada de Cordeiro, S. C. et al. [55].

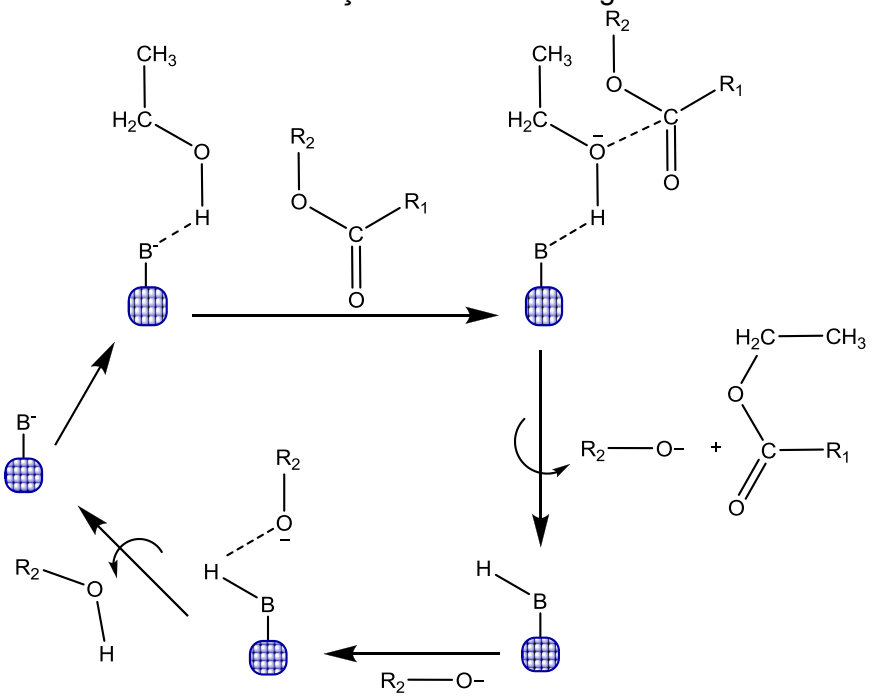
A partir do mecanismo mostrado na Figura 5 pode-se observar que as moléculas de ácidos graxos são adsorvidas na superfície do catalisador e, devido à interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador, há um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico, favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila alcoólica com a consequente formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina uma molécula de água e o monoéster graxo formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. Com a dessorção do monoéster, a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos [55].

Usualmente a acidez de Lewis está associada aos sistemas apróticos provenientes da interação com metais de transição, através da capacidade de seus orbitais *d* incompletos em receber elétrons. Assim, é importante que os sítios de

Lewis interajam com a carbonila, permitindo o ataque nucleofílico sem impedir a dessorção das moléculas de ácidos graxos na superfície.

A Figura 6 esquematiza um mecanismo associado à ação de bases de Lewis em reações de transesterificação.

Figura 6: Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo.



"B" representa o sítio básico de Lewis, "R" e "R_1" são radicais

Fonte: Adaptada de Cordeiro, S. C. et al.

Na Figura 6 pode ser observada a interação entre o sítio básico de Lewis do catalisador com uma molécula de álcool em uma reação de transesterificação. Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico, que vai dar origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise.

O presente trabalho envolve a preparação e a caracterização estrutural e espectroscópica de um catalisador sólido para síntese de biodiesel via rota etílica.

3. OBJETIVOS

3.1 Geral

Este trabalho tem como proposta central a preparação, por síntese química, a caracterização estrutural e espectroscópica de pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ e dos niobatos não estequiométricos de fórmula química $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, como catalisadores heterogêneos para obtenção de biodiesel via rota etílica.

3.2 Específicos

Entre os objetivos específicos destacam-se, em primeiro lugar, os relacionados à síntese de pós monofásicos e o estudo de sua morfologia.

- Preparar pós de niobatos estequiométrico e não estequiométricos, a partir de síntese química, utilizando o método Poliol Modificado, dos seguintes óxidos de estrutura TB:

  $NaSr_2Nb_5O_{15}$

  $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$

  $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$

- Caracterizar os sistemas sintetizados por termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Investigar, a partir de medidas de difração de raios X, o nível de microdeformação da rede e o tamanho médio de cristalito dos pós precursores em função das diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico.
- Determinar o perfil do difratograma dos pós utilizando-se o método de Rietveld;
- Construir, a partir dos dados cristalográficos obtidos no refinamento, a célula cristalográfica dos niobatos, utilizando o programa Diamond 3.2.;
- Analisar a microestrutura dos pós estequiométricos e não estequiométricos pormiicroscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Analisar as ligações químicas utilizando-se a espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV);

O segundo grupo de objetivos específicos está focado na investigação do potencial catalítico na preparação de biodiesel dos pós sintetizados.

- Investigar a atividade catalítica dos pós na preparação de biodiesel por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho.
- Analisar os produtos da reação de transesterificação via rota etílica por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS).

Neste trabalho, niobatos de estrutura TB foram investigados na reação de transesterificação para a produção de biodiesel via rota etílica.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Relação dos Reagentes Utilizados

Na Tabela 3 estão listados os reagentes utilizados nas sínteses dos precursores dos sistemas estudados e no teste catalítico para obtenção de biodiesel pela reação de transesterificação.

Tabela 3: Reagentes utilizados na síntese dos niobatos de estrônio e sódio e no ensaio catalítico para o preparo do biodiesel.

Nome	Fórmula Química	Massa Molar (g/mol)	Origem
Ácido Nítrico	HNO_3	63,010	Nuclear
Carbonato de Estrôncio	$SrCO_3$	147,73	Vetec
Carbonato de Sódio	Na_2CO_3	105,99	Vetec
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	62,070	Nuclear
Óxido de Nióbio Hidratado	$Nb_2O_5.3{,}28H_2O$	325,94	CBMM - Araxá
Etanol	C_2H_6O	46,07	Vetec
Óleo de soja	-------	------	Coamo

4.2 Síntese dos pós

O Método Poliol Modificado [58,59] foi utilizado neste trabalho para a síntese química dos niobatos estequiométrico $NaSr_2Nb_5O_{15}$ e dos não estequiométricos $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$. Este método possibilita o preparo do material em um pequeno número de etapas, permitindo a obtenção de pós monofásicos.

A primeira etapa consiste na mistura dos reagentes de partida e a realização de pré-calcinação, originando os pós precursores. Em seguida, os precursores obtidos são submetidos a calcinações em diferentes temperaturas e tempos, a fim de obter pós monofásicos e cristalinos.

Para a síntese dos pós foram usados os seguintes reagentes de partida: ácido nítrico (HNO_3), carbonato de estrôncio ($SrCO_3$), carbonato de sódio (Na_2CO_3), etilenoglicol ($HOCH_2CH_2OH$) e óxido de nióbio hidratado ($Nb_2O_5.3{,}28H_2O$).

A quantidade de material preparado por síntese foi de 50 g, assim os cálculos estequiométricos basearam-se neste valor de massa. Em um béquer de dois litros foi adicionado primeiramente o $Nb_2O_5.3{,}28H_2O$, ao qual lentamente foi gotejado ácido nítrico até dissolução. Em seguida, acrescentou-se aos poucos os carbonatos de estrôncio e de sódio e, novamente adicionou-se gotas de ácido nítrico concentrado completando um total de 9 mL do ácido.

Após dissolução de todos os sais de partida, 100 mL de etilenoglicol foi adicionado à mistura, que foi submetida a aquecimento para elevar a temperatura, sem que esta ultrapassasse 150ºC. O aumento gradual da temperatura propiciou a liberação de um gás de cor castanho-avermelhada devido à decomposição do grupo NO_3^-, proveniente do ácido nítrico, semelhante a reação que se desenvolve na síntese pelo Método dos Precursores Poliméricos, ou Pechini [60, 61]. O gás observado foi o gás NO_2, formado a partir da pirólise do grupo nitrato em solução, conforme a equação química abaixo:

$$NO_{3(aq)}^{-} \xrightarrow[\Delta]{} NO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$$

Após a liberação do gás houve a formação de um gel polimérico, que foi submetido a pré-calcinação em forno tipo câmara (FL-1300/20 com volume de 12 litros) da marca INTI, cujas fotografias são mostradas na Figura 7a) e 7b).

Figura 7: Fotografias dos forno utilizado para a pré-calcinação dos pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ e das soluções sólidas de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$. a) Forno fechado e b) Forno aberto.

a)

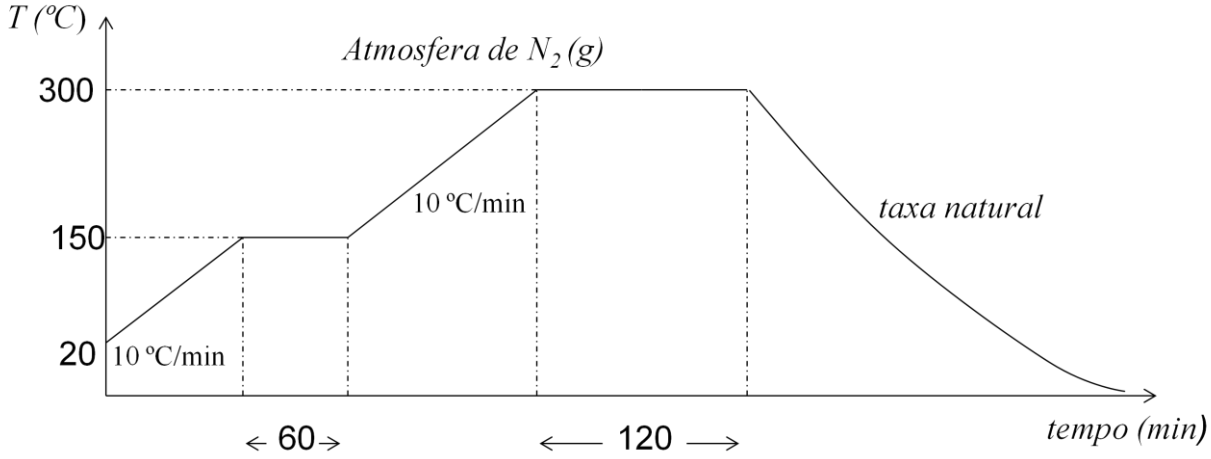


b)



Esta pré-calcinação foi realizada em duas etapas. Na primeira a temperatura foi aumentada a uma taxa de 10ºC/min, a partir da temperatura ambiente até atingir 150ºC, sendo mantida constante por 1 hora para eliminação de moléculas de baixa massa molecular, como vapor de água e alguns grupos orgânicos. Na segunda etapa, conservando-se a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada até 300ºC, e foi mantida por 2 horas para a eliminação parcial dos elementos não pertencentes à estequiometria das soluções sólidas, como moléculas de CO, CO2 e H_2O. Ambas as etapas da pré-calcinação foram realizadas sob atmosfera de N_2(g) com fluxo de 300 mL/min. Em seguida, o resfriamento ocorreu sob taxa natural. A Figura 8 mostra a rampa térmica para o processo de pré-calcinação dos pós sintetizados.

Figura 8: Gráfico para o ciclo térmico do processo de pré-calcinação dos pós sintetizados.

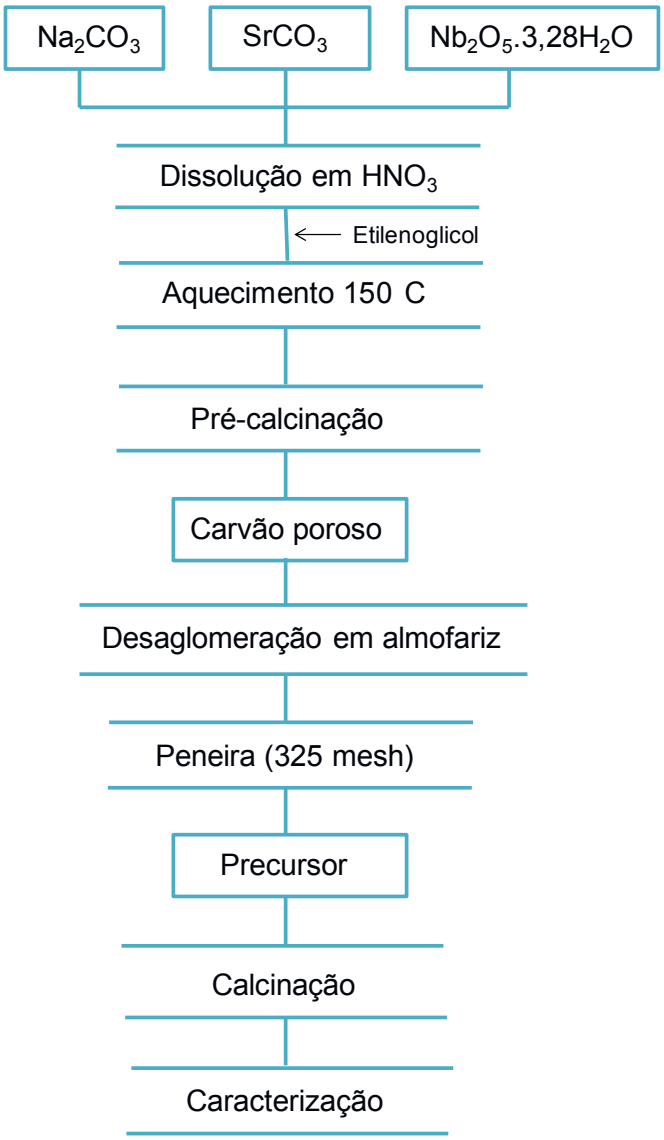


Fonte: Extraída de Palácio, G.[18].

Após a pré-calcinação foram obtidos os pós precursores na forma de carvão poroso de cor preta, que então foram desaglomerados em almofariz de ágata e passados por peneira 325 mesh com abertura de 45 μm. Em seguida, os pós precursores passaram a exibir coloração cinza escuro e aspecto fino e homogêneo.

A Figura 9 mostra as etapas de preparação do pós precursores dos niobatos com fórmulas químicas $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$.

Figura 9: Fluxograma da preparação dos pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, pelo Método Poliol Modificado.



Posteriormente à síntese dos precursores, estes foram calcinados em um forno da marca INTI Forno FL-1300/20 – tipo mufla, cuja foro é mostrada na Figura 10. O tratamento térmico foi realizado em etapa única, sob atmosfera de O_2 com fluxo de 300 mL/min e, o resfriamento foi alcançado à taxa natural do forno.

Figura 10: Fotografia do forno tipo câmara (volume de 3 litros) da marca INTI utilizado para o tratamento térmico dos pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ em diferentes temperaturas e tempos.



O tratamento térmico para os pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ envolveu diferentes temperaturas e tempos, visando o estudo da evolução da cristalinidade e dos parâmetros estruturais de cada sistema. Desta forma, a Tabela 4 lista os tempos de calcinação dos pós precursores dos sistemas $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$.

Tabela 4: Temperaturas e tempos utilizados nas calcinações de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, a partir de seus respectivos pós precursores.

Sistemas	**Temperatura de calcinação do pó precursor (ºC)**	**Tempo (h)**
$NaSr_2Nb_5O_{15}$	600, 800, 1000, 1200 e 1250	1
	1250	4, 6, 8, e 12
$NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$	600, 800, 1000, 1200, 1250 e 1300	1
	1300	4, 6, 8, e 12
$NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$	600, 800, 1000, 1200, 1250 e 1300	1
	1300	4, 6, 8, e 12

4.3 Testes Catalíticos para obtenção de Biodiesel

Com o intuito de estudar o potencial catalítico dos pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ e de suas soluções sólidas de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ na preparação de biodiesel, foram realizados ensaios catalíticos através da reação de transesterificação via rota etílica. Utilizou-se nesta reação o óleo de soja refinado e etanol absoluto P.A na razão molar 1:40 com 5% em massa de catalisador.

A superfície dos pós usados como catalisadores foi tratada termicamente a temperatura de 200°C por 2 horas em forno tipo câmara, de modo a ativá-los para a reação de transesterificação, a partir da liberação de moléculas de água e impurezas adsorvidas na superfície.

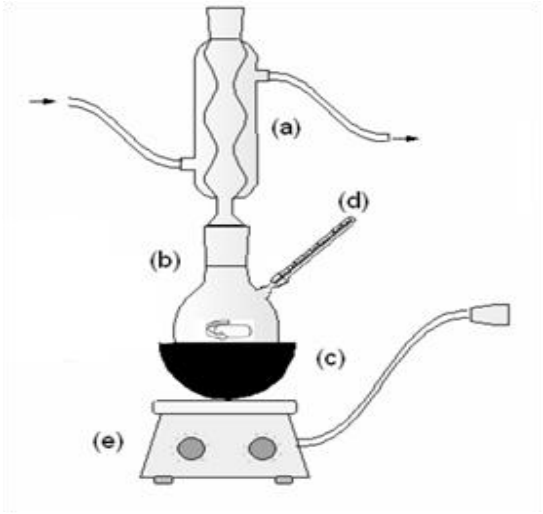
As reações foram processadas em dois sistemas distintos, o primeiro envolvendo um sistema sob refluxo em escala laboratorial e o segundo em um reator descontínuo. Os produtos obtidos, a partir de ambos os sistemas, foram analisados por espectroscopia vibracional de absorção na região de infravermelho e por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas.

4.3.1 Preparação do biodiesel em sistema sob refluxo em escala laboratorial

O procedimento para a síntese do biodiesel envolveu o aquecimento e a agitação da mistura de óleo e etanol, que foi mantida sob refluxo em um sistema composto por placa de aquecimento e agitação, condensador de bolas conectado a um balão de fundo redondo, como mostrado na Figura 11.

O cálculo das quantidades de álcool e catalisador teve como base a massa de óleo de soja refinado, que foi fixada em 4,5g. O tempo reacional foi de oito horas a uma temperatura de 78°C. Após o término da reação, a mistura reacional foi submetida à rotaevaporação com a finalidade de retirar o álcool e água presentes. Em seguida o produto foi caracterizado.

Figura 11: Representação do sistema utilizado no ensaio catalítico para preparação de biodiesel. (a) condensador, (b) balão de fundo redondo, (c) banho térmico, (d) termômetro, (e) placa de aquecimento e agitação magnética.



4.3.2 Preparação do biodiesel em reator

Alternativamente, a reação de transesterificação também foi realizada em um Reator da marca Parr Instruments modelo 4843, do tipo autoclave, em aço inox, com volume reacional de 50 mL. Este reator possui um sistema de agitação e manta externa para aquecimento conforme esquema apresentado na Figura 12.

Para a realização dos testes os catalisadores foram transferidos para o reator contendo a mistura de óleo com álcool. O sistema foi aquecido até a temperatura de 85°C e foi mantida por seis horas sob agitação de 450 rpm. A mesma razão álcool/óleo e % de catalisador usada no sistema sob refluxo em escala laboratorial foi mantida. Ao término de seis horas de reação, desligou-se o aquecimento e esperou-se o sistema resfriar para a retirada dos produtos formados.

Figura 12: Reator utilizado nos ensaios catalíticos para preparação de biodiesel.



Em seguida, a mistura foi transferida para um funil de decantação, com o intuito de separar o excesso do álcool do biodiesel com o catalisador. O álcool foi evaporado e o biodiesel contendo o catalisador foi centrifugado e filtrado para a separação do sólido. O biodiesel foi submetido à lavagem com n-hexano, a fim de purificar os ésteres presentes, removendo possíveis impurezas residuais. O solvente foi então evaporado e o produto foi caracterizado.

Os testes foram realizados no reator do Laboratório de Química Orgânica Fina coordenado pelo Prof. Dr. Eduardo René Pérez González do Departamento de Química, Física e Biologia da FCT-UNESP.

5. METÓDOS DE CARACTERIZAÇÃO

Os pós precursores do niobato estequiométrico $NaSr_2Nb_5O_{15}$ e, dos não estequiométricos $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, análise térmica (TG e DSC), espectroscopia vibracional de absorção na região de infravermelho e difração de raios X. E os produtos formados nos testes catalíticos, a partir da reação de transeterificação via rota etílica foram caracterizados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa.

5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações morfológicas sobre uma ampla variedade de superfícies sólidas. Na obtenção de uma imagem de MEV, um feixe de elétrons finamente focalizado incide na superfície da amostra sólida, fazendo uma varredura por toda a área desejada. Os elétrons retroespalhados de pequeno ângulo interagem com as saliências da superfície dando origem a elétrons secundários. Estes por sua vez, provocam um sinal eletrônico, o qual origina uma imagem com uma profundidade de campo até cerca de 300 vezes a de um microscópio óptico [62].

A análise microestrutural dos pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ foi realizada por MEV utilizando um microscópio Carls Zeiss modelo EVO LS15. As amostras foram diluídas em álcool etílico e passadas por ultrassom. Uma gota da suspensão de partículas formada na superfície da solução, foi depositada em uma lamínula de vidro. Está lamínula foi previamente fixada com uma fita condutora de carbono dupla face no *stub* (porta amostra). As amostras tiveram sua superfície metalizada com uma fina camada de ouro, utilizando o Sputerring da marca Quorum modelo Q 150R ES. Os testes foram realizados utilizando um detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante.

As análises foram realizadas utilizando o microscópio disponível no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura coordenado pelo Prof. Dr. Neri Alves, do Departamento de Química, Física e Biologia da FCT-UNESP.

5.2 Análise Térmica

A termogravimetria (TG) é uma técnica, na qual a massa de uma amostra é registrada continuamente em função da temperatura ou tempo, sob uma atmosfera controlada. Na termogravimetria derivada (DTG), a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo. Os picos da curva DTG permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG [63].

Na calorimetria exploratória diferencial (DSC) a variação de entalpia de uma amostra em relação a um material de referência termicamente inerte é acompanhada [64]. Esta técnica permite acompanhar os efeitos de calor associados às alterações químicas ou físicas da amostra [63].

As análises térmicas dos pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15}$,$NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ foram realizadas em fluxo de ar com uma rampa de aquecimento de 10 ºC/min até uma temperatura de 1200 ºC, em um aparelho de análise térmica da marca TA Instruments modelo SDT Q600, disponível no Laboratório de Pesquisa coordenado pelo Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, do Departamento de Química, Física e Biologia da FCT-UNESP.

5.3 Difração de Raios X

Na técnica de difração de aaios X, um feixe de raios X incide sobre a amostra, sendo espalhado em todas as direções. Quando os raios X são espalhados ocorrem interferências construtivas e destrutivas entre eles, pois a ordem de grandeza das distâncias entre os centros de espalhamento e o comprimento de onda são os mesmos [62].

Um feixe de raios X incide na superfície de um cristal seguindo um ângulo θ e é então difratado pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos $d_{hkl,}$ satisfazendo as condições da lei de Bragg, onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, *d* é a distância interplanar (multiplicada por 2, pois as ondas refletidas em planos sucessivos do cristal devem passar duas vezes através do espaço entre os planos) e θ é o ângulo de incidência do feixe, conforme mostra a Equação de Bragg, (Equação 1)

$$n\lambda = 2dsen\theta \quad (1)$$

Os pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ e os pós precursores das soluções sólidas de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, tratados termicamente em diferentes temperaturas e tempos, foram caracterizados por difração de raios X utilizando um

difratômetro SHIMADZU modelo XRD-6000, com fonte de radiação Cu Kα(λ = 1,54060 Å), operando-se a 40kV e 30mA, no intervalo de $5 \leq 2\theta \leq 80$, com tempo de varredura de 1,00°/min, passos de 0,02° e tempo por passo igual a 1,20s. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram de 1,00° e a fenda de recebimento de 0,30mm. As análises foram realizadas no Laboratório de Cristalografia e Caracterização Estrutural coordenado pela Profa. Dra. Silvania Lanfredi, do Departamento de Química, Física e Biologia da FCT-UNESP.

5.3.1 Cálculo do Tamanho Médio de Cristalito e da Microdeformação da Rede

A técnica de raios X possibilita a determinação do tamanho de cristalito. Os valores do tamanho médio de cristalito e da microdeformação da rede para os nanopós de niobatos sintetizados foram calculados pela equação de Scherrer e pela equação de Williamson-Hall, mostradas nas Equações 2 e 3, respectivamente.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \quad (2)$$

$$\beta \frac{cos\theta}{\lambda} = 4\varepsilon \left(\frac{sen\theta}{\lambda}\right) + \frac{k}{D} \quad (3)$$

onde β é a largura à meia altura do pico corrigida, θ é o ângulo correspondente à difração, λ é o comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å), k é a constante de proporcionalidade, que depende da simetria de reflexão e que em geral é igual a 0,9, D é o tamanho médio de cristalito e ε é a microdeformação da rede [65].

O tamanho médio de cristalito das soluções sólidas foram determinados através do programa Jade 8 Plus, aplicando a equação de Scherrer [66]. Este programa abrange uma interface gráfica de alta resolução e funções que permitem calcular os parâmetros estruturais do material, a partir dos difratogramas experimentais [18]. Os fatores instrumentais foram corrigidos utilizando o padrão de silício (Si).

Outra maneira de se obter informações estruturais dos compostos, através dos dados de difração de raios X, é por meio do refinamento estrutural pelo método de Rietveld.

5.3.2 Método de Rietveld

O método de Rietveld consiste em um ajuste de um padrão de difração teórico, calculado a partir de informações cristalográficas, com o seu padrão de difração medido experimentalmente. Assim, o padrão calculado é obtido pela introdução das informações sobre simetria de grupo espacial, parâmetros de rede, posições atômicas e ocupação dos átomos, sendo ajustado de forma que seja o mais próximo do observado. Deste modo, os parâmetros da estrutura cristalina, como outros parâmetros relacionados às características físicas da amostra, bem como o alargamento instrumental, são refinados de forma a fazer com que o difratograma calculado, com base nesses parâmetros, se aproxime o melhor possível do difratograma observado [67,68,69].

O programa de refinamento estrutural pelo método de Rietveld utilizado neste trabalho, foi o FullProf [70]. O objetivo principal do método de Rietveld é o refinamento de estruturas cristalinas e a obtenção dos parâmetros que caracterizam a forma dos perfis dos picos de difração. O modelo usado para descrever o perfil da amostra, com o ruído de fundo corrigido, é baseado na Equação 4.

$$y_{(ic)} = s \sum_{k} L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k - I_{i(back)} \qquad (4)$$

onde *s* representa o fator de escala, $_K$ representa os índices de Miller, hkl, para cada reflexão de Bragg, F_K (ou F_{hkl}) representa o fator de estrutura para a *K*-ésima reflexão de Bragg, a função $\Phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ é uma função de perfil da reflexão, P_k representa uma função de orientação preferencial, $I_{i(back)}$ é a intensidade do "background" para o i-ésimo ponto e L_K contém os fatores de Lorentz, o de polarização e o de multiplicidade.

Considerando *n* pontos de um difratograma uma intensidade y_{ic} , é calculada e comparada com a intensidade observada y_{io}, sendo que variações nos parâmetros

levam a alterações na forma e na intensidade dos picos. Deste modo, variam-se os parâmetros de forma que a diferença entre a intensidade observada e a calculada (y_{oi}-y_{ic}) atinja um valor mínimo. O refinamento dos parâmetros se dá através do método de mínimos quadrados e a quantidade a ser minimizada é a soma dos quadrados da diferença entre a intensidade observada e a calculada (Equação 5).

$$M = \sum_i w_i \, (y_{oi} - y_{ic})^2 \tag{5}$$

Onde o peso *w* é dado, normalmente, pelo inverso da intensidade observada para evitar que picos com baixa intensidade e resolução atrapalhem a convergência do processo de minimização.

O fator de estrutura, F_k, é a função de onda dos raios X espalhados pelo plano (hkl) de uma cela unitária do cristal e, definido pela Equação 6.

$$F_k = F_{hkl} \sum_{n=1}^{N} N_n . f_n . exp\left[-\frac{B . sen^2\theta}{\lambda^2}\right] . exp[2\pi_i (h . x_n + \ k . y_n + \ I . z_n \ )] \tag{6}$$

Esta expressão representa o fator de estrutura para a reflexão (hkl), considerando os efeitos da temperatura, onde x_n, y_n e z_n são as coordenadas da posição do n-ésimo átomo da cela unitária, N_n é o fator de ocupação para o n-ésimo sítio atômico, f_n é o fator de espalhamento para n-ésimo átomo da cela unitária em repouso e B é o deslocamento do átomo devido à temperatura.

Alguns índices do refinamento são usados para verificar sua qualidade, sendo que os parâmetros mais usados para estimar o ajuste entre y_i^{exp} e y_i^{cal} em cada passo são os índices numéricos R_{wp} e R_{exp}, os quais podem ser definidos pela equações

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i \left(y_i^{exp} - y_i^{cal}\right)^2}{\sum w_i \left(y_i^{exp}\right)^2}\right]^{1/2} \tag{8}$$

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum w_i \left(y_i^{exp}\right)^2}\right]^{1/2} \tag{9}$$

De forma que N representa o número de ponto *i* e P representa o número de parâmetros refinados. O indicador numérico R_{wp} é estatisticamente o mais significativo, pois o numerador (Equação 7) é o parâmetro a ser minimizado. Dois outros indicadores numéricos também apresentam importâncias significativas, o *R-Bragg* (R_{Bragg}), que deve ser inferior a 5% e o "*goodness of fit*" (S), que deve ser inferior a 1,7%, sendo definido pelo quociente entre as Equações 8 e 9. A correção dos efeitos instrumentais foi realizada com uma amostra padrão de silício (Si), o que permitiu uma maior precisão na determinação dos parâmetros estruturais.

Os dados obtidos, a partir do refinamento estrutural pelo Método de Rietveld, foram utilizados no programa Diamond 3.2, o qual possibilita a identificação de inúmeras características intrínsecas, como por exemplo, a posição dos átomos nos sítios cristalográficos, as distâncias interatômicas dos átomos na estrutura cristalina e os ângulos de ligações entre os átomos. Desta forma, foi possível a construção da cela unitária e a determinação dos sítios cristalográficos.

5.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV) consiste em incidir um feixe de radiação eletromagnética na região do infravermelho na amostra a ser analisada. Quando a energia desta radiação corresponde à diferença de energia entre dois níveis vibracionais do sistema ocorre a absorção da radiação incidente, e havendo uma variação do momento de dipolo no sistema irradiado, o modo vibracional é acionado. Monitora-se então a intensidade e o comprimento de onda da luz que atravessa a amostra ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo-se um espectro de absorção ou transmissão, característico do material [18].

As vibrações moleculares podem ser classificadas nas categorias de dois tipos: vibrações de deformação axial (*estiramento*) e de deformação angular (*bending*) [62]. As deformações de estiramento envolvem oscilações axiais das distâncias interatômicas entre dois átomos, enquanto que as deformações angulares são caracterizadas por variação dos ângulos entre duas ligações. As deformações

angulares podem ser divididas em simétricas no plano (*scissoring*), assimétrica no plano (*rocking*), simétrica fora do plano (*wagging*) e assimétrica fora do plano (*twisting)* [62,71].

A partir da espectroscopia de absorção na região do infravermelho é possível verificar os grupamentos químicos presentes nas estruturas de uma determinada substância, coordenação, além da existência residual de matéria orgânica e/ou inorgânica provenientes do processo de síntese dos compostos ou de possíveis reações com gases presentes na atmosfera.

A interpretação dos espectros de pós cerâmicos todavia, pode apresentar adversidades devido à sobreposição de bandas de absorção em frequências muito próximas à banda fundamental, podendo estar sobrepostas.

Neste trabalho, a análise por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR (18) com periférico de refletância difusa. O intervalo espectral utilizado foi na região do infravermelho médio (4000 – 400 cm^{-1}), com resolução de 8 cm^{-1} e 100 scans. As amostras foram dispersas em KBr na proporção de 1:100, sendo que as análises foram realizadas no Laboratório de Cristalografia e Caracterização Estrutural coordenado pela Profa. Dra. Silvania Lanfredi, do Departamento de Química, Física e Biologia da FCT-UNESP.

5.5 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas resulta da combinação de duas técnicas analíticas importantes, a cromatografia gasosa usada para a separação de compostos e misturas; e a espectrometria de massa empregada na identificação dos componentes de acordo com suas massas.

Na cromatografia gasosa os componentes de uma amostra são transportados em consequência de sua afinidade com a fase móvel gasosa e uma fase estacionária contida em uma coluna. Devido às diferentes velocidades dessa migração, os componentes são então separados. A detecção com espectrômetro de massa é conhecida como GC-MS, cromatografia gasosa acoplada à espectrometria

de massas, onde um feixe de íons bombardeia cada composto que sai do cromatógrafo, quebrando-o em íons de massas diferentes resultando em um espectro de massas de cada componente, bem como suas massas e posições no cromatograma [62,72].

A identificação e a quantificação dos perfis dos ácidos graxos do óleo de soja e dos ésteres etílicos foram realizadas por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa da marca Shimadzu, modelo GC-MS QP 2010 Plus, disponível no Laboratório de química Orgânica Fina coordenado pelo Prof. Dr. Eduardo René Pérez González, do Departamento de Química, Física e Biologia da FCT-UNESP.

Neste trabalho, as alíquotas de biodiesel foram diluídas em diclorometano e para as análises foi utilizado o cromatógrafo gasoso equipado com a coluna Rtx-Wax (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura), sendo o detector com ionização por impacto eletrônico. Os parâmetros utilizados para as análises das frações foram: temperatura do detector fixada em 230°C; temperatura do injetor 200°C; modo de injeção com divisão 1:15; volume de injeção 1,00 µL; fluxo do gás de arraste na coluna (He) de 0,71 mL/min. A rampa de aquecimento iniciou em 110°C, permanecendo em isoterma por 6 min, depois a 10°C/min até atingir 180°C, ficando isotérmico por 25 min e a 12°C/min até 230°C, ficando isotérmico por 17 min.

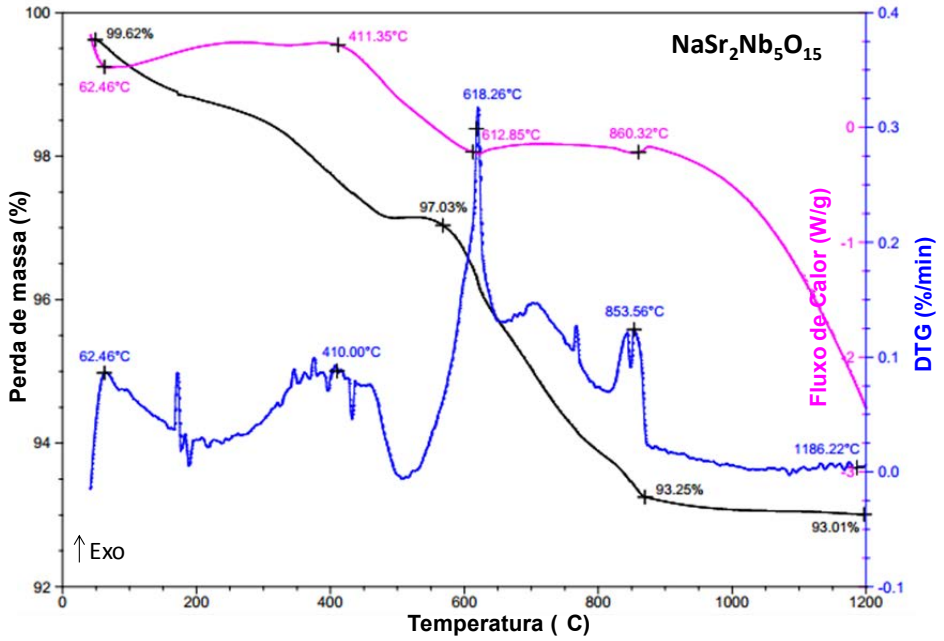
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Análise Térmica dos pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$

A termogravimetria (TG/DTG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram utilizadas para verificar a estabilidade térmica dos pós precursores do $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$.

As curvas termogravimétrica (TG), termogravimétrica diferencial (DTG) e calorimétrica exploratória diferencial (DSC) para o pó precursor do $NaSr_2Nb_5O_{15}$ são mostradas na Figura 13.

Figura 13: Curva TG/DTG e DSC do pó precursor de $NaSr_2Nb_5O_{15}$.



A Figura 13 mostra a decomposição térmica do pó precursor de $NaSr_2Nb_5O_{15}$. A perda total de massa foi de 7%, desde a temperatura ambiente até 1200°C. Este intervalo de temperatura investigado mostra duas regiões de perda de massa entre 25°C e 854°C. As duas regiões distintas são identificadas na curva DTG.

Na primeira região, localizada entre 25 e 620°C, observou-se uma perda de massa em torno de 3%, que pode estar associada à eliminação de moléculas de

água e de moléculas de CO, CO_2 e CO_3^{2-}, relacionadas à decomposição dos carbonatos utilizados como reagentes de partida na síntese [73]. Essas perdas são associadas aos efeitos endotérmicos a 62,46°C e 612°C observados na curva DSC.

A segunda região, entre 620 e 854°C, possivelmente está associada ao início do processo de cristalização da fase tetragonal, seguida da evolução da fase, na qual é fornecida a energia necessária para a formação do $NaSr_2Nb_5O_{15}$. Pequenos efeitos térmicos observados nas curvas DTA podem ser interpretados em termos de fenômeno de ordem-desordem. Essa região está relacionada na curva DSC, ao evento endotérmico obervado em torno de 860°C, que pode ser relacionado com o início da formação da fase cristalina do $NaSr_2Nb_5O_{15}$. Com o aumento da temperatura observa-se um aumento da cristalinidade do pó conforme confirmado pelas análises por difração de raios X. Acima deste intervalo nenhuma perda de massa e nenhum efeito térmico foram observados, indicando que não há mais decomposição do pó precursor.

As curvas TG, DTG e DSC para os pós precursores dos niobatos não estequiométricos de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ são apresentadas nas figuras 14 e 15, respectivamente.

Figura 14: Curva TG/DTG e DSC do pó precursor de e $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$

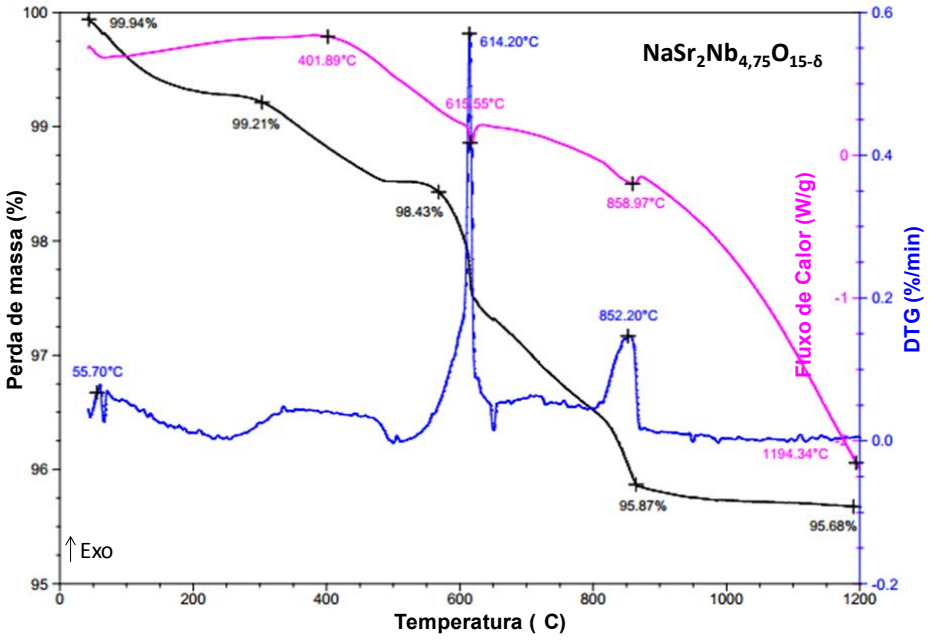
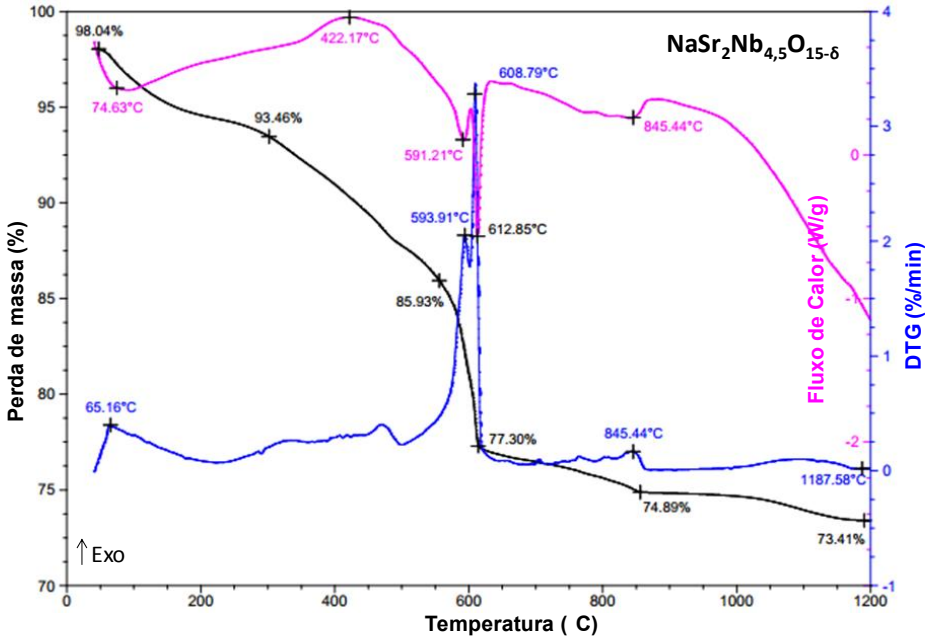


Figura 15: Curva TG/DTG e DSC do pó precursor de $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$.



O comportamento térmico dos pós precursores para os niobatos não estequiométricos é semelhante ao comportamento térmico do pó precursor do $NaSr_2Nb_5O_{15,}$ apresentando duas regiões de perda de massa.

Observa-se na Figura 14, para o pó precursor do $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta,}$ na região entre a temperatura ambiente até 614°C, dois processos de perdas de massa, associados à decomposição de carbonatos CO, CO_2 e CO_3^{2-}, referente aos reagentes de partida. Esse processo, assim como para a amostra do pó precursor de $NaSr_2Nb_5O_{15}$o, pôde ser observado na curva DTG, e é acompanhado por um pico endotérmico na curva DSC em torno de 617°C. A partir desta temperatura até 868°C, conforme fenômeno observado na curva DTG, há uma perda gradual de massa associada ao início da cristalização da fase. Na curva DSC é observado um pico endotérmico em torno de 853°C. A curva TG não mostrou nenhuma perda de massa aparente depois de 860°C, indicando que o $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15}$ não sofre qualquer reação química com um aumento de temperatura.

A decomposição térmica do pó precursor do $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ mostrada na Figura 15, apresentou uma perda de massa em torno de 12% da temperatura ambiente até 609°C, conforme observado na curva TG. Essa região de perda está associada à eliminação parcial de moléculas de água de cristalização e à decomposição dos carbonatos provenientes da síntese. Na curva DSC dois picos

endotérmicos são identificados em torno de 600°C e 612°C, isso sugere que dois mecanismos diferentes estão presentes na decomposição. No intervalo entre 609°C e 850°C é observada uma perda de massa de cerca de 10% acompanhada de um um pico endotérmico na curva DSC a 852°C. Esta região está relacionada ao início da cristalização da fase $NaSr_2Nb_5O_{15}$.

A perda de massa total observada para este material foi a mais acentuada, totalizando 25%. Isto pode estar relacionado à maior quantidade de carbonatos aliada à menor quantidade de óxido de nióbio utilizados como reagentes de partida na síntese do precursor de $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ em relação aos outros niobatos.

6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O tamanho e a morfologia dos pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ calcinados a 1250°C e dos pós dos niobatos não estequiométricos de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ calcinados a 1300ºC, todos por 12 horas, foram investigados utilizando a microscopia eletrônica de varredura como mostrado nas Figuras 16, 17 e 18, respectivamente.

As imagens de MEV mostram que, em geral os pós se caracterizam por apresentar formas esféricas com vários tamanhos, cuja formação é favorecida pelo fenômeno de coalescência de nanopartículas e o desenvolvimento de agregados bem definidos, ocasionados pela alta temperatura de calcinação [2]. As imagens de MEV indicam que o tamanho das partículas primárias devem ser da ordem de 60 nm e, das partículas secundárias com tamanhos variando de 80 a 180 nm.

Figura 16: Micrografia eletrônica de varredura para o pó de $NaSr_2Nb_5O_{15}$.

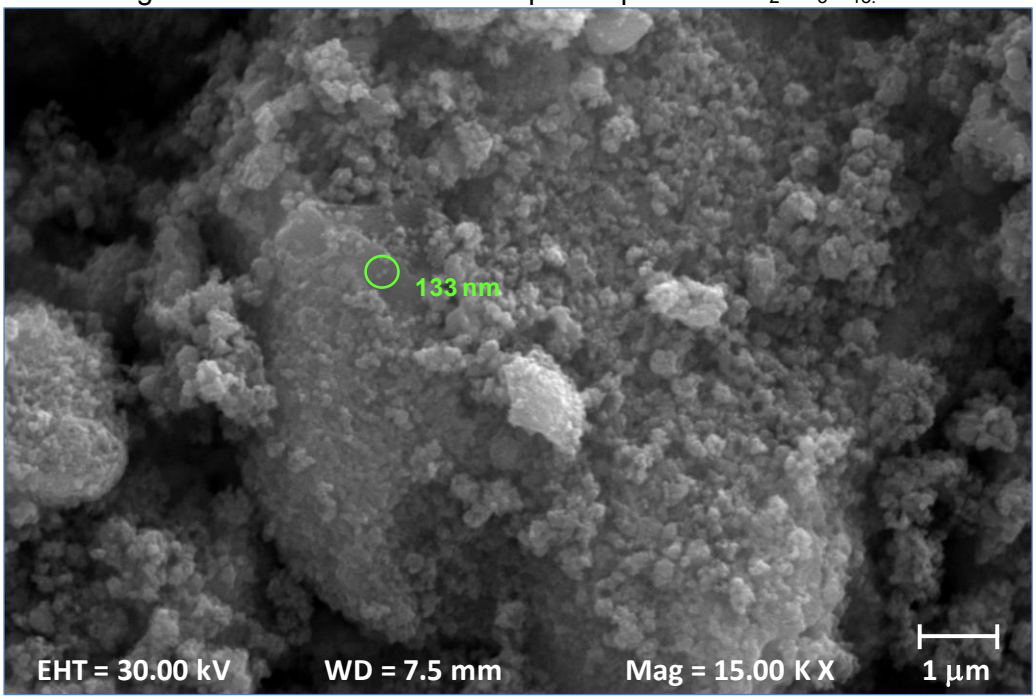


Figura 17: Micrografia eletrônica de varredura para o pó de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$.

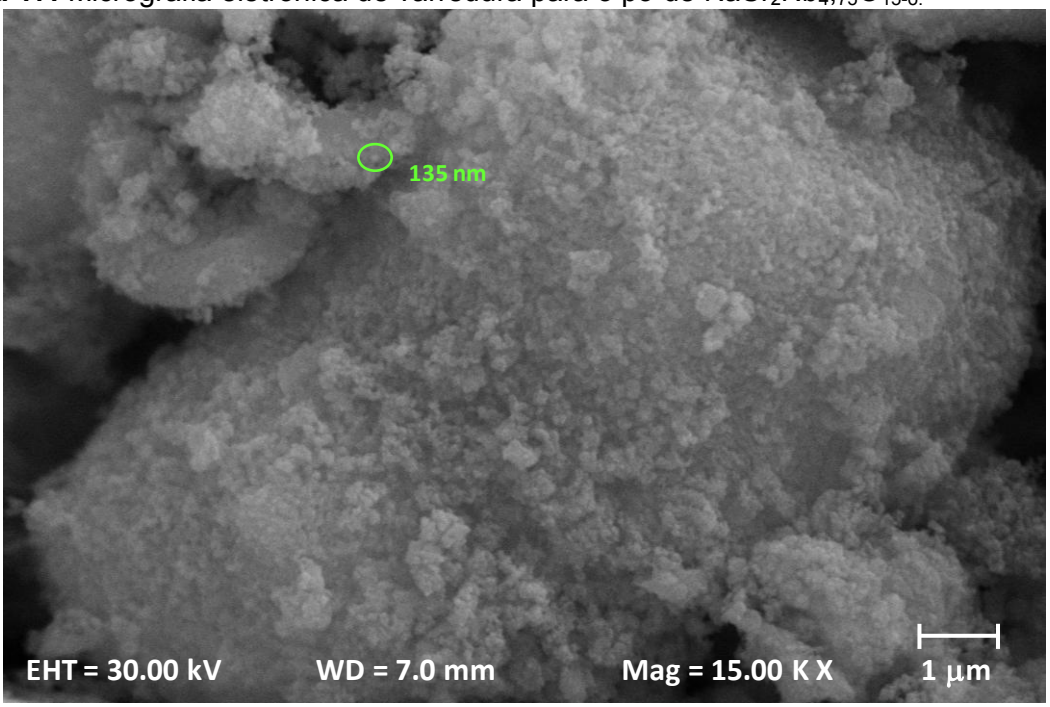
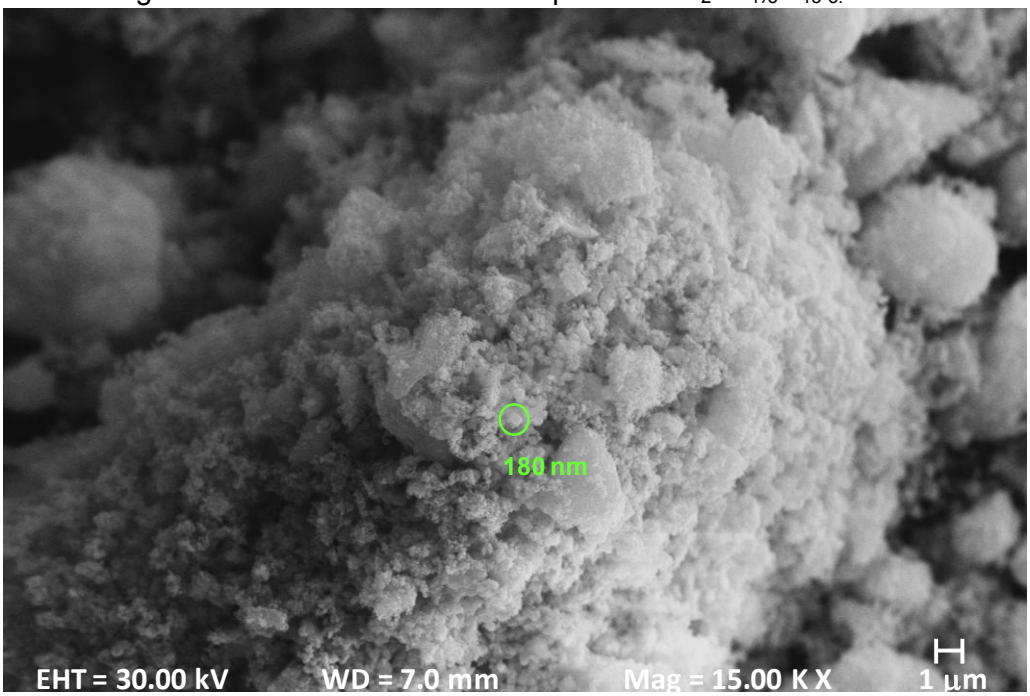


Figura 18: Micrografia eletrônica de varredura o pó de $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$.



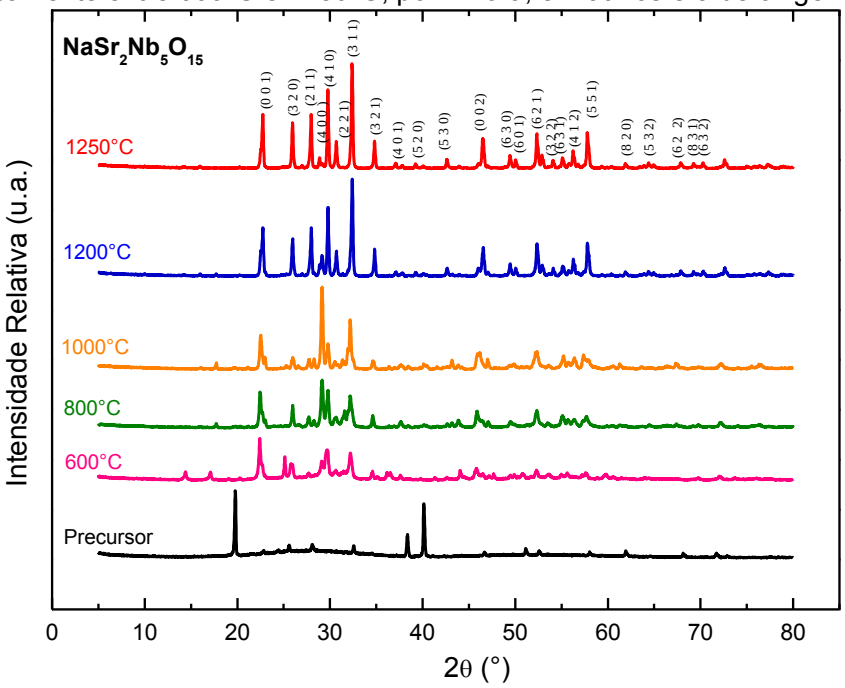
6.3 Caracterização Estrutural dos pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ por Difração de Raios X

A caracterização estrutural dos pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ e dos niobatos não estequiométricos de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta,}$ obtidos pelo Método Poliol Modificado e, tratados termicamente a diferentes temperaturas e tempos, foi investigada por difração de raios X. A análise da evolução da cristalinidade foi realizada utilizando o programa Jade 8 Plus [74].

6.3.1 Análise da Influência da Temperatura na Evolução da Cristalinidade dos pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$

A Figura 19 mostra os difratogramas de raios X para o pó precursor de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, tratado termicamente de 600ºC a 1250°C durante 1 hora, em atmosfera de oxigênio.

Figura 19: Difratogramas de raios X do pó precursor do $NaSr_2Nb_5O_{15}$ sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 600°C e 1250°C, por 1 hora, em atmosfera de oxigênio.



Os difratogramas do pó de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, tratados termicamente abaixo de 1000°C, apresentam baixa cristalinidade relativa, o que caracteriza-se pelo alargamento dos picos de difração e pela ausência de picos bem definidos [75, 76]. Este comportamento indica imperfeições nas amostras, que podem estar associadas ao elevado grau de microdeformação na rede, tamanho de cristalito e desordem estrutural [77].

A partir do tratamento térmico do pó precursor a 1000°C observa-se uma evolução gradativa da fase $NaSr_2Nb_5O_{15}$, onde verifica-se que o aumento da temperatura levou a um aumento do grau de cristalinidade, identificado pela diminuição da largura dos picos de difração, e aumento de suas intensidades relativas

O mesmo comportamento foi observado para os niobatos não estequiométricos de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, conforme mostram as Figuras 20 e 21, respectivamente.

Figura 20: Difratogramas de raios X do pó precursor do $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 600°C e 1300°C, por 1 hora, em atmosfera de oxigênio.

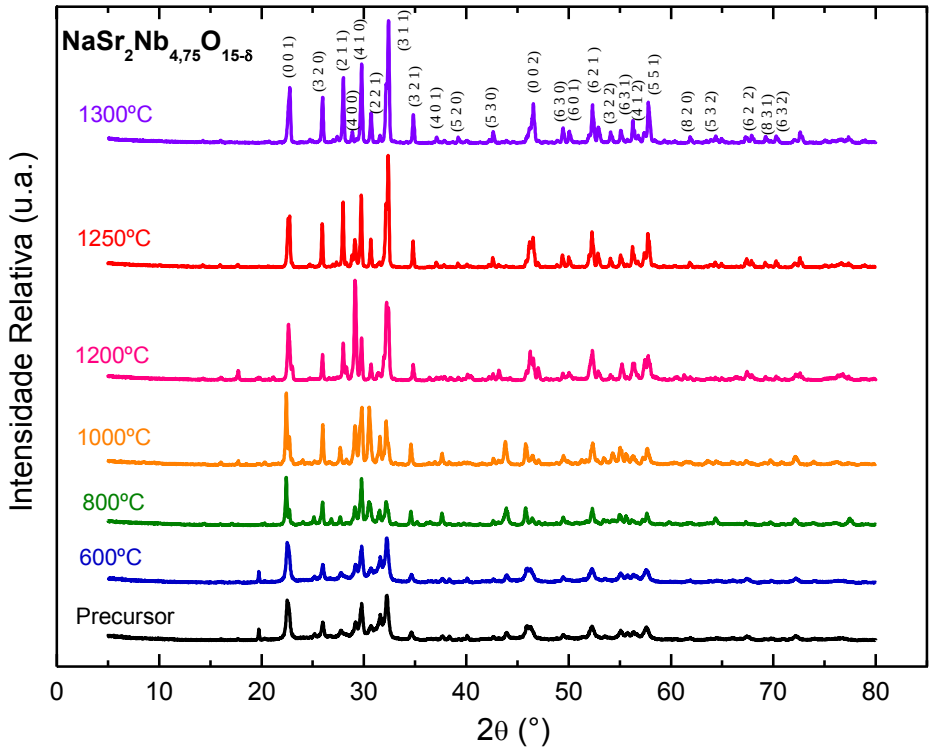
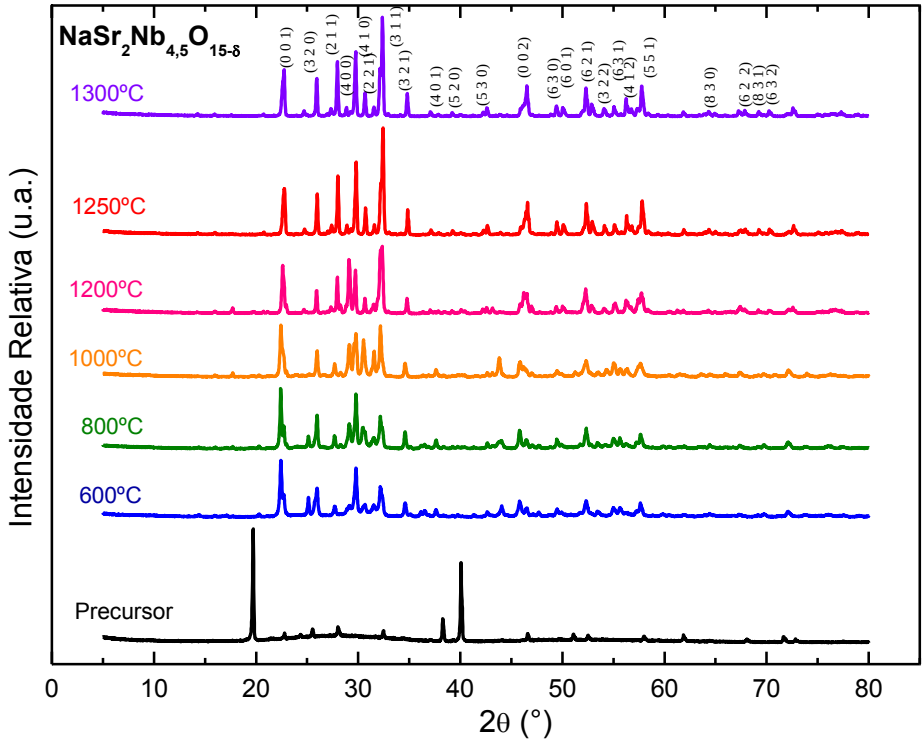


Figura 21: Difratogramas de raios X do pó precursor do $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 600°C e 1300°C, por 1 hora, em atmosfera de oxigênio.



Os difratogramas de raios X da Figura 20 mostram a presença de pós cristalinos referentes à fase $NaSr_2Nb_5O_{15}$, com tratamento térmico do pó precursor a 1250°C por 1 hora. No entanto, para os niobatos não estequiométricos, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta,}$ observou-se que para o pó precursor tratado termicamente a 1250°C, os pós mostraram menor cristalinidade e observou-se a formação de uma pequena fração de fase secundária relacionada ao $SrNb_2O_6$. Assim, com o intuito de obter materiais cristalinos e monofásicos, a temperatura de tratamento térmico para os pós precursores dos niobatos não estequiométricos foi elevada a 1300°C.

Diante deste fato, observou-se que a melhor temperatura de tratamento térmico do pó precursor para o $NaSr_2Nb_5O_{15}$ é de 1250°C e, para os niobatos não estequiométricos de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ é de 1300°C.

A partir da difração de raios X determinou-se o tamanho médio de cristalito utilizando o programa Jade 8 Plus para os pós precursores dos niobatos, tratados termicamente durante 1 hora, como listados na Tabela 5.

Tabela 5: Tamanho médio de cristalito para os pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15,}$ $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta,}$ calculados pela equação de Scherrer, a partir da análise da evolução da cristalinidade em diferentes temperaturas, durante 1 hora.

Temperatura de calcinação do pó precursor (ºC)	**Tamanho Médio de Cristalito (nm)**					
	600	**800**	**1000**	**1200**	**1250**	**1300**
$NaSr_2Nb_5O_{15}$	14	16,9	18,2	32	34,25	-
$NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$	17,4	25,6	28,54	29,75	34,69	43,57
$NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$	18,87	23,8	24,3	25,75	38,7	43,9

De acordo com os dados obtidos em cada sistema investigado, há um aumento do tamanho médio de cristalito com o aumento da temperatura de tratamento térmico dos pós precursores. Tal fato está relacionado ao processo de crescimento das partículas do material durante o tratamento térmico.

Um maior tamanho médio de cristalito foi observado o pó de $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$. Este fato pode estar relacionado à formação de defeitos e desordem estrutural, aumentando o processo de difusão e nucleação nos cristais [78]. Desta forma, a fim de

verificar a evolução da cristalinidade com o aumento do tempo de tratamento térmico, realizou-se o estudo com diferentes tempos de tratamento térmico.

6.3.2 Análise por Difração de Raios X dos pós precursores das soluções sólidas de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ tratados termicamente em diferentes tempos

Os difratogramas de raios X mostrados nas Figuras 22, 23 e 24, para os pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, respectivamente, apresentam uma melhor definição dos picos de difração com o aumento do tempo de tratamento térmico.

Para os difratogramas de raios X dos niobatos não estequiométricos, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, o tratamento térmico foi realizado até a temperatura de 1300ºC, para a formação completa da fase $NaSr_2Nb_5O_{15}$. Abaixo desta temperatura observou-se picos relacionados à fase secundária identificada como sendo do $SrNb_2O_6$, conforme o gráfico mostrado no Apêndice.

Figura 22: Difratogramas de raios X dos pós precursores do $NaSr_2Nb_5O_{15}$, obtidos até 1250°C em diferentes tempos de tratamento térmico, em atmosfera de oxigênio.

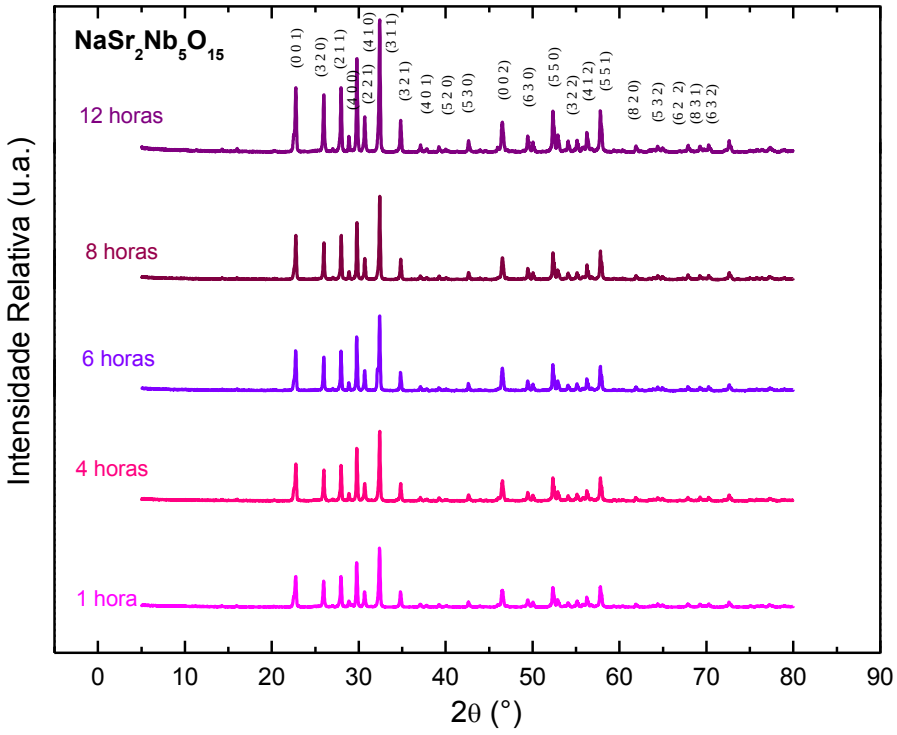


Figura 23: Difratogramas de raios X dos pós precursores do $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$, obtidos até 1300°C em diferentes tempos de tratamento térmico, em atmosfera de oxigênio.

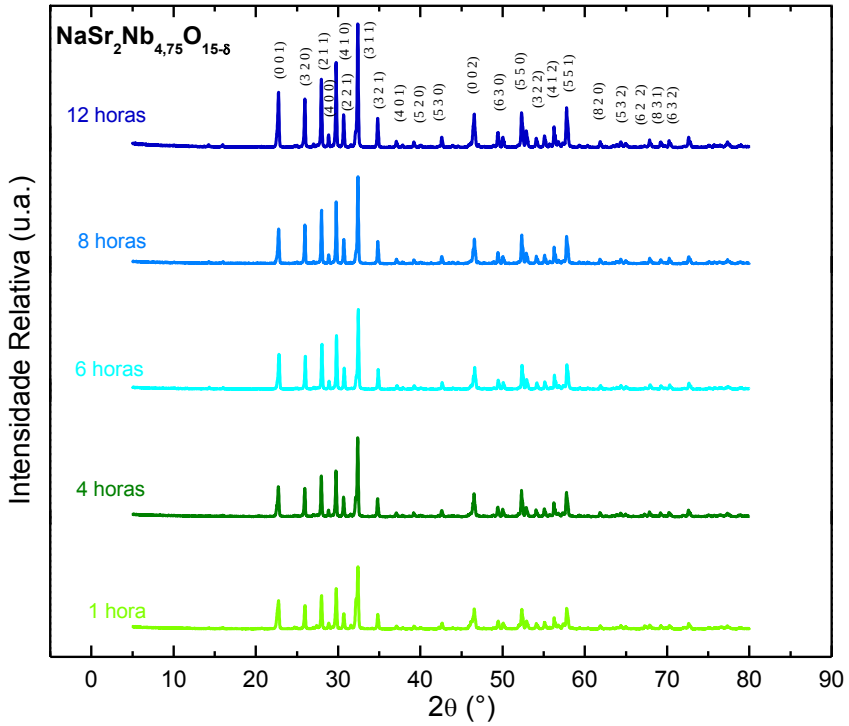
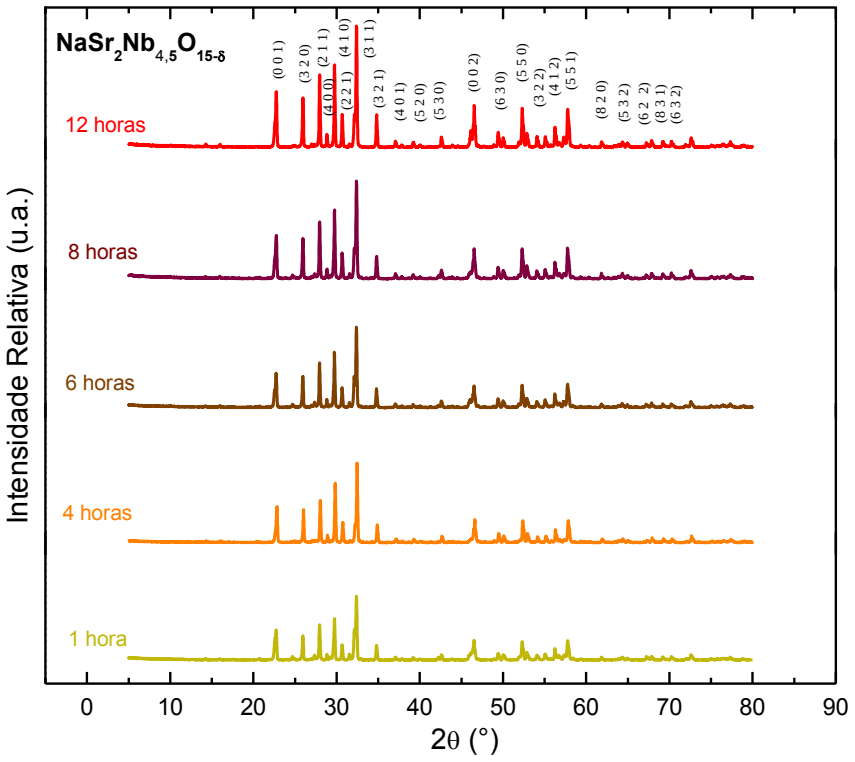


Figura 24: Difratogramas de raios X dos pós precursores do $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, obtidos até 1300°C em diferentes tempos de tratamento térmico em atmosfera de oxigênio.



A intensidade dos picos de difração, mostradas nos difratogramas de raios X, aumenta com o aumento da temperatura de calcinação do pó precursor levando à uma maior cristalinidade e maiores tamanhos médios de cristalitos, conforme discutido no item 3.1 desta seção.

Os valores das distâncias interplanares, intensidade relativa e 2θ dos difratogramas experimentais, obtidos para os pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15,}$ $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta,}$ calcinados durante 12 horas, coincidem com os valores da ficha JCPDS: 34-0429 [79], referente ao $NaSr_2Nb_5O_{15}$ de simetria tetragonal e grupo espacial P4bm, mostrada no Anexo.

6.3.2.1 Evolução do Tamanho Médio de Cristalito para os pós de $NaSr_2Nb_5O_{15,}$ $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ tratados termicamente durante diferentes tempos.

A Tabela 6 lista os valores de tamanho médio de cristalito, calculados pela equação de Sherrer, para o pó precursor do $NaSr_2Nb_5O_{15,}$ tratado termicamente a 1250°C em diferentes tempos.

Tabela 6: Tamanho médio de cristalito para o pó precursor do $NaSr_2Nb_5O_{15,}$ tratado termicamente a 1250°C em diferentes tempos.

Tempo (h)	Tamanho Médio de Cristalito (nm)
1	34,25
4	38,4
6	40,5
8	41,75
12	42,3

De acordo com os dados obtidos observa-se, como esperado, um aumento do tamanho médio dos cristalitos ocasionado pelo aumento do tempo de calcinação. Este fato pode estar correlacionado com o mecanismo de ativação térmica, uma vez que é fornecida, durante um período maior de tempo, uma quantidade de energia ao sistema, induzindo ao crescimento e desenvolvimento de agregados devido ao transporte de massa [2].

Resultados semelhantes foram observados para os pós precursores dos niobatos não estequiométricos de fórmulas $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta,}$ tratados termicamente a 1300°C em diferentes tempos, conforme mostra a Tabela 7.

Tabela 7: Tamanho médio de cristalito para os pós precursores dos niobatos não estequiométricos, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta,}$ tratados termicamente a 1300°C em diferentes tempos.

Tempo (h)	Tamanho Médio de Cristalito (nm)	
	$NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$	$NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$
1	43,57	41,9
4	43,59	44,02
6	43,75	44,4
8	44,12	44,5
12	45,62	45,44

Com o aumento do tempo de tratamento térmico observa-se um aumento do tamanho médio dos cristalitos. No entanto, em função da retirada de mols de átomos de nióbio da estrutura não foi possível observar um comportamento linear para os tamanhos médios de cristalitos calculados nos diferentes tempos de tratamento térmico. Todavia, a não linearidade pode ser resultado da alta complexidade dos fenômenos que ocorrem durante o crescimento dos cristais em materiais cristalinos, principalmente não estequiométricos, que envolvem o número de locais disponíveis para nucleação, além dos defeitos estruturais causados na rede cristalina em virtude da remoção dos átomos de nióbio [80].

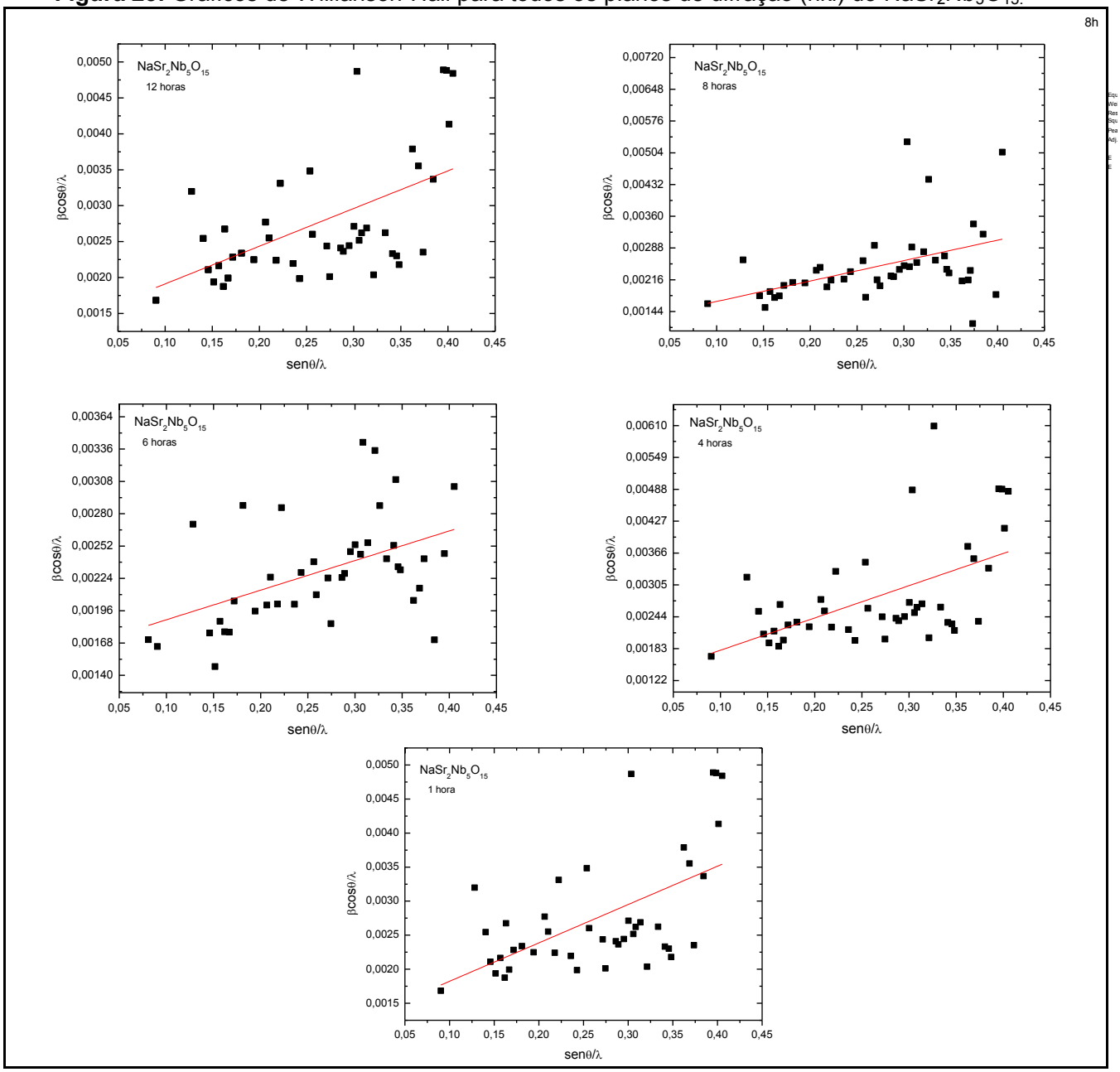
6.3.2.2 Evolução da Microdeformação da Rede para os pós de $NaSr_2Nb_5O_{15,}$ $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$

Com base nos dados obtidos da difração de raios X, é possível determinar, utilizando os gráficos do Williamsom-Hall, informações sobre a ocorrência de homogeneidade no tamanho do cristalito com relação aos planos, em função da

temperatura de calcinação. Desta forma a microdeformação da rede cristalina do $NaSr_2Nb_5O_{15}$ foi avaliada utilizando a equação de Williamson-Hall [81].

A Figura 25 mostra os gráficos de Williamson-Hall deste sistema, considerando os planos de difração da ficha JCPDS: 34-0429, no intervalo de 5 ≤ 2θ ≤ 80, para os diferentes tempos de tratamento térmico a 1250 C.

Figura 25: Gráficos de Willianson-Hall para todos os planos de difração (hkl) do $NaSr_2Nb_5O_{15}$.



Na Tabela 8 estão listados os valores de microdeformação *ε* obtidos a partir dos gráficos da Figura 25, bem como a correlação linear de cada reta.

Tabela 8: Microdeformação (ε) e correlação linear do gráfico de Willianson-Hall para todos os planos (hkl), para o $NaSr_2Nb_5O_{15,}$ em diferentes tempos de tratamento térmico.

Tempo de tratamento térmico (h)	Microdeformação *(ε)*	Correlação Linear
1	0,00160	0,11038
4	0,00157	0,21467
6	0,00154	0,2810
8	0,00146	0,31272
12	0,00131	0,32073

De acordo com a Tabela 8 os valores de microdeformação da rede mostram uma dependência com a temperatura de tratamento térmico. Com o aumento do tratamento térmico do pó precursor de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ observou-se uma diminuição dos valores de microdeformação, indicando uma eliminação dos defeitos do material e portanto uma melhor organização estrutural [82]. Este fato pode estar relacionado com o aumento da cristalinidade e a consequente diminuição do grau de desordem associada à diminuição das tensões internas no cristal, à medida que ele cresce [78].

O sinal positivo da microdeformação indica uma expansão da rede cristalina, por outro lado, os baixos valores de correlação linear da reta sugerem uma baixa homogeneidade na distribuição do tamanho de cristalito e da microdeformação da rede. É válido destacar que este procedimento foi executado somente para o $NaSr_2Nb_5O_{15}$, uma vez que, com a retirada de mols de átomos de nióbio da estrutura, espera-se o mesmo comportamento não homogêneo para as soluções não estequiométricas.

Uma vez identificada essa característica para o pó de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, a microdeformação foi calculada, a fim de quantificar a direção no plano *hkl* em que ocorre uma maior microdeformação. Assim, os gráficos de Willianson-Hall realizados para os pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ e para os niobatos não estequiométricos de fórmula $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta,}$ considerando os planos *h00, ctek0 e 00l* são mostrados nas Figuras 26, 27 e 28.

O conjunto de planos *ctek0* foi utilizado, pois de acordo com a Ficha JCPDS: 34-0429 (ver Anexo) não existe uma família dos planos onde os índices de Miller seguem a sequência de *0k0,* assim o índice de Miller representado por “cte” utilizado foi o índice 5.

Figura 26: Gráfico de Willianson-Hall no plano (a) *h00*, (b) *ctek0* e (c) *00l* para o $NaSr_2Nb_5O_{15}$.

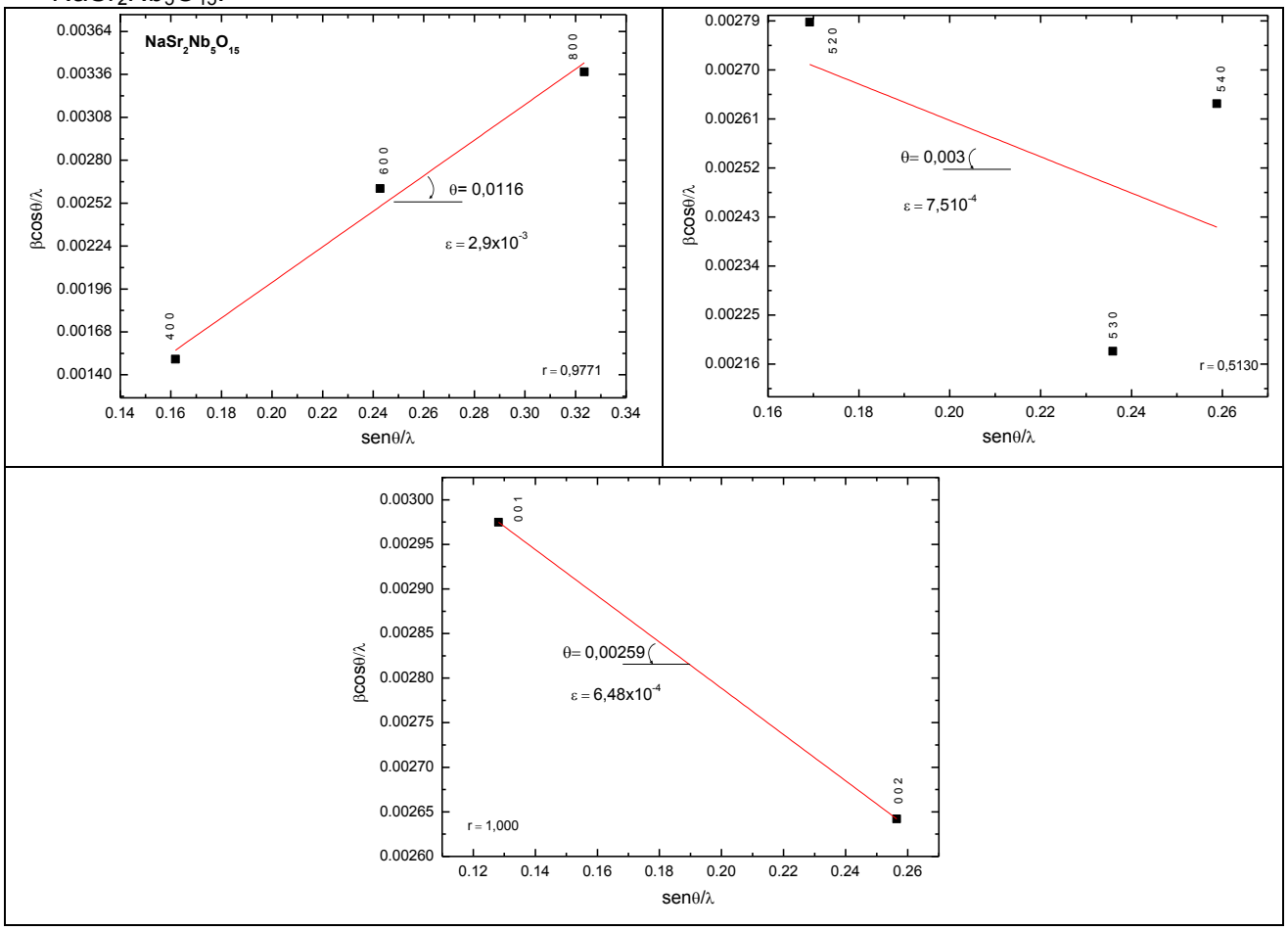


Figura 27: Gráfico de Willianson-Hall no plano (a) *h00*, (b) *ctek0* e (c) *00l* para o $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$.

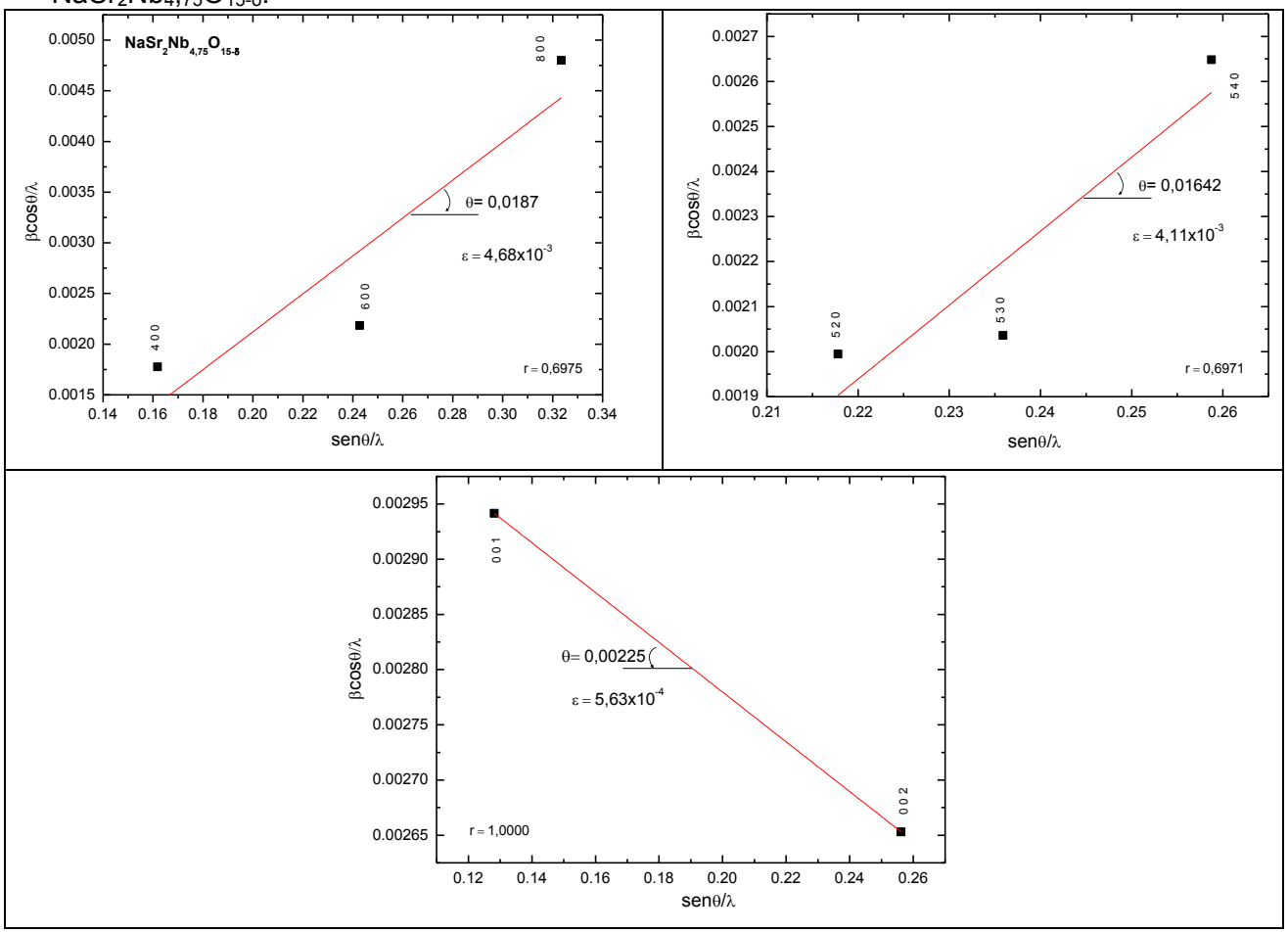
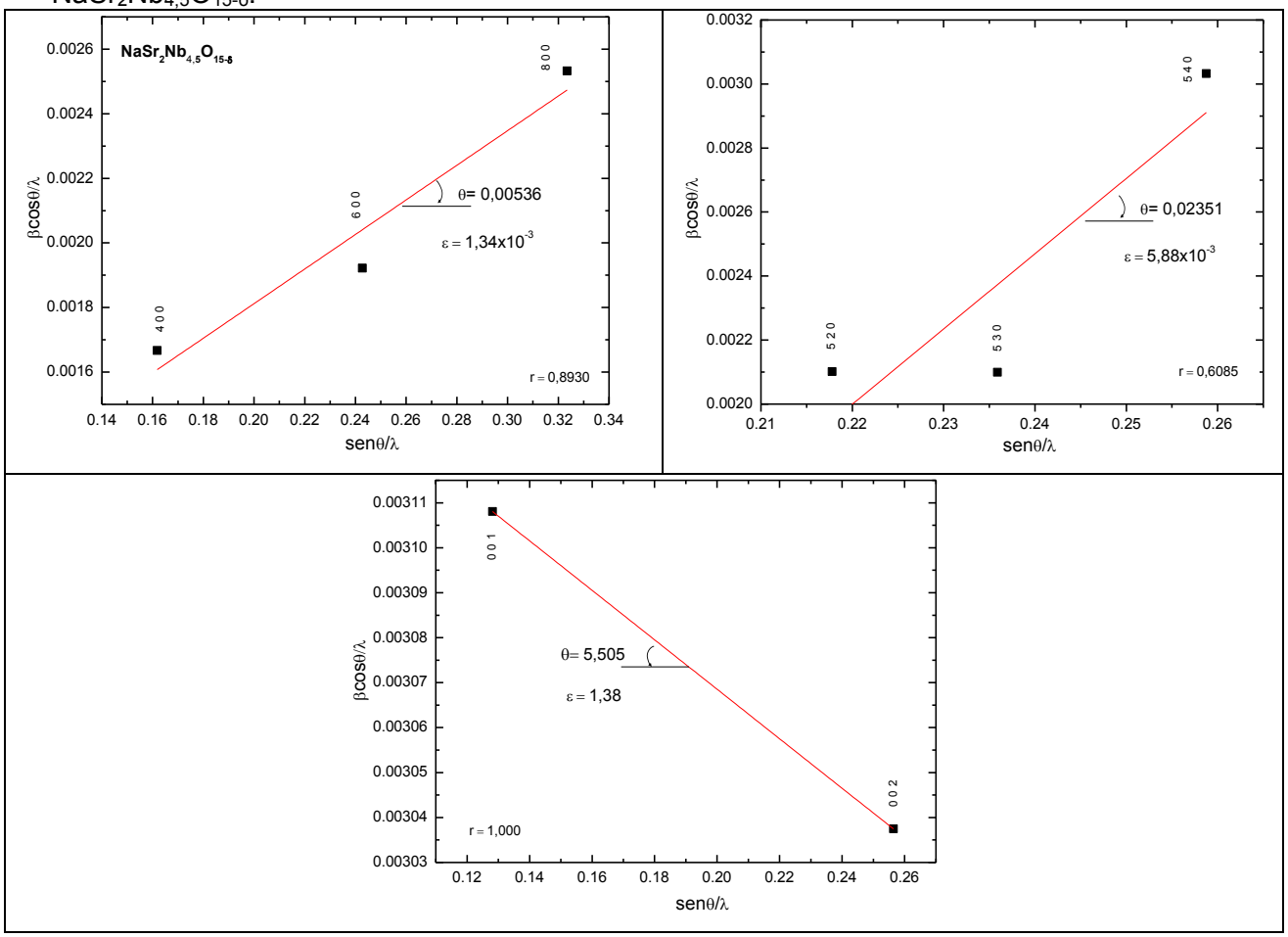


Figura 28: Gráfico de Willianson-Hall no plano (a) *h00*, (b) *ctek0* e (c) *00l* para o sólida do $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$.



A Tabela 9 mostra os valores da microdeformação os pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, nos planos *h00*, *ctek0* e *00l,* obtidos a partir dos gráficos de Willianson-Hall.

Tabela 9: Valores das microdeformações para os planos (*h 0 0*), (*cte k 0*) e (*0 0 l*).

Solução Sólida	**Microdeformação *(ε)***		
	h00	*ctek0*	*00l*
$NaSr_2Nb_5O_{15}$	$2,9x10^{-3}$	$-7,6x10^{-4}$	$-6,48x10^{-4}$
$NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$	$4,68x10^{-3}$	$4,11x10^{-3}$	$-5,63x10^{-4}$
$NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$	$1,34x10^{-3}$	$5,55\ x10^{-3}$	-1,38

A partir da análise da Tabela 9 pode-se observar que os valores de microdeformação para o pó de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ estão na mesma escala de grandeza para os planos *ctek0* e *00l*. Ainda, foi observado que estes valores de microdeformação foram negativos indicando uma contração na rede cristalina nestas direções.

Após a retirada de átomos de nióbio da estrutura os valores encontrados para a microdeformação nos planos *ctek0* tornam-se positivos, indicando uma expansão da rede nesta direção. Ao contrário para o plano 00l, o valor da microdeformação permaneceu negativo. Deste modo, defeitos como vacâncias de metal podem ser formados para manter a neutralidade de cargas, levando a uma maior desordem do sistema, com um maior grau de microdeformação da rede [78].

O maior valor encontrado para a microdeformação foi para o niobato não estequiométrico $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ no plano *00l*. Tal fato pode ser relacionado com o fato da estrutura apresentar uma maior distorção na direção do eixo "c", que pode ser atribuído ao deslocamento do Nb fora do centro do octaedro, associado com o aumento do comprimento da ligação Nb–O (6) relacionada ao nióbio com o oxigênio (6), apical do octaedro. Assim, a distorção parece ser compatível com algum grau de rotação ao longo do eixo c [2].

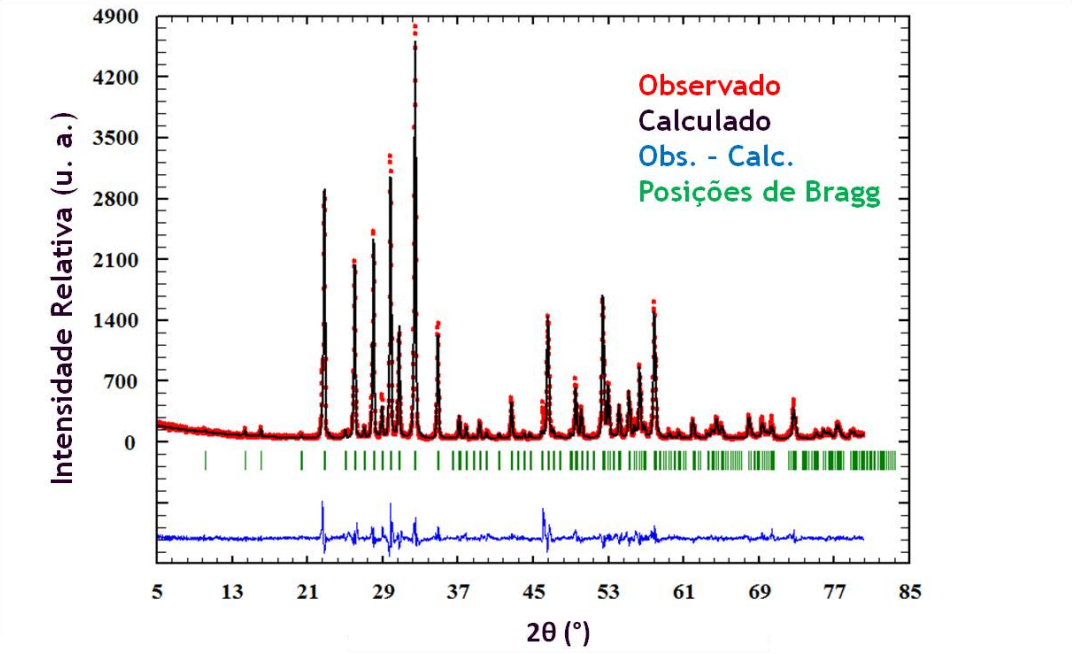
6.3.3 Refinamento Estrutural para os niobatos $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$

O refinamento estrutural para o pó precursor de $NaSr_2Nb_5O_{15,}$ calcinado a 1250°C por 12 horas, foi realizado por meio do programa WinPlotr da Suite FullProff, utilizando o método de Rietveld.

Os parâmetros estruturais refinados foram obtidos a partir dos dados dos padrões experimentais, e da difração de raios X indexada com base na unidade de célula tetragonal. Foi utilizado o grupo espacial P4bm (100), compatível com a regra de existência das reflexões observadas [(0 k l) k = 2n].

A Figura 29 mostra o gráfico de Rietveld obtido após refinamento estrutural utilizando o programa FullProf, para o pó precursor do $NaSr_2Nb_5O_{15}$ calcinado a 1250°C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

Figura 29: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do $NaSr_2Nb_5O_{15}$ calcinado a 1250 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

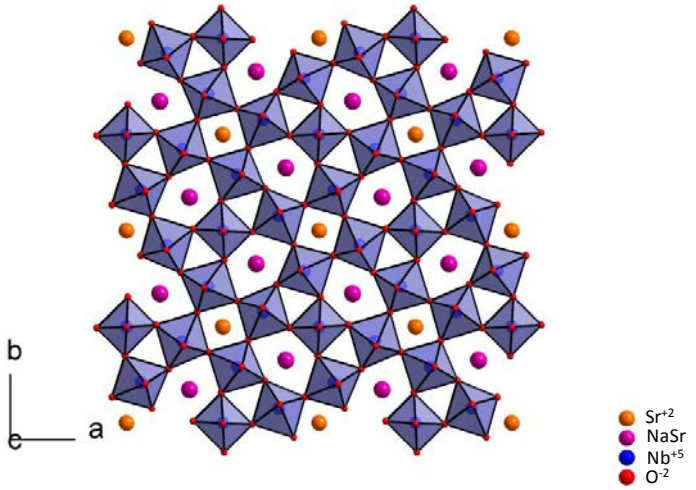


No gráfico de Rietveld, os pontos em vermelho representam os dados experimentais, em preto encontra-se o padrão calculado. As linhas verticais em verde são as reflexões de Bragg e a linha em azul é a diferença entre o padrão experimental e o calculado e, informa sobre a qualidade do refinamento.

Para o pó precursor do $NaSr_2Nb_5O_{15}$, calcinado a 1250°C por 12 horas, verifica-se uma boa concordância entre as intensidades experimentais e as intensidades calculadas. A pequena variação ao longo do ângulo de difração sugere a obtenção do pó de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ monofásico e cristalino.

A representação da estrutura para a fase $NaSr_2Nb_5O_{15}$ foi obtida empregando o programa Diamond 3.2®. De acordo com os parâmetros cristalográficos refinados pelo método de Rietveld (parâmetros de cela, grupo espacial, coordenadas atômicas e ocupação relativa) (ver Apêndice), a distribuição dos átomos na estrutura ao longo do plano *ab* é apresentada na Figura 30.

Figura 30: Representação esquemática da estrutura tungstênio bronze do $NaSr_2Nb_5O_{15}$



Na estrutura cristalina representada na Figura 30, observa-se os átomos de nióbio coordenados por átomos de oxigênio na proporção de 1:6, sendo que quatro desses átomos localizam-se no mesmo plano, onde os átomos de nióbio se encontram e, os outros dois acima e abaixo do plano. Tal organização dos átomos na estrutura lhe confere estabilidade adequada à formação de sítios octaédricos [2,14].

O tratamento térmico dos pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15,}$ a 1250°C durante 12 horas, promoveu a estabilidade estrutural, pois favoreceu o arranjo de octaedros de NbO_6, favoráveis à formação dos sítios pentagonais, tetragonai s e trigonais, característicos da estrutura TB [2].

De acordo com dados obtidos, a partir da construção da cela unitária para o $NaSr_2Nb_5O_{15}$, o melhor grau de refinamento foi alcançado com os sítios pentagonais (sítio 4c(x, x+1/2, z)) ocupados por iguais quantidade de átomos de Na^+ e Sr^{2+}, os sítios tetragonais (sítio 2a (0,0,z)) ocupados somente por átomos de Sr^{2+} e os sítios octaedrais ocupados por cátions Nb^{5+} (Nb(1) e (Nb(2)) [2, 77].

Para os pós precursores dos niobatos não estequiométricos $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta,}$ tratados termicamente a 1300°C por 12 horas, também foi realizado o refinamento estrutural utilizando o método de Rietveld. As Figuras 31 e 32 mostram os gráficos de Rietveld obtido após refinamento estrutural utilizando o programa FullProf.

Figura 31: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ calcinado a 1300 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

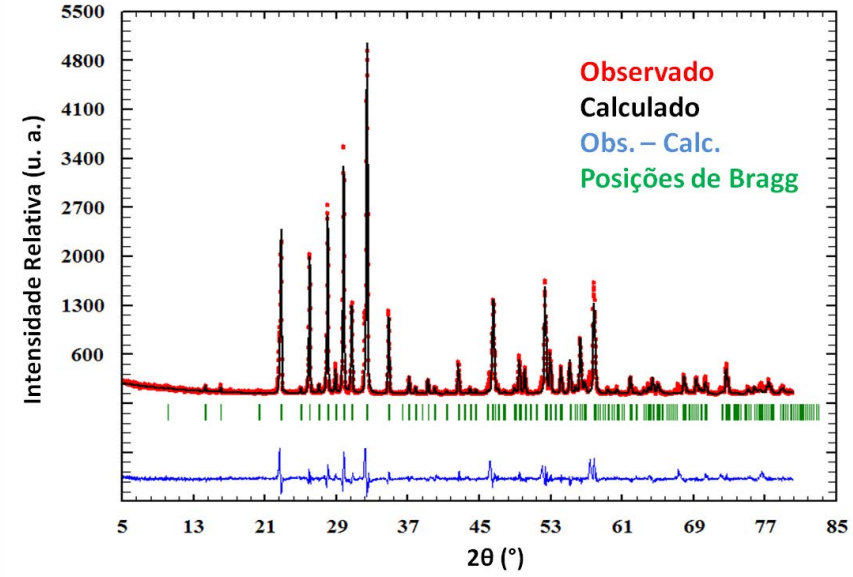
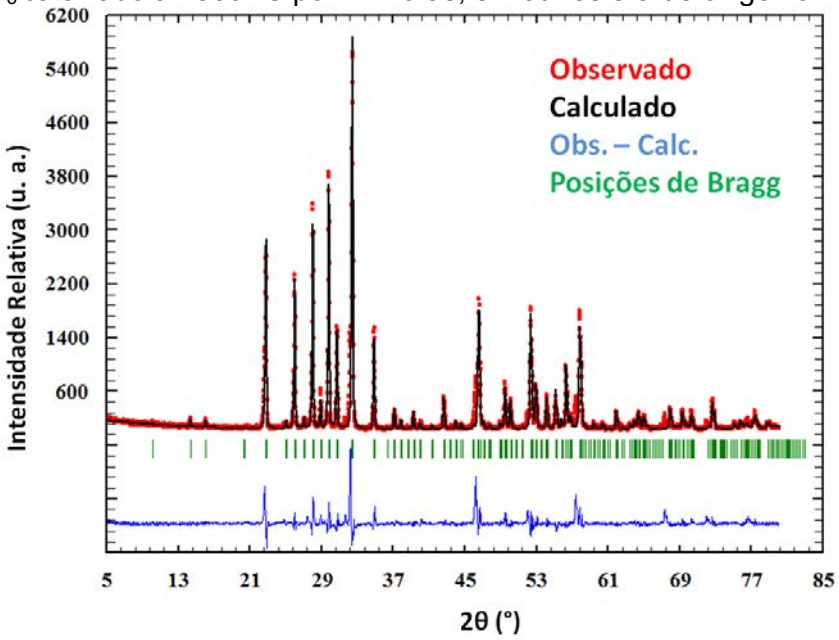


Figura 32: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor de $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ calcinado a 1300 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.



A partir dos parâmetros cristalográficos, obtidos do refinamento estrutural pelo método de Rietveld (parâmetros de cela, grupo espacial, coordenadas atômicas e ocupação relativa) (ver Apêndice), realizou-se a representação estrutural para os pós dos niobatos não estequiométricos $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ utilizando-se o programa Diamond 3.2®.

As Figuras 33 e 34 mostram as representações esquemáticas dos niobatos $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ ao longo do plano *ab*.

Figura 33: Representação esquemática da estrutura tungstênio bronze do $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$.

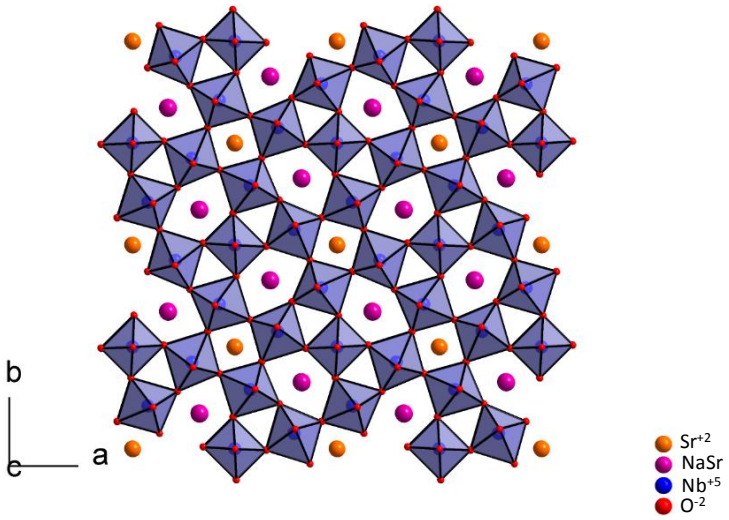
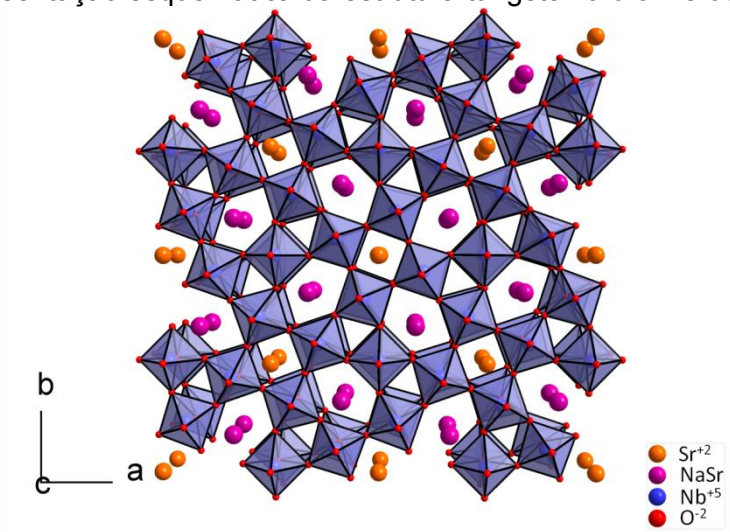


Figura 34: Representação esquemática da estrutura tungstênio bronze do $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$.



A construção da cela unitária para os niobatos não estequiométricos $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, mostram que o melhor grau de refinamento foi obtido com os sítios pentagonais (sítio 4c(x, x+1/2, z)) ocupados por iguais quantidade de átomos de Na^+ e Sr^{2+}, os sítios tetragonais (sítio 2a (0,0,z)) ocupados somente por átomos de Sr^{2+} e os sítios octaedrais ocupados por cátions Nb^{5+}. Nota-se que, apesar da retirada de átomo de nióbio da estrutura, o mesmo grau de refinamento para o pó do $NaSr_2Nb_5O_{15}$ foi alcançado.

Os dados cristalográficos obtidos a partir dos refinamentos de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Dados estruturais e índices de refinamento dos pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$.

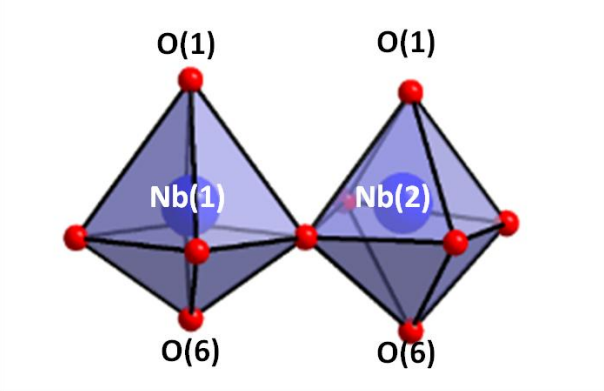
Dados Cristalográficos			
Sistema	$NaSr_2Nb_5O_{15}$	$NaSr_2Nb_{4,75-x}O_{15-\delta}$	$NaSr_2Nb_{4,5-x}O_{15-\delta}$
Temperatura de Calcinação	1250ºC	1300ºC	1300ºC
Tempo	12 horas	12 horas	12 horas
Simetria	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Grupo Espacial	P4bm (Nº. 100)	P4bm (Nº. 100)	P4bm (Nº. 100)
a [Á]	12,33869	12,34884	12,34694
c [Á]	3,89584	3,89382	3,89361
V [$Á^3$]	593,116	593,784	593,570
Índices do Refinamento			
Programa	FullProf	FullProf	FullProf
Função para nível de ruído fundo	Polinomial-ordem 5	Polinomial-ordem 5	Polinomial-ordem 5
Função para forma de pico	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
χ^2	4,36	6,19	9,25

A partir dos dados dos refinamentos mostrados na Tabela 10 é possível observar um aumento no parâmetro de rede *a* e do volume da célula unitária e uma diminuição do parâmetro *c* com a retirada de 0,25 mols de átomo de nióbio para o $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$. Tais variações podem estar estão associadas à uma distorção dos octaedros NbO_6, resultando em uma expansão da rede à medida que se remove mols de átomos de nióbio da estrutura [83].Por outro lado, com a diminuição de 0,5 mols de átomos de nióbio houve uma diminuição, tanto dos parâmetros de redes como do volume da célula unitária para o $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$. Esta diminuição pode estar associada ao aumento do caráter iônico da ligação Nb-O, sugerindo que o nióbio descola-se para o centro do octaedro.

O tratamento térmico das soluções sólidas de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ a 1250°C e de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ a 1300°C por 12 horas promoveu a estabilidade estrutural, que pode ser observada pela formação dos arranjos de octaedros de

NbO_6, conforme obtido na estrutura TB da Figura 35. Esta figura mostra sítios octaédricos $Nb(1)O_6$ e $Nb(2)O_6$ da estrutura TB para o $NaSr_2Nb_5O_{15}$, onde os oxigênios são representados por esferas vermelhas.

Figura 35: Representação dos sítios octaédricos $Nb(1)O_6$ e $Nb(2)O_6$ do $NaSr_2Nb_5O_{15}$.



As Tabelas 11, 12 e 13 mostram os valores das distâncias interatômicas das ligações Nb(1)-O e Nb(2)-O nos sítios octaédricos do $NaSr_2Nb_5O_{15}$, do $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e do $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, respectivamente. Os valores das distâncias da ligação entre os átomos de nióbio com os oxigênios apicais são representados pelas ligações Nb-O(1) e Nb-O(6).

Tabela 11: Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do pó precursor de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ tratado termicamente por 12 horas em atmosfera de oxigênio.

[$Nb(1)O_6$] Octaedro ($NaSr_2Nb_5O_{15}$) - Átomo: Nb(1) Posição de Wyckoff : *2b**						
Ligação	Nb—O(1)	Nb^{ξ}—O(2)	Nb^{ξ}—O(3)	Nb^{ξ}—O(4)	Nb^{ξ}—O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,0520	1,9842	1,9842	1,9842	1,9842	1,8418
[$Nb(2)O_6$] Octaedro ($NaSr_2Nb_5O_{15}$) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: *8d**						
Ligação	Nb—O(1)	Nb^{ξ}—O(2)	Nb^{ξ}—O(3)	Nb^{ξ}—O(4)	Nb^{ξ}—O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,1249	1,9959	2,0084	1,9778	1,9536	1,8005

ξ Átomos no plano central do octaedro

Tabela 12: Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do pó precursor de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ tratado termicamente por 12 horas em atmosfera de oxigênio.

[Nb(1)O_6] Octaedro ($NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$) - Átomo: Nb(1) Posição de Wyckoff : *2b**						
Ligação	Nb—O(1)	Nb^{ξ}—O(2)	Nb^{ξ}—O(3)	Nb^{ξ}—O(4)	Nb^{ξ}—O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,0531	1,9742	1,9742	1,9742	1,9742	1,8427
[Nb(2)O_6] Octaedro ($NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: *8d**						
Ligação	Nb—O(1)	Nb^{ξ}—O(2)	Nb^{ξ}—O(3)	Nb^{ξ}—O(4)	Nb^{ξ}—O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,3355	2,1706	2,0030	2,0065	1,9053	1,6034

ξ Átomos no plano central do octaedro

Tabela 13: Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do pó precursor de $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ tratado termicamente por 12 horas em atmosfera de oxigênio.

[Nb(1)O_6] Octaedro ($NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$) - Átomo: Nb(1) Posição de Wyckoff : *2b**						
Ligação	Nb—O(1)	Nb^{ξ}—O(2)	Nb^{ξ}—O(3)	Nb^{ξ}—O(4)	Nb^{ξ}—O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,0519	1,9905	1,9905	1,9905	1,9905	1,8417
[Nb(2)O_6] Octaedro ($NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: *8d**						
Ligação	Nb—O(1)	Nb^{ξ}—O(2)	Nb^{ξ}—O(3)	Nb^{ξ}—O(4)	Nb^{ξ}—O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,1725	2,0157	1,9941	1,9382	1,9447	1,7470

A partir dos dados mostrados nas Tabelas 11, 12, e 13 é possível observar que os octaedros [Nb(1)O_6] e [Nb(2)O_6] exibem maiores diferenças nos valores das ligações Nb-O(1) e Nb-O(6), associadas aos átomos de nióbio ligados aos oxigênios apicais [3]. Sendo que os quatro comprimentos de ligação Nb-O "no plano" (Nb^{ξ}) para o octraedro [Nb(1)O_6] são iguais. Este fato pode ser relacionado ao deslocamento do átomo de nióbio a partir do centro do octaedro, resultando em comprimentos de ligação curtas e longas dos cátions Nb^{5+} ligados aos oxigênios apicais.

De acordo com a Tabela 12, identifica-se para o $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$, um maior comprimento das ligações Nb-O quando comparada às ligações Nb-O do $NaSr_2Nb_5O_{15}$ (Tabela 11). Assim, com a retirada de 0,25 mols de átomos de nióbio da estrutura, os octaedros [Nb(1)O_6] e [Nb(2)O_6] apresentam uma maior distorção, o

que resulta em um aumento do volume da célula unitária para o $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$, como observado na Tabela 10.

Analisando a Tabela 13, referente ao niobato não estequiométrico $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ é possível observar uma diminuição nos valores da ligação Nb-O apicais em relação ao valores do $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$. Este fato sugere que a retirada de 0,5 mols de átomos de nióbio da estrutura provoca distorções acentuadas relacionadas à formação de defeitos devido à deficiência de cátions Nb^{5+}. Ao contrário do que ocorre com a solução sólida de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta,}$ há uma diminuição no volume da célula unitária.

Em geral, os graus de distorção do $[Nb(1)O_6]$ e $[Nb(2)O_6]$ são compatíveis com o desenvolvimento de rotação e inclinação dos poliedros. A diferença nos comprimentos de ligações entre nióbio e os oxigênios apicais (O1 e O6) pode ser associada ao deslocamento do nióbio fora do centro do octaedro.

6.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Os pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, preparados pelo método Poliol Modificado, foram analisados por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, em função do temperatura de tratamento térmico do pó precursor.

As Figuras 36, 37 e 38 mostram os espectros de absorção na região do infravermelho dos niobatos $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ sem tratamento térmico (pó precursor) e dos materiais tratados termicamente de 600 até 1250°C para o $NaSr_2Nb_5O_{15}$ e de 600 até 1300°C para os niobatos não estequiométricos $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, por 1 hora de tratamento térmico, no intervalo de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1}.

Figura 36: Espectros de absorção na região do infravermelho, para o pó precursor de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, sem tratamento térmico e para os pós calcinados de 600°C a 1250°C por 1 hora.

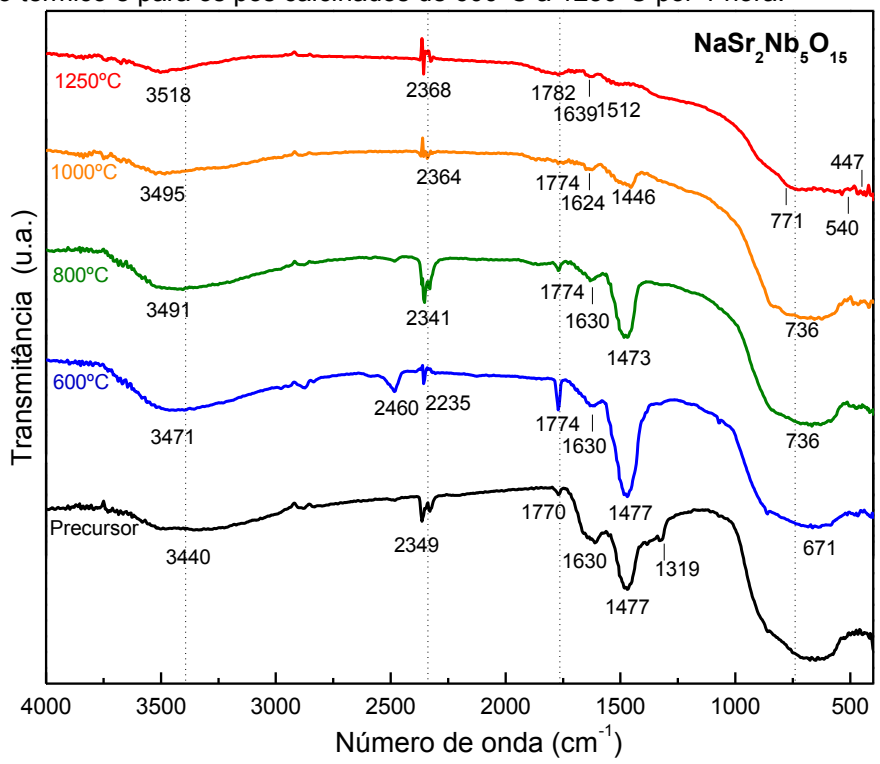


Figura 37: Espectros de absorção na região do infravermelho, para o pó precursor de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$, sem tratamento térmico e para os pós calcinados de 600°C a 1300°C por 1 hora.

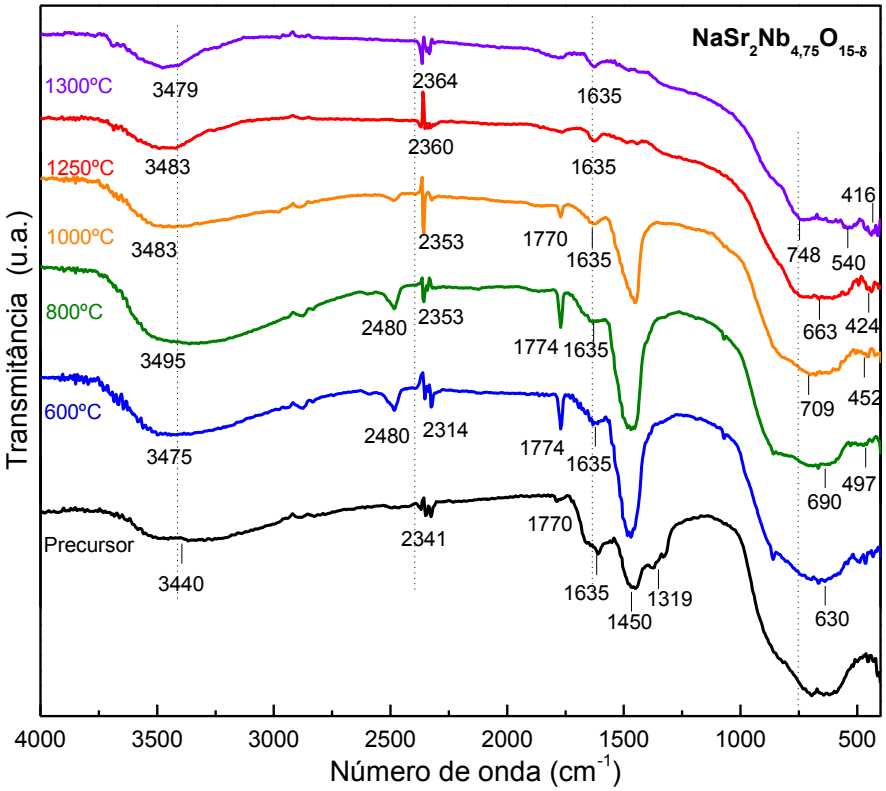
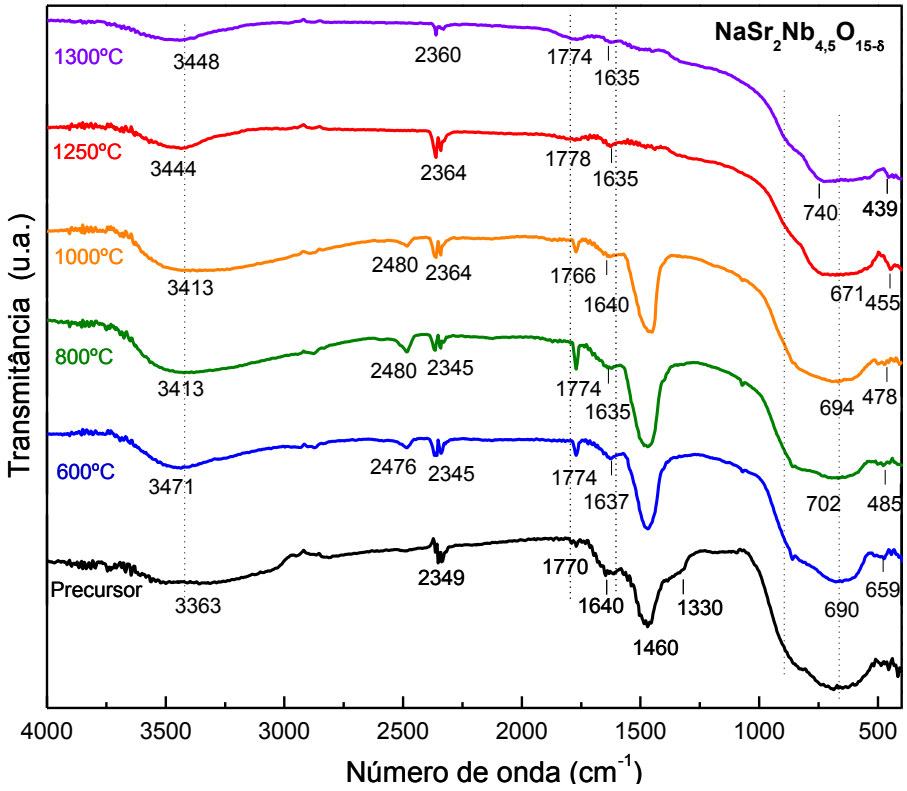


Figura 38: Espectros de absorção na região do infravermelho, para o pó precursor de $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, sem tratamento térmico e para os pós calcinados de 600°C a 1300°C por 1 hora



Os espectros das amostras apresentam bandas largas em torno de 3400 cm^{-1} e uma banda mais estreita em torno de 1630 cm^{-1} associadas, respectivamente aos modos de estiramento ν_s(OH) e à deformação δ(OHO) atribuídas às moléculas de água provavelmente adsorvidas na superfície dos pós. Com o aumento da temperatura de calcinação é possível observar que essas bandas diminuem de intensidade.

No intervalo entre 1300 cm^{-1} e 1770 cm^{-1} são observadas bandas de média intensidade, que podem ser relacionadas os estiramentos simétricos ν_s(C-C), ν_s(C-O) e ν_s(C=O) e ao estiramento antissimétrico ν_{as}(CO) característicos dos carbonatos provenientes de reagentes de partida. A banda mostra indícios de uma pequena fração de matéria orgânica não decomposta do pó precursor abaixo de 800°C. Essas vibrações diminuem de intensidade à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico [84]. Também foram identificadas bandas em torno de 2340 e 2380 cm^{-1}, associadas ao estiramento simétrico do dióxido de carbono ν_s (C=O), presente na atmosfera de medida. Ainda, os espectros mostram bandas

abaixo de 850 cm^{-1} características de ligações metal-oxigênio. As atribuições das bandas de absorção observadas são mostradas na Tabela 14.

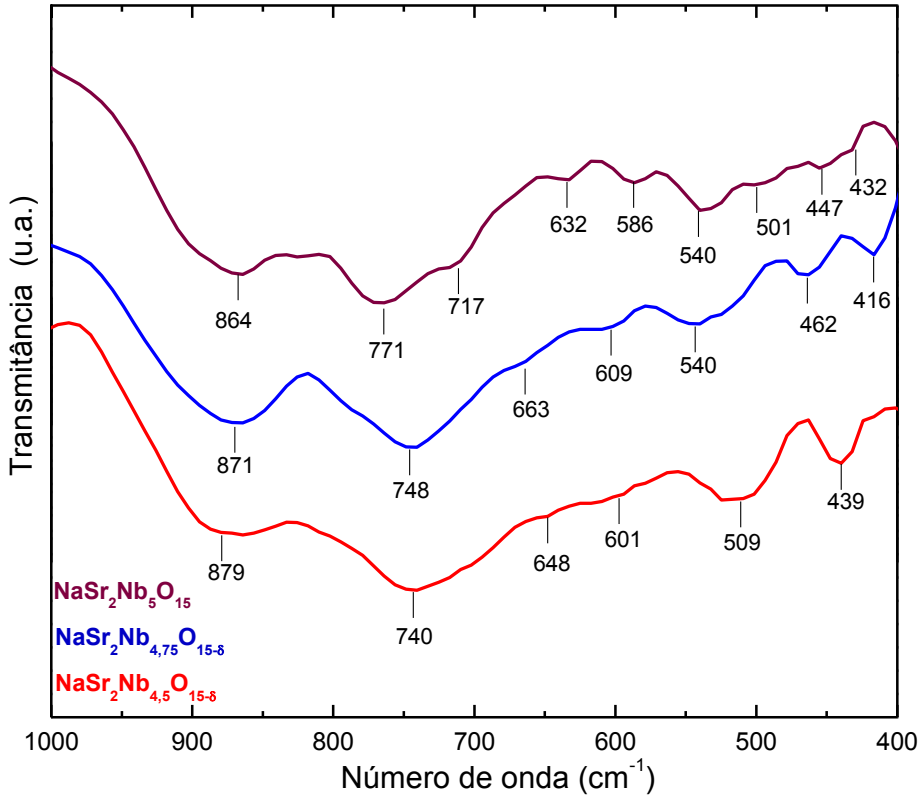
Tabela 14: Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho dos pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$.

Bandas de absorção (cm^{-1})	**Atribuição**
408 – 493	ν_{as} (Nb-O)
532 – 770	ν_s (Nb-O-Nb)
870-887	ν_s (Nb-O_{ap})
1067 – 1117	ν_s (C-C), ν_s (C-O)
1320-1342	ν_s (CO_3^{-2})
1227 – 1797	[ν_s (C=O), ν_s (C–O)]$_{Adsorvido}$
2144 – 2480	ν_s (C=O)
3000 a 3500 e 1630	[ν_s (O–H)]$_{Adsorvido}$

* ν_s indica estiramento simétrico, ν_{as} estiramento antissimétrico.

De acordo com os dados de difração de raios X, pós cristalinos e monofásicos foram obtidos a 1250°C para o $NaSr_2Nb_5O_{15}$ e a 1300°C para os niobatos não estequiométricos $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$. Assim, para uma melhor visualização, a Figura 39 mostra os espectros dos pós calcinados por 12 horas, a 1250 °C e a 1300 °C na região que compreende as ligações Nb-O, entre 400 e 1000 cm^{-1}.

Figura 39: Espectro de absorção na região do infravermelho, no intervalo de 400 a 1000 cm^{-1}, para os pós precursores do $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ calcinadas a 1250°C, 1300°C e 1300°C, respectivamente.



O espectro de absorção na região do infravermelho, no intervalo entre 400 e 1000 cm^{-1}, do $NaSr_2Nb_5O_{15}$ mostrou nove bandas localizadas em 432, 447, 501, 540, 586, 632, 717, 771 e 864 cm^{-1}, todas atribuídas a ligação Nb-O. No entanto, para as soluções sólidas não estequiométricas $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, são observadas sete e seis bandas respectivamente.

De acordo com a literatura [2], as vibrações envolvendo Nb-O apical são localizadas em uma região de maior frequência, quando comparada às ligações Nb-O-Nb do plano central [2]. Desta forma, as bandas de absorção presentes na região em torno de 864 cm^{-1} e 879 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento simétrico (Nb–O) do octaedro [NbO_6], e as bandas na região entre 416 e 771 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento simétrico Nb-O-Nb [2,21].

A retirada de mols de átomos de nióbio do sistema $NaSr_2Nb_5O_{15}$ pode ocasionar defeitos na estrutura, como vacâncias de oxigênio. Estes defeitos provocam uma distorção nos octaedros de nióbio, que pode estar relacionada aos deslocamentos, para maior número de onda das bandas associadas às ligações

Nb-O apicais, observados nos espetros dos niobatos não estequiométricos $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta,}$ e ainda uma sobreposição das bandas localizadas em menor número de onda, na região em torno de 439 e 509 cm^{-1} para o espectro do pó de $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta.}$

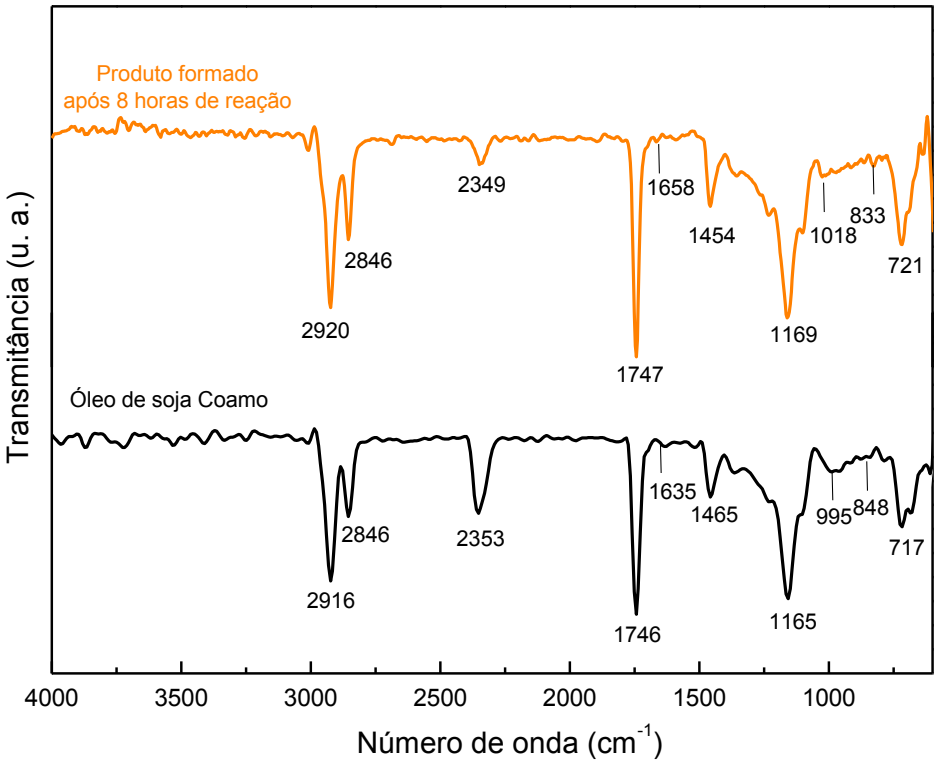
6.5 Estudo do potencial catalítico para produção de biodiesel

Para estudo do potencial catalítico dos pós dos niobatos, na produção de biodiesel, partiu-se da reação de transesterificação etílica do óleo de soja refinado comercial utilizando dois sistemas diferentes, o primeiro envolvendo um sistema sob refluxo em escala laboratorial e o segundo em um reator descontínuo.

6.5.1 Teste catalítico realizado em sistema sob refluxo em escala laboratorial

Após 8 horas de reação, o produto obtido, a partir do óleo de soja comercial, foi analisado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. O espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do produto sintetizado na presença do pó de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ calcinado a 1250°C é mostrado na Figura 40.

Figura 40: Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo de soja comercial e do produto obtido após tempo reacional de 8 horas na presença do $NaSr_2Nb_5O_{15}$ calcinado a 1250°C.



A partir dos espectros de absorção na região do infravermelho, apresentados na Figura 40, pode-se observar que o óleo de soja e o produto obtido após 8 horas de reação são semelhantes quimicamente. Os espectros mostraram bandas de absorção, com elevada e média intensidade na região em torno de 3.000 cm^{-1}, referentes aos estiramentos simétricos e antissimétricos das ligações C-H de grupos CH_3 e CH_2. A banda com menor intensidade em torno de 2350 cm^{-1} está associada aos estiramentos simétrico do dióxido de carbono ν_s(C=O), presentes na atmosfera de medida.

As bandas abaixo de 2000 cm^{-1} podem ser associadas às deformações angulares simétricas e antissimétricas fora do plano para CH_2 a 717-721 cm^{-1}, com intensidades médias, e ao estiramento antissimétrico associado ao grupamento funcional de ésteres ν_{as}((C=O)O), com bandas em torno de 1747 cm^{-1} e em 1169 cm^{-1}, de elevada e média intensidades, respectivamente.

Um fator indicativo de que houve a reação de transesterificação, mesmo que em baixa porcentagem, seria o deslocamento na banda de 1746 cm^{-1} para maiores comprimentos de onda ou o aparecimento de uma banda de baixa intensidade, associada às ligações O-C na região de 1010 cm^{-1}, relacionada à deformação axial carbono-oxigênio proveniente da formação de ésteres de álcoois primários [85]. No entanto, como essa modificações não foram observadas, foi possível concluir que o pó de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ calcinado a 1250°C não atuou como um bom catalisador na reação de transesterificação.

Entretanto, considerando os dados obtidos a partir da difração de raios X, nos quais os pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ e os pós dos niobatos não estequiométricos calcinados a 600°C possuem menores tamanhos de cristalitos, pode-se sugerir que esses pós apresentam uma maior área superficial em relação aos pós calcinados a 1250°C e a 1300°C. Assim optou-se pela realização de novos testes utilizando estes materiais.

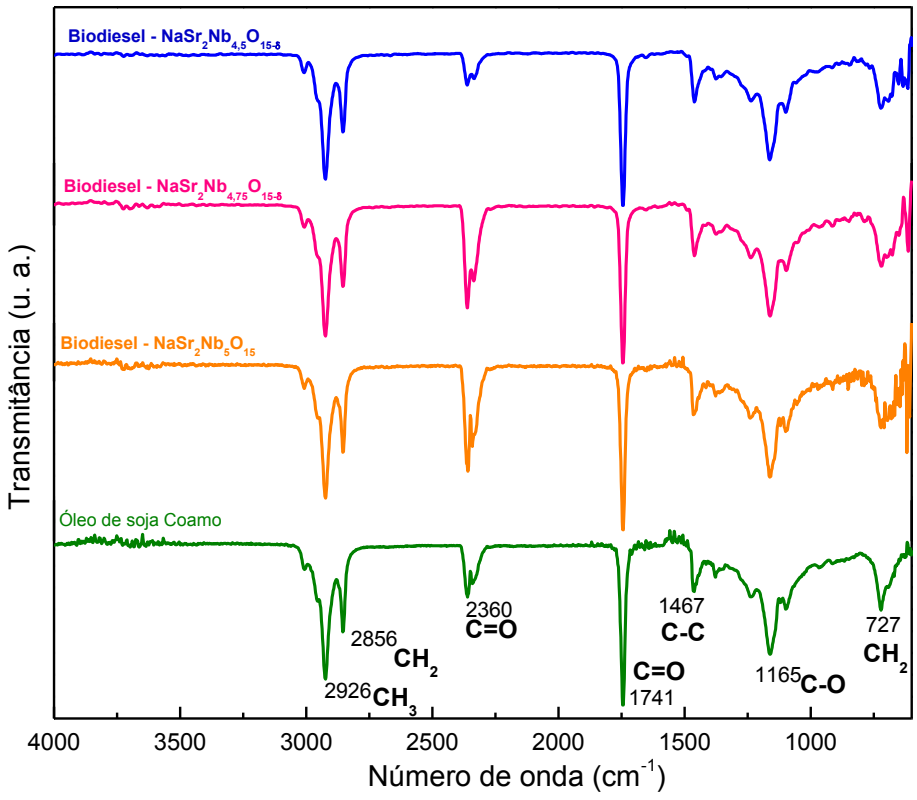
Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos produtos obtidos na presença dos pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ e dos niobatos não estequiométricos $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ calcinados a 600°C são mostrados na Figura 41. Para critério de comparação, também é mostrado nesta

figura o espectro de absorção do óleo de soja comercial utilizado na reação. As atribuições das bandas de absorção para os espectros são mostradas na Tabela 15.

Tabela 15: Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho para o produto obtido na presença do $NaSr_2Nb_5O_{15}$.

Bandas de Absorção (cm^{-1})	**Atribuição[86]**
717 – 721	δ(C-H) (CH_2)
847 – 980	ν_s (C=C) (R_2C=CHR)
1000 – 1300	ν_s(C-O)
1454-1467	ν_s (C-C)
1635 – 1658	ν_s (C=C)
1740-1747	ν_{as} ((C=O)O)
2349-2353	ν_s(C=O)
2856	ν_{as} (C-H) (CH_3)
2916 – 2926	ν_s (C-H) (CH_2)

Figura 41: Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo de soja comercial e dos produtos obtidos após tempo reacional de 8 horas, obtidos na presença dos pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ calcinados a 600°C.



Analogamente ao observado nos espectros da Figura 40, os espectros de absorção na região do infravermelho apresentados na Figura 41, mostram a semelhança química existente entre o espectro dos triglicerídeos constituintes do óleo de soja e das frações de biodiesel obtidas após 8 horas de reação, provavelmente compostas por uma mistura de ésteres etílicos. Os espectros mostraram bandas de absorção, com elevada e média intensidade na região em torno de 3.000 cm^{-1}, referentes aos estiramentos simétricos e antissimétricos das ligações C-H de grupos CH_3 e CH_2. A banda com menor intensidade em torno de 2360 cm^{-1} está associada aos estiramentos simétrico do dióxido de carbono ν_s(C=O), presentes na atmosfera de medida.

As bandas de absorção abaixo de 2000 cm^{-1} podem ser associadas às deformações angulares simétricas e antissimétricas fora do plano para CH_2 a 727cm^{-1}, com intensidades médias, e ao estiramento antissimétrico associado ao grupamento funcional de ésteres ν_{as}((C=O)O), com bandas em torno de 1741 cm^{-1} e em 1165 cm^{-1}, de elevada e média intensidades, respectivamente [86,87] .

No entanto, apenas utilizando a técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, não é possível afirmar sobre a formação do biodiesel, já que os espectros do óleo de partida e o produto formado apresentam absorção nas mesmas regiões. Novamente, não foram observadas as mudanças nos espectros de absorção que sugerem a ocorrência da reação de trasesterificação, ou seja, o deslocamento na banda de 1745 cm^{-1} para maiores números de onda ou o aparecimento de uma banda de baixa intensidade, associada às ligações O-C na região de 1010 cm^{-1}.

Esses resultados também podem estar relacionados ao fato do sistema possuir certas limitações, como por exemplo, a baixa temperatura associada à temperatura de ebulição do etanol. Conforme reportado por Jacobson e colaboradores, em catálise ácida, uma boa conversão do óleo em ésteres exige temperaturas elevadas [88].

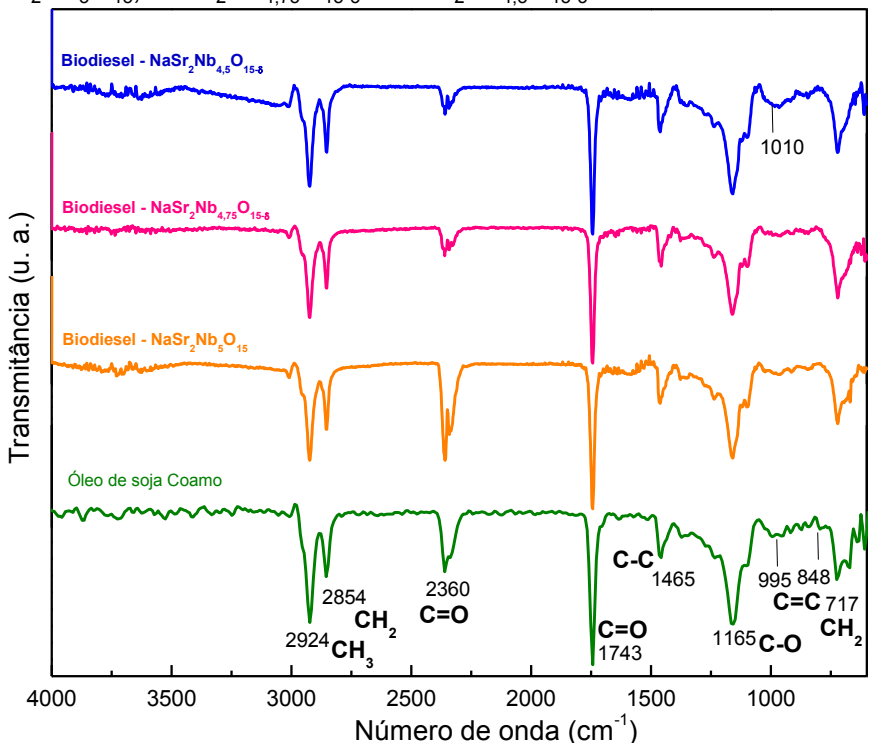
Neste sentido, a fim de se obter uma melhor avaliação do potencial catalítico na produção de biodiesel dos pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ e dos niobatos não estequiométricos foram realizados testes catalíticos em um reator descontínuo no qual as condições de temperatura e agitação foram controladas.

6.5.2 Testes catalíticos realizados em reator descontínuo

Após 6 horas de reação os produtos obtidos, a partir do óleo de soja comercial, foram analisados por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa.

A Figura 42 mostra os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos produtos obtidos na presença dos pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ calcinados a 600°C e, ainda o espectro de absorção do óleo de soja comercial utilizado na reação.

Figura 42: Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo de soja comercial e das frações denominadas biodiesel após tempo reacional de 6 horas, obtidas na presença do pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ calcinados a 600°C.



Assim como o ocorrido nos espectros obtidos a partir do sistema sob refluxo em escala laboratorial, os espectros de absorção na região do infravermelho, mostrados na Figura 42 são quimicamente semelhantes. Os espectros mostram bandas de absorção, com elevada intensidade na região de 2924 cm^{-1}, referente aos

modos de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C–H de grupos CH_3, seguida de uma banda de intensidade média em torno de 2854 cm^{-1}, relacionada aos modos de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C–H de grupos CH_2. A banda existente na região de 2360 cm^{-1}aparece em todas as amostras e atribuída ao estiramento simétrico do dióxido de carbono ν_s((C=O), presente na atmosfera de medida.

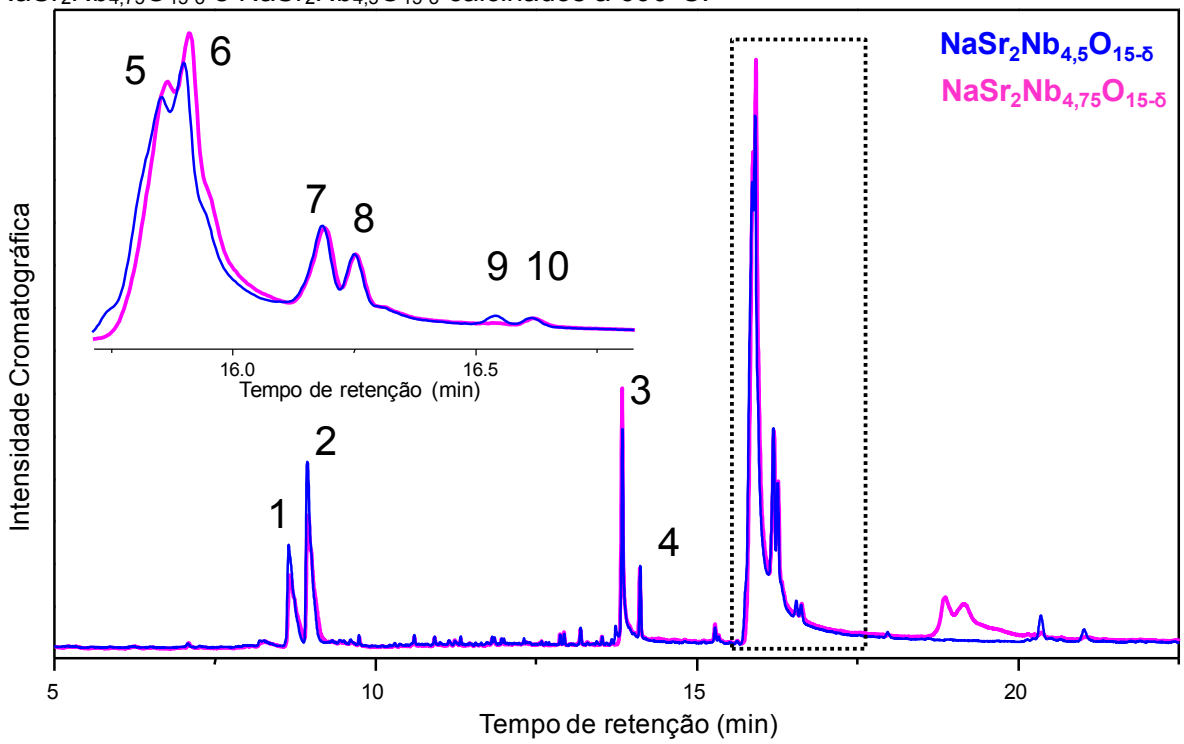
As bandas abaixo de 2000 cm^{-1}podem ser associadas às deformações angulares assimétricas e simétricas fora do plano para CH_2 a 717 cm^{-1} com intensidades médias, bem como com o estiramento assimétrico associado ao grupamento funcional de ésteres ν_{as}((C=O)O) com bandas de absorção em torno de 1743 cm^{-1}e em 1165 cm^{-1}.

No espectro da fração denominada biodiesel obtido na presença do niobato não estequiométrico $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ pode-se observar, além das bandas também existentes no espectro do óleo de soja, o surgimento de uma nova banda de baixa intensidade na região de 1010 cm^{-1}. Isso sugere que ocorreu a transesterificação, ao menos parcial, do óleo de soja em biodiesel. Bandas de absorção na região entre 1000-1090 cm^{-1} são associadas ao estiramento da ligação C–O não acoplada de ésteres de álcoois primários [89].

Apesar disso, para a avaliação do potencial catalítico na produção de biodiesel dos niobatos de estrôncio e sódio e, para a confirmação de que houve a reação de transesterificação, as mesmas amostras foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetria de massa.

As análises por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas das frações denominadas biodiesel, sintetizadas na presença dos pós dos niobatos não estequiométricos, $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta,}$ calcinados a 600°C são mostradas na Figura 43 e na Tabela 16.

Figura 43: Cromatograma para as frações de biodiesel sintetizadas na presença dos pós de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ calcinados a 600°C.



A partir da Figura 43 e da Tabela 16, é possível notar a presença dos quatros principais grupamentos de etil-ésteres provenientes da reação de transesterificação dos ácidos graxos presentes no óleo de soja comercial, via catálise heterogênea por rota etílica. A região com tempo de retenção entre 15 e 16 minutos destacada no cromatograma foi ampliada para melhor identificação dos picos.

O cromatograma mostra a semelhança química entre o biodiesel obtido a partir do catalisador $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta,}$ destacado na cor rosa, e o $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ na cor azul. Para o biodiesel obtido a partir da solução sólida $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$, foram observados 9 picos no cromatograma, enquanto para o biodiesel sintetizado na presença da solução sólida $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ foram identificados 10 picos,conforme descrição na Tabela 16.

Tabela 16: Dados da composição das frações de biodiesel sintetizadas com $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ atuando como catalisador da reação, fornecidos pela análise por cromatografia gasosa.

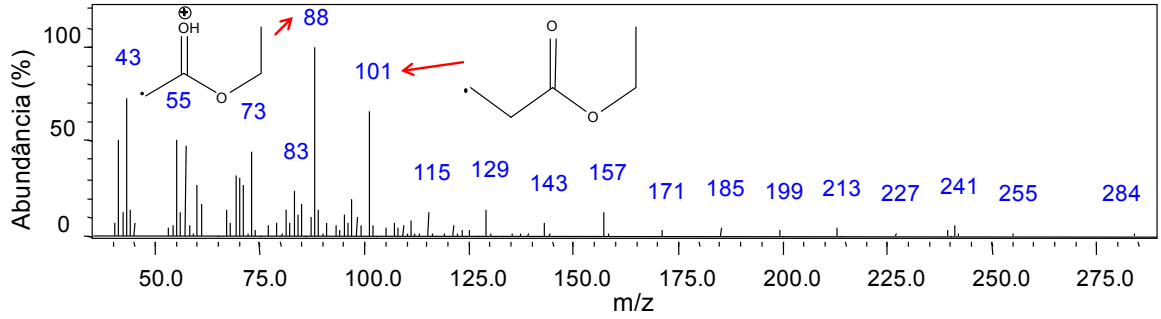
Pico	Composto	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g/mol)	Composição Cromatográfica (%)	
				$NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$	$NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$
1	Composto não identificado	--	--	6,62	9,8
2	Composto não identificado	--	--	11,64	15,06
3	Ácido Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	256,42	8,9	7,3
4	Palmitato de etila	$C_{18}H_{36}O_2$	284,27	1,52	1,69
5	Ácido Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	280,44	27,21	31,22
6	Ácido Oleico	$C_{18}H_{32}O_2$	282,46	27,66	23,60
7	Linoleato de etila	$C_{20}H_{36}O_2$	308,27	5,56	5,28
8	Oleato de etila	$C_{20}H_{38}O_2$	310,27	3,08	3,51
9	Ácido esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	284,47	--	0,49
10	Estearato de etila	$C_{20}H_{40}O_2$	312,53	0,33	0,63
Total de ésteres etílicos (biodiesel)				**10,49**	**11,11**

As composições das frações denominadas biodiesel contendo ésteres etílicos foram de 10,49% na presença do $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e de 11,11% na presença do $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta,}$ enquanto que 63,77% e 62,61% são ácidos graxos que não foram esterificados a partir das reações catalisadas com os pós de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta,}$ respectivamente.

Os demais 18,26% dos produtos reacionais obtidos a partir do $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e 24,86% a partir do $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ são considerados como produtos secundários, provenientes da decomposição ou craqueamento das moléculas de ácidos graxos livres.

Os picos observados no cromatograma da Figura 43 foram identificados a partir das análises dos fragmentogramas mostrados nas Figuras 44, 45, 46 e 47.

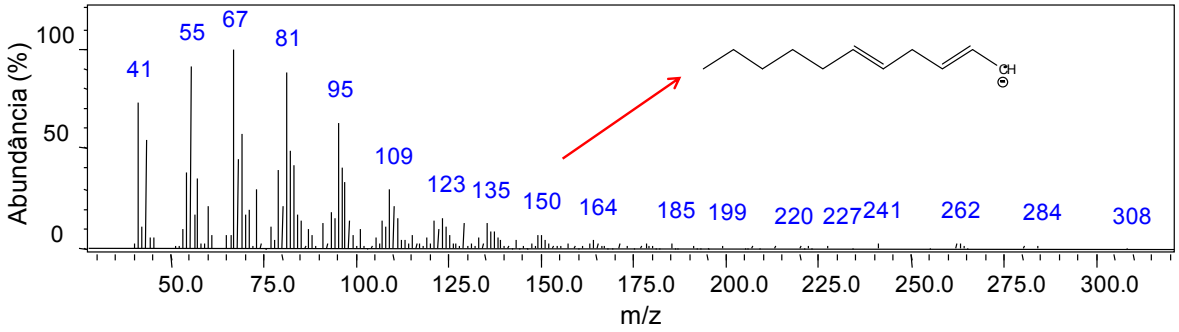
Figura 44: Fragmentograma do pico 4 referente ao palmitato de etila.



O íon molecular mostrado na Figura 44, de relação massa/carga igual a 284 está relacionado à molécula de palmitato de etila. O fragmento apontado pelo pico m/z 88 é considerado como base e refere-se ao íon McLafferty, considerado o íon mais estável da análise, enquanto que o pico em m/z 101 mostra o fragmento do radical proveniente da quebra da ligação entre os carbonos C3-C4, comprovando assim a presença de um etil-éster na molécula do palmitato de etila [90].

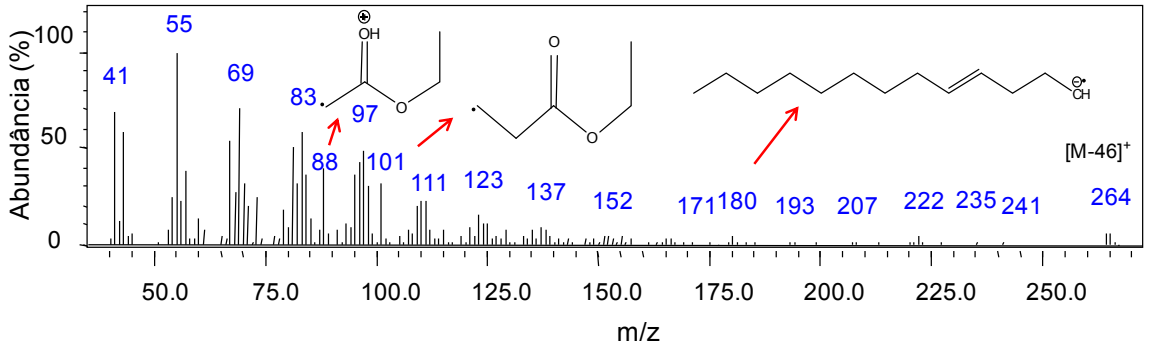
Características semelhantes são observadas nos espectros que se seguem, porém, com o aumento das insaturações carbônicas, o íon McLafferty torna-se menos abundante [90].

Figura 45: Fragmentograma do pico 7 referente ao linoleato de etila.



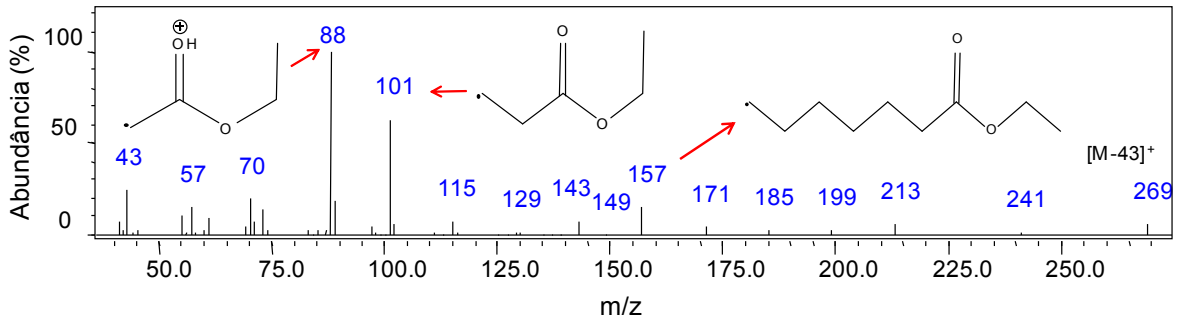
O fragmentograma mostrado na Figura 45 está relacionado à molécula de linoleato de etila conforme o íon molecular de relação massa/carga igual a 308. O fragmento assinalado em m/z 150 representa o radical diinsaturado proveniente da quebra da ligação entre os carbonos C7-C8, havendo uma perda de uma molécula neutra de heptanoato de etila.

Figura 46: Fragmentograma do pico 8 referente ao oleato de etila.



Analisando o fragmentograma da Figura 46, observa-se que o íon molecular não foi identificado pela análise. Entretanto, o íon fragmento $[M-46]^+$ de m/z 264 está associado ao oleato de etila, referente à perda de uma molécula de etanol neutro da molécula original [90,91]. O fragmento localizado em m/z 180 refere-se ao íon fragmento monoinsaturado proveniente da quebra da ligação entre os carbonos C5-C6, havendo a perda de uma molécula neutra de pentanoato de etila. Nota-se também uma abundância relativa referente à presença do íon de McLafferty, localizado em m/z 88 e, no fragmento de etil-éster, em 101 m/z [90].

Figura 47: Fragmentograma do pico 10 referente ao estearato de etila.

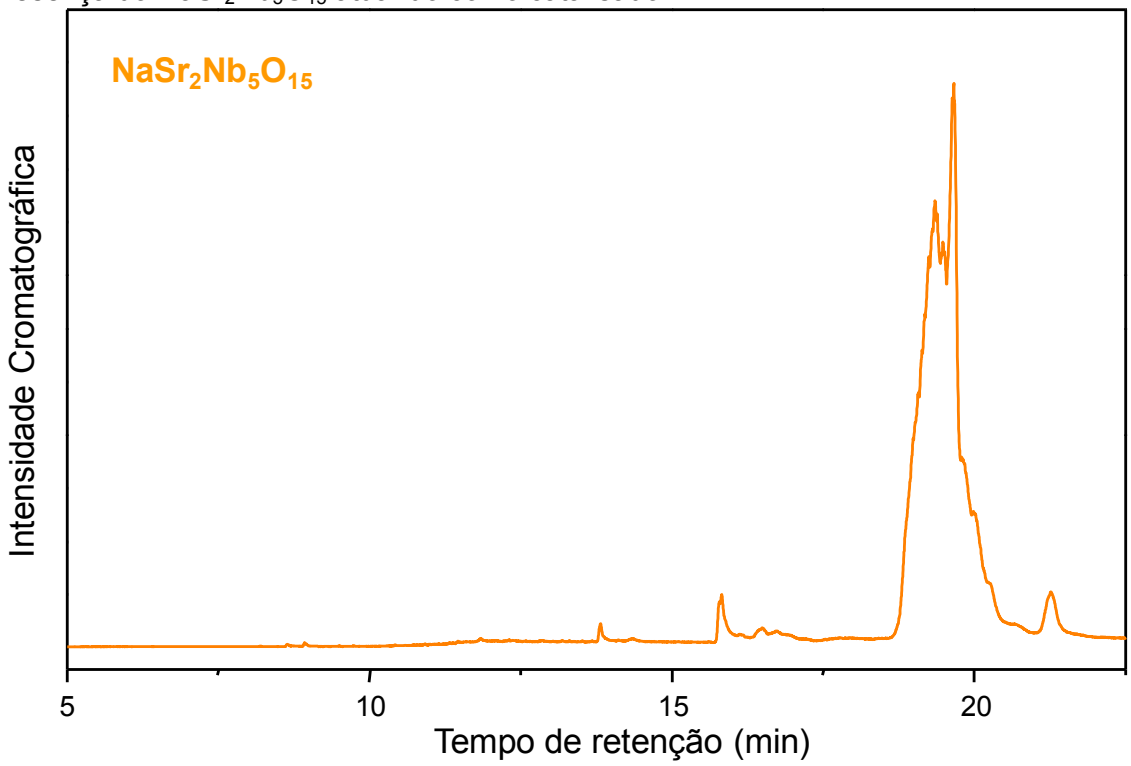


A Figura 47 mostra o fragmentograma da molécula de estearato de etila. Assim como para o oleato de etila, o íon molecular não pode ser identificado. No entanto, o éster pôde ser caracterizado pelo íon fragmento $[M-43]^+$ em m/z 269, referente à perda da propila proveniente da quebra da ligação entre os carbonos C15-C16. Por se tratar de uma molécula com cadeia carbônica saturada, o íon de McLafferty (m/z 88) é encontrado com maior abundância quando comparado ao do fragmento e oleato de etila [90,91].

Todos os fragmentogramas apontam a formação de frações de biodiesel obtidos na presença dos pós de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, os quais foram identificadas por fragmentos de ésteres.

A Figura 48 mostra a análise por cromatografia gasosa para a fração denominada biodiesel, obtida na presença do pó de $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ calcinado a 600°C.

Figura 48: Gráfico de cromatografia gasosa para a fração de biodiesel sintetizada na presença do $NaSr_2Nb_5O_{15}$ atuando como catalisador.



Comparando-se os cromatogramas obtidos para os biodiseis sintetizados na presença do pó de $NaSr_2Nb_{45}O_{15}$ (Figura 48) e os na presença dos niobatos não estequiométricos (Figura 44), observa-se que os picos referentes aos etil-ésteres não foram identificados, portanto não houve a conversão do óleo de soja em biodiesel.

Apesar das análises serem consideradas de caráter qualitativo, e não quantitativo, é possível afirmar a partir das porcentagens de composição cromatográfica dos ésteres e dos ácidos graxos livres, que a reação de transesterificação ocorre, porém não foi completa quando se utilizou os niobatos não

estequiométricos $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ como catalisadores, e que não houve conversão do óleo a biodiesel na reação de transesterificação na presença do pó de $NaSr_2Nb_5O_{15.}$

Particularmente, niobatos de estrutura tungstênio bronze apresentam área superficial reduzida. De acordo com Matos e colaboradores [21], a análise por adssorção–dessorção com N_2 realizadas para os pós de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ mostram isotermas do tipo II, características de materiais não porosos e com baixa área superficial. Desta forma, a baixa conversão do óleo em etil-ésteres pode ser relacionada à área superficial reduzida do catalisador $NaSr_2Nb_5O_{15,}$ apesar da significativa acidez favorável a ocorrência da catálise ácida.

7. CONCLUSÕES

O método Poliol Modificado mostrou-se adequado para a obtenção de nanopós monofásicos e cristalinos de $NaSr_2Nb_5O_{15,}$ $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta.}$

A análise térmica dos pós precursores de $NaSr_2Nb_5O_{15,}$ $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$ mostrou um efeito endotérmico obervado em torno de 860°C, relacionado ao início da formação da fase cristalina do $NaSr_2Nb_5O_{15.}$

A microscopia eletrônica de varredura permitiu evidenciar a presença de partículas primárias com tamanho da ordem de 60 nm e, de partículas secundárias com tamanhos variando de 80 a 180 nm.

A determinação da estrutura cristalográfica para a fase $NaSr_2Nb_5O_{15}$ mostrou que os sítios pentagonais são ocupados por iguais quantidades de íons Na^+ e Sr^{+2}, os sítios tetragonais ocupados somente por íons Sr^{+2} e os sítios octaedrais totalmente ocupados por cátions Nb^{5+}. A mesma ocupação relativa foi observada para os sítios pentagonais e tetragonais dos niobatos não estequiométricos de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e$NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta.}$ A evolução da cristalinidade e da microestrutura mostraram-se dependentes da temperatura de tratamento térmico dos pós precursores.

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho mostrou um deslocamento das bandas características das ligações Nb-O para regiões de maior número de onda. Este deslocamento é devido ao fato da retirada de mols átomos de nióbio da estrutura provocar distorções nos octaedros em função de defeitos estruturais.

As análises por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho dos testes catalíticos, tanto no sistema sob refluxo em escala laboratorial quanto no reator não foram conclusivas, devido aos espectros do óleo de partida e o produto formado apresentarem absorção nas mesmas regiões.

A análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas permitiu a identificação das frações de biodiesel obtidas na presença dos niobatos não estequiométricos de $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, com a conversão do óleo em etil-ésteres. Porém, observou-se que a reação de transesterificação na

presença desses niobatos não foi completa, devido à presença de ácidos graxos livres. A maior eficiência catalítica foi observada para o pó de $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$. Para o pó de $NaSr_2Nb_5O_{15}$ não foi observado a conversão do óleo em biodiesel na reação de transesterificação, o que pode estar associado com a sua baixa área superficial.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Análise quantitativa das ligações Nb-O, observadas nos espectros de absorção no infravermelho, na região característica dos niobatos, a partir da deconvolução dos espectros de infravermelho utilizando o programa Peakfit;

- Investigar os sítios ácidos e/ou básicos dos materiais por Dessorção a Temperatura Programada (DTP);

- Determinar a área superficial específica dos niobatos de estrôncio e sódio preparados utilizando a técnica de fisissorção de nitrogênio;

- Estudar o mecanismo de transesterificação frente aos pós de $NaSr_2Nb_5O_{15,}$ $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$ e $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta,}$ bem como determinar o rendimento da reação.

- Estudar a atividade catalítica dos niobatos sintetizados em outros tipos de reações.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] YAO, Y. B.; MAK, C. L.; PLOSS, B. Phase transitions and electrical characterizations of $(K_{0.5}Na_{0.5})_{2x}(Sr_{0.6}\ Ba_{0.4})_{5-x}Nb_{10}O_{30}$ (KNSBN) ceramics with 'unfilled'and 'filled'tetragonal tungsten–bronze (TTB) crystal structure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 16, p. 4353-4361, 2012.

[2] LANFREDI, S. et al Structural characterization and Curie temperature determination of a sodium strontium niobate ferroelectric nanostructured powder. **Journal of Solid State Chemistry**,v.184, p. 990, 2011.

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

[4] AMIRA, Y. et al. Structural and Raman properties of the tetragonal tungsten bronze ferroelectric. **Solid State Communications**, v. 150, n. 9, p. 419-423, 2010.

[5] LIN, Kun et al. Structure and Thermal Expansion in Tungsten Bronze $Pb_2KNb_5O_{15}$. **Dalton Transactions**, 2014.

[6] ZHU, Ge et al. A novel red emitting phosphor of Eu^{3+} doped TTB-type niobate $NaSr_2Nb_5O_{15}$ for white LEDs. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 5, p. 1995-1998, 2013.

[7] TRIBOTTE, B.; HERVIEU, M.; DESGARDIN, G. Dieletric and structural properties of A-cation-deficient perovskites, tetragonal tungsten bronzes and their composites in the $K_2Sr_4(Mg_xNb_{10-x})Li_{3x}O_{30}$ system. **Journal of materials science**, v. 33, n. 18, p. 4609-4620, 1998.

[8] LANFREDI, S. et al. Síntese e caracterização estrutural do niobato de potássio e estrôncio com estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze TTB. **Cerâmica**, v. 51, n. 318, p. 151-156, 2005.

[9] HORNEBECQ, V. et al. Dielectric relaxation in tetragonal tungsten bronze ceramics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 64, n. 3, p. 471-476, 2003.

[10] BOERRNERT, C. et al. $V_{2.38}Nb_{10.7}O_{32.7}$: A V_2O_5–Nb_2O_5mixed oxide tunnel structure related to the tetragonal tungsten bronzes. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 5, p. 1038-1045, 2010.

[11] SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 3, p. 199-210, 1998.

[12] HERNÁNDEZ-HIPÓLITO, P. et al. Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodium titanate nanotubes doped with potassium.**Catalysis Today**, 2014.

[13] MAGNÉLI, A. The crystal structure of tetragonal potassium tungsten bronze. **Arkiv for Kemi**, v. 1, n. 3, p. 213-221, 1949.

[14] LANFREDI, S., C. X. CARDOSO, M. A. L. NOBRE. Crystallographic properties of $KSr_2Nb_5O_{15}$. **Materials Science and Engineering: B**, v. 112, n. 2, p. 139-143, 2004.

[15] CASTEL, E. et al. Crystal Growth and Characterization of Tetragonal Tungsten Bronze Ferroniobates $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$, **Journal of Crystal Grow** v. 340, n. 1, p. 156-165, 2012.

[16] BOUZIANE, M.; TAIBIB, M.; BOUKHARIA, A. Synthesis and ferroelectric properties of rare earth compounds with tungsten bronze-type structure. **Materials Chemistry and Physics** v. n. 129, p.673– 677, 2011.

[17] YAO, Y.; MAK, C. Effects of Ca-dopant on the pyroelectric, piezoelectric and dielectric properties of $(Sr_{0.6}Ba_{0.4})_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ ceramics. **Journal of Alloys and Compouns** v. 544, n. 15, p. 87-93, 2012**.**

[18] PALÁCIO, G. **Efeito da Adição de Níquel nas Propriedades Elétricas de Nanopós de Niobato de Potássio e Estrôncio de Estrutura Tungstênio Bronze.** 2013. 177f. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho". São José do Rio Preto, 2013.

[19] CHEN, G., ZHANG, W., LIU, X., ZHOU, C., Preparation and properties of strontium barium niobate based glass-ceramics for energy storage capacitors. **J. Electroceram**., v.27, p.78–82, 2011.

[20] BOTELLA, P. et al. Mo-containing tetragonal tungsten bronzes. The influence of tellurium on catalytic behaviour in selective oxidation of propene.**Journal of Catalysis**, v. 265, n. 1, p. 43-53, 2009.

[21] MATOS, J. et al. Functional nanostructured catalysts based on the niobates to the dry methane reforming and ethylene homologation reactions. **Fuel**, v. 107, p. 503-510, 2013.

[22] ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catalysis today**, v. 78, n. 1, p. 47-64, 2003.

[23] DESPONDS, O.; KEISKI, R. L.; SOMORJAI, G. A. The oxidative dehydrogenation of ethane over molybdenum-vanadium-niobium oxide catalysts: the role of catalyst composition. **Catalysis letters**, v. 19, n. 1, p. 17-32, 1993.

[24] SWAAN, H. M. et al. The oxidative coupling of methane and the oxidative dehydrogenation of ethane over a niobium promoted lithium doped magnesium oxide catalyst. **Catalysis today**, v. 16, n. 3, p. 537-546, 1993.

[25] LIN, M. M. Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, n. 1, p. 1-16, 2001.

[26] TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1, p. 65-77, 2003.

[27] SCHMAL, M. et al. A study of the promoting effect of noble metal addition on niobia and niobia alumina catalysts. **Catalysis today**, v. 57, n. 3, p. 169-176, 2000.
[28] GEANTET, C. et al. Niobium sulfides as catalysts for hydrotreating reactions. **Catalysis today**, v. 28, n. 1, p. 23-30, 1996.

[29] COMPTON, O. C. et al. Calcium niobate semiconductor nanosheets as catalysts for photochemical hydrogen evolution from water. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 40, p. 14589-14592, 2007.

[30] NAVARRO Y. R. M. et al. Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation. **ChemSusChem**, v. 2, n. 6, p. 471-485, 2009.

[31] ABE, R. et al. Preparation of porous niobium oxide by the exfoliation of $K_4Nb_6O_{17}$ and its photocatalytic activity. **Journal of materials research**, v. 13, n. 04, p. 861-865, 1998.

[32] ANTONELLI, D. M.; NAKAHIRA, A.; YING, J. Y. Ligand-assisted liquid crystal templating in mesoporous niobium oxide molecular sieves. **Inorganic chemistry**, v. 35, n. 11, p. 3126-3136, 1996.

[33] COELHO, J. V. et al. β-pinene oxidation by hydrogen peroxide catalyzed by modified niobium-MCM. **Applied Catalysis A: General**, 419 v, p. 215-22-, 2012.

[34] TREJDA, M. et al. Development of niobium containing acidic catalysts for glycerol esterification. **Catalysis Today**, v 187, n.1, p.129-134, 2012.

[35] JEHNG, J; TUREK, A.M.; WACHS, I.E. Surface modified niobium oxide catalyst: synthesis, characterization, and catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 83, n. 2, p. 179-200, 1992.

[36] ITO, S. et al. Strong rhodium-niobia interaction in Rh/Nb_2O_5, Nb_2O_5-Rh/SiO_2 and $RhNbO_4/SiO_2$ catalysts-Application to selective CO oxidation and CO hydrogenation. **Catalysis today**, v. 57, n. 3-4, p. 247-254, 2000.

[37] PEREIRA, M. M. et al. The nickel–niobia–silica interactions at low nickel contents. **Catalysis today**, v. 57, n. 3, p. 291-296, 2000.

[38] CHARY, K. V. R. et al. Characterization and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on niobia. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 19, p. 4392-4399, 2001.

[39] JEHNG, J.; WACHS, I. E. The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 37-55, 1990.

[40] LI, Y. et al. Preparation, characterization and application of heterogeneous solid base catalyst for biodiesel production from soybean oil, **Biomassa and Bioenergy**, v. 35, p. 2787-2795, 2011.

[41] GERIS, R. et al. Biodiesel de soja-reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369, 2007

[42] NETO, P.R C. et al., Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. Química Nova, 23(4), p. 531-537, 2000.

[43] LIU, Q. et al. The application of Zr incorporated Zn-Al dehydrated hydrotalcites as solid base in transesterification. **Catalysis Today**, 2014.

[44] URIOSTE, D. et al. Síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de método para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 407-412, 2008.

[45] ZABET, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA M. K. Ativity of solid catalystis for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 770–777, 2009.

[46] GAMA, P. E; GIL, R. A. S. S.; LACHTER, E. R. Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea.**Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1859-1862, 2010.

[47] MARJANOVIĆ, A.V. et al. Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. **Fuel**, v. 89, n. 3, p. 665-671, 2010.

[48] SORIANO JR, N. U.; VENDITTI, R.; ARGYROPOULOS, D. S. Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification. **Fuel**, v. 88, n. 3, p. 560-565, 2009.

[49] WANG, J. X. et al. Production of biodiesel through transesterification of soybean oil using lithium orthosilicate solid catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 104, p. 167-173, 2012.

[50] MENEGHETTI, S. M. P. et al. Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 5, p. 2262-2265, 2006.

[51] VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems.**Bioresource technology**, v. 92, n. 3, p. 297-305, 2004.

[52] GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. Dissertação (Mestre em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2006.

[53] BRUNSCHWIG, C.; MOUSSAVOU, W.; BLIN, J. Use of bioethanol for biodiesel production.**Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 283-301, 2012.

[54] LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R.. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review.**Biotechnology Advances**, v. 28, n. 4, p. 500-518, 2010.

[55] CORDEIRO, S. C.; SILVA R. F.; WYOYCH F.; RAMOS P. L. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel) **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

[56] DIAS, J. M. et al. Selection of heterogeneous catalysts for biodiesel production from animal fat. **Fuel**, v. 94, p. 418-425, 2012.

[57] CASTILHO, A. P. et al Desenvolvimento de metodologia para produção de biodiesel por catálise heterogênea. In Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação científica. 2009, Uberlândia, Minas Gerais.

[58] BREGADO-GUTIÉRREZ, J.; SALDÍVAR-GARCÍA, A. J.; LOPEZ, H. F. Synthesis of silver nanocrystals by a modified polyol method. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, n. 1, p. 45-53, 2008.

[59] SASIKALA, R. et al. Nanoparticles of vanadia–zirconia catalysts synthesized by polyol-mediated route: enhanced selectivity for the oxidative dehydrogenation of propane to propene. **Applied Catalysis A: General**, v. 350, n. 2, p. 252-258, 2008.

[60] HUO, S. X. et al. Crystal structure and multiferroic properties of $BiFeO_3$–$Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ solid solution ceramics prepared by Pechini method. **Materials Letters**, v. 68, p. 8-10, 2012.
[61] ZAKI, T., KABEL, K. I., HASSAN, H., Preparation of high pure α-Al2O3 nanoparticles at low temperatures using Pechini method, **Ceramics International**, v.38. p. 2021-2026, 2012.

[62] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; **Principles of Instrumental Analysis**, 3th Edition Saunders Coll. Publ, 2004.

[63] EWING, G., W.; **Métodos Instrumentais de Análise Química**, Estados Unidos, Edgard Blucer LTDA. 1972.

[64] WUNDERLICH, B. **Thermal Analysis of Polymeric Materials**, Ed. Springer, 2005.

[65] GONÇALVES, N. S. et al. Size–strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. **Materials Letters**, v. 72, p. 36-38, 2012.

[66]AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J. **The Powder Method in X-Ray Crystallography**, McGraw-Hill, 1958.

[67] DE ARAÚJO, J. C. et al. Caracterização da microestrutura de caulinitas pela difração de raios x.**Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 361-371, 2006.

[68] PAIVA-SANTOS, C. O.; **Estudos de cerâmicas piezoelétricas pelo Método de Rietveld com dados de Difração de Raios X**. Tese (Doutorado em Física Aplicada) Universidade de São Paulo,São Carlos (1990).

[69] BAIG, A. A.; et al. Relationships among carbonated apatite solubility, crystallite size and microstrain parameters. **Calcified Tissue International**. 64, 437-449, (1999).

[70] CARVAJAL, J. R. An introduction to the program FullProff 2000 (version March. 2010), **Setup_FullProff_Suite_Mar10.exe**. Laboratorie Léon Brillouin (CEA-CNRS) CEA/Saclay, FRANCE. Plataforma Windows.

[71] COUTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLY, S. E. I**ntroduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, 3h Edition, La Vergne, USA: Academic Press, 2010.

[72]ATKINS, P. W.; JONES, L. **Chemical Principles**. Bookman, 2001.

[73] GIBSON, I. R.; BONFIELD, W. Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite.**Journal of biomedical materials research**, v. 59, n. 4, p. 697-708, 2002.

[74] JADE 8 Plus, XRD Pattern Processing, Identification & Quantification, **Materials data, Inc., Copyright**©, 1995-2007.

[75] MULINARI, D. R.; SILVA, G. L. J. P.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de Íons Dicromato nos Compósitos Celulose/ZrO_2.nH_2) Preparados Pelos Métodos da Precipitação Convencional e em Solução Homogênea, **Química Nova**, v. 29, n. 3 p.496-500, 2006.

[76] LIMA, R. J. C. et al. Taninos hidrolisáveis em Bixa orellana L. L. **Química Nova**, v. 29, p. 507-509, 2006.

[77] LIMA, A., R., F.; **Efeito De Metais De Transição Sobre A Polarização Espôntanea na Estrutura Cristalina de Nanopós da Família Tungstênio Bronze**; 2011. 205f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, (2011).

[78] TAGUCHI, M. et al. Reaction temperature variations on the crystallographic state of spinel cobalt aluminate. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 19, p. 7167-7176, 2013. 7176, 2013.

[79] JCPDS – International Centre for Diffraction Data. **PCPDFWIN v. 2.1** . Copyright© JCPDS-ICDD. 2000.

[80] DIECKMANN, Rüdiger. Point defects and transport in non-stoichiometric oxides: solved and unsolved problems. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 59, n. 4, p. 507-525, 1998.

[81] WILLIAMSOM, G. K.; HALL, W. H., X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, **Acta Metallurgica**, v. 1, p. 22-31, 1953.

[82] MADHU, G. Et al. Microstrain in nanostructured nickel oxide studied using isotropic and anisotropic models **Physica B: Condensed Matter,** v**.** 15, p. 87-91, 2013.

[83] NOBRE, M. A. L.; Synthesis and Sintering of Ultra Fine NaNbO, Powder by Use of Polymeric Precursors; **Materials Letters,** v.28, p. 2 15-220, 1996.

[84] LANFREDI, S.; **Síntese e Caracterização por Espectroscopia de Impedância das Cerâmicas de $NaNbO_3$ e das Soluções Sólidas $Na_{1-x}L_{ix}NbO_3$ e $Na_{1-x}K_xNbO_3$**. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de São Carlos-UFSCar, São Carlos (1998).

[85] ZAGONEL, G. F.; **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica do óleo de soja.** Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Paraná, Curitiba (2000).

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

[87] SILVA, G. A. M. et al. Physico-chemical, spectroscopical and thermal characterization of biodiesel obtained by enzymatic route as a tool to select the most efficient immobilized lipase. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 1, p. 39-47, 2012.

[88] JACOBSON, K. et al. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, n. 1, p. 86-91, 2008.

[89] SILVA, G. A. M. et al. Physico-chemical, spectroscopical and thermal characterization of biodiesel obtained by enzymatic route as a tool to select the most efficient immobilized lipase. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 1, p. 39-47, 2012.

[90] RYHAGE, R.; STENHAGEN, E. Mass spectrometric studies II. Saturated normal long-chain esters of ethanol and higher alcohols. **Arkiv Kemi**, v. 14, n. 6, p. 483-495, 1959.

[91] URBANOVA, K. et al. Structural characterization of wax esters by electron ionization mass spectrometry. **Journal Lipid Res***.,* v. **53**, p. 204-213, 2012.

APÊNDICE

Figura Apêndice 1: Difratograma de raios X do pó precursor do $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$, tratado termicamente entre 1250°C, por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

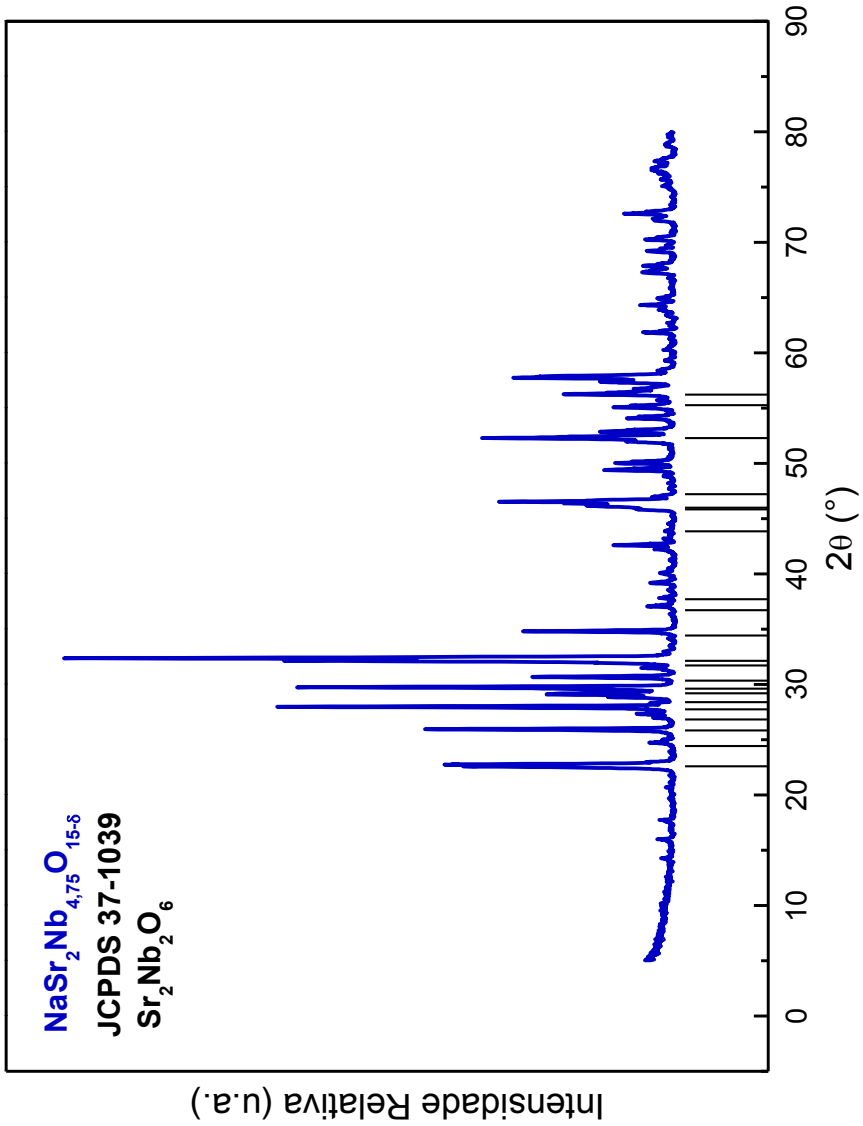


Figura Apêndice 2: Difratograma de raios X do pó precursor do $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$, tratado termicamente entre 1250°C, por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

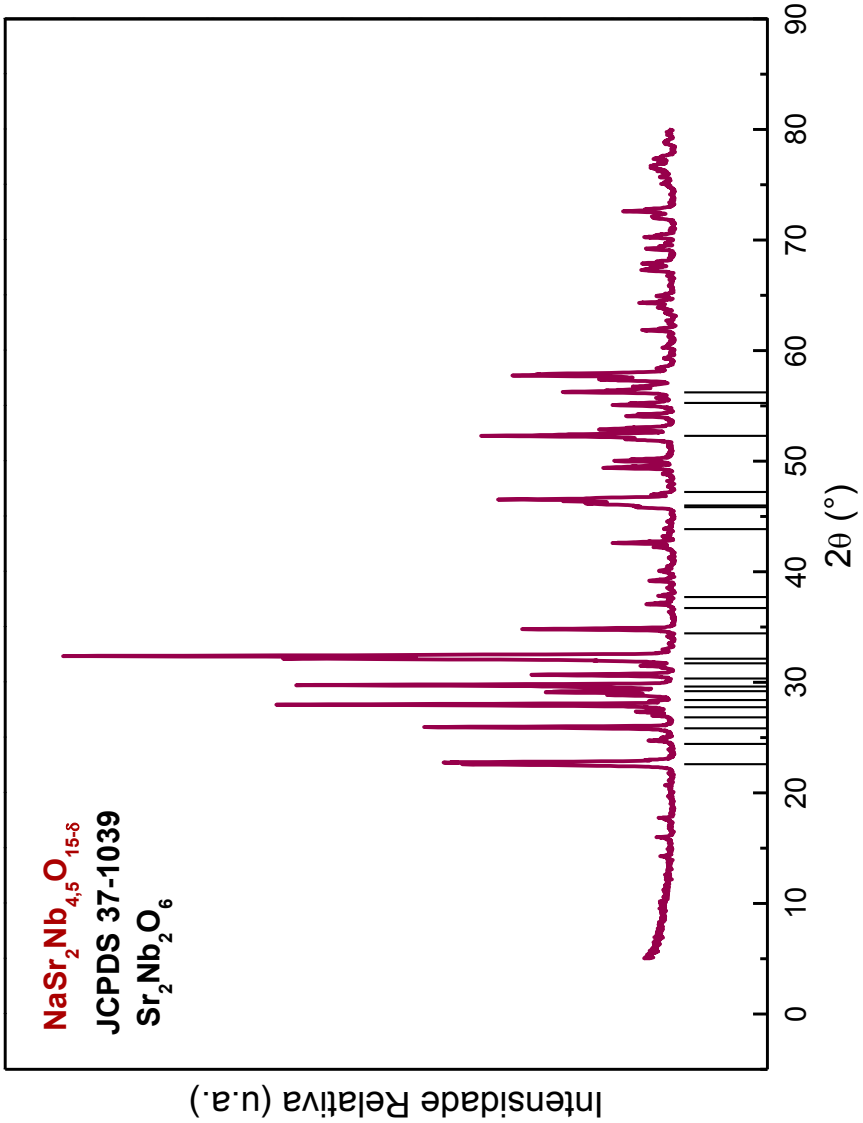


Tabela Apêndice 1: Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} e ocupação relativa *P* para o $NaSr_2Nb_5O_{15}$.

Átomos	Posição de Wickoff	x	y	z	B_{iso} (Å^2)	*P*
Sr(1)	2a	0	0	-0.03708	0.796	0.154
Na(2)	4c	0.17318	0.67318	-0.03702	4.805	0.702
Sr(2)	4c	0.17318	0.67318	-0.03702	4.805	0.250
Nb(1)	2b	0.00000	0.50000	0.50000	2.740	0.299
Nb(2)	8d	0.07539	0.21004	0.47937	0.545	1.000
O(1)	8d	0.13202	0.07466	0.32645	0.991	1.221
O(2)	8d	0.34643	0.00779	0.38771	3.294	1.221
O(3)	8d	0.09811	0.20561	0.07431	3.294	1.221
O(4)	4c	0.28076	0.78076	0.39229	3.294	0.721
O(5)	2b	0	0.50000	0.02700	3.294	0.471

Tabela Apêndice 2: Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} e ocupação relativa *P* para o $NaSr_2Nb_{4,75}O_{15-\delta}$.

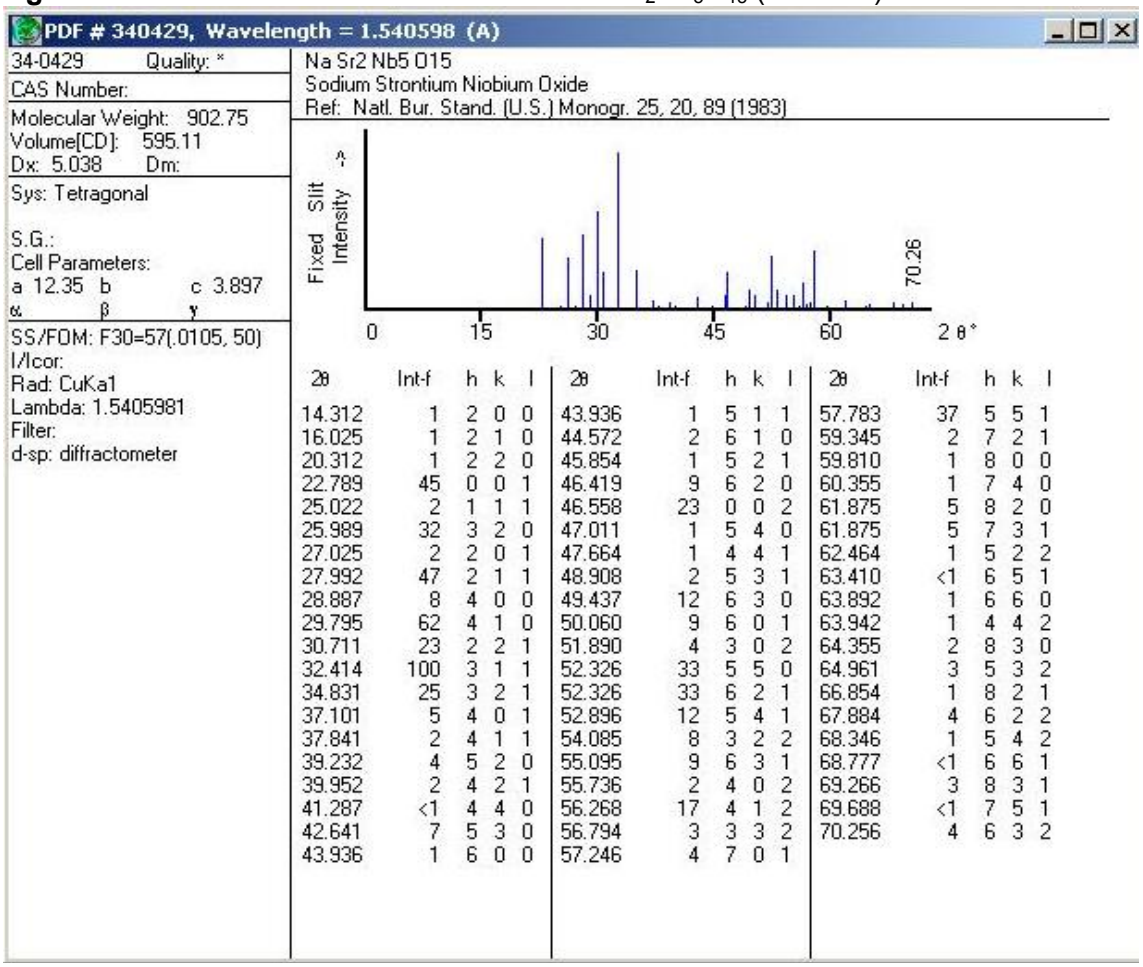
Átomos	Posição de Wickoff	x	y	z	B_{iso} (Å^2)	*P*
Sr(1)	2a	0	0	-0.01567	0.254	0.161
Na(2)	4c	0.17229	0.67229	-0.01596	3.740	0.713
Sr(2)	4c	0.17229	0.67229	-0.01596	3.740	0.250
Nb(1)	2b	0	0.50000	0.50000	2.228	0.297
Nb(2)	8d	0.07647	0.21034	0.47552	0.525	1.000
O(1)	8d	0.14406	0.06783	0.36406	1.003	1.098
O(2)	8d	0.34548	0.00291	0.36563	3.854	1.098
O(3)	8d	0.09268	0.19886	-0.06570	3.854	1.098
O(4)	4c	0.28432	0.78432	0.43381	3.854	0.598
O(5)	2b	0	0.50000	0.02700	3.854	0.348

Tabela Apêndice 3: Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} e ocupação relativa *P* para o $NaSr_2Nb_{4,5}O_{15-\delta}$.

Átomos	**Posição de Wickoff**	**x**	**y**	**z**	**B_{iso} (Å^2)**	***P***
Sr(1)	2a	0	0	-0.01423	0.192	0.161
Na(2)	4c	0.17171	0.67171	-0.01117	4.121	0.667
Sr(2)	4c	0.17171	0.67171	-0.01117	4.121	0.250
Nb(1)	2b	0	0.50000	0.50000	3.644	0.311
Nb(2)	8d	0.07674	0.21053	0.48200	0.939	1.000
O(1)	8d	0.13953	0.06414	0.37020	0.999	1.121
O(2)	8d	0.34342	0.00161	0.38368	3.671	1.121
O(3)	8d	0.09056	0.19940	-0.07309	3.671	1.121
O(4)	4c	0.28513	0.78513	0.44430	3.671	0.621
O(5)	2b	0	0.50000	0.02700	3.671	0.371

ANEXO

Figura Anexo 1: Ficha JCPDS da estrutura $NaSr_2Nb_5O_{15}$ (34-0429).



PDF # 340429, Wavelength = 1.540598 (A)

34-0429 Quality: *

CAS Number:

Molecular Weight: 902.75
Volume[CD]: 595.11
Dx: 5.038 Dm:

Sys: Tetragonal

S.G.:
Cell Parameters:
a 12.35 b c 3.897
α β γ

SS/FOM: F30=57(.0105, 50)
I/Icor:
Rad: CuKa1
Lambda: 1.5405981
Filter:
d-sp: diffractometer

Na Sr2 Nb5 O15
Sodium Strontium Niobium Oxide
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 20, 89 (1983)

Fixed Slit Intensity ->

70.26

0 15 30 45 60 2 θ°

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
14.312	1	2	0	0	43.936	1	5	1	1	57.783	37	5	5	1
16.025	1	2	1	0	44.572	2	6	1	0	59.345	2	7	2	1
20.312	1	2	2	0	45.854	1	5	2	1	59.810	1	8	0	0
22.789	45	0	0	1	46.419	9	6	2	0	60.355	1	7	4	0
25.022	2	1	1	1	46.558	23	0	0	2	61.875	5	8	2	0
25.989	32	3	2	0	47.011	1	5	4	0	61.875	5	7	3	1
27.025	2	2	0	1	47.664	1	4	4	1	62.464	1	5	2	2
27.992	47	2	1	1	48.908	2	5	3	1	63.410	<1	6	5	1
28.887	8	4	0	0	49.437	12	6	3	0	63.892	1	6	6	0
29.795	62	4	1	0	50.060	9	6	0	1	63.942	1	4	4	2
30.711	23	2	2	1	51.890	4	3	0	2	64.355	2	8	3	0
32.414	100	3	1	1	52.326	33	5	5	0	64.961	3	5	3	2
34.831	25	3	2	1	52.326	33	6	2	1	66.854	1	8	2	1
37.101	5	4	0	1	52.896	12	5	4	1	67.884	4	6	2	2
37.841	2	4	1	1	54.085	8	3	2	2	68.346	1	5	4	2
39.232	4	5	2	0	55.095	9	6	3	1	68.777	<1	6	6	1
39.952	2	4	2	1	55.736	2	4	0	2	69.266	3	8	3	1
41.287	<1	4	4	0	56.268	17	4	1	2	69.688	<1	7	5	1
42.641	7	5	3	0	56.794	3	3	3	2	70.256	4	6	3	2
43.936	1	6	0	0	57.246	4	7	0	1					