



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Ciências Exatas e da Terra
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de
Materiais
Laboratório de Matérias (LATMAT)



**Síntese e caracterização de óxidos de cério e cobalto obtidos
por gel-combustão e Pechini aplicados às reações de oxidação
de n-hexano**

Luciano Leal de Moraes Sales

**UFRN – CCET – PPGCEM
Campus Universitário
59078-000
Natal – RN – Brasil**

**Natal/RN
Abril/2008**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Ciências Exatas e da Terra
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de
Materiais
Laboratório de Matérias (LATMAT)

TESE DE DOUTORADO

**Síntese e caracterização de óxidos de cério e cobalto obtidos
por gel-combustão e Pechini aplicados às reações de oxidação
de n-hexano**

Luciano Leal de Moraes Sales

Natal/RN

Abril/2008

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Ciências Exatas e da Terra
Programa de Pós-Graduação em Química
Laboratório de Catalise Petroquímica (LCP)

Síntese e caracterização de óxidos de cério e cobalto obtidos por gel-combustão e Pechini aplicados às reações de oxidação de n-hexano

Tese apresentada ao CCET no programa de pós-graduação em ciências e engenharia de matérias como requisito para obtenção do título de doutor em ciências e engenharia de matérias.

Doutorando: Luciano Leal de Moraes Sales

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Dulce Maria de Araújo Melo

Co-orientação: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Sousa

Natal/RN

Abril/2008

Agradecimentos

A **Deus**, por permitir essa grande vitória na minha vida;

Ficam aqui registrados os meus agradecimentos à **Universidade Federal do Rio Grande do Norte e ao Centro de Ciências Exatas e da Terra** por proporcionarem o apoio técnico e os recursos necessários para a realização desta pesquisa. A **Capex/CNPq** pela concessão de uma bolsa de estudos;

A meus pais, **Arlan de Moraes Sales e Marisônia Leal de Moraes Sales**, que sempre me apoiaram e incentivaram para a realização deste sonho. Amo Vocês.

Ao meu filho, **Luan Sousa de Moraes Sales**, a quem eu amo e me fornece incentivo para a realização deste sonho;

A minhas Irmãs, **Ana Luiza Leal de Moraes Sales e Isabelle Leal de Moraes Sales**;

A **Prof^a Dra. Dulce Maria de Araújo Melo, Prof. Dr. Antonio Gouveia de Sousa e a Dra. Joana Barros**, meus orientadores, pessoas que aprendi a ter grande admiração, respeito e amizade;

Ao **Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da UFRN (PPGCEM)**, especialmente ao atual coordenador Prof. Dr. Wilson Achar e a secretárias Nalva, Gisele, Gabriela pelo apoio durante este trabalho;

Aos Professores do Laboratório de Materiais e Meio-Ambiente: **Prof. Dr. Antonio Martinelli, Prof. Dr. Ademir, Prof. Dr. Francisco José, Prof. Dr. Francisco Lemos, Prof^a Dra. Suely, Prof^a Dra. Patrícia Pimentel, Prof. Dr. Bosco e Prof^a Dra. Zelma** pelo companheirismo e troca de idéias científicas;

Aos Profs. Drs. **Antonio Souza de Araújo e Valter José Fernandes Jr.**, pela valiosa oportunidade de realizar este projeto da melhor maneira possível;

A todos os professores do **Departamento de Química e Ciências e Engenharia de Matérias** da UFRN;

A todos os Funcionários do **Departamento de Química e Ciências e Engenharia de Matérias** da UFRN;

Ao **Laboratório de Catálise e Petroquímica da UFRN** por toda a infraestrutura necessária para realização dos Testes Catalíticos;

Ao **Centro de Ciências Exatas e da Terra (CCET)** pela infra-estrutura para realização das análises de DRX e MEV, em especial a Ériko e Artejose;

Enfim, a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta para a concretização deste trabalho.

AGRADEÇO

RESUMO

O espinélio de cobalto tem muitas aplicações práticas devido as suas excelentes propriedades físicas e químicas tal como catalisador nas reações de oxidação de hidrocarboneto. O CeO_2 tem sido utilizado em muitos processos porque designa um material com excelente resistência térmica e mecânica, alta capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) entre outras propriedades. Este trabalho trata da síntese e caracterização e aplicação catalítica dos óxidos de cobalto com estrutura espinélio e CeO_2 com estrutura fluorita, obtidos pelo método de Pechini e pelo método de gel-combustão. No processo Pechini o puff foi obtido a 300 °C por 2 h em atmosfera ambiente. No processo de gel-combustão o material foi preparado e queimado a aproximadamente 350 °C por ignição espontânea e, posteriormente, ambos os pós foram calcinados a 500 °C, 700 °C, 900 °C e 1050 °C por 2 h em atmosfera ambiente. Os pós-resultantes das calcinações foram caracterizados por TG/DTA, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) e difração de raios X (DRX). O material obtido deve atingir a fase óxida a 450 °C, para Pechini e 500 °C para gel-combustão. As amostras foram submetidas a reações catalíticas de n-hexano sobre os catalisadores de Ce/Co. O reator operou a uma razão F/W fluxo molar de reagente por grama de catalisador de $0,85 \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ e temperatura no leito de 450 °C. Para amostras obtidas por Pechini calcinadas a 700 °C e suportada em alumina com área superficial de $178,63 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ obteve-se 39 % de conversão catalítica. Para as amostras obtidas pelo método de gel-combustão calcinadas a 500 °C e suportada em alumina da Porogel com 150 mesh obteve cerca de 13 % de conversão catalítica. Ambos os métodos foram seletivos a espécie C1.

PALAVRAS-CHAVE: gel-combustão, Pechini, cério, espinélio de cobalto e conversão catalítica.

ABSTRACT

Oxide type spinel AB_2O_4 presents structure adjusted for application in the automobile industry. The spinel of cobalt has many practical applications had its excellent physical and chemical properties such as catalyst in hydrocarbon oxidation reaction. The CeO_2 has been used in many of these processes because it assigns to a material with excellent thermal resistance and mechanics, high capacity of oxygen stockage (OSC) among others properties. This work deals with the synthesis, characterization and catalytic application of spinel of cobalt and CeO_2 with fluorita structure, obtained for method of Pechini and method of Gel-Combustion. The process of Pechini, the puff was obtained at 300 °C for 2 h in air. In the process of Gel-Combustion the approximately at 350 °C material was prepared and burnt for Pyrolysis, both had been calcined at 500 °C, 700 °C, 900 °C and 1050 °C for 2 h in air. The materials of the calcinations had been characterized by TG/DTA, electronic microscopy of sweepings (MEV), spectroscopy of absorption in the infra-red ray (FTIR) and diffraction of X-rays (DRX). The obtained material reaches the phase oxide at 450 °C for Pechini method and 500 °C for combustion method. The samples were submitted catalytic reaction of n-hexane on superficies of materials. The reactor function in molar ration of 0, 85 mol.h⁻¹.g⁻¹ and temperature of system was 450 °C. The sample obtained for Pechini and support in alumine of superficial area of 178,63 m².g⁻¹ calcined at 700 °C, give results of catalytic conversions of 39 % and the sample obtained for method of gel-combustion and support in alumina of 150 mesh calcined at 500 °C result 13 % of conversion. Both method were selective specie C1.

Key-Words: gel-combustion, Pechini, cerium, spinel of cobalt, and catalytic conversions

PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DA TESE

Publicação na Revista Cerâmica o Artigo: ***Influência do Vanádio nas Propriedades Morfológicas, Estruturais e Fotoluminescentes do titanato de zinco (Zn_2TiO_4)*** Cerâmica 51 (2005) 296-301; *autores:* A. C. Chaves, M. S. C. Câmara¹, L. L. M. Sales, A. G. Araújo, I. M. G. Santos, D. M. A. Melo¹, E. Longo;

Publicação nos Anais do 49^o Congresso Brasileiro de Cerâmica do Trabalho: ***Síntese e Caracterização do Cobaltato de Cério Através do Método de Combustão***, 2005; *autores:* Alexsandra Cristina Chaves, Luciano Leal de Moraes Sales, Dulce Maria de Araújo Melo e Antonio Gouveia de Souza

Publicação na Revista Química Nova o Artigo: ***Influência do pH Sobre a Estabilidade de Suspensões de Alumina Estabilizadas Eletrostericamente***, *Quim. Nova*, Vol. XY, No. 00, 1-x, 2006; *autores:* Luciano Leal de Moraes Sales, Antonio Gouveia de Souza, Luis Edmundo Bastos Soledade, Iêda Maria Garcia dos Santos, João Batista Rodrigues Neto, Elson Longo Carlos e Alberto Paskocimas;

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DA TESE

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS

ÍNDICE DE FIGURAS

1. INTRODUÇÃO.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO.....	7
2.2. O controle tecnológico das emissões automotivas é realizado basicamente de duas formas.....	8
2.2.1. Conversores catalíticos.....	8
2.2.2. Sistema de Controle.....	10
2.3. Óxidos Cerâmicos.....	13
2.3.1. Óxidos com Estruturas Fluoretada de Céria, Espinélio de Cobalto e Cerato de Estrôncio.....	13
2.3.2. Propriedades dos Óxidos Cerâmicos.....	17
2.3. Métodos de Preparação dos Óxidos Cerâmicos.....	20
2.3.1. Método dos precursores poliméricos usado para obtenção dos óxidos.....	21
2.3.2 Método de gel-combustão usado para obtenção dos óxidos.....	23
2.4. Catalise Heterogênea.....	25
2.4.1. Propriedades dos Catalisadores.....	26
2.4.2. Suportes Catalíticos.....	27
2.5. Reação de conversão de hidrocarbonetos.....	28
2.5.1. Oxidação parcial do metano.....	29
2.5.2. Craqueamento de frações de petróleo.....	31
2.5.2.a. Craqueamento Catalítico.....	32
2.6. Caracterização dos Óxidos Cerâmicos.....	34
2.6.1. Análise Termogravimétrica.....	34
2.6.1.1. Análise Térmica Diferencial.....	34
2.6.1.2. Análise Térmica Diferencial.....	34
2.6.1.3. Espectroscopia na Região do Infra-Vermelho.....	35
2.6.1.4. Difração de Raio-X.....	35
2.6.1.5. Determinação da área superficial específica BET.....	37
2.6.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
3. Síntese e Caracterização.....	39
3.1. Síntese e Caracterização.....	40
3.1.1. Materiais precursores.....	40
3.1.2. Síntese dos óxidos cerâmicos através do método dos precursores poliméricos.....	41
3.1.2.1 Preparo da Solução precursora para obter os pós-cerâmicos de Ce/Co...42	
3.1.3. Síntese dos óxidos cerâmicos através do método de gel-combustão...43	
3.1.3.1. Preparo dos Óxidos de Ce/Co pelo processo de gel-combustão.....43	
3.2. Caracterização dos Óxidos Cerâmicos.....	45
3.2.1. Gravimetria.....	45
3.2.2. Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho (FTIR).....	45
3.2.3. Termogravimetria.....	46
3.2.4. Análise Térmica Diferencial (DTA).....	46

3.2.5. Difração de Raios-X pelo método do pó.....	46
3.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	48
3.3. Teste catalítico de conversão do n-hexano.....	49
3.3.1. Estudo das Propriedades Catalíticas para a Reação Modelo de Conversão do n-hexano.....	50
4. Resultados e discussão.....	52
4.1. Caracterização dos Materiais.....	46
4.1.1. Resultado da análise gravimétrica.....	46
4.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	46
4.1.3. Análise Termogravimétrica (TG).....	49
4.1.4. Análise Térmica Diferencial (DTA).....	52
4.1.5. Difração de raios-x pelo método do pó (DRX).....	55
4.1.6. Resultado das análises de área superficial obtida pelo método de BET.....	59
4.1.7. Micrografias Eletrônicas de Varredura (MEV).....	60
4.2. Reações de Oxidação Parcial de n-hexano.....	74
4.2.1. Resultado das Reações de Oxidação Parcial dos catalisadores Ce/Co obtidos através do método de Pechini.....	74
4.2.2. Micrografias Eletrônicas de Varredura dos catalisadores CeO ₂ /Co ₃ O ₄ obtidos por método de Pechini após aplicação catalítica (desativados).....	77
4.2.3. Resultado das reações de oxidação parcial dos catalisadores Ce/Co obtidos através do método de gel-combustão.....	78
4.2.4. Micrografias Eletrônicas de Varredura dos catalisadores CeO ₂ /Co ₃ O ₄ /Co _{metálico} obtidos por método de gel-combustão após aplicação catalítica (desativados).....	80
5. Conclusões.....	82
6. Sugestões para Trabalhos futuros.....	84
7. Referencias Bibliográficas.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Resultados da análise gravimétrica para o citrato de cobalto.....	46
Tabela 4.2 – Dada de área superficial obtido pelo método de BET para o sistema Ce/Co através do método de Pechini.....	59
Tabela 4.3 – Dada de área superficial obtidos pelo método de BET para o sistema Ce/Co obtido através do método de gel-combustão.....	60
Tabela 4.4 - Seletividade dos produtos obtidos sobre catalisadores de Ce/Co desenvolvidos pelo método de Pechini.....	76
Tabela 4.5 - Seletividade dos produtos obtidos sobre catalisadores de Ce/Co desenvolvidos pelo método de gel-combustão.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Distribuição da produção nacional dos derivados do petróleo.....	8
Figura 2.2 – Localização do conversor catalítico no automóvel.....	9
Figura 2.3 - Sistema de Controle automotivo.....	10
Figura 2.4 – Relação ar-combustível contra o nível de poluentes.....	11
Figura 2.5 - célula unitária cúbica de face centrada do CeO_2 com estrutura fluorita (Trovarelli, a.).....	13
Figura 2.6 - Célula unitária de uma estrutura tipo-espinélio (AB_2O_4).....	15
Figura 2.7 Unidade de craqueamento de hidrocarbonetos.....	30
Figura 3.1. Fluxograma demonstrativo das etapas de obtenção do sistema Ce/Co obtidos pelo método de Pechini.....	36
Figura 3.2. Fluxograma demonstrativo das etapas de obtenção do sistema Ce/Co através de reações de gel-combustão.....	39
Figura 3.3. Os testes de avaliação catalítica foram conduzidos utilizando-se a unidade experimental mostrada.....	43
Figura 4.1. Espectros de FTIR para o sistema Ce/Co obtidos por síntese dos precursores poliméricos a 300, 500, 700 e 900 °C.....	47
Figura 4.2 - Espectros de FTIR para o sistema Ce/Co obtidos por gel-combustão a 300, 500 e 700 °C.....	48
Figura 4.3 - Curva de TG do Ce/Co obtido por método de Pechini a 350 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/mim em atmosfera ambiente.....	50
Figura 4.4 – Curva de TG do Ce/Co obtido por método de gel-combustão a 350°C, com razão de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera ambiente.....	51
Figura 4.5 – Curva de DTA do Ce/Co obtido por método de Pechini a 300 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera ambiente.....	55
Figura 4.6 – Curva de DTA do Ce/Co obtido por método de gel-combustão a 350°C, com razão de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera ambiente.....	56
Figura 4.7 – Difrátogramas de Raios-X dos catalisadores de Ce/Co adquiridos com o sistema de adaptador de evolução da temperatura obtidos por método de Pechini.....	56
Figura 4.8 - Difrátogramas de Raios-X dos catalisadores de Ce/Co calcinados em forno resistivo obtidos por método de Pechini.....	56
Figura 4.9 - Difrátogramas de Raios-X dos catalisadores de Ce/Co calcinados em forno resistivo a 500, 700, 900 e 1050°C obtidos por método de gel-combustão.....	58
Figura 4.10 a, b e c - Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de CeO_2/Co_3O_4 calcinado a 500 °C/2 h.....	71
Figura 4.11 a e b - Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de CeO_2/Co_3O_4 calcinado a 700 °C/2 h.....	74
Figura 4.12 a e b - Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de CeO_2/Co_3O_4 calcinado a 900 °C/2h.....	75

Figura 4.13 a, b e c - Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $1050^\circ\text{C}/2$ h.....	76
Figura 4.14 a e b Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $500^\circ\text{C}/2$ h obtidos por método de Gel-combustão.....	79
Figura 4.15 a, b e c Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $700^\circ\text{C}/2$ h obtidos por método de Gel-combustão.....	80
4.16 a, b e c Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_{\text{metálico}}$ calcinado a $900^\circ\text{C}/2\text{h}$ obtidos por método de Gel-combustão.....	81
Figura 4.17 a, b e c Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_{\text{metálico}}$ calcinado a $1050^\circ\text{C}/2$ h obtidos por método de Gel-combustão.....	83
Figura 4.18 – O gráfico de conversão do n-hexano sobre a superfície do catalisador Ce/Co em função da temperatura de calcinação 500, 700, 900 e $1050^\circ\text{C}/2\text{h}$, obtidos através do método de Pechini.....	87
4.19 - Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $500^\circ\text{C}/2$ h, obtidos por método de Pechini.....	88
4.20 - Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $700^\circ\text{C}/2$ h, obtidos por método de Pechini.....	89
Figura 4.21 – O gráfico de conversão do n-hexano sobre a superfície do catalisador Ce/Co em função da temperatura de calcinação 500, 700, 900 e $1050^\circ\text{C}/2\text{h}$, obtidos através do método de gel-combustão.....	90
Figura 4.22 - Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $700^\circ\text{C}/2$ h, obtidos por método de gel-combustão.....	92
Figura 4.23 - - Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $700^\circ\text{C}/2$ h, obtidos por método de gel-combustão.....	92

**CAPÍTULO 1:
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

INTRODUÇÃO

O amplo uso dos diversos combustíveis na vida moderna exige um permanente controle de sua qualidade. Esse controle assegura um adequado aproveitamento dos diversos combustíveis, como também menores níveis de emissões de poluentes. Devido ao rápido movimento de seu meio fluido, a atmosfera tornou-se um dos mais convenientes lugares para o depósito de materiais indesejáveis, causando inúmeros problemas ambientais. Entre os principais, nos dias atuais, estão o aquecimento da terra, a chuva ácida e o efeito estufa (Rangel, M. C., 2003).

A progressiva deteriorização da qualidade do ar e da terra é responsável por vários problemas ambientais, sendo o setor automobilístico o maior contribuinte para a poluição atmosférica: os motores do ciclo Otto geram na sua exaustão uma mistura complexa de poluentes constituída de monóxido e dióxido de carbono (CO e CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), aldeídos (CHO), hidrocarbonetos (HC) e óxidos de enxofre (SO_x) (Taylor, 1990).

Óxidos de cério são caracterizados por possuírem uma grande estabilidade térmica, alta mobilidade de oxigênio e seletiva estabilização dos estados de oxidação do cátion na estrutura. Óxidos com estrutura espinélio têm sido usados para uma variedade de reações catalíticas e com isso propõem uma excelente área de atuação dos pesquisadores. Primeiramente eles oferecem a possibilidade de serem preparados em larga escala e em série, como sólidos isomorfos. Por outro lado, como são estáveis e de alta área superficial de superfície irregular favorece a aplicação destes materiais em catalise ambiental, principalmente nas reações de conversão de hidrocarbonetos (U. Zavyalova, 2007).

Inicialmente nos desenvolvimentos destes materiais faz-se necessário a aquisição de uma curva termogravimétrica com intuito de observar a temperatura que os óxidos se estabilizam e qual serão as temperaturas de calcinação do trabalho. Os métodos de preparação envolvem vários processos, desde aqueles que usam alta pressão ou simplesmente mistura mecânica {método cerâmico}, processo sol-gel, síntese hidrotérmica, método de moagem

de alta energia, precursor de decomposição térmica do estado sólido e processo de drip pyrolysis. O método de mistura de óxidos cerâmicos ou método de reação do estado sólido consiste de uma mistura estequiométrica dos precursores de partida com posterior homogeneização, obtida por intermédio de moagens sucessivas. É um método que nem sempre a fase desejável é obtida e para obtê-la é necessária que os produtos de partida sofram um processo de difusão por intermédio de tratamentos térmicos a temperatura elevadas, o que pode provocar volatilização em alguns óxidos. Um outro processo de obtenção dessas cerâmicas é o método de co-precipitação que se baseia na precipitação simultânea de compostos metálicos, sob determinadas condições de temperatura e potencial hidrogeniônico (Da Silva, Z. R., 2002).

O método sol-gel envolve precursores orgânicos com posterior formação de uma resina polimérica com características homogêneas. A partir dele e com as modificações devidas foi derivado o método dos precursores poliméricos, proposto por Pechini M.P., 1967.

Trabalhos relevantes (Leite *et al.*, 1995) e (Gouveia, 2002), mostram que dentre os métodos descritos, o processo desenvolvido por Pechini é um dos mais adequados para obtenção de óxidos cerâmicos com estruturas definidas, produzindo, na maioria dos casos, óxidos homogêneos.

As propriedades catalíticas dos óxidos metálicos estão diretamente relacionadas com suas características físicas e químicas. A estequiometria, a presença de impurezas e defeitos, a morfologia, o grau de cristalinidade e a estrutura dos cristais são os principais responsáveis por estas propriedades. Por este motivo, diferentes métodos de síntese podem resultar em diferentes propriedades dos materiais. Várias tecnologias têm sido empregadas na obtenção de óxidos metálicos com propriedades específicas. Desta forma, diversos métodos de síntese de materiais cerâmicos capazes de proporcionar a obtenção de pós com tamanho de partícula pequenos e cristalinos, vêm sendo desenvolvidos em escala de laboratório. Dentre eles podemos citar, síntese hidrotérmica (Suraj Kumar Tripathy), co-precipitação (Xu Xiuyan), (H. Wang), e

o método sol-gel (H. Tototzintle-Huitle, E. Prokhorov), (N.K. Singh, J.P. Singh, R.N. Singh). O método de Pechini e o método de Gel-combustão destacam-se como métodos alternativos e seguros para a preparação de pós com simplicidade, baixo custo e capacidade de obtenção de pós cristalinos com elevada pureza e homogeneidade química, propriedades para aplicação catalítica.

De acordo com A.M. Garrido Pedrosa et al, mostraram que a conversão catalítica de hidrocarbonetos n-hexano e n-heptano obtiveram conversões catalítica em torno de 20 % e 63 %, respectivamente, em condições de 1,35 ($\text{mol.g}^{-1} \text{h}^{-1}$) catalisadores estes que foram seletivos a CO_2 . Também foram observadas pelos pesquisadores que a interação das fases óxido de céria e óxido de cobalto geraram resultados de atividade catalítica superiores as fases puras (Xu Xiuyan, 1997).

Neste trabalho, foi preparado e caracterizado uma cerâmica de Cobalto-Cério (Co-Ce) a partir do processo Pechini (1967) e processo de Gel-Combustão (R.D. Purohit, 2001), testando a sua atividade catalítica em reações de oxidação de hidrocarbonetos especificamente n-hexano, como reação modelo para simular um catalisador automotivo.

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar nanopartículas de óxido de cério e óxido de cobalto obtidos pelo método de Pechini e pelo método de gel-combustão, avaliando o efeito de diferentes tamanhos de partículas do suporte Al_2O_3 e a eficiência catalítica em reações de oxidação de n-hexano.

Objetivos Específicos

- 1 Sintetizar os compostos cerâmicos, pelo método de Pechini.
- 2 Sintetizar os compostos cerâmicos, pelo método de Gel-Combustão.
- 3 Caracterizar a área superficial por BET e as fases cristalinas e a estrutura do material por difração de raio-X e FTIR. Estudar as mudanças de fase através do DTA em diferentes temperaturas e verificar a estabilidade térmica por TG.
- 4 Caracterizar o produto final através de difração de raio-X (DRX) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com intuito de avaliar morfologia dos pós obtidos; adsorção de nitrogênio (BET); análise térmica (TG, DTA) e espectroscopia de absorção na região do infra-vermelho (FTIR) para avaliar mudanças em algumas propriedades físicas e químicas dos materiais.
- 5 Preparar os sistemas catalíticos por impregnação em meio alcoólico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) dos óxidos de cério e cobalto em alumina, avaliando o efeito da diferença de tamanho de partícula das aluminas utilizadas.
- 6 Aplicação catalítica em reações de oxidação parcial de n-hexano sobre catalisadores de Cério/Cobalto avaliando o efeito da temperatura de calcinação.

**CAPÍTULO 2:
REVISÃO DA LITERATURA**

2- REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Catálise Na Indústria Automotiva

A importância do petróleo e do gás natural para a sociedade moderna, como fonte não só de combustíveis, mas também de matérias-primas industriais, é bastante conhecida. O mundo produz e consome hoje, por dia, cerca de 72 milhões de barris de petróleo e cerca de 6,3 bilhões de m³ de gás natural. No Brasil, a produção chega a 1,1 milhões de barris/dia de petróleo e 32,5 milhões de m³/dia de gás natural. O percurso dessa matéria-prima até o consumidor inclui a localização da jazida de petróleo ou gás natural no subsolo, extração, transporte e armazenamento, processamento (refino) e distribuição por empresas autorizadas.

Os derivados do petróleo podem ser utilizados em aplicações energéticas ou não-energéticas: os derivados energéticos são também chamados combustíveis. Eles geram energia térmica ao entrar em combustão na presença do ar e de uma fonte de ignição (chama ou centelha). Além dos derivados combustíveis, existem outros derivados, com aplicações não-energéticas: nafta e gasóleos petroquímicos; solventes domésticos e industriais; parafinas; lubrificantes básicos; asfalto e coque. Embora conhecido desde tempos antigos, o petróleo era pouco aproveitado até meados do século XIX, quando descobertas em maior escala propiciaram seu uso como combustível para iluminação, criando o interesse pela busca de novas jazidas. Porém, a sua grande ascensão se deu com a descoberta do motor de combustão interna, daí a substituição de combustíveis como o carvão, a lenha, a turfa e o alcatrão, bastante empregados na época.

Ao longo do século XX, porém, sua importância como energético cresceu de modo acelerado em 1900 o petróleo atendia apenas 3,7 % das necessidades mundiais de energia. Na última década, ele respondeu por mais de 50 % dessa demanda (*Hydrocarbon Processing*, 1992). A Figura 2.1 apresenta a distribuição percentual da produção de derivados do petróleo nas refinarias nacionais. De acordo com a Figura 2.1, pode-se concluir que dentre vários produtos que são gerados nos processamentos do petróleo, a gasolina

automotiva e o diesel são os mais importantes, por serem os dois principais combustíveis automotivos usados no Brasil

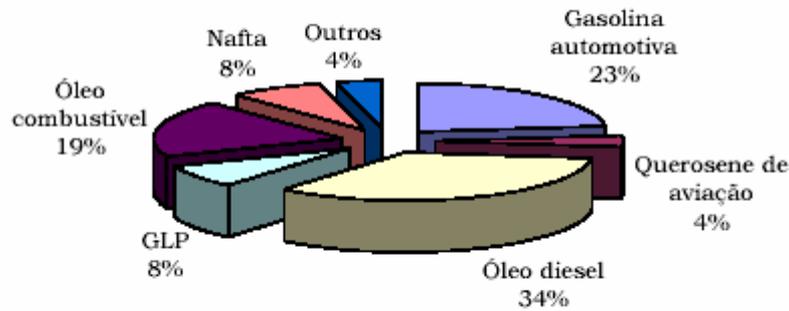


Figura 2.1 - Distribuição da produção nacional dos derivados do petróleo.

O controle tecnológico das emissões automotivas é realizado basicamente de duas formas: Os conversores catalíticos que começaram a ser utilizados nos Estados Unidos em 1975, são de dois tipos: o conversor catalítico oxidante, que oxida os HC e CO a CO₂ e H₂O e não atuam sobre as emissões de NO_x e o conversor catalítico "three-way" (três vias), que oxida os HC e CO a CO₂ e H₂O e reduz os NO_x a N₂ (Taylor, 1990).

A finalidade dos conversores catalíticos é transformar os produtos gasosos poluentes nocivos em produtos não nocivos e não poluentes. O uso dos catalisadores do tipo de três vias é difundido mundialmente de tal forma que esse é o catalisador mais comercializado no momento. A tecnologia desse catalisador é muito sofisticada, tal que ele deve durar por um longo período, rodando cerca de 100.000 km, e resistir a choques térmicos ou mecânicos. A eficiência do catalisador de três vias é bastante elevada, reduzindo ao mesmo tempo cerca de 80-90 % dos compostos de CO, NO_x e HC (Schmal, 1995). A Figura 2.2 mostra o posicionamento dos conversores catalíticos no automóvel.

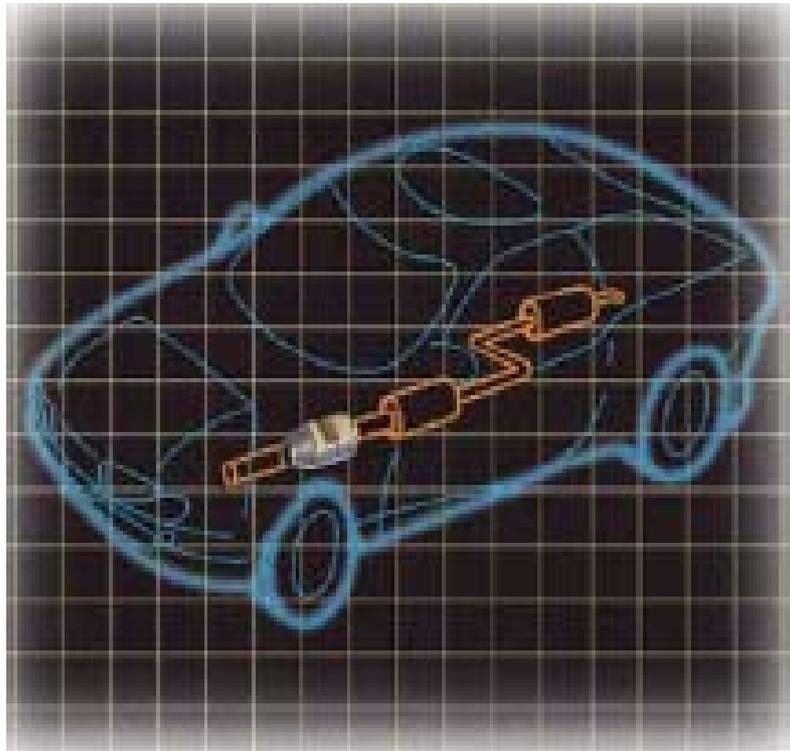


Figura 2.2 – Localização do conversor catalítico no automóvel

É o Sistema de Controle, a segunda parte do sistema de controle catalítico das emissões automotivas, para a fase atual de exigências, além do catalisador, é preciso também que se acrescentem novos dispositivos, tais como um sensor de oxigênio, módulo de controle eletrônico, carburador ou injetor de combustível, e uma bomba de ar (*Taylor, 1990*). Os elementos básicos do sistema de controle são mostrados na Figura 2.3.

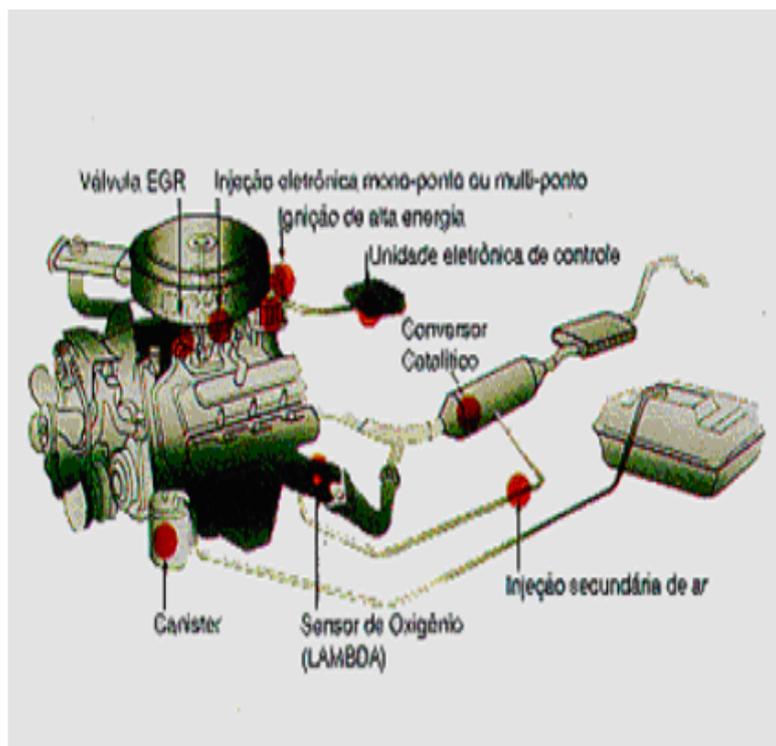


Figura 2.3 - Sistema de Controle automotivo

Tendo em vista que as reações de oxidação e de redução são realizadas de forma simultânea é necessário manter a relação ar-combustível próxima ao ponto estequiométrico. A relação estequiométrica para o componente ar + gasolina é de 14:1, ou seja, são necessários 14 kg de ar para 1 kg de gasolina. No entanto, esta é a relação teórica. O motor de ciclo Otto pode operar com diferentes relações de mistura, dependendo do regime de carga em que se encontra.

Na gasolina nacional a relação estequiométrica gira em torno de 13:1, devido ao teor de álcool que é adicionado ao combustível (de 22 a 24%) e no caso dos motores a álcool a estequiométrica é de 9:1.

Os motores nem sempre funcionam com uma relação estequiométrica ideal. Logo, surgem nomenclaturas para especificar as misturas que estão fora da estequiometria:

- **mistura rica** - se esta possui uma menor quantidade de ar do que 14 kg para 1 kg de gasolina.

- **mistura pobre** - se ela possuir uma maior quantidade de ar que 14 kg para 1 kg de gasolina.

A relação entre ar e combustível teórica e prática é expresso por:

$$\lambda = \frac{\text{mistura utilizada}}{\text{estequiometria}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Ou seja:

Se $\lambda < 1$, a mistura é dita rica.

e $\lambda > 1$, a mistura é dita pobre.

Os sensores de O_2 controlam o teor deste gás em regiões próximas ao catalisador. A Figura 2.4 mostra a relação ar-combustível contra os principais poluentes.

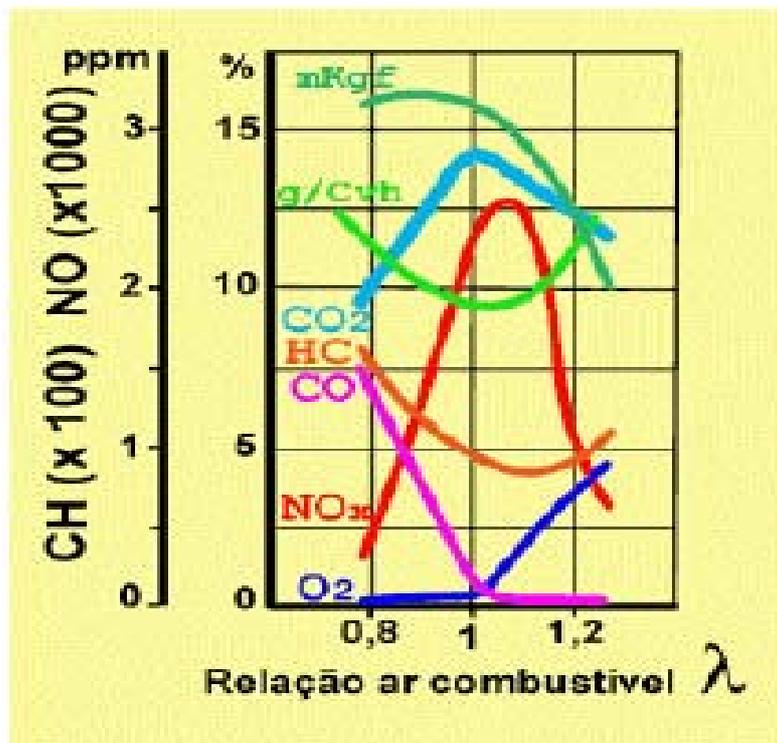


Figura 2.4 – Relação ar-combustível contra o nível de poluentes (Taylor, 1990).

Como se pode observar, a região de $\phi = 1$ é a melhor para obtenção de menores níveis de gases poluentes em detrimento de maiores torques (mKgf), maior potência e menor consumo (g/Cvh). No entanto, quando se quer maior torque (mkgf) e potência do motor, vemos os níveis de gases poluentes aumentarem juntamente com o consumo de combustível. Na região de $\lambda = 1$ até 1,1 os níveis de CO, HC tendem a diminuir, o de CO₂ e O₂ a elevar-se mostrando uma melhora na combustão. Contudo, é nesta região que a temperatura da câmara de combustão tende a aumentar originando a elevação do nível de NO_x (Taylor, 1990).

2.2. Óxidos Cerâmicos Catalíticos

2.2.1. Óxidos de Cério com Estrutura Fluorita e Óxido de cobalto com estrutura espinélio de Cobalto.

Os elementos terras raras mais importantes são o lantânio e o cério, os óxidos destes elementos são comumente utilizados como promotores estruturais e eletrônicos em varias aplicações no campo da catalise ambiental (Sara Colussi et al,). Existem varias aplicações emergentes ou processos no quais os óxidos de terras raras, particularmente o CeO₂, são comumente investigados. O óxido de cério em um sistema de mistura de óxidos é o composto chave para reações catalíticas de reforma ou oxidação parcial de metano.

O cério é o elemento mais abundante das terras-raras. Ele é caracterizado quimicamente por ter dois estados de valência: o 3+ (ceroso) e o 4+ (cérico). As numerosas aplicações do Cério incluem metalurgia, vidro, cerâmica e catalisadores. Nas indústrias de aço ele é usado para remover o oxigênio e enxofre formando oxissulfetos estáveis e retendo traços de elementos indesejáveis como o chumbo e o antimônio.

A utilização do óxido de cério (CeO₂) como componente em catalisadores TWC (*three-way catalysts*) para tratamento dos gases de exaustão dos veículos automotivos tem sido a sua mais importante aplicação e tem estimulado uma intensa pesquisa nesta área (Trovarelli, A.). Outra

aplicação catalítica da céria está na remoção de SO_x através do processo de craqueamento catalítico do petróleo (FCC) e o uso do suporte em reações de oxidação. O óxido de cério possui estrutura da fluorita (CaF₂) conforme representado na Figura 2.5. Cada íon Ce⁺⁴ é rodeado por 8 íons O⁻², formando um arranjo cúbico de face centrada de íon O⁻² em torno de cada íon Ce⁺⁴. Considerando que o número de íons O⁻² é o dobro dos íons Ce⁺⁴, o número de coordenação dos dois íons não é o mesmo de modo que 4 íons Ce⁺⁴ se dispõem tetraedricamente em torno de cada íon O⁻².

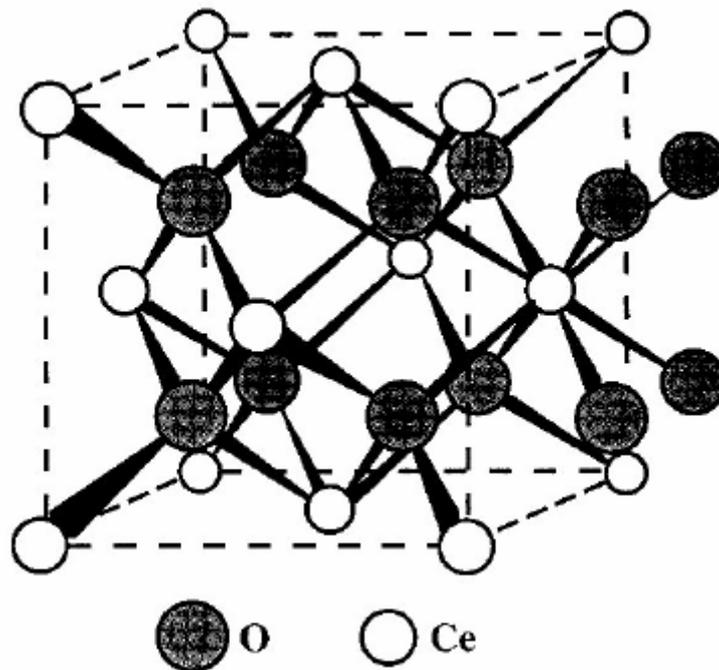


Figura 2.5 - célula unitária cúbica de face centrada do CeO₂ com estrutura fluorita (Trovarelli, A., 1996).

O CeO₂ apresenta propriedades bem características como suporte de catalisadores. No caso de catalisadores do tipo TWC, o óxido de cério conhecido como céria são geralmente usados por serem considerados um “reservatório de oxigênio” capaz de estocar oxigênio em atmosferas oxidantes

e liberá-lo em atmosferas redutoras. Além dessa característica, a céria é conhecida por (Trovarelli, A., 1996):

- Afetar a dispersão de metais suportados;
- Promover a reação de deslocamento gás-água (shift) nas reações de reforma a vapor;
- Aumentar a estabilidade térmica do suporte;
- Promover a redução e oxidação dos metais nobres, etc.

Os óxidos do tipo espinélio são uma classe de compostos isoestruturais com o espinélio mineral $MgAl_2O_4$ que foi o primeiro a ser descoberto. Estes óxidos têm uma fórmula estrutural geral AB_2O_4 . A célula unitária contém 32 átomos de oxigênio em uma estrutura cúbica compactada. Dentro desta célula existem 8 posições equivalentes para os cátions de coordenação tetraédrica, que são os sítios A; e 16 posições equivalentes para os cátions de coordenação octaédrica, que são os sítios B. Esta estrutura é cúbica e é caracterizada pelo grupo espacial $Fd\bar{3}m$. A fórmula do espinélio pode se desenvolver em ordem distinta. Um espinélio chamado “normal” pode ser representado pela fórmula $A[B_2O_4]$ onde os colchetes indicam as posições octaédricas. O espinélio “invertido” acontece quando os íons A, bem como metade dos íons B ocupam posições octaédricas, sendo representado pela fórmula $B[ABO_4]$. Um espinélio normal tem oito cátions bivalentes nos oito sítios A e 6 cátions trivalentes nos 16 sítios B; o espinélio invertido tem oito cátions trivalentes nos sítios A, o restante dos cátions trivalentes e os oito cátions bivalentes ficam aleatoriamente orientados nos dezesseis sítios B (Shou-Yong, 2000; Harrison, R. J., Sickafus, K. E., 1999). Um espinélio normal tem oito cátions bivalentes em oito dos dezesseis sítios A e 16 cátions trivalentes em 16 dos 32 sítios B que são criados pelos 32 átomos de oxigênio da estrutura; o espinélio invertido tem oito dos dezesseis cátions trivalentes nos sítios A, o restante dos cátions trivalentes e os oito cátions bivalentes ficam aleatoriamente orientados nos dezesseis sítios B. A figura 2.6 mostra uma estrutura do tipo espinélio considerada ideal do composto Co_3O_4 (esta estrutura foi construída utilizando-se o programa Retrieve da ICSD Collection) a partir dos dados obtidos por (Yamanaka, 1984). De acordo com a figura 2.8, verifica-se uma célula unitária para um espinélio completamente normal, tendo os

átomos de oxigênio, os cátions bivalentes (Co^{+2}) posicionados para a coordenação tetraédrica e os cátions trivalentes (Co^{+3}) posicionados para a coordenação octaédrica.

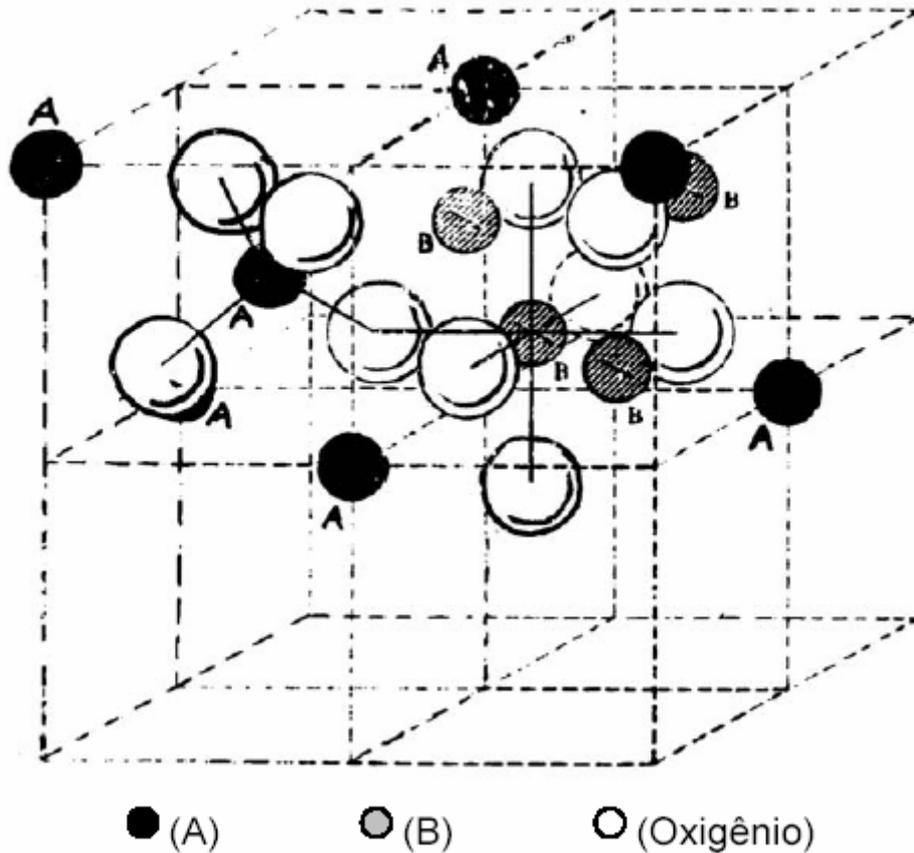


Figura 2.6 - Célula unitária de uma estrutura tipo-espinélio (AB_2O_4)

Os espinélios considerados normais são também denominados de espinélios 2-3 por causa das disposições dos íons bivalentes nos sítios tetraédricos e os trivalentes nos sítios octaédricos. A célula unitária destes espinélios corresponde a uma simetria cúbica, que contém 8 unidades de fórmula, pertencente ao grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$, O_h (cúbico).

O espinélio de cobalto normal contém íons Co^{+2} e Co^{+3} situados em sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. As propriedades superficiais deste tipo de espinélio têm alta reprodutibilidade, desde que seja preparada através de um processo de tratamento térmico sobre atmosfera oxidante a 400 °C por 4 horas (Garrido A. P., 2003).

2.3. Estado da Arte

Xu Xiuyan, Li Jinjun, Hao Zhengping, 2006 estudaram a obtenção de catalisadores de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ através do método de co-precipitação e testaram em reações catalíticas de oxidação de CO. Os autores observaram que a combinação Ce/Co gerou resultados superiores ao uso dos catalisadores independentes, também foi observado que a razão Ce/Co de (Ce/Co8, Ce/Co16 e Ce/Co28) influencia diretamente a atividade catalítica, a razão Ce/Co16 gerou os melhores valores de área superficial e conseqüentemente conversões com cerca de 77 % para sistema a temperatura ambiente. Indicando que o sistema composto é mais reativo na oxidação de CO em relação aos óxidos isolados.

Bernal e colaboradores, 1996 realizaram um estudo do catalisador Pt/CeO₂ através da Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HREM) com o objetivo de investigar o efeito da temperatura de redução. O tratamento consistiu em reduzir o catalisador nas temperaturas de 473, 623, 773 e 973 K por 1 hora. As imagens de HREM mostraram o recobrimento da Pt pelo CeO₂ em amostras reduzidas a 973 K o que explica a desativação do catalisador Pt/CeO₂ com o aumento da temperatura de redução.

Damyanova e colaboradores, 2002 realizaram um estudo com o suporte CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de CeO₂ com o objetivo de verificar o efeito da temperatura de calcinação e o teor de céria nas propriedades texturais. Foi mostrado que durante o processo, diferentes espécies de óxidos de céria são formadas dependendo do teor de céria e da temperatura de calcinação. Assim, para as amostras com conteúdo de céria menor que 3%, a céria está na fase amorfa, indicando que a céria encontra-se como uma monocamada sobre a superfície da alumina. Nanocristalitos de céria sobre a alumina são formados quando o conteúdo de céria é maior que 6 %.

Purohit R.D. et al, 2001 realizaram a obtenção de ceria sintetizada por reação de combustão, usando glicina como combustível e os nitratos como agentes redutores. Uma interpretação baseada na temperatura da chama adiabática, por diferentes razões de combustível-oxidante, tem sido proposto para um processo natural de combustão e sendo correlato com as características do pó. A razão de combustível-nitrato para esta reação foi 0,56.

Durante a combustão, Ce^{+3} oxidou a Ce^{+4} usando atmosfera oxidante. O óxido de cério obtido por método de Gel-Combustão foi caracterizado por DRX, HRTEM, análise da área superficial e a sinterabilidade foram realizadas. A área superficial específica e o tamanho de cristalito primário de ceria obtido através dos precursores com combustível deficientes foi encontrado de $75 \text{ m}^2/\text{g}$ e $2,5\text{-}12 \text{ nm}$, respectivamente. O pó após resfriado foi prensado e gerou corpos com densificação de 94 % da densidade a verde.

Resultados mostram que a amostra obtida com razão de combustível-oxidante estando abaixo do valor estequiométrico, gerou características interessantes a catálise ambiental.

A céria (CeO_2) apresenta características bem interessantes como suporte podendo afetar a dispersão dos metais e promover a redução e oxidação dos metais nobres. Além disso, possui uma propriedade importante de estocar oxigênio e ativar moléculas como CO_2 e CH_4 . A utilização de ceria como suporte para catalisadores, apresenta a desvantagem de apresentar baixa área superficial. Assim, as utilizações de óxidos mistos, permitem a utilização de novas matérias, onde se combinam as propriedades de elevada área da alumina com as propriedades da ceria e do cobalto (Trovarelli, A., 1996).

Os óxidos dos metais de transição tal como o espinélio de cobalto tem uma excelente atividade na decomposição do N_2O , devido principalmente a sua alta capacidade redox. Em combinação com outros óxidos o espinélio apresenta diferentes atividades como reportado em vários trabalhos (Li Xue, 2007). De acordo com (Li Xue, 2007), foram preparados catalisadores de Co_3O_4 puro e variando uma matriz compósito cerâmica de forma $CoCe_x$ variando o X, todo cobalto está com a estrutura tipo espinélio de cobalto. Estudos de DRX mostram que a cristalinidade da fase de cobalto é diminuída com o lento crescimento da cristalinidade da fase de Céria. A técnica de FE-SEM mostra que com o aumento da variação de x, ocorre uma maior dispersão da fase céria e conseqüentemente gera uma maior estabilidade térmica dificultando o processo de sinterização. A análise de BET mostra uma diminuição na área superficial com aumento de x, devido à diminuição dos cristalitos do espinélio de cobalto. Através da técnica de XPS, os autores verificaram que a razão de raios calculado entre o Cério e o Cobalto foi superior ao calculado, indicando que a ceria segrega na superfície do material.

A técnica de TPR-H₂ mostra três picos de redução bem definidos do Co₃O₄, o primeiro pico a 150 °C é atribuído à redução dos oxigênios de superfície das espécies. O segundo pico é atribuído a redução do Co₃O₄ a CoO e ocorre a 283 °C, já no caso do terceiro pico, o evento é atribuído a redução de CoO a Co_{metálico} e ocorre no intervalo entre 310-480 °C. Estes resultados demonstram que a adição de céria ao espinélio de cobalto, eleva a atividade catalítica na decomposição térmica do N₂O, e que a adição de céria promove a redução de Co⁺³ a Co⁺² através da facilidade de dessorção e adsorção das espécies de oxigênio, o qual é o passo determinante da decomposição de N₂O.

De acordo com (H. Wang, J.L. Ye, Y. Liu, Y.D. Li and Y.N. Qin, 2007) o espinélio de cobalto e o óxido de cério tem uma aplicação de excelente qualidade em sistemas de oxidação de compostos orgânicos em fase gasosa. Efeito da quantidade de cobalto na atividade catalítica de catalisadores de Ce/Co, quando o processo ocorre a temperaturas abaixo de 450 °C, a conversão de etanol sobre catalisadores de Co₃O₄/CeO₂ aumenta com o aumento da quantidade de Co até o valor de 10 % da fase Co₃O₄ e começa a haver um decréscimo dos valores de conversão para valores de concentração acima de 10 %. Para reações realizadas acima de 500 °C todos os catalisadores tiveram 100 % de conversão, com exceção do catalisador 1 % de Co₃O₄. Outra análise realizada pelo autor foi a influência do método de preparação, onde se verificou que o método de co-precipitação observou-se conversões de 100 % sobre catalisadores de Co₃O₄/CeO₂-C, já no caso dos catalisadores obtidos por impregnação, geraram resultados de conversão de 83 %, indicando que o método de preparação afeta diretamente a atividade catalítica. Foi constatado que a sinergia entre as fases Co₃O₄/CeO₂ produz uma conversão maior que as fases isoladas.

A espectroscopia de luminescência na região do UV-visível mostra que todas as amostras obtidas por diferentes métodos de síntese apresentaram emissão azul sobre UV excitação, indicando a presença da fase Sr₂CeO₄. Para todos os ceratos, é observada uma banda larga de excitação atribuída a transferência de carga do O⁻² a Ce⁺⁴, com 2 picos de máximos um a 290 nm e 340 nm. Os espectros de emissão mostraram duas máximas, para o Ce⁺⁴ ocupando sítios diferentes, isto inclui a decomposição das Bandas de detecção por uso do modelo de Lorenzt, para facilitar a comparação entre eles. Isto

possibilitou um estreitamento das bandas e uma formação de energia positiva devido a uma menor energia de vibração (Janaína Gomes et al, 2004).

É possível verificar que a consideração relativa a intensidade entre as principais bandas de alta e baixa energia, no caso da amostra obtida por reação do estado sólido, a banda por volta de 340 nm mostra uma alta relativa intensidade comparado com outras da amostra. Isto se deve a presença de outras fases neste sistema, confirmados por DRX. Os íons carbonatos devem estar associados a átomos de oxigênio, para formar uma cadeia linear de CeO_6 . De acordo com Danielson et al, 1998, os íons cério são coordenados octaetricamente com dois tipos de átomos de oxigênio, O1 e O2. Estudos de simetria relatam à posição do oxigênio atômico O2, fornece quatro sítios ligados enquanto as duas ligações restantes são relativas ao átomo de oxigênio O1. O oxigênio O2 estão também envolvidos na ligação das células unitárias transladando o cério atômico ao longo da direção-c, formando uma cadeia linear de cérios octaédricos paralelo a direção [001]. O comprimento de ligação Ce-O1 e o Ce-O2 são reportados como 2,201 e 2,308 Å, respectivamente. Estes dois comprimentos de ligação geram duas bandas de transferência de carga, como mencionado, se íons carbonatos interagem com o oxigênio atômico O1 e O2, são afetados o comprimento de ligação e consequentemente a banda de energia de transferência de carga do $\text{O}^{2-}\text{-Ce}^{+4}$.

2.4. Métodos de Preparação dos Óxidos Cerâmicos

Os métodos de preparação envolvem vários processos, desde aqueles que usam alta pressão ou simplesmente mistura mecânica (método cerâmico), processo sol-gel, síntese hidrotérmica, método de moagem de alta energia, precursor de decomposição térmica do estado sólido e processo de drip pyrolysis.

Trabalhos relevantes mostram que dentre os métodos descritos, o processo desenvolvido por Pechini e método de Gel-Combustão são os mais adequados para obtenção de óxidos cerâmicos com estrutura tipo perovskitas e/ou espinélios, produzindo, na maioria dos casos, óxidos homogêneos de características interessantes para catálise ambiental.

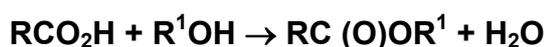
2.4.1-Método dos precursores poliméricos

O método que é conhecido como método de Pechini, também conhecido como método dos complexos poliméricos, é uma técnica utilizada na obtenção de pós cerâmicos por síntese química.

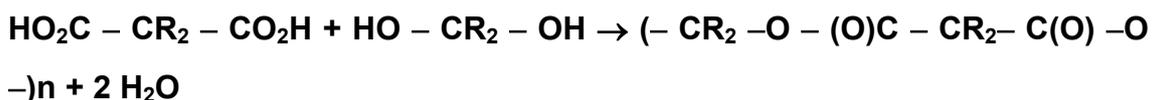
O processo foi originalmente desenvolvido por Pechini (1995), com o intuito de desenvolver pós de óxidos multicomponentes, materiais dielétricos com estequiometria controlada, o que, através do método convencional, é bastante difícil. Este método foi popularizado por H. Anderson, que aplicou o método para fabricar pós de perovskita, aplicando-a em eletrodos, em 1970. Anderson e Eror, em seus trabalhos, afirmam que o método apresenta um grande sucesso, pois suas aplicações se estendem a mais de 100 diferentes tipos de cátions mistos, entre elas, BaTiO₃, Pb₃MgNb₂O₉. A base deste método é (ICP) complexo polimerizável “in situ” (Lessing, 1989).

Este processo de síntese (Pechini, 1967; Nobre, 1996) mostra amplas aplicações na obtenção de soluções sólidas em sistemas de óxidos, a partir de polímeros organometálicos. Após a decomposição térmica da resina, origina-se uma solução sólida, onde várias espécies catiônicas estão homogeneamente distribuídas em escala atômica.

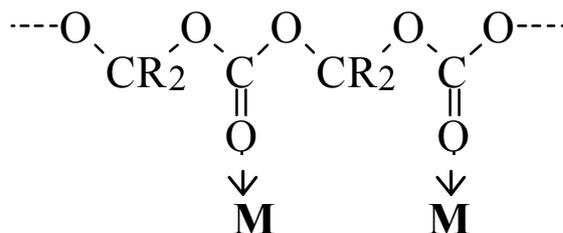
Este método parte da reação entre ácidos carboxílicos (RCO₂H) e álcoois (R¹OH), sob condições adequadas e controladas, levando à formação do correspondente éster:



Poliésteres (RC(O)OR¹) são obtidos da reação dos correspondentes ácidos policarboxílicos e dióis



Cátions metálicos podem ser ancorados na estrutura do polímero, formando complexos metálicos através de ligações oxigênio-metal, ou seja:



Estes polímeros podem ser preparados pela reação dos correspondentes carboxilato metálicos e diol.

A matéria orgânica é retirada do material polimérico através da queima em atmosfera oxidante, restando somente a mistura dos óxidos desejada.

As fases formadas a partir das reações entre estes óxidos podem solubilizar uma grande quantidade de cátions metálicos (Inada *et al.*, 1978).

A idéia fundamental do método Pechini é obter uma distribuição randômica dos cátions, em escala atômica, em uma resina sólida e reduzir a individualidade dos diferentes íons metálicos (Leite, 1995; Kakihana, 1996). A imobilização de complexos metálicos em uma rede polimérica orgânica rígida pode reduzir a segregação dos metais garantindo, deste modo, a homogeneidade composicional.

O método Pechini apresenta como vantagens (Lessing, 1989):

- Homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular;
- Controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos, em temperaturas relativamente baixas;
- Pós-cerâmicos com partículas muito finas e simplicidade de processamento.

A desvantagem apresentada pelo método se dá pela larga quantidade de perda de massa ou pela formação de fortes aglomerados durante a calcinação (Leite *et al.*, 1995). Entretanto, segundo Gouveia, 2002. O método Pechini apresenta uma característica muito peculiar, podendo ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas, por simples ajuste de variáveis.

2.4.2 Método de Gel-Combustão

A síntese por reação de combustão, também conhecida como síntese auto-propagante, é uma técnica de processamento através da quais reações exotérmicas são usadas para produzir uma variedade de pós cerâmicos. O processo é baseado no princípio de que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e resultando em um produto final (óxido), dentro de um curto período de tempo (Jain, S. R., 1981). A técnica é uma maneira fácil, segura e rápida de produzir pós cerâmicos, e suas principais vantagens são que ela requer menos energia que os processos de síntese convencionais de materiais cerâmicos, e que o tempo de processamento é reduzido para poucos minutos.

Podemos também destacar como grandes vantagens do método de combustão, características interessantes como a sua simplicidade (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), custo relativamente baixo, e normalmente leva a produtos com estrutura e composição desejadas, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água (SOUSA, V. C. et al, 1999).

A base da técnica de síntese através da reação de combustão deriva dos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes, e um combustível, geralmente a uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) como agente redutor (Jain, S. R., 1981). Os nitratos metálicos são dentre as fontes de íons, os sais mais usados por serem solúveis na água, e baixas temperaturas são suficientes para fundi-los, garantindo uma excelente homogeneização da solução.

Os nitratos metálicos reagem com o combustível redutor, resultando na formação de um pó óxido fino, seco, e geralmente cristalino (Jain, S. R., 1981). Enquanto as reações de redução são exotérmicas por natureza e conduzem a uma explosão se não controlada, a combustão da mistura de nitratos metálicos com a uréia geralmente ocorre com uma auto-propagação e uma reação exotérmica não explosiva. A grande quantidade de gases formada pode resultar na aparência de uma chama, que pode alcançar temperaturas elevadas (superiores a 1000°C) (SOUSA, V. C. et al, 1999).

No campo de propelente e explosivos, a mistura de combustão composta pelo combustível e o oxidante comumente é caracterizada pelos parâmetros razão de mistura \varnothing_m (relação combustível/oxidante na mistura), razão equivalente \varnothing e coeficiente estequiométrico dos elementos \varnothing_e . A deficiência ou excesso, de combustível na mistura é determinado pela razão equivalente, que é definida pela expressão:

$$\varnothing = \frac{\varnothing_s}{\varnothing_m}$$

Onde \varnothing_s é a razão estequiométrica (relação estequiométrica combustível/oxidante). Para valores de $\varnothing > 1$, a mistura é considerada deficiente em combustível; para $\varnothing < 1$ a mistura é rica em combustível; e $\varnothing = 1$ para sistemas misturados estequiometricamente (Jain, S. R., 1981).

Para Backman, citado por Jain et al, (Jain, S. R., 1981), a expressão que define \varnothing não considera a energia elementar contida simultaneamente nos elementos oxidantes e redutores, particularmente nos casos em que o combustível contém elementos oxidantes e elementos combustíveis, isto em elementos redutores. Assim, para incluir o efeito da energia dos elementos que constituem a mistura de combustão, Backman propôs outro parâmetro, \varnothing_e , denotado por coeficiente estequiométrico dos elementos e definido por:

$$\varnothing_e = \frac{\text{composição em elementos oxidantes}}{\text{composição em elementos redutores}}$$

Ou

$$\varnothing_e = \frac{\sum \text{coef. do elemento oxidante na fórmula específica} \times \text{valência}}{(-1) \sum \text{coef. do elemento redutor na fórmula específica} \times \text{valência}}$$

Como podemos observar nas equações acima, o coeficiente \varnothing_e considera tanto o peso como também a valência dos elementos presentes. O combustível (reductor) e o oxidante estão misturados em uma relação estequiométrica quando $\varnothing = \varnothing_e = 1$. Então, o cálculo de \varnothing_e pode ser utilizado para corrigir as equações de combustão,

isto é, a relação estequiométrica entre o combustível e o oxidante, em misturas com excesso ($\phi_e < 1$) ou com deficiência de combustível.

Com a intenção de simplificar o método proposto por Backman, Jain et al., propôs um método simples, também aplicável a sistemas com mais de dois componentes, para determinar rapidamente a estequiometria do sistema. O método baseia-se no cálculo da valência total do combustível e do oxidante. A mistura é estequiométrica quando o valor das respectivas valências for igual, desta forma podemos concluir que a mistura será estequiométrica quando o valor total das valências positivas for igual ao valor total das valências negativas, como podemos observar nas equações abaixo:

$$\phi_e = 1 = \frac{\sum (\text{coef. dos elementos oxidantes} \times \text{valência})}{(-1) \sum (\text{coef. dos elementos oxidantes} \times \text{valência})}$$

$$\sum (\text{coef. do oxidante} \times \text{valência}) + (\text{coef. do redutor} \times \text{valência}) = 0$$

Para a resolução dos cálculos acima, os elementos são considerados com as valências que apresentam nos produtos gasosos da reação de combustão, que são CO_2 , H_2O e N_2 . Os elementos C e H são considerados como elementos redutores com valências correspondentes +4 e +1. O oxigênio é considerado um elemento oxidante com valência -2 e os nitrogênios apresentam valência zero. Os valores de parâmetros de mistura calculados por este método são muito próximos daqueles reportado por Backman (Jain, S. R. 1981).

2.5. Catalise Heterogênea

A catalise heterogênea é de fundamental importância nos processos químicos. Desta maneira, é de fundamental importância que cientistas aprimorem as técnicas catalíticas, tanto a nível acadêmico quanto a nível tecnológico, com o objetivo de entender e melhorar os processos catalíticos.

Conforme definição da IUPAC, Bond, 1987, denominou catalisadores todas as substâncias que aumentem a velocidade de uma reação, ficando a substância quimicamente inalterada. Com isto, um bom catalisador deve conter várias propriedades para poder ser usado nos processos químicos. As

mais importantes dessas propriedades são: a) Atividade catalítica que é proporcional a quantidade de sítios ativos; b) Seletividade onde fornece a especificidade da reação modelo; c) Estabilidade que favorece saber o intervalo de temperatura no qual o catalisador pode trabalhar sem haver modificação morfológica e estrutural (Atkins P.W., 2003) e (Ciola; 1981)..

2.5.1. Propriedades dos Catalisadores

a) Atividade Catalítica

O termo atividade catalítica é comumente usado para especificar a reatividade de um sistema catalítico sob condições reacionais específicas de cada reação, devendo conter em princípio, informações sobre rendimento ou velocidade de formação dos produtos da reação desejada. Os parâmetros normalmente utilizados para avaliar catalisadores heterogêneos são: percentual de conversão, velocidade de reação, constante específica de velocidade de reação ou parâmetros relacionados indiretamente a uma das quantidades de reagentes consumidos. A normalização dessas quantidades para unidade de massa, unidade de volume ou unidade de área superficial das amostras dos catalisadores é freqüentemente utilizada ((Atkins P.W., 2003). Para reações do estado sólido a atividade catalítica este diretamente ligado às reações que ocorrem na superfície do material, caso deste trabalho.

b) Seletividade

A Seletividade é a propriedade de o catalisador favorecer o maior rendimento de determinada espécie entre um conjunto de reações, sendo a razão entre a taxa dos Produtos e a taxa dos Reagentes.

Em tratando de reações catalíticas, em que são formados vários produtos, a seletividade do catalisador no sistema reacional é um parâmetro importante. Considerando a reação $A \rightarrow B$, a adição de um catalisador K mostra um novo caminho de reação com uma série de passos intermediários nos quais os complexos intermediários AK podem ser formados. Quando há vários caminhos termodinamicamente possíveis, o catalisador pode acelerar

somente um deles, sendo que as vezes pode não ser o mais favorável termodinamicamente. Esta seletividade é a propriedade característica mais importante dos catalisadores, pois torna possível a formação de produtos que seriam impossíveis na ausência de catalisadores (Atkins P.W., 2003) e (Ciola; 1981).

c) Estabilidade

É a propriedade do catalisador que manter suas qualidades, em especial a atividade e a seletividade, durante um tempo de uso suficiente para aplicá-los industrialmente.

A diminuição da atividade de uma reação catalisada é ocasionada pela desativação do catalisador, esta desativação pode envolver sinterização, envenenamento ou bloqueio da superfície, os dois últimos atuam, respectivamente, adsorção e deposição de várias espécies sobre os sítios ativos do catalisador.

O veneno atua no catalisador causando a desativação pela sua adsorção forte na superfície reduzindo os números de sítios ativos e conseqüentemente a atividade catalítica. Os bloqueadores causam a desativação devido a deposição de uma grande quantidade de material na superfície impedindo o transporte de massa e mascarando os sítios ativos cataliticamente. A sinterização, que normalmente é promovida por efeitos térmicos, é um dos maiores problemas para um catalisador, pois envolve a diminuição de forma irreversíveis, da área superficial e a porosidade (Atkins P.W., 2003) e (Ciola; 1981).

2.5.2. Suportes Catalíticos

Denomina-se de suporte a um material que constitua a maior parte do catalisador e que serve de base, suporte ou ligante de constituinte ativo, mas que possua uma atividade inferior ou nenhuma atividade em relação a atividade da fase principal. As características do suporte são:

- . Produzir um aumento da área exposta a um agente ativo;
- . Aumentar a estabilidade do catalisador, aumentando também a dispersão da fase ativa;

- . Proteger o catalisador de venenos químicos;
- . Catalisar um dos passos da reação global;
- . Dissipar o calor nas reações que por serem fortemente exotérmicas podem promover a sinterização do sistema ativo.

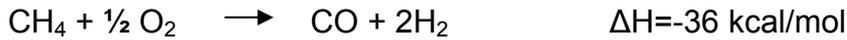
2.6. Reação de conversão de hidrocarbonetos

A conversão de hidrocarbonetos foi empregada para modelar as reações que podem ocorrer na unidade industrial, havendo competição entre reações de hidrogenólise, hidrocraqueamento, desidrogenação, isomerização e desidrociclicização. Algumas destas reações ocorrem em sítios metálicos, outras em sítios ácidos ou por mecanismos bifuncionais.

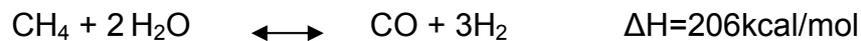
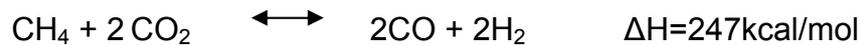
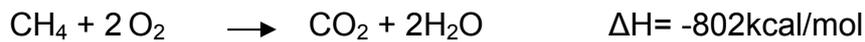
U. Zavyalova, P. Scholz, B. Ondruschka, 2007, estudaram a influencia da quantidade de combustível na síntese de combustão do espinélio de cobalto suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na total oxidação do metano, foi observado que a crescente quantidade de combustível diminui os valores de área superficial específica com o resultado da calcinação e gera uma presença de resíduos carbonáceos. A natureza do reagente e do combustível foi estudada através da TG/DTA, variando o reagente de acetato de cobalto a nitrato de cobalto com diferentes tipos de combustíveis como: uréia, glicina, ácido cítrico, oxalyldihydrazide e nitrato de amônia. Foi observado que o acetato de cobalto gerou os maiores valores de entalpia de reação de combustão, porem na reação catalítica de oxidação total do metano foi a combinação estequiométrica de nitrato/glicina e acetato/nitrato que obtiveram os melhores valores de conversão catalítica.

2.6.1. Oxidação parcial do metano

A oxidação parcial do CH₄, reação tem como característica principal o fato de apresentar uma razão H₂/CO mais favorável para o processo de produção do metanol e a síntese de Fischer-Tropsch (Pantu, P., 2002).



A literatura sugere que o mecanismo da reação de oxidação parcial envolve dois passos. No primeiro passo, ocorre a combustão total do CH₄, produzindo CO₂ e H₂O, enquanto no segundo passo, o CH₄ não reagido produz gás de síntese através da reação de reforma com o CO₂.

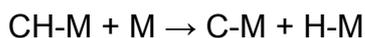
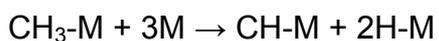


Entretanto, um mecanismo de oxidação parcial direta (mecanismo de um único passo), também é sugerido, quando se trabalha em determinadas condições como, por exemplo, em altas temperaturas de reação.

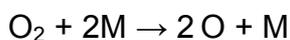
Um estudo revelou que em torno de 473 K, o H₂ é formado pela quimissorção do metano estando as espécies CH_x (X=1,2,3) presente na superfície a esta temperatura. Isto significa que o H foi mais fácil de combinar e dissolver na superfície do catalisador do que o CH_x. Nesta fase de quimissorção, a espécie CH_x remanescente, ou recombina com o H adsorvido ou com outro grupo de átomos ou moléculas para formar uma nova molécula. Se esta nova molécula for estável, esta reação será termodinamicamente favorável. Uma vez que o CO é bastante estável, não há dúvidas em dizer que o oxigênio adsorvido, O_{ads}, é a melhor espécie em reagir com o CH_x adsorvido. Se há um a quantidade suficiente de O_{ads}, o gás de síntese será formado (Qin, D., 1996). Na reação de oxidação parcial, o O_{ads} provém da dissociação do O₂.

Assim o mecanismo de um único passo para oxidação parcial do metano pode ser descrito da seguinte forma (M é sítio metálico).

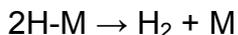
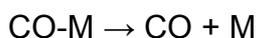
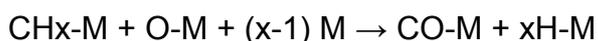
Ativação do metano



Decomposição do O₂



Reações das espécies adsorvidas e produção de CO e H₂



A reação $\text{CH}_x\text{-M} + \text{O-M} + (x-1)\text{M} \rightarrow \text{CO-M} + x\text{H-M}$, mostra que o consumo da ligação O-M está envolvida no passo determinante da reação. Isso se deve ao fato de que o (O_{ads}) pode se dissolver da superfície e formar oxigênio gasoso atômico (O_g) que é muito mais reativo e menos seletivo do que o O_{ads} , sendo responsável pela oxidação total do metano produzindo CO_2 e H_2O .

Desta forma, a oxidação parcial pode proceder através dos mecanismos de um ou dois passos; a predominância de cada mecanismo é dependente da intensidade da ligação O-M. Desta forma, pode-se dizer que a ativação do metano é de vital importância e isso pode ser realizado muito bem pelos metais nobres. A reatividade do O_{ads} é efetuada pela ligação O-M. Por sua vez, a ligação O-M está envolvida em duas funções para produção do gás de síntese.

A primeira, na formação da ligação O-M pela decomposição do O_2 e a segunda, na decomposição de O-M para formar CO com CH_x . Para a primeira função, uma forte ligação O-M é necessária a fim de suprir a energia para a

decomposição de O_2 . Para a segunda função, a fraca interação de ligação é requerida a fim de permitir a quebra da ligação O-M sem uma alta energia de ligação. Porém, a ligação muito fraca pode permitir o oxigênio se desorver, e dessa forma aumentar a seletividade para a oxidação total (Qin, D., 1996).

2.6.2. Craqueamento de frações de petróleo

Atualmente o craqueamento é um dos processos mais utilizados na indústria de refino do petróleo. O objetivo do craqueamento é transformar hidrocarbonetos de alto peso molecular em hidrocarbonetos de baixo peso molecular, segundo a Figura 2.3. Os fragmentos pequenos apresentam alta volatilidade, sendo usado em grandes escala como combustíveis.

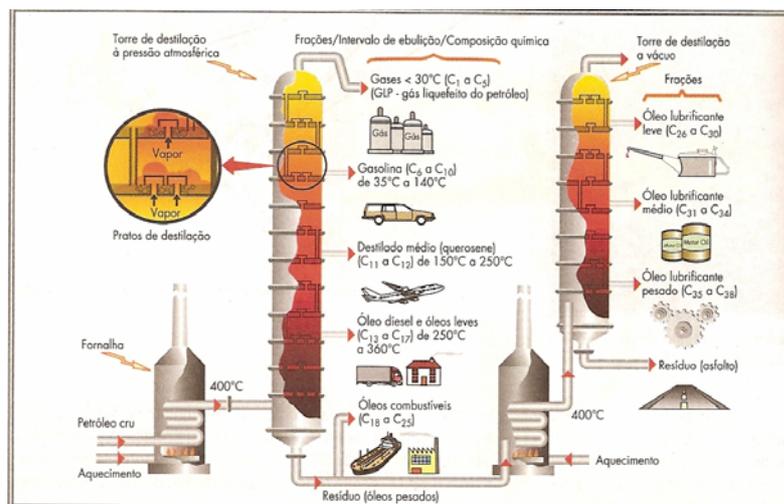


Figura 2.7 Unidade de craqueamento de hidrocarbonetos.

Atualmente na indústria do petróleo existem varias configurações para estes processos, dentre eles podemos citar como os mais empregados:

- Craqueamento térmico é um dos processos mais antigos que existe. Este processo tem como objetivo a redução do peso molecular da mistura de hidrocarbonetos pela simples aplicação

de calor sem sofisticções adicionais como, por exemplo, a adiçāo de hidrogênio. O craqueamento térmico pode assumir três configurações básicas: quebra da viscosidade, craqueamento em fase vapor e craqueamento (Heinshaw, 1989).

- Outro tipo de craqueamento térmico consiste no craqueamento de correntes de vapor. Esse processo é usado em refinaria para produzir hidrocarbonetos olefinicos de várias cargas de alimentação para a manufatura de petroquímicos. No craqueamento catalítico, a quebra das cadeias longas de hidrocarbonetos se da tanto pelo efeito térmico, quanto pela presença de um catalisador, que vai atuar diminuindo a energia de ativação, melhorando a seletividade a determinados produtos durante o processo de craqueamento catalítico.

2.6.2.a Craqueamento Catalítico

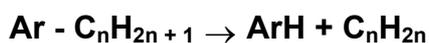
As reações de craqueamento de hidrocarbonetos referem-se à ruptura da ligação carbono-carbono, que é termodinamicamente favorecida em altas temperaturas por ser um processo endotérmico, e é definido como reverso da reação de alquilação e de polimerização. As fórmulas apresentadas respectivamente, são as reações envolvidas no craqueamento de parafinas, olefinas e hidrocarbonetos aromáticos.



$$n = m + p$$

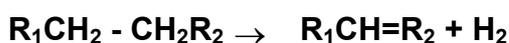


$$n = m + p$$

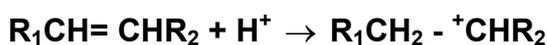


A reação de craqueamento catalítico, segundo Bond, G. C; 1987 podem ser realizadas sempre na presença de catalisadores ácidos e, portanto, é uma reação de baixa especificidade, o que significa que existe uma série de reações paralelas tais como:

- **Desidrogenação para formação do alceno**



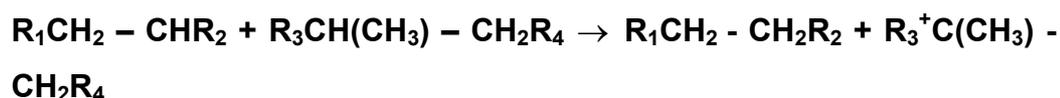
- **Formação do íon carbênio**



- **Migração do grupo metil**



- **Transferência do hidreto**



- **Cisão – β**



Os produtos que se obtêm são hidrocarbonetos de menor peso molecular do que os hidrocarbonetos iniciais, daí o emprego industrial na transformação de óleos pesados. Por outro lado, ocorre em pequenas quantidades à formação de compostos de carbono de alto peso molecular

chamados geralmente de (coque), que permanece sobre a superfície do catalisador desativando-o, ou seja, diminuindo sua atividade catalítica (Ciola; 1981).

CAPÍTULO 3:
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

3.1. Síntese e Caracterização

Neste capítulo descrevem a metodologia utilizada para a síntese dos catalisadores, o processo de caracterização físico-químico e as condições empregadas para avaliação das propriedades catalíticas.

3.1.1. Materiais precursores

Os materiais para a síntese de combustão dos catalisadores estão listados abaixo:

- Nitrato de Cério hexahidratado (99 %, Sigma);
- Nitrato de Cobalto hexahidratado (99 %, Riedel – de Haen);
- Ácido cítrico anidro – utilizado como agente complexante (Lab Synth, 99,9 %);
- Etilenoglicol – utilizado como agente complexante (Lab Synth, 99,9 %);
- Nitrato de estrôncio (CRQ -99 %);
- Uréia – utilizada como agente redutor (Synth);
- Água deionizada, como solvente;

3.1.2. Síntese dos óxidos cerâmicos através do método dos precursores poliméricos

Neste processo utilizou-se a relação molar 3:1 de ácido cítrico e cátions metálicos e o agente complexante (etilenoglicol) foi adicionado numa razão de 40/60 (% massa) em relação ao ácido cítrico. O fluxograma demonstrativo do processo de obtenção dos pós é apresentado abaixo na figura 3.1.

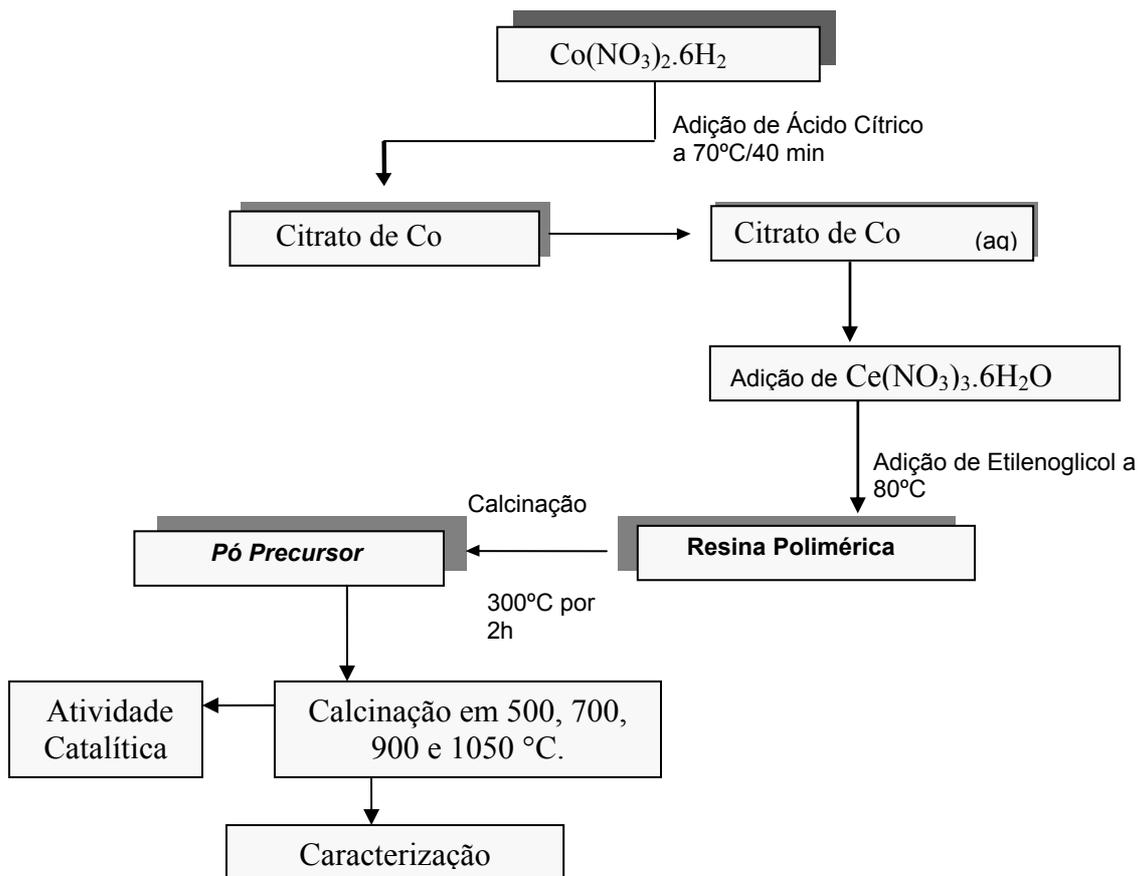


Figura 3.1. Fluxograma demonstrativo das etapas de obtenção do sistema Ce/Co obtidos pelo método de Pechini.

As temperaturas de calcinação foram escolhidas com base nos resultados das curvas de TG dos pós-obtidos. As curvas de TG indicam os

intervalos de temperaturas relativos à decomposição e a posterior estabilização dos materiais.

3.1.2.1. Preparo da Solução precursora para obter os pós-cerâmicos dos óxidos de Ce/Co.

As soluções precursoras contendo os cátions metálicos foram preparadas a partir de nitrato de cobalto hexahidratado, nitrato de cério hexahidratado, ácido cítrico e etilenoglicol. Para a preparação da resina polimérica do sistema Ce/Co, preparou-se inicialmente uma solução de citrato de Cobalto, dissolvendo o nitrato de Cobalto hexahidratado em uma solução de ácido cítrico anidro, até total solubilização. Em seguida determinou-se por análise gravimétrica o percentual em massa de cobalto, calcinando-se em cadinhos de alumina volumes de citrato de cobalto (3 ml) à temperatura de 1000 °C /1 h. Para estimar a percentagem em massa de cobalto, utiliza-se a diferença de massa do material, antes e após a queima, calculando assim o percentual de metal nas soluções de citrato de cobalto. Após este procedimento, sobre as mesmas condições de reação, adicionou-se à solução de nitrato de Cério, até total dissolução. A seguir adicionou-se o etilenoglicol para obtenção da solução polimérica. A solução foi deixada por 2 horas sob temperatura de 90 °C, para evaporação da água e posterior formação da resina polimérica.

Para obtenção do pós do sistema Ce/Co partiu-se do precursor fazendo uma pirólise, em forno resistivo, da resina polimérica a 300 °C /2 h, sob uma razão de aquecimento de 10 °C/mim, para remoção da matéria orgânica e iniciar processo de formação da fase oxida. O pó obtido, após pirólise, foi homogeneizado com auxílio de almofariz e pistilo, com intuito de cominuir as partículas do sistema. Por fim, o material foi fracionado e encaminhado para as calcinações posteriores, as quais foram feitas em regime de temperatura, tempo e razão de aquecimento previamente determinados, 300 °C/2h, 500 °C/2 h, 700 °C/2 h, 900 °C/2 h e 1050 °C/2 h com razão de aquecimento de 10 °C/mim. Também foi realizada simultaneamente análise de Difração de Raios-X, com sistema de adaptador de evolução da temperatura, sendo feitas

análises em 450 °C, 600 °C, 750 °C, 900 °C e 1050 °C para posterior comparação com as amostras calcinadas em forno resistivo.

3.1.3. Síntese dos óxidos cerâmicos através do método de Gel-Combustão

O processo emprega as reações químicas de redox altamente exotérmica entre metais e não-metais, as reações de troca entre compostos reativos ou as reações de redox envolvem compostos e misturas. Foram utilizados 1,4244 g de uréia, obtidos utilizando cálculo da valência do combustível e do oxidante (R.D. Purohit, 2001). Foi mantida uma relação estequiométrica entre os nitratos. Após pesagem, adicionaram-se as massas de 1,7660 g de nitrato de cério e 1,77719 g de nitrato de cobalto no recipiente adequado com uréia e colocado para homogeneização até evaporação parcial da água. O fluxograma demonstrativo do processo de obtenção dos pós é apresentado abaixo na Figura 3.2.

3.1.3.1. Preparo dos Óxidos de Ce/Co pelo processo de Gel-combustão

O método de gel-combustão foi introduzido na literatura com o objetivo de facilitar as sínteses de materiais muito complexos. Este método é caracterizado por ser um processo simples, visto que se tem uma grande economia de energia e tempo para sua realização em relação aos outros métodos tradicionais. Outro fator importante é obtenção de pequenos tamanhos de cristalitos, este apresenta uma influência importante nas propriedades dos materiais preparados.

A solução precursora foi concentrada em chapa de aquecimento até que o excesso de água sofra evaporação, em aproximadamente 350 °C ocorrendo o processo de ignição espontânea. O produto de síntese é um pó com característica fina e de coloração escura.

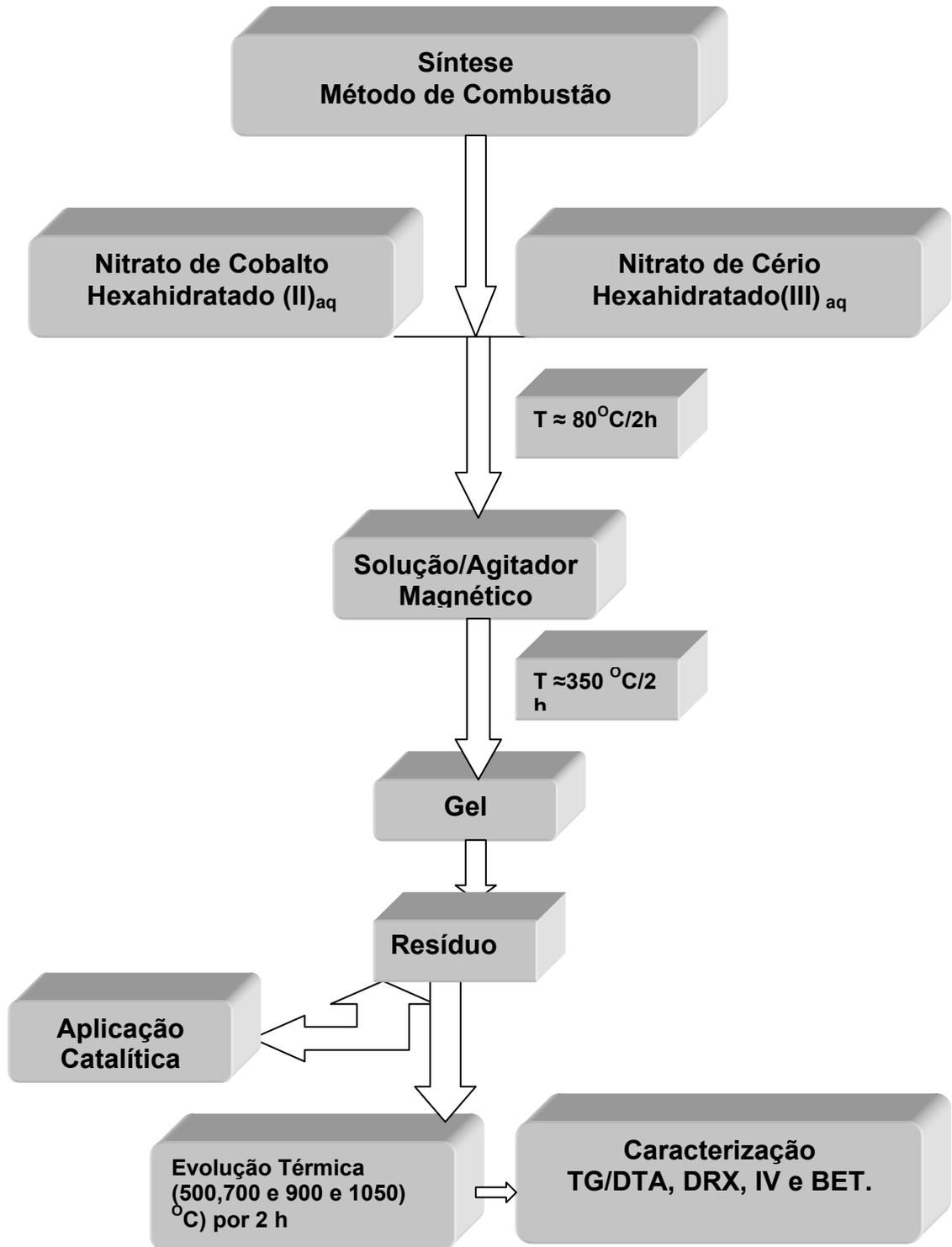


Figura 3.2. Fluxograma demonstrativo das etapas de obtenção do sistema Ce/Co através de reações de Gel-Combustão.

3.2. Caracterização dos Óxidos Cerâmicos

As caracterizações dos óxidos foram realizadas de acordo com o procedimento abaixo, envolvendo a caracterização química dos pós, por intermédio de análise gravimétrica convencional (tabela Y). Caracterização físico-química por espectroscopia a região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA). Estrutural por difração de raios-X (DRX). Morfológica por determinação de área superficial específica pelo método de BET e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.2.1. Gravimetria

A análise gravimétrica foi utilizada para a determinação da concentração de Cobalto nas resinas, pois o cobalto é o formador da rede cristalina. Em um cadinho de alumina, devidamente tarado, foi colocada uma determinada massa da resina e elevado ao forno mufla à temperatura e submetida a uma temperatura inicial de 90 °C, para posteriormente um novo patamar de 300 °C/2 h, finalizando a uma temperatura de 1000 °C por 6 horas. Após resfriamento em dessecador e pesagem, efetuou-se o cálculo para determinação da concentração o cobalto.

3.2.2. Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Os pós foram previamente triturados para homogeneização com o objetivo de se produzir material com granulometria uniforme para obtenção das pastilhas, as quais foram confeccionadas com o KBr, em que a fase óxida foi dispersa e prensada. Os espectros foram obtidos em espectrômetro FTIR 16 PC, da PERKIN ELMER.

3.2.3. Termogravimetria

O material obtido a 300 °C/2 h foi submetido à análise termogravimétrica em sistema simultâneo TG/DTA da TA Instrument, model SDT-2960, acoplado a um sistema de aquisição de dados (unidade computacional). Usou-se uma massa de aproximadamente 5 mg de amostra depositada em um cadinho de platina. A faixa de temperatura de análise foi de 25 a 1000 °C, usando-se uma razão de aquecimento de 10 °C/mim e um fluxo de atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL/mim⁻¹.

3.2.4. Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial foi aplicada para os óxidos obtidos a 300 °C/2 h, utilizando-se um equipamento, modelo DTA-7, PERKIM ELMER, usando a faixa de temperatura de 25 a 1200 °C. Os ensaios foram conduzidos utilizando uma massa da amostra de 35 mg, numa razão de aquecimento de 10 °C/mim, e sob um fluxo de atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL/mim⁻¹.

3.2.5. Difração de Raios-X pelo método do pó

Na caracterização de DRX para materiais sólidos utiliza-se o método de pó que foi realizado através de radiações eletromagnéticas de comprimento de onda determinado do CuK α . O qual é utilizado para determinar a estrutura cristalina, desde que o material em estudo seja sólido e suficientemente cristalino para difratar os raios-X e esteja presente em quantidades maiores que 5 %. Os difratogramas de raios-X das amostras de Ce/Co obtidos em uma varredura de 5 a 80^o graus em um equipamento shimadzu modelo XRD 6000.

Os ensaios foram conduzidos utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e filtro de níquel com uma voltagem e corrente do tubo de 30 KV e 30 mA, respectivamente. A fenda apresentou uma abertura de $0,15^\circ$ e o feixe de raios-X foi defasado em relação à amostra com uma velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$. Nestas condições são observados os picos mais importantes para os sistemas de Cério/cobalto. O efeito a temperatura pode ser acompanhada por observação direta dos difratogramas das amostras. Também foram realizadas análises de difração de raios-X com o adaptador de evolução da temperatura para o sistema de Ce/Co.

3.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura dos materiais cerâmicos foram realizadas em um equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura Ambiental (ESEM), MODELO XL 30, PHILLIPS.

Durante o período de preparação a amostra foi fixada a uma porta-amostra por meio de uma fita de carbono, e submetida a um pré-tratamento que consistiu na deposição de uma fina nanocamada de ouro, com o objetivo de torna a amostra boa condutora de elétrons e desta forma, mostra uma boa qualidade na resolução da imagem.

3.3. Teste Catalítico de Conversão do n-hexano

O sistema utilizado para as reações catalíticas de oxidação do n-hexano é apresentado na figura 3.6

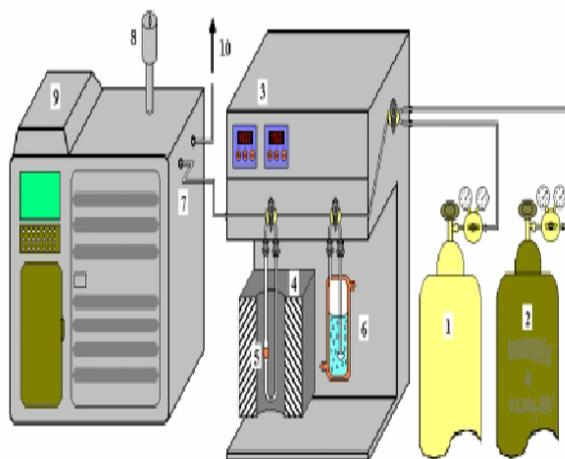


Figura 3.6. Os testes de avaliação catalítica foram conduzidos utilizando-se a unidade experimental mostrada.

A unidade é constituída por um painel seletor de gases, um saturador, um micro reator de quartzo em U, um forno ligado a um programador/controlador de temperatura e um sistema de análise cromatográfica. A unidade é muito versátil, pois permite submeter o catalisador presente no micro-reator a diferentes condições de operação sem que o mesmo entre em contato com a atmosfera.

O Gás foi utilizado em vazão ajustada por válvula micrométrica e medida no Fluxímetro portátil. Válvulas de retenção foram instaladas em todas as linhas, com o objetivo de impedir retorno dos gases através das linhas que não estejam em operação. O saturador de 100 mL de capacidade é empregado como tanque de armazenamento da solução de n-hexano e foi confeccionado em vidro pyrex. O saturador é “encamisado”, possibilitando, se necessário, a circulação de uma solução líquida a uma temperatura fixa utilizando-se, para isso uma bomba peristáltica. A temperatura do saturador é monitorada por um termopar. Controlando a temperatura do líquido circulante, pode-se manter constante a pressão de vapor da solução de n-hexano durante os testes catalíticos.

O micro-reator utilizado, do tipo em U, foi confeccionado em quartzo de 0,64 cm de diâmetro externo e é provido de um bulbo (1,91 cm de diâmetro) onde, por colocação de lã de quartzo, o sólido é suportado. O bulbo possui um

poço para colocação de termopar através do qual a temperatura do sistema é monitorada. O micro-reator é conectado à unidade por flanges de aço inox 316. O aquecimento do reator foi efetuado por um forno, ligado a um programador/controlador de temperatura. O sistema de análise cromatográfica consiste de um cromatógrafo a gás Varian CP3800 com detector de condutividade térmica (TCD) acoplada a um computador.

3.3.1. Estudo das Propriedades Catalíticas para a Reação Modelo de Conversão do n-hexano

Os testes catalíticos foram realizados à pressão de 1 atm em um micro-reator catalítico diferencial de leito fixo com fluxo contínuo tipo PFR (Plug Flow Reactor). Em cada reação foram utilizadas cerca de 15% de fase ativa e 85% de suporte em 200 mg de catalisador/suporte. No sistema obtido por síntese de Pechini, foi utilizada uma alumina com área superficial de $178,63 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. No caso do sistema obtido por Gel-Combustão foi utilizada uma alumina da marca Porogel com 150 mesh.

Inicialmente, a amostra foi ativada antes da reação com o fluxo de nitrogênio de 35 ml/min, a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Após a ativação do catalisador, os vapores do n-hexano arrastado por nitrogênio (gás de arraste) pela linha de fluxo do saturador (amostra) até alcança o micro-reator onde se encontra os catalisadores e ocorre a reação. O reator operou a uma razão F/W (fluxo molar de reagente por grama de catalisador) de $0,85 \text{ mols} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ e temperatura no leito de $450 \text{ }^\circ\text{C}$. As vazões volumétricas foram medidas na saída do reator por um medidor digital de fluxo modelo ADM 1000 (Micronal). O produto e fluente do reator foram o C1, juntamente com os reagentes não consumidos, foram injetados no cromatógrafo a gás, modelo Varian CP3800 com detector de condutividade térmica (TCD) acoplado a um computador para identificação de cada espécie gerada na reação catalítica de conversão do n-hexano.

**CAPÍTULO 4:
RESULTADOS E DISCUSSÕES**

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1. Resultado da Análise Gravimétrica

Os resultados da análise gravimétrica para o sistema de Ce/Co são mostrados na tabela 4.1

Tabela 4.1 - Resultados da análise gravimétrica para o citrato de cobalto

	<i>g cadinho vazio</i>	<i>g cadinho com 3ml de amostra</i>	<i>g cadinho após tratamento térmico</i>
1	33.2985	34.3281	33.3114
2	34.1700	35.1946	34.1825
3	31.1713	32.2022	31.1836

Massa média do óxido de cobalto = **0.0126g**

Com a massa média dos óxidos após tratamento térmico, calculou-se o percentual de cobalto nas soluções de citrato, para assim poder estimar as quantidades dos reagentes (nitrato de cobalto hexahidratado e nitrato de cério hexahidratado, etilenoglicol e ácido cítrico) na preparação da resina polimérica.

4.1.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho, com transformada de Fourier para as amostras de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinadas em forno resistivo a 500, 700, 900 e 1050 °C obtidas por método dos precursores poliméricos são mostrados na Figura 4.1.

A banda observada na região do infravermelho entre 4000 e 3500 cm^{-1} é atribuída ao estiramento O-H proveniente da água de hidratação aprisionada pela resina, bem como aquelas proveniente do grupo O-H do citrato e ainda umidade obtida pela KBr. Uma outra banda é observada em torno de 2500 cm^{-1} e esta relacionada ao estiramento, RCOOR do grupo éster. Na região entre

1550 e 1371 cm^{-1} observa-se uma banda característica referente aos grupos carboxílicos ligados aos metais RCO-M+.

As vibrações em 1550-1310 cm^{-1} estão relacionadas com a coordenação do cátion de cobalto com o grupo carboxilato (Co-L). Os espectros das amostras com diferentes tratamentos térmicos são característicos tipicamente de óxidos (Xiong et al., 1997; Parvulescu et al., 1998). Esses espectros mostram bandas de absorção devido às ligações O-Co-O e Co-O das estruturas internas tetraédricas e octaédricas, respectivamente. Nenhuma banda característica de nitrato iônico foi encontrada no espectro, indicando a completa decomposição desse composto na calcinação acima de 500°C. As bandas de absorção de 665 cm^{-1} e 554 cm^{-1} podem ser atribuídas às ligações internas da estrutura espinélio Co_3O_4 (Garrido Pedrosa A. M., 2003).

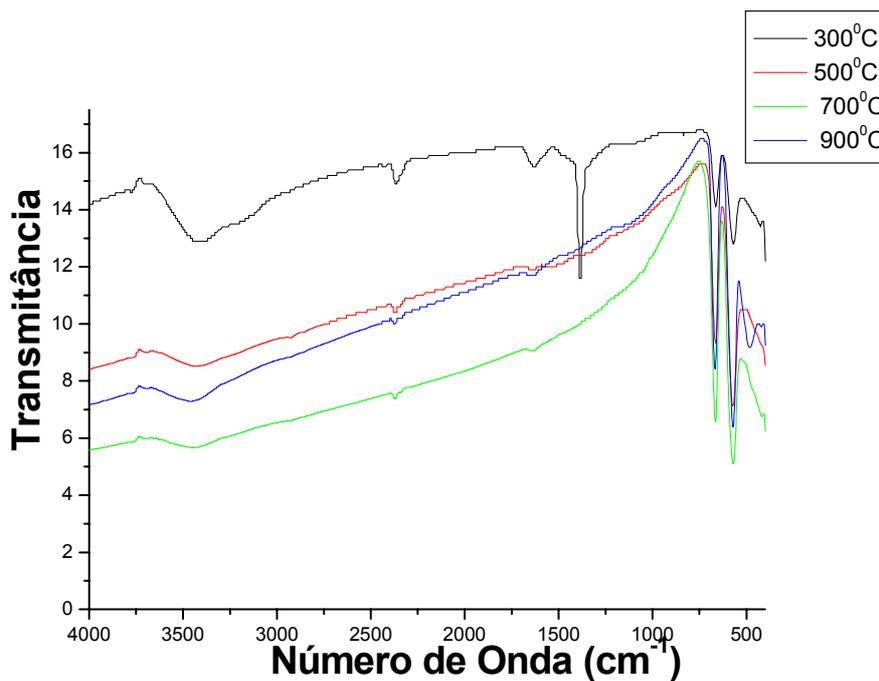


Figura 4.1. Espectros de FTIR para o sistema Ce/Co obtidos por síntese dos precursores poliméricos a 300, 500, 700 e 900 °C.

A Figura 4.2 mostra o espectro de absorção na região do IV para o sistema gel-combustão (Jitka Kirchnerova, 2001), obtido em temperaturas de calcinação de *matriz*, 500 e 700 °C, para as amostras de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$. As

bandas de absorção a $3555\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, - podem ser atribuídas ao estiramento O-H da uréia ao estiramento O-H proveniente da água de hidratação aprisionada pelo sistema e ainda umidade obtida pela KBr, sendo mais intensas as bandas em temperaturas mais baixa. Através das bandas do infravermelho, fica evidenciada a presença da uréia na amostra de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uma outra banda de absorção foi observada em 2900 cm^{-1} e 2360 cm^{-1} , estas podem ser relacionadas ao estiramento da ligação C-N e ao grupo amida, da uréia, pois só ocorre em baixa temperatura. As vibrações em $1550\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas com a coordenação do cátion de cobalto com o grupo carboxilato (CO-M). Esses espectros mostram bandas de absorção devido às ligações $\text{Co}^{(2+)}\text{-O}$ e $\text{Co}^{(3+)}\text{-O}$ das estruturas internas de um espinélio, onde os metais ocupam sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente (Qi Liang et al, 1998). As bandas de 764 e 586 cm^{-1} indicam a presença da formação da estrutura espinélio, relativo ao óxido duplo de cobalto Co_3O_4 , de acordo com (Qi Liang et al, 1998). Nenhuma banda característica de nitrato iônico foi encontrada no espectro, indicando a completa decomposição desse composto.

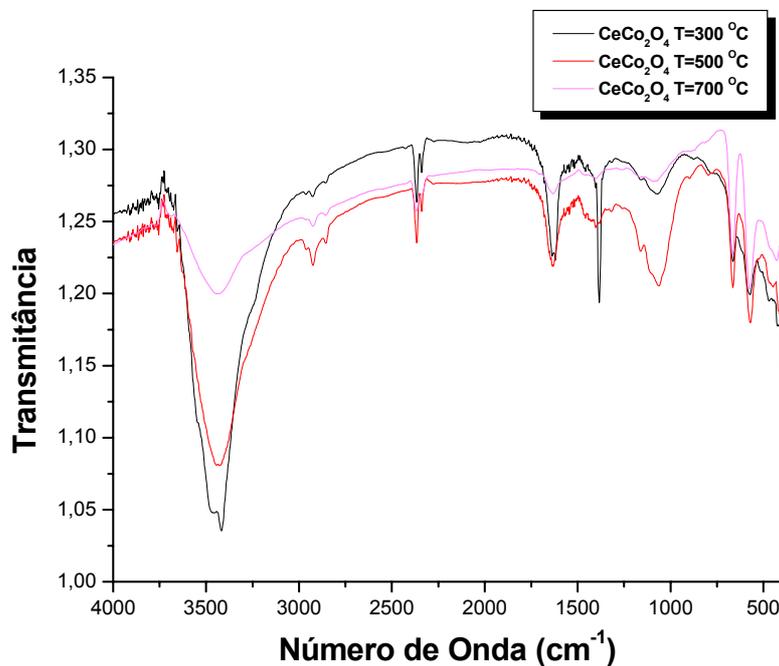


Figura 4.2. Espectros de FTIR para o sistema Ce/Co obtidos por Gel-Combustão a 350, 500 e 700 °C.

As principais diferenças foram relacionadas à fase orgânica utilizada em ambos os métodos de síntese, no caso do sistema obtido pelo método de

pechini foram utilizados etilenoglicol e ácido cítrico em uma proporção de 40/60, favorecendo uma menor interação desta fase com os óxidos formados, devido a 500°C não aparecer nenhuma banda significativa, apenas os picos relativos ao espinélio de cobalto. Já no caso do sistema obtido pelo método de gel-combustão, a fase orgânica (uréia), favoreceu uma interação mais efetiva entre a fase orgânica e os óxidos formados, devido a uma maior estabilidade da fase pelo aumento da temperatura, fato este confirmado por presenças de bandas relativas à uréia a 700°C.

4.1.3. Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 4.3 mostra a curva termogravimétrica correspondente ao material CeO_2/Co_3O_4 obtido em forno resistivo através do método de Pechini (Leite, 1995). O processo de decomposição térmica para o sistema ocorre em três etapas. A primeira etapa ocorre a 100 °C e corresponde a saída de água adsorvida na superfície do material catalítico; a segunda etapa ocorre entre 200 a 600 °C e é referente às quebras das cadeias poliméricas e saídas de moléculas água coordenada aos cátions metálicos e por fim, a terceira etapa ocorre em 900 °C e deve-se à eliminação das fases Carbonáceas. Indicando que nos sistemas a formação das fases é obtida com baixa quantidade de fases carbonáceas, cerca de 9 % em massa, que é uma característica dos compostos a base de cério. A estabilização foi obtida a 1000 °C, os quais foram posteriormente confirmados com uso da técnica de difração de raios-X, pela presença das fases oxida. As análises térmicas mostram compostos de alta estabilidade térmica.

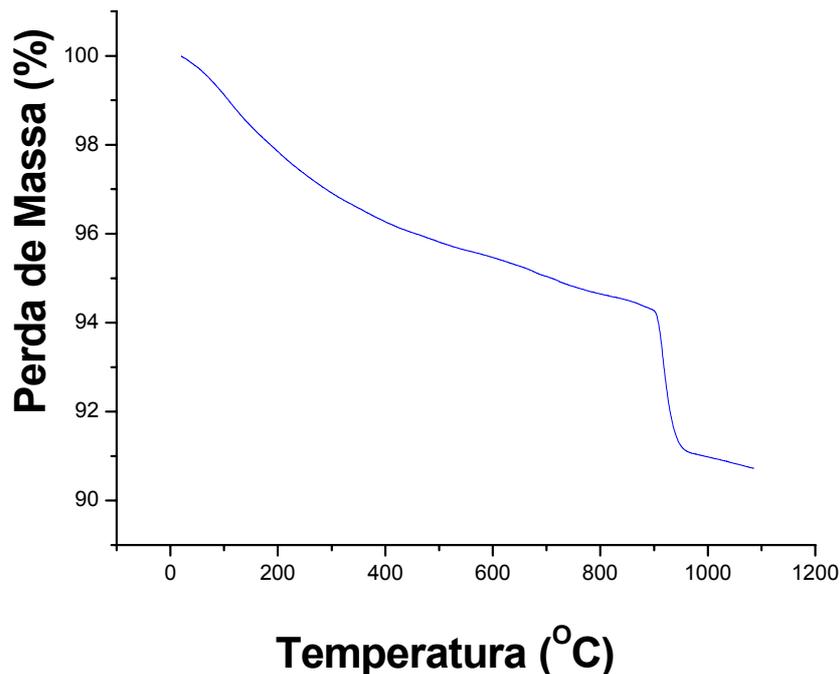


Figura 4.3 - Curva de TG do Ce/Co obtido por método de Pechini a 300 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/mim em atmosfera ambiente.

A curva termogravimétrica do sistema Ce/Co obtida por processo de gel-combustão (R.D. Purohita, 2001), em chapa de aquecimento em 350 °C é apresentada na Figura 4.4. A curva termogravimétrica mostra que faixa de perda de massa é da ordem de 23 %, indicando que na reação de Gel-Combustão, as fases carbonáceas (uréia) estão presentes em maior quantidade em relação ao método de Pechini. Possivelmente este maior percentual de perda de massa, ocorre devido à interação e estabilidade relacionada à uréia. Uma boa estabilidade térmica do material foi obtida, mostrando uma posterior aplicação em reações em alta temperatura. O processo de decomposição térmica para o sistema ocorre em três etapas bem definidas, em contra partida o perfil da curva de análise térmica do método de Pechini, onde os eventos estão sobrepostos. A primeira etapa ocorre até 100 °C e corresponde a saída de água adsorvida na superfície do material catalítico. E a segunda etapa ocorre entre 200 a 600 °C e é referente às quebras das cadeias poliméricas e saídas de moléculas de água coordenada aos cátions metálicos e a eliminação das fases Carbonáceas e por fim, a

terceira etapa em 900 °C ocorre uma reação do estado sólido, onde a redução de cobalto Co^{+3} e Co^{+2} presente em uma estrutura espinélio, a cobalto metálico, atingindo a estabilidade em forma de $\text{Co}_{\text{metálico}}$, resultado este, confirmado por análise térmica diferencial (DTA) e DRX.

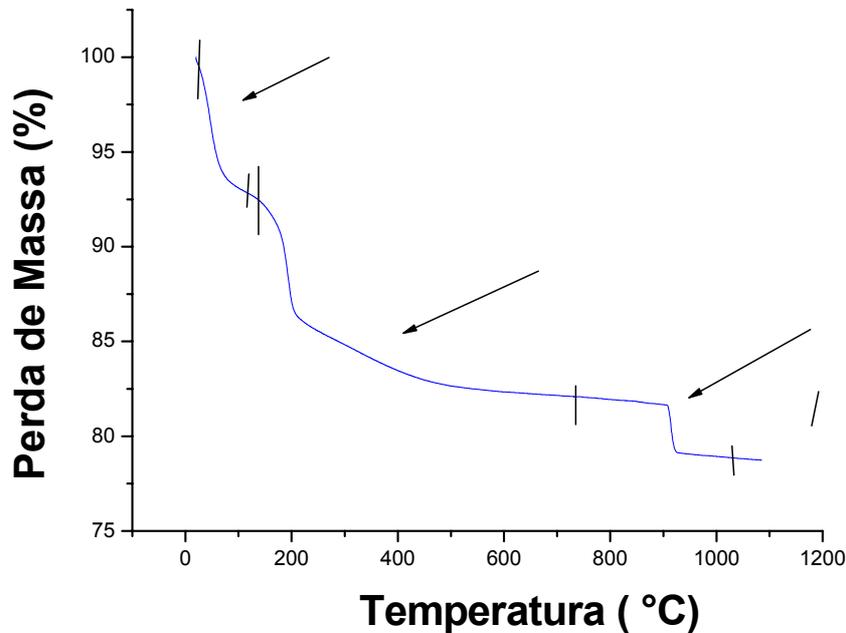


Figura 4.4. Curva de TG do Ce/Co obtido por método de gel-combustão a 350 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/mim em atmosfera ambiente.

As análises termogravimétricas, mostram que no material obtido pelo método de gel-combustão, o perfil da curva foi melhor detalhado, indicando principalmente que a saída de água e posterior saída de material orgânico e formação da fase óxida tiveram cada um sua temperatura específica de decomposição, este fato foi ampliado pelo maiores valores de áreas superficiais obtidos por este método. Em contrapartida, o material obtido pelo método de pechini, o perfil da curva mostra decomposições sobrepostas, indicando maior dificuldade de decomposição devido a menor quantidade de material orgânico e um maior valor de área superficial obtida para o sistema.

4.1.4. Análise Térmica Diferencial – DTA

A Figura 4.5, mostra a curva de DTA para o sistema Cério/Cobalto obtido em forno resistivo através do método de pechini. Através da análise de DTA para o sistema obtido Cério/Cobalto calcinado a 300 °C por 2h, observa-se a ocorrência de dois eventos, o primeiro foi superficial e contínuo, ou seja, ocorre de 110 °C a 450 °C, e pode ser atribuída a constante perda de água e posterior perda de matéria orgânica do material. Com relação ao segundo evento, de caráter endotérmico, pode ser atribuído a uma reestruturação sofrida pelo espinélio de cobalto, onde o Co^{+2} pode estar sendo oxidado e levado a ocupar mais sítios octaédricos, isto ainda sendo catalisado pelo aumento da temperatura, pois o evento ocorre em 939,6 °C. Este resultado pode ser confirmado posteriormente pela análise de DRX em forno resistivo, onde não se observou presença de nova fase. Já no caso, onde as análises de DRX realizadas com o adaptador de evolução da temperatura, ocorre uma transformação da fase espinélio Co_3O_4 , por um processo de redução por temperatura de Co^{+3} e Co^{+2} a $\text{Co}_{\text{metálico}}$, fato observado no trabalho de H.C. Wang et al, através da análise TPR-H um compósito cerâmico de Ce/Co possui 2 picos de redução de 300 a 500 °C, o qual o primeiro pico é relativo a redução de Co^{+3} a Co^{+2} representado pelas formulas químicas de Co_3O_4 a CoO , e o segundo pico relativo a redução de Co^{+2} a $\text{Co}_{\text{metálico}}$ representado pelas formulas químicas de CoO a $\text{Co}_{\text{metálico}}$, além disso a questão da adição de cério ao sistema pode influenciar de 2 formas: A primeira com relação à interação entre as fases que ocorre na superfície do material Co–O–Ce, a qual dificulta a redução da forma CoO_x . A segunda com relação à dispersão do CoO_x , quanto mais material disperso mais facilmente a espécie pode reduzir.

Isto pode ser confirmado pela difração de raios-X, com adaptador de evolução da temperatura programada mostrado na Figura 4.4. O fato da amostra estar situada em uma câmara de tamanho pequeno e não ter tempo de estabilização, pois o programa de temperatura passa o tempo de uma leitura no goniômetro e evoluiu para outra temperatura superior, gera uma maior ação da fase de óxido de cobalto auxiliando o processo de redução..

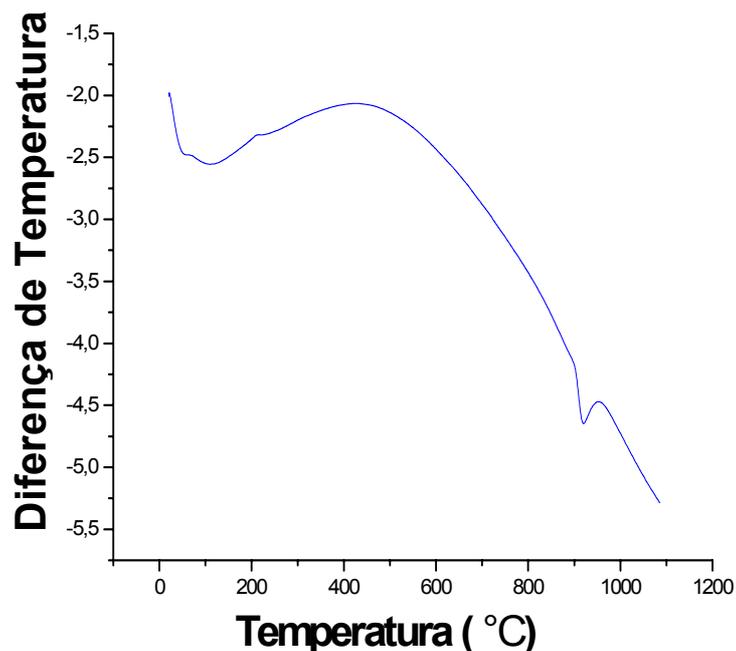


Figura 4.5 - Curva de DTA do Ce/Co obtido por método de Pechini a 300 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/mim em atmosfera ambiente.

Por intermédio do DTA, mostrado na Figura 4.6 para o sistema Ce/Co obtidos por reação de Gel-Combustão a 350 °C observa-se a ocorrência de três eventos, o primeiro, em torno de 100 °C, de caráter endotérmico, relativo à saída de água adsorvida na superfície do sistema Ce/Co, é observado na Figura 4.6. O segundo pico, de caráter exotérmico, referente à saída de matéria orgânica remanescente e saída de água de constituição. O terceiro pico é endotérmico e refere-se à transformação da fase espinélio do óxido duplo de cobalto Co_3O_4 , por um processo de reação do estado sólido, através de redução do cobalto Co^{+2} e Co^{+3} a $\text{Co}_{\text{metálico}}$, e isto pode ser confirmado pela difração de raios-X. Através da técnica de temperatura programada de dessorção de oxigênio em uma faixa de temperatura de 683-973 K, observou-se que o Co_3O_4 tem uma alta dessorção de oxigênio devido parcialmente a redução da espécie Co_3O_4 para CoO (Jitka Kirchnerova, 2002). Rodrigues e colaboradores em 2002, estudaram catalisadores de cobalto suportados em sílica com alta e baixa interação. Os autores observaram, por TPR, duas regiões de consumo de hidrogênio de acordo com a temperatura de redução das espécies de CoOx presentes:

(a) uma região de baixa temperatura (<550 °C) e outra; (b) região de alta temperatura (>550 °C). Segundo os autores, os catalisadores de Co/SiO₂ de baixa interação mostraram espécies predominantes de CoOx que são reduzidas abaixo de 550 °C. E os catalisadores de Co/SiO₂ de alta interação, as espécies formadas dependem fortemente de quantidade de cobalto.

Para os catalisadores com 35 e 13 % de cobalto de alta interação, foi observada a presença de dois picos de redução a 375 °C e 417 °C característicos da redução de partículas do tipo Co₃O₄ em duas etapas (Co₃O₄ → CoO → Co). Os autores suportaram este resultado por análises de DRX. Então, podemos atribuir o fato de não ter observado a presença da fase Co metálico, no sistema obtido por método de pechini, há existência de uma maior interação entre a fase ativa e o suporte impedindo que ocorra a redução total do espinélio de cobalto Co₃O₄ de acordo com (Rodrigues et al, 2002).

Um fato importante foi o abaixamento da temperatura do evento de transformação da fase espinélio para cobalto metálico no processo por gel-combustão ocorre em 915 °C, já no processo dos precursores poliméricos, ocorre à transformação de fase na temperatura de 939,6⁰C segundo a análise de DTA. Indicando que pode estar havendo uma redução de Co⁺³ para Co⁺² ou ainda uma migração de sítios tetraédricos para sítios octaédricos (J D LEE), devido a essa transformação não gerar uma fase na técnica de difração de raios-X.

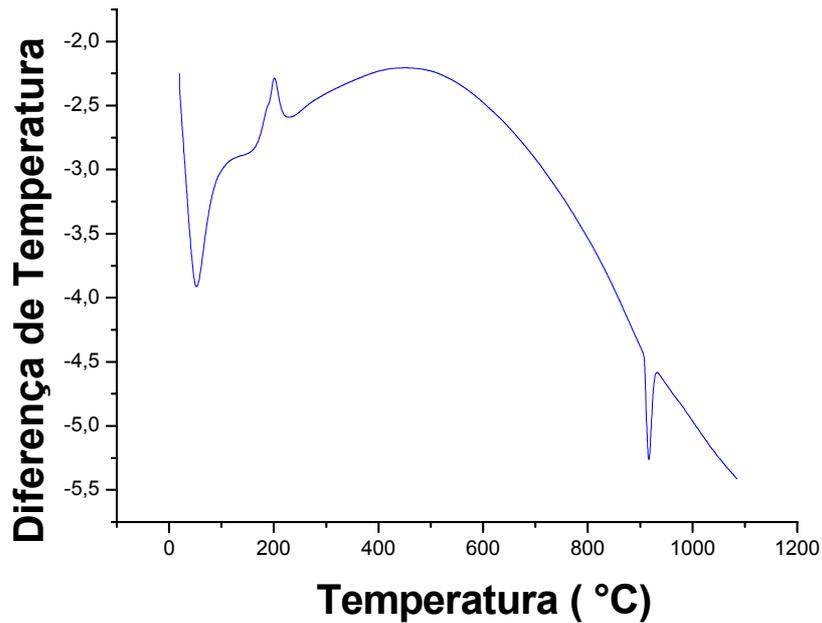


Figura 4.6 - Curva de DTA do Ce/Co obtido por método de gel-combustão a 350 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/mim em atmosfera ambiente.

4.1.5. Difração de Raios-X Pelo Método do Pó (DRX)

As amostras de Cério e cobalto obtidos pelo método dos precursores poliméricos, também foram caracterizadas por difração de raios-X. Em todas as composições analisadas foram identificados picos de difração bem definidos e com elevado grau de cristalização, característicos das fases $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_{\text{metálico}}$ (JCPDS # 34-0394), (JCPDS # 42-2467) e (JCPDS # 89-7093), respectivamente.

Os resultados de difração de raios-X, referentes aos sistemas obtidos por síntese dos precursores poliméricos, foram caracterizados por sistema com o adaptador de evolução da temperatura nas seguintes temperaturas 450, 600, 750, 900 e 1050 °C e amostras calcinadas em forno resistivo nas temperaturas de 500, 700, 900 e 1050 °C, ambos os resultados são apresentados nas figuras 4.7 e 4.8.

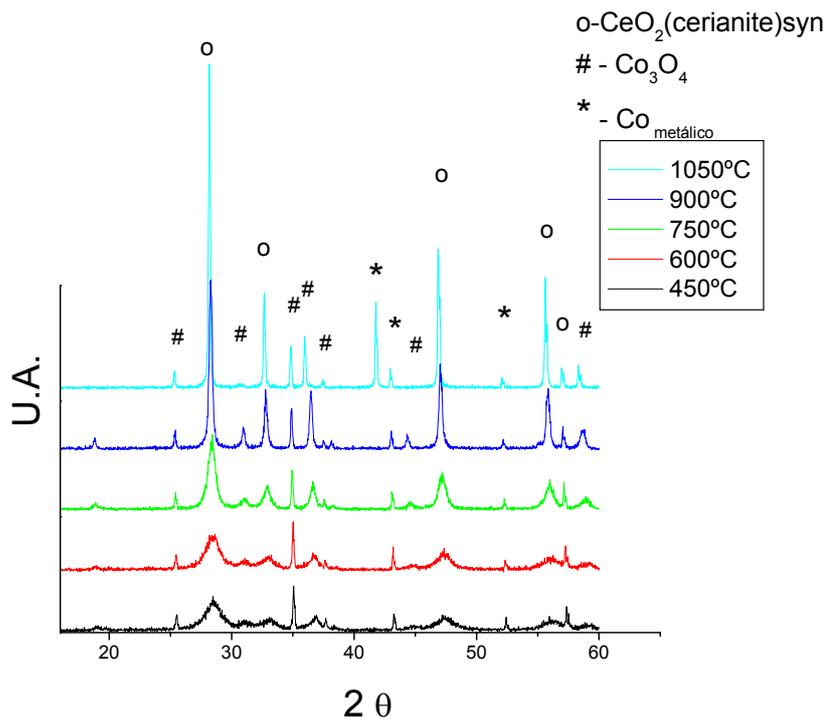


Figura 4.7 – Difratomogramas de Raios-X dos catalisadores de Ce/Co adquiridos com o sistema de adaptador de evolução da temperatura obtidos por método de Pechini.

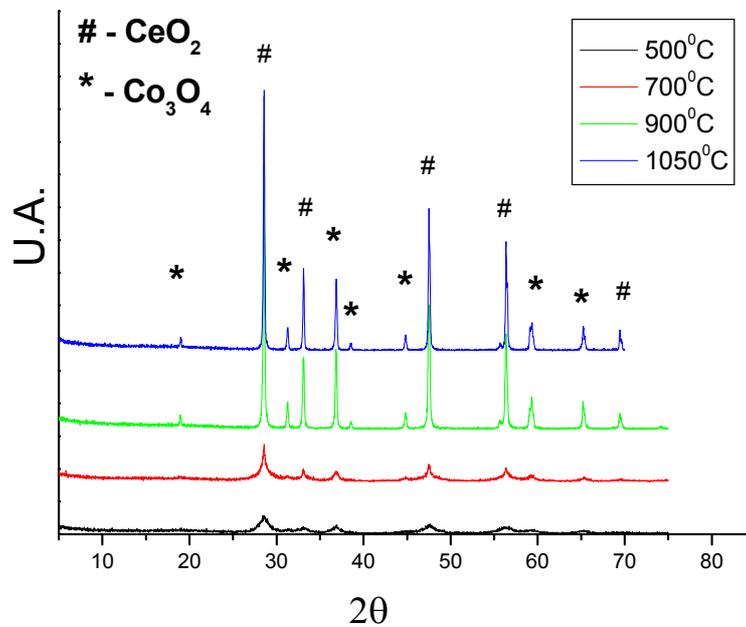


Figura 4.8 – Difratomogramas de Raios-X dos catalisadores de Ce/Co calcinados em forno resistivo obtidos por método de Pechini.

Os gráficos de DRX obtidos com o sistema de evolução da temperatura mostram que as intensidades obtidas são menores que as comparadas em forno resistivo, além dos picos estarem muito próximos um dos outros, houve uma diminuição no número de fases que compõem o sistema, indicando que o sistema guarda tensões e deformações. Isto se deve principalmente o fato de que em forno resistivo as amostras tiveram 120 minutos de patamar em cada temperatura de calcinação, favorecendo uma maior estabilização por partes de ambas as fases $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ e gerando, como resultado, picos com intensidades maiores e melhor definição. Os sistemas a baixa temperatura com cerca de $450\text{ }^\circ\text{C}$ mostrou-se com característica amorfa, entretanto, os principais picos das fases óxida já se apresentavam. O sistema inicia sua cristalização em $450\text{ }^\circ\text{C}$ no sistema com adaptador de evolução da temperatura e $500\text{ }^\circ\text{C}$ no sistema de forno resistivo. No sistema de forno resistivo houve a formação das espécies $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, ou seja, uma mistura de óxido de cério com estrutura da fluorita de cálcio assumindo uma arranjo cúbico de face centrada e de um espinélio de óxido de cobalto, onde o Co^{+2} e Co^{+3} estão situados em um arranjo cúbico de face centrada, de acordo com a Figura 2.8. Segundo Garrido A.M.P. et al, 2003 o cobalto está presente em forma de um espinélio simples onde assume um arranjo cúbico de face centrada, no qual os íons Co^{+2} e Co^{+3} ocupam sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Dados estes confirmados por Difração de raios-X pelas cartas (JCPDS # 34-0394) e (JCPDS # 42-2467). Já no caso, onde o sistema envolve o adaptador de evolução da temperatura, houve a formação das fases $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_{\text{metálico}}$, de acordo com a Figura 4.8. Os difratogramas dispostos na Figura 4.8, mostra um aumento da cristalinidade do material a $900\text{ }^\circ\text{C}$, tal, onde está representado o aumento do tamanho médio de cristalito em função da temperatura. Este comportamento é similar a outros trabalhos obtidos literatura Popa e colaboradores, 2002.

Na Figura 4.9, está representado os difratogramas das amostras de Ce/Co obtidas por método de gel-combustão calcinada em forno resistivo a 500 , 700 , 900 , e $1050\text{ }^\circ\text{C}$. Em todas as composições analisadas, foram identificados picos de difração bem definidos e com elevado grau de cristalização, característicos das fases $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_{\text{metálico}}$ (JCPDS # 34-0394), (JCPDS # 42-2467) e (JCPDS # 89-7093) respectivamente.

Verificou-se que a amostra analisada é formada pelo Co^{+2} e Co^{+3} , dando origem a picos característicos da estrutura espinélio de cobalto Co_3O_4 . Todo o cobalto disponível forma o espinélio, a baixa temperatura, parte se oxida e forma Co^{+3} , ocupando sítios octaédricos e tetraédricos (J D LEE). O fato se explica pelo cério se oxidar e passar de Ce^{+3} para Ce^{+4} , formando uma fase estável de CeO_2 . De acordo com as análises de DTA, podemos verificar que o sistema obtido por Gel-Combustão, onde todo cobalto se reduziu a cobalto metálico, em altas temperaturas, evento este, que ocorre em $915\text{ }^\circ\text{C}$, confirmado segundo os gráficos de DRX, podendo ser observado a $900\text{ }^\circ\text{C} \pm \Delta T$, devido a variações sofridas por forno resistivo, onde a variação de temperatura favoreceu este fato (Jitka Kirchnerova, 2002). Segundo os difratogramas dispostos na figura 4.9, observou-se um aumento da cristalinidade do material a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

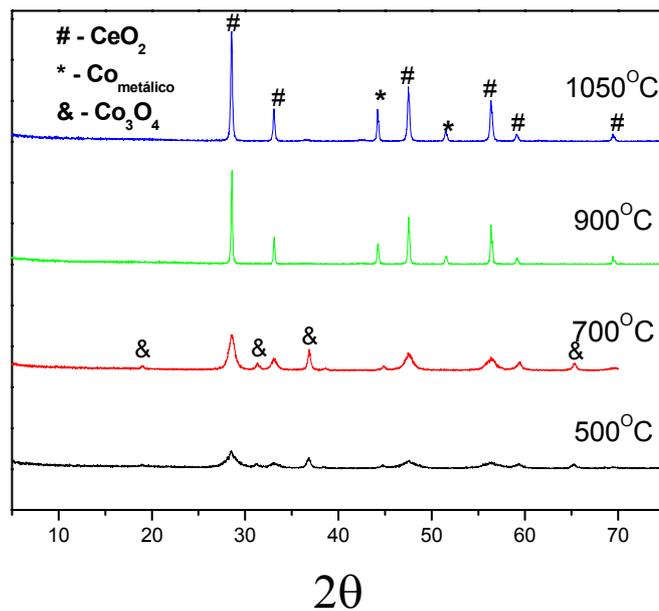


Figura 4.9 – Difratogramas de Raios-X dos catalisadores de Ce/Co calcinados em forno resistivo as temperaturas de 500, 700, 900 e $1050\text{ }^\circ\text{C}$ obtidos por método de Gel-combustão.

4.1.6. Resultado das análises de área superficial obtida pelo método de BET para o sistema obtido por síntese de Pechini

As medidas de área superficial específica para os pós $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ obtidos por método de pechini, calcinados a 500, 700, 900 e 1050°C por 2h, foram obtidas pelo método BET. Os resultados mostrados na tabela 4.2 sugerem que o aumento da temperatura do tratamento térmico permite uma melhor organização estrutural dos materiais, o que foi constatado através da difração de raios X, mostrado na figura 4.5 e conseqüentemente ocasiona uma diminuição da área superficial. Porém a amostra de 500°C obteve um abaixamento de área superficial, contrariando a tendência, nesta temperatura o material guarda certa quantidade de material amorfo. Segundo Garrido A. P. et al, 2003, a amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinada a 500 °C tem a maior quantidade de carbono segundo análise química elementar, o qual supera o aumento da cristalinidade, gerando um resultado de área inferior ao esperado.

Tabela 4.2 – Dada de área superficial obtido pelo método de BET para o sistema Ce/Co através do método de Pechini

$\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_{\text{metálico}}$ Temperatura °C	Área superficial $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
500°C	22,5674
700°C	63,6128
900°C	54,6818
1050°C	34,1010

As medidas de área superficial específica para os pós $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_{\text{metálico}}$ obtidos por método de Gel-Combustão, calcinados a 500 e 700 °C por 2h, foram obtidas pelo método BET. Os resultados mostrados na Tabela 4.3 sugerem que o aumento da temperatura de tratamento térmico permite uma melhor organização estrutural dos materiais, o que foi constatado através da difração de raios X, e, conseqüentemente, ocasiona uma diminuição da área superficial, devido ao crescimento cristalino obtido nestas

temperaturas. É observado um material com range de área superficial superior aos materiais obtidos pelo método de Pechini (Leite, 1995; Kakihana, 1996), porém o mesmo segue uma proporcionalidade similar. Principalmente devido à obtenção de matérias com características amorfa reduzida, proporcionando uma medida mais próxima da realidade como mostra os MEVs.

Tabela 4.3 – Dada de área superficial obtidos pelo método de BET para o sistema Ce/Co obtido através do método de Gel-Combustão

CeO ₂ /Co ₃ O ₄ /Co _{metálico} TEMPERATURA °C	Área Superficial m ² . g ⁻¹
500°C	50,7416
700°C	133,1570
900°C	-
1050°C	-

4.1.7. Micrografias Eletrônicas de Varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura dos óxidos cerâmicos obtidos em forno resistivo através do método dos precursores poliméricos calcinados a 500 °C, 700 °C, 900 °C e 1050 °C são mostradas nas figuras 4.10 a 4.13. Observando as micrografias, pode-se verificar a formação de aglomerados com tamanho variando entre 2 e 50 µm. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostram que a formação de aglomerados é fortemente predominante em todo o sistema estudado, demonstrando que este fato é consequência do método de Pechini (Pechini, 1967; Nobre, 1996). Estes aglomerados apresentam-se com morfologia irregular na forma de esferas e com características de espumas, para temperaturas mais baixas, indicando presença de fase amorfa e com o aumento da temperatura ocorre a transição das formas irregulares e espumadas para formas mais cristalinas confirmadas

pela presença de partículas mais pontiagudas e com planos cristalográficos bem definidos. As fases identificadas através de difração de raios-X como: $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ são constituídas de pequenas partículas em escala nanométrica de acordo com a Figura 4.10-b.

Sobre a superfície dos aglomerados das fases $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ foi possível observar pequenos aglomerados de coloração mais clara e aglomerados maiores de coloração mais escura. Para identificar melhor esta diferença, Figura 4.10-c, mostra uma análise no módulo elétrons retro-espalhado, onde podemos contrastar que a fase CeO_2 que faz referencia a fase de maior peso molecular, deve interagir com os elétrons retro-espalhados de forma mais efetiva, gerando um material com coloração mais clara na micrografia.

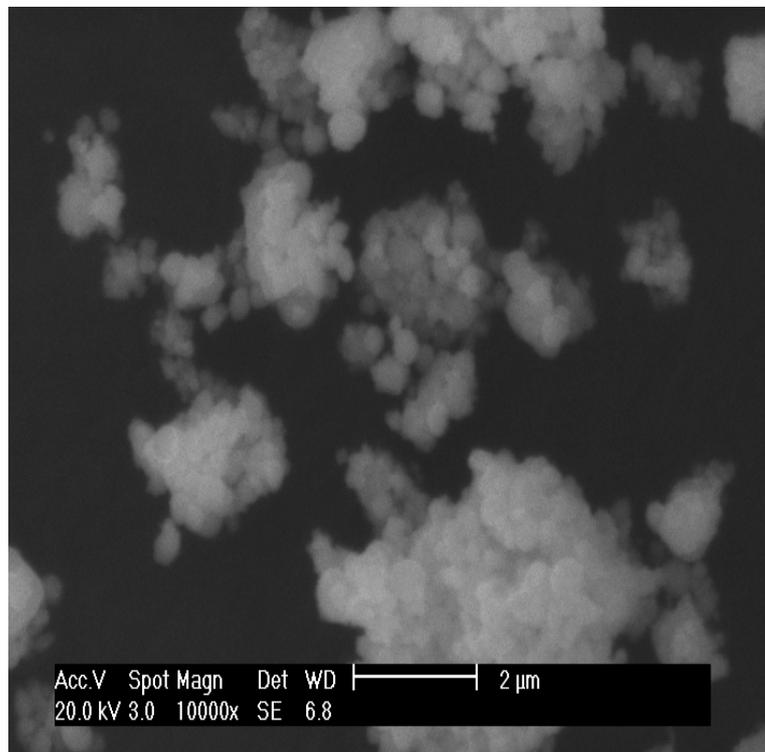


Figura 4.10 a. Micrografia eletrônica de varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$.

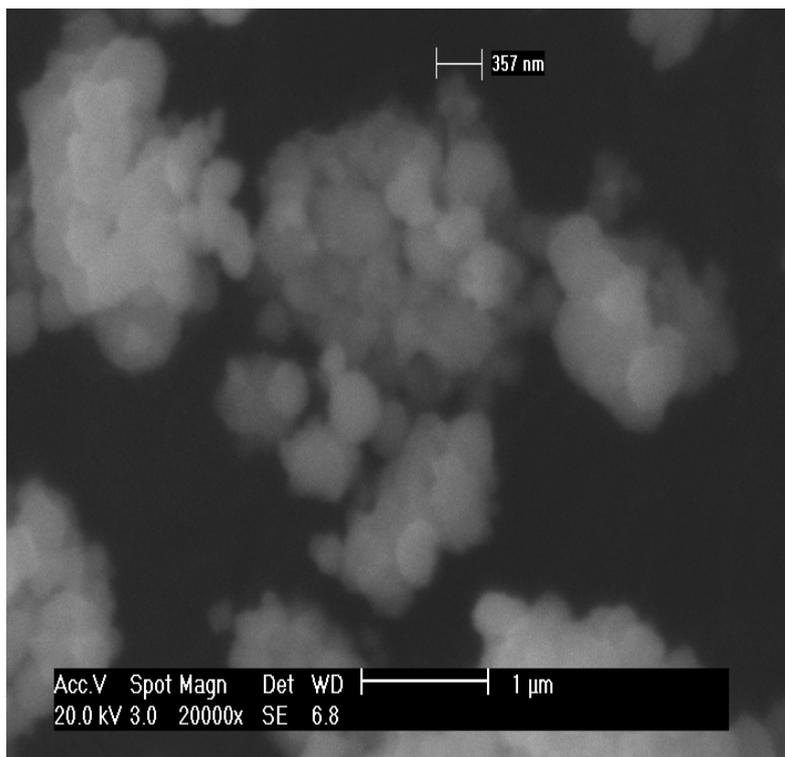


Figura 4.10-b. Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$.

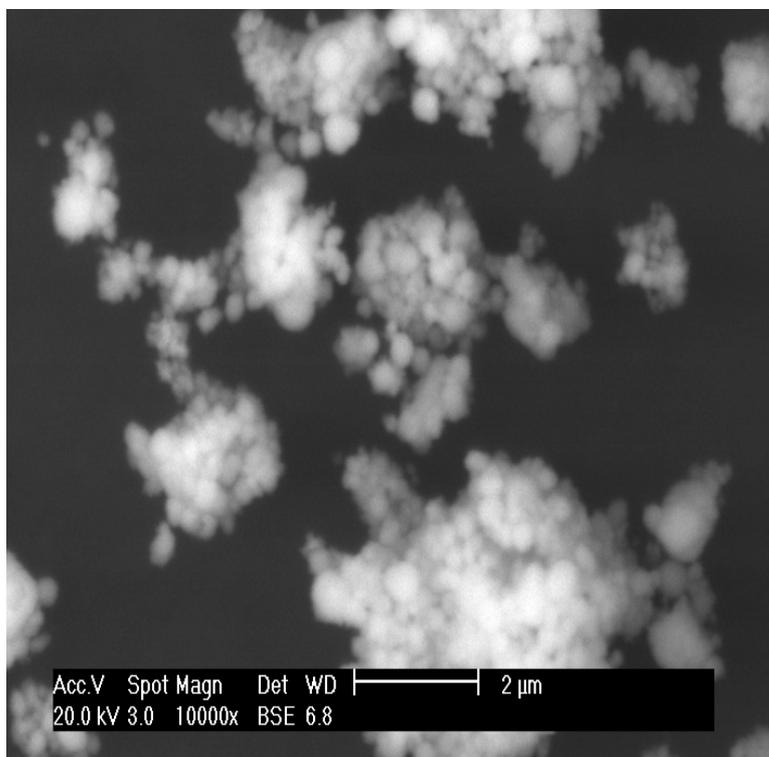


Figura 4.10- c Micrografia eletrônica de Varredura no módulo elétron retro-espalhado para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$.

Com o aumento da temperatura, as micrografias eletrônicas de varredura dos óxidos cerâmicos a 700 °C/2 h, são mostradas nas figuras 4.11-a e 4.11-b. As amostras mostram um material formado de partículas de tamanho pequeno e alguns aglomerados maiores de superfície irregular, este fato, refere-se à remoção de água e a presença de fases carbonáceas, podendo ser confirmado por intermédio de espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) e por análise termogravimétrica (TG). Porém, as fases estão adquirindo características mais cristalinas, pois as formas arredondadas começam a ser menos pronunciada. (Sung Woo et al, 2007). As imagens dos MEVs da amostra calcinada a 900 °C/2 h, são mostradas nas figuras 4.12-a e 4.12-b, Os óxidos cerâmicos Ce/Co que compõem a fases cristalinas do material assumem formas com maior característica cristalina, devido a diminuição das formas esponjosas (formas amorfas), identificada na micrografia eletrônica de varredura (MEV) em temperaturas mais baixas. A presença de cristais com alguns planos cristalinos bem definidos, além do crescimento das partículas cristalinas. Ambas as fases estão bem definidas na micrografia. Na amostra de Ce/Co calcinada a 1050 °C são apresentadas nas figuras 4.13-a, 4.13-b e 4.13-c, as imagens mostram que as partículas estão assumindo formas totalmente cristalinas e ausência total de material amorfo, além das fases estarem bem definidas. Este resultado concorda com os resultados obtidos por FTIR e TG.

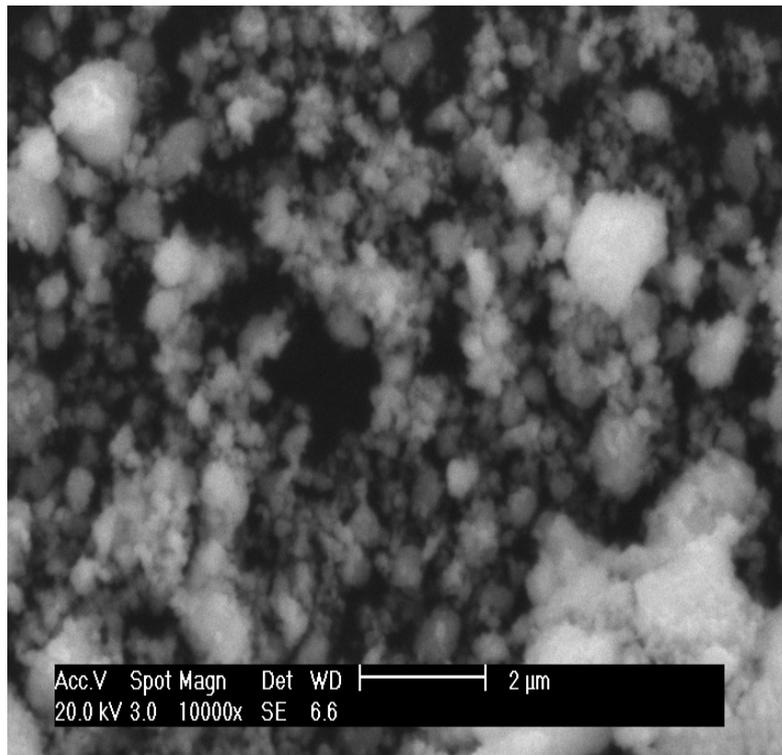


Figura 4.11-a. Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$.

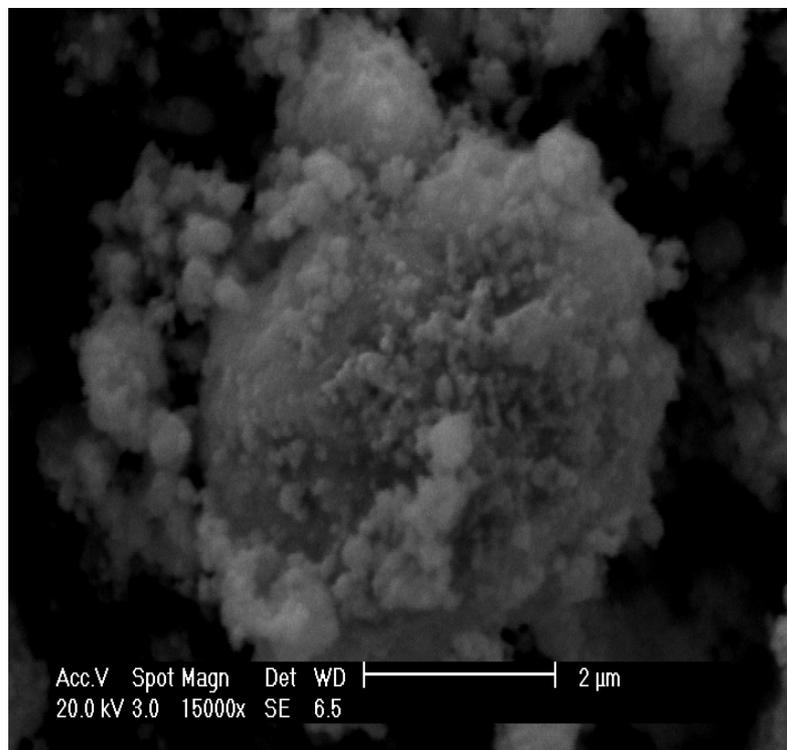


Figura 4.11-b. Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$.

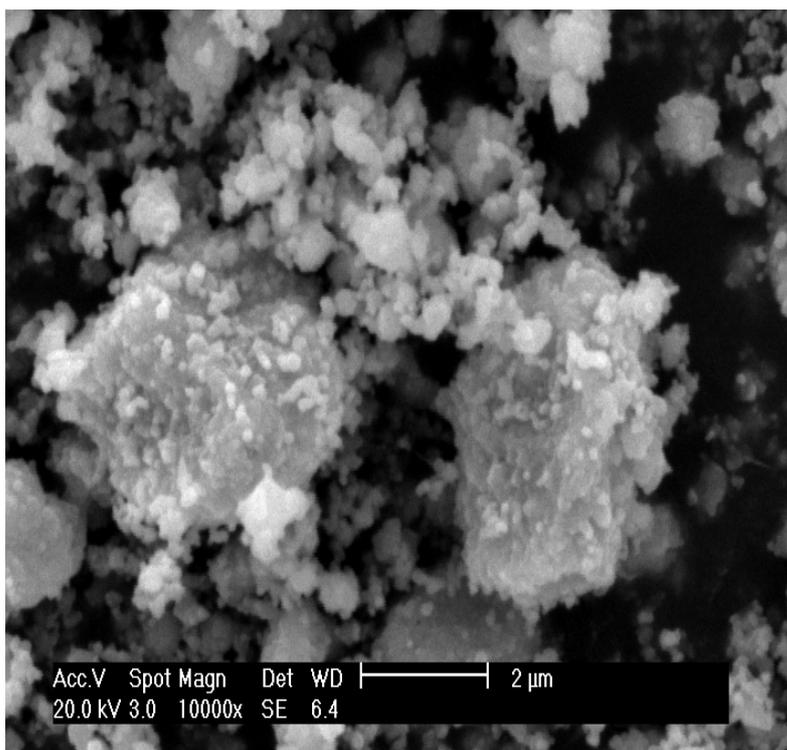


Figura 4.12-a Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de CeO₂/Co₃O₄ calcinado a 900 °C/2 h.

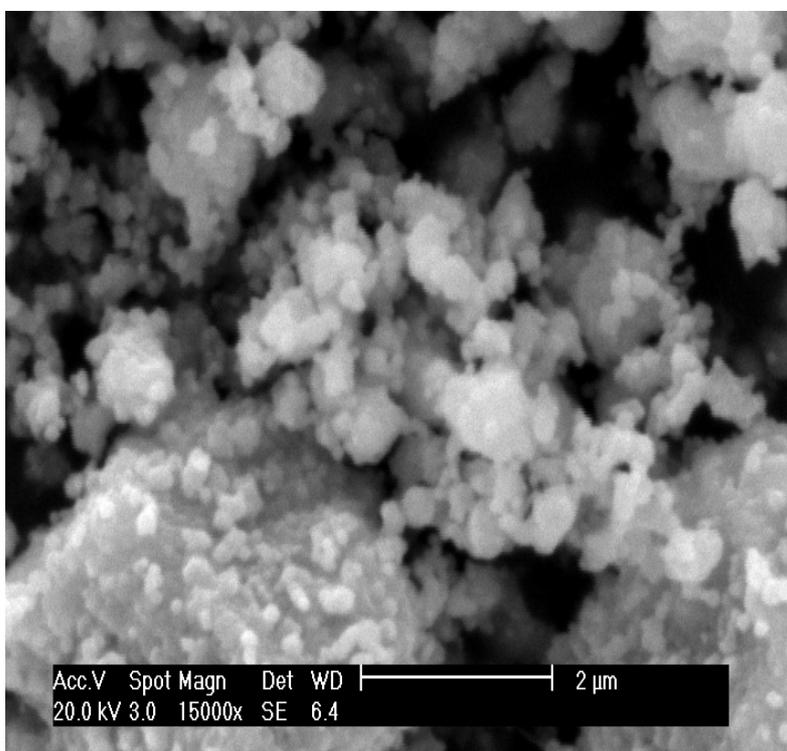


Figura 4.12-b Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de CeO₂/Co₃O₄ calcinado a 900 °C/2 h.

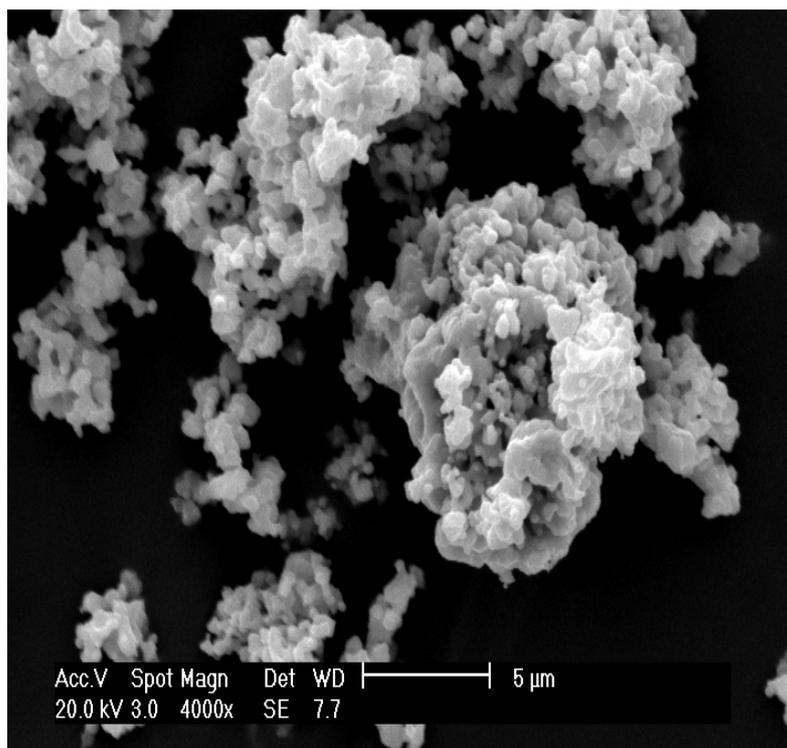


Figura 4.13-a. Micrografia eletrônica de Varredura com para amostra de CeO₂/Co₃O₄ calcinado a 1050 °C/2 h.

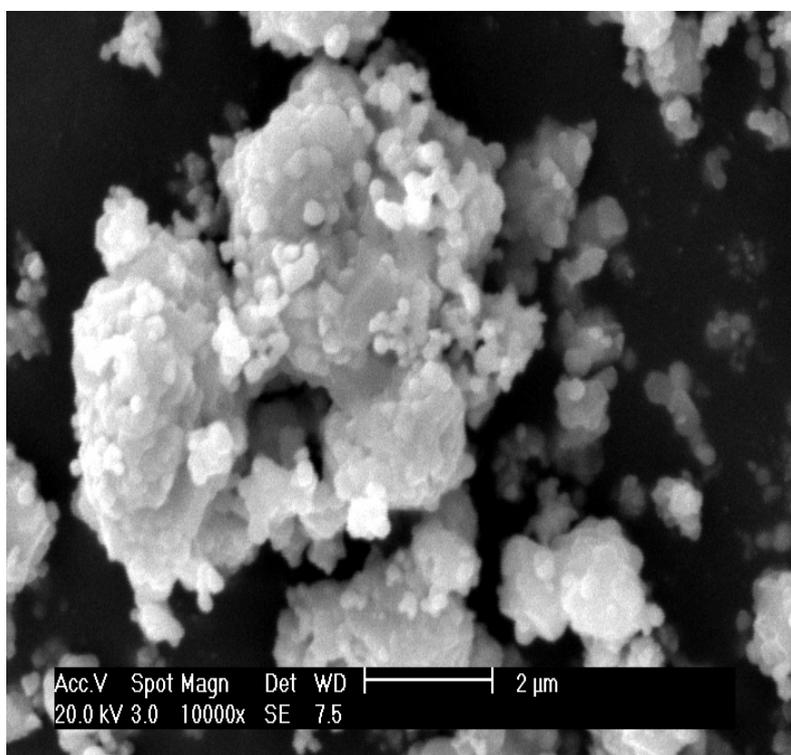


Figura 4.13-b. Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de CeO₂/Co₃O₄ calcinado a 1050 °C/2 h.

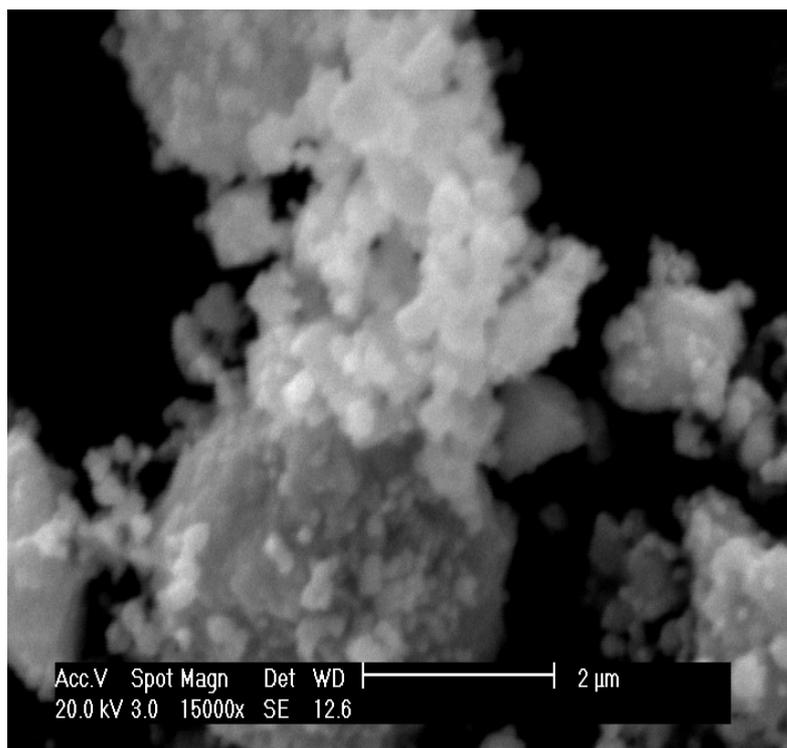


Figura 4.13-c. Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $1050\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$.

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) dos materiais obtidos por método de gel-combustão calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ são apresentadas nas Figuras 4.14-a e 4.14-b. Na Figura 4.14-a mostra um material com aglomerados e com uma maior porosidade em relação ao mesmo material obtido através do método de Pechini. Um outro aspecto foi à obtenção de uma morfologia um pouco mais cristalina, característico da síntese de Gel-Combustão (C. H. Yan, 1999). Com um aumento de $10000\times$ mostrado na Figura 4.14-b, podemos ver que uma das fases está segregada na superfície da outra fase. Aumentando a temperatura para $700\text{ }^\circ\text{C}$, podemos avaliar a morfologia do material em função do aumento da temperatura, mostradas na figura 4.15-a, 4.15-b e 4.15-c. As imagens 4.15-a e 4.15-b, mostram, que começa a haver partículas cristalinas misturadas em um material de característica amorfa e o aumento da porosidade superficial do material, também pode ser observado. Já no caso da imagem 4.15-c, mostra um MEV realizado em módulo elétrons retro-espalhados, onde foi permitido observar a presença das duas fases que compõem o sistema, sendo a fase de menor peso molecular, a fase de um contraste mais claro e a fase de maior peso

molecular um contraste mais escuro. As figuras 4.16-a, 4.16-b e 4.16-c, mostram as micrografias para os catalisadores de $\text{CeO}_2/\text{Co}_{\text{metálico}}$, obtidos a 900°C , podemos observar que o tamanho médio dos aglomerados e das partículas aumentou em relação a temperatura mais baixa, a figura 4.16-b, mostra uma ampliação de 10000X e permite observar que o material obtido por método de Gel-Combustão tem esta característica. A figura 4.16-c define um outro indício do processo de redução do espinélio de cobalto Co_3O_4 a cobalto metálico $\text{Co}_{\text{metálico}}$, devido mostrar um contraste de coloração mais intenso entre as fases, indicando que houve o aparecimento de uma nova fase, concordando com o trabalho de Jitka Kirchnerova, 2002. As micrografias eletrônicas de varredura apresentadas nas figuras 4.17-a, 4.17-b e 4.17-c, representam as imagens dos catalisadores obtidos a 1050°C , onde se pode observar um material livre de material amorfo, pois os aglomerados e as partículas que compõem o sistema aumentaram o tamanho médio das partículas confirmado através da técnica de Drx em função da temperatura de calcinação. Houve uma diminuição da porosidade residual observada nas micrografias.

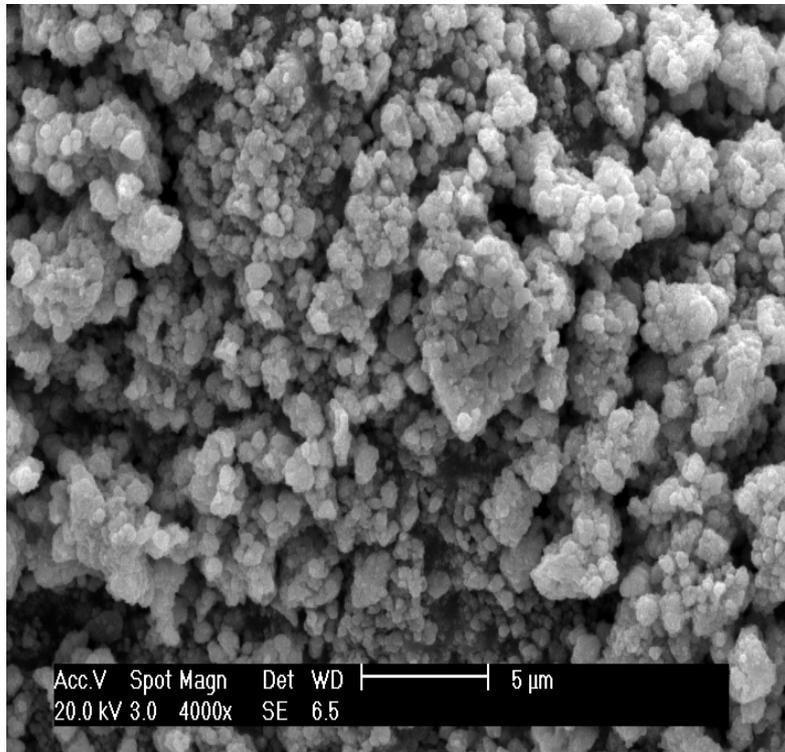


Figura 4.14-a. Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $500^\circ\text{C}/2\text{ h}$ obtidos por Gel-combustão.

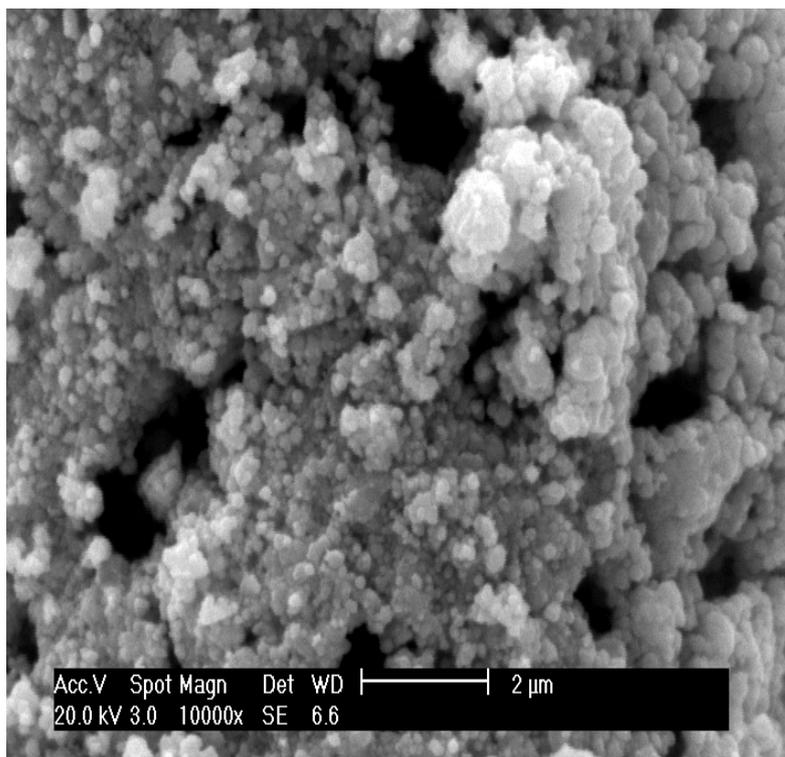


Figura 4.14-b. Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a 500 °C/2 h obtidos por método de gel-combustão.

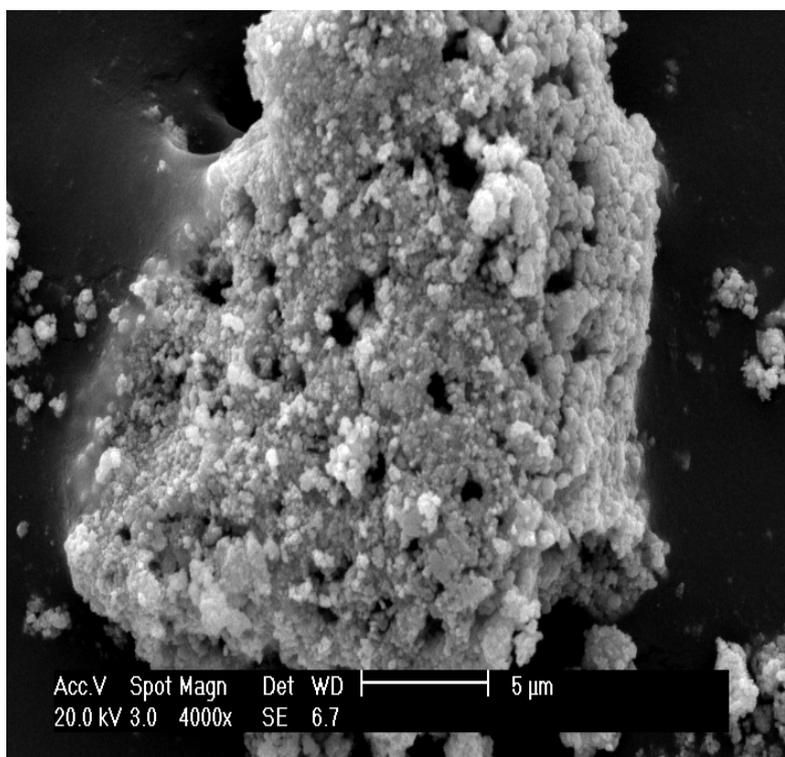


Figura 4.15-a. Micrografia eletrônica de Varredura com para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a 700 °C/2 h obtidos por método de gel-combustão.

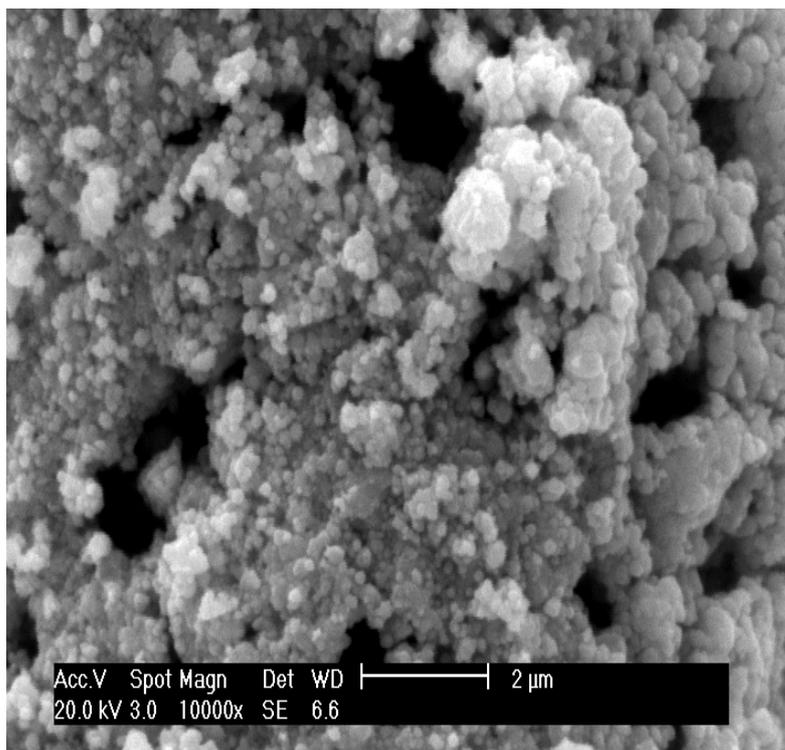


Figura 4.15-b. Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ obtidos por método de gel-combustão.

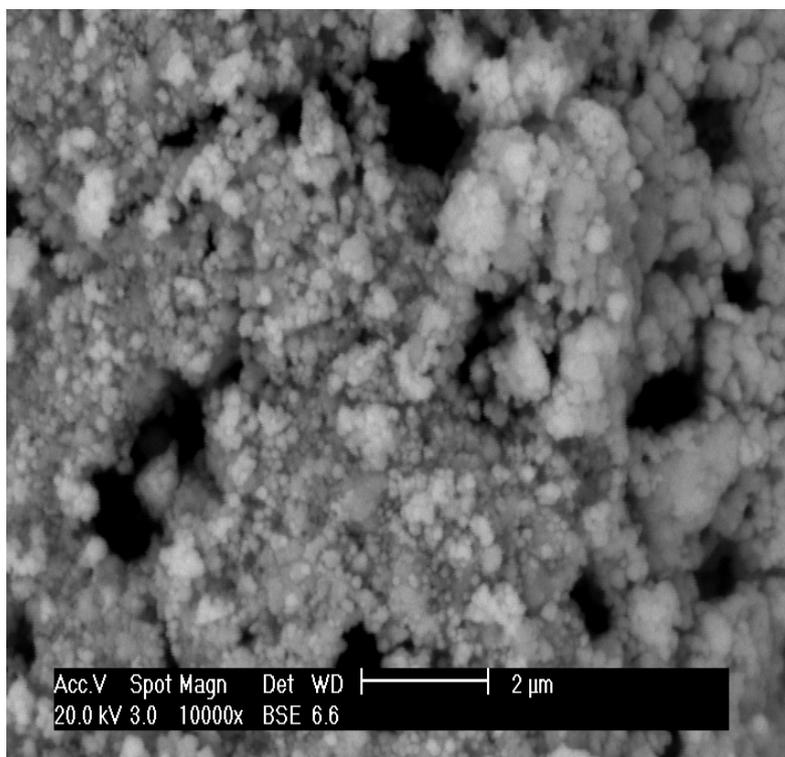


Figura 4.15-c. Micrografia eletrônica de Varredura no módulo elétrons retro-espalhados para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ obtidos por método de gel-combustão.

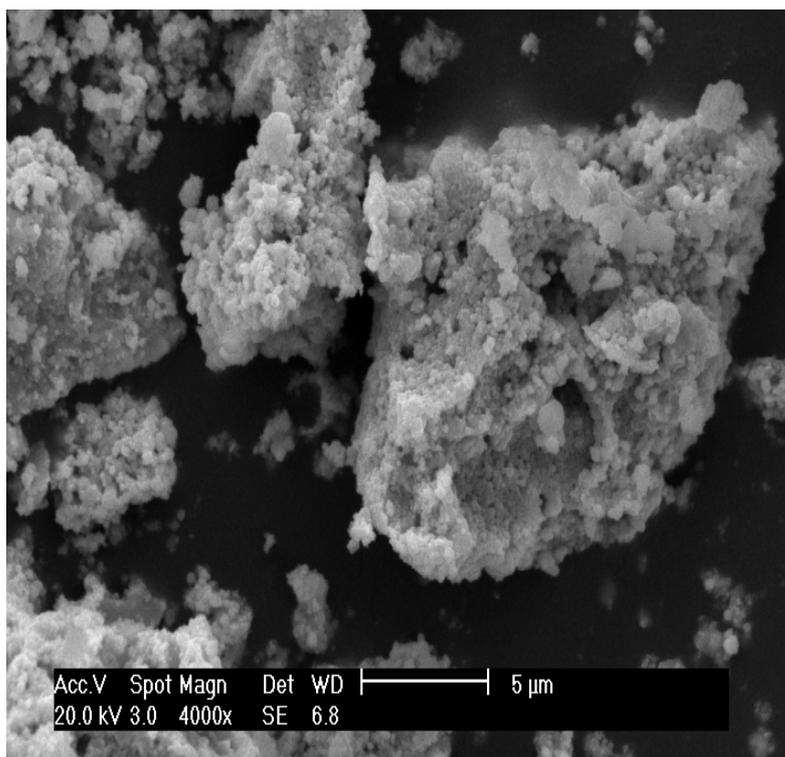


Figura 4.16-a. Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_{\text{metálico}}$ calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ obtidos por método de gel-combustão.

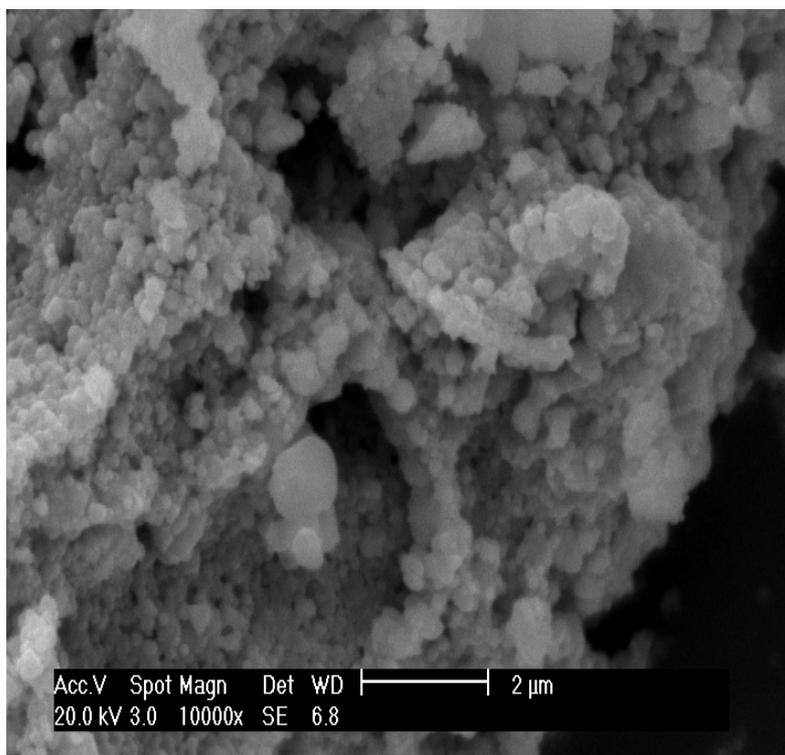


Figura 4.16-b. Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_{\text{metálico}}$ calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ obtidos por método de gel-combustão.

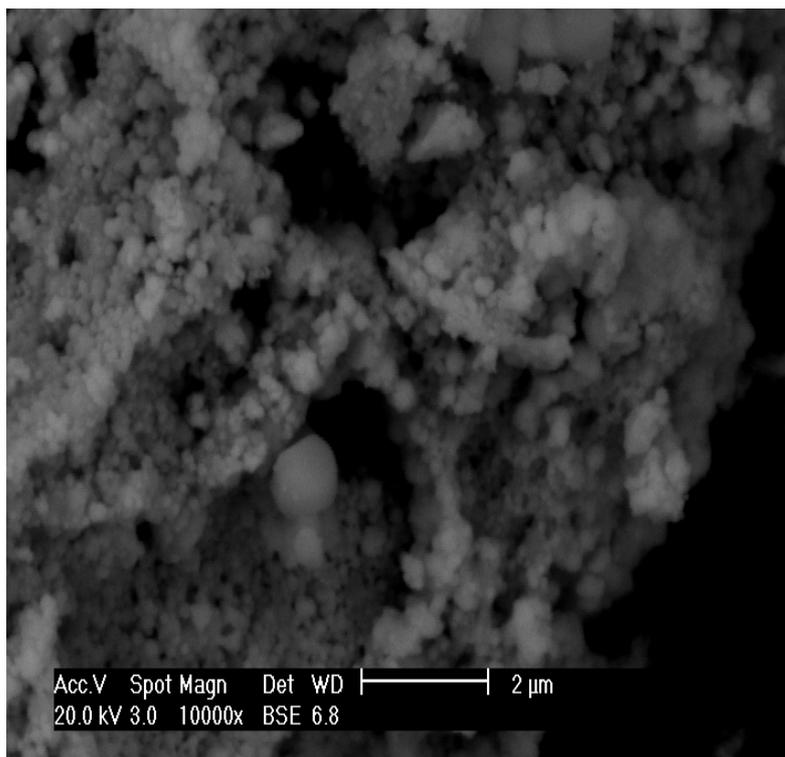


Figura 4.16-c. Micrografia eletrônica de Varredura no módulo elétrons retro-espalhados para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_{\text{metálico}}$ calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ obtidos por método de gel-combustão.

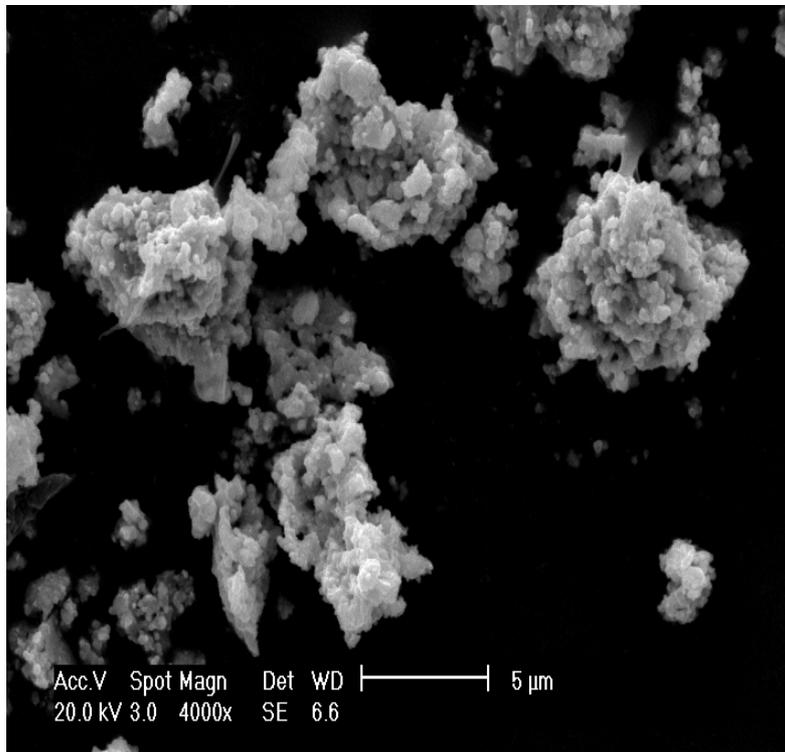


Figura 4.17-a. Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_{\text{metálico}}$ calcinado a $1050\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ obtidos por método de gel-combustão.

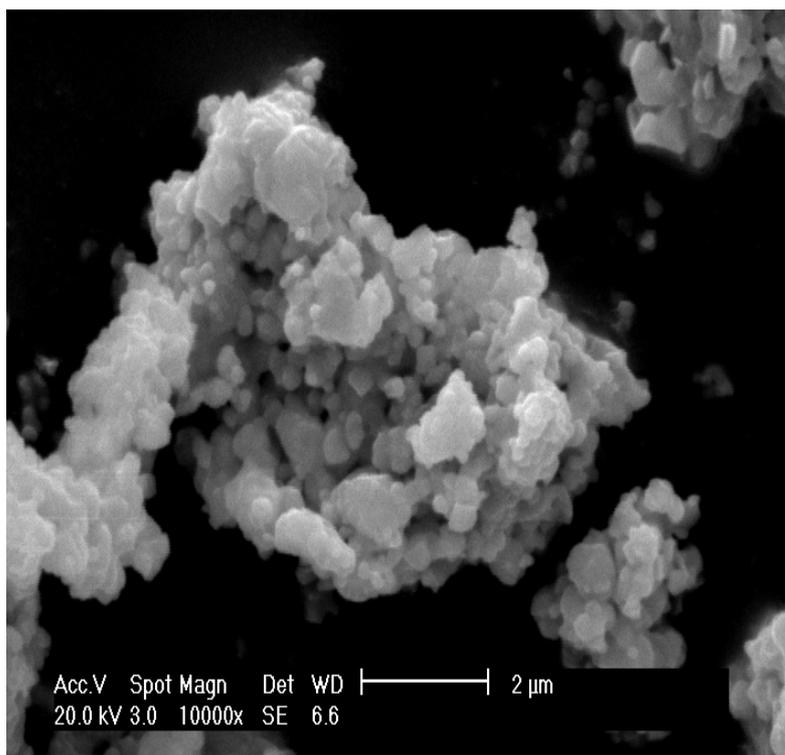


Figura 4.17-b. Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_{\text{metálico}}$ calcinado a $1050\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ obtidos por método de gel-combustão.

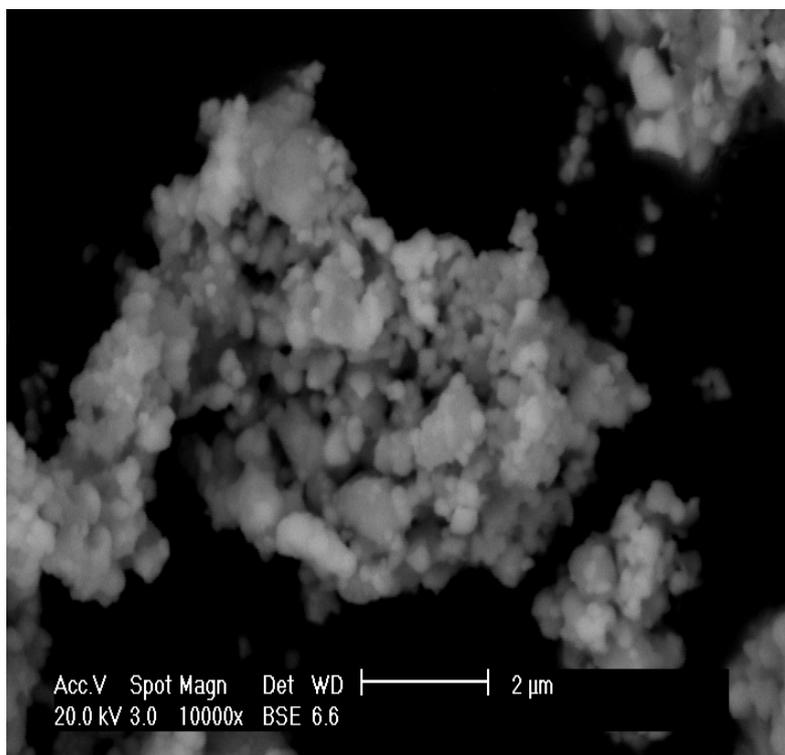


Figura 4.17-c. Micrografia eletrônica de Varredura no módulo elétrons retro-espalhados para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_{\text{metálico}}$ calcinado a $1050\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ obtidos por método de gel-combustão.

4.2. Reações de Oxidação Parcial de n-Hexano

A atividade catalítica das amostras de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ obtidas através do método de precursores poliméricos e amostras de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_{\text{metálico}}$ obtidas através do método de Gel-combustão, foram avaliadas mediante o estudo da reação de Oxidação Parcial de n-hexano nas figuras 4.18 e 4.19 e a seletividade através das Tabelas 4.3 e 4.4, os gráficos mostram a conversão em função das temperaturas de calcinação em forno resistivo. Os testes catalíticos da Oxidação Parcial do n-hexano foram realizados com as amostras calcinadas a 500, 700, 900 e 1050 °C, por 2 horas, de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ obtidos pelo método dos precursores poliméricos e $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_{\text{metálico}}$, obtidos pelo método de Gel-Combustão, ambos suportados em alumina com 15 % de fase ativa, com o objetivo de avaliar a conversão e seletividade dos catalisadores.

4.2.1 Resultado das Reações de Oxidação Parcial dos catalisadores Ce/Co obtidos através do método de Pechini

Os testes catalíticos para oxidação parcial do n-hexano foram realizadas com as amostras $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinadas em forno resistivo a 500, 700, 900 e 1050 °C, por 2 horas suportadas em alumina na proporção de 15 % de catalisador para 85 % de suporte Al_2O_3 com uma área superficial de 178,63 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Todas as amostras passaram 2 horas ativando a superfície em atmosfera inerte de N_2 .

Segundo os cromatogramas, foram obtidos tipicamente os compostos para o $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ na seguinte ordem de eluição: C1, H_2O , i-butano, n-butano. Alguns compostos não foram identificados pelo detector TCD, os quais denominam de picos desconhecidos. A seletividade fornecida pela Tabela 4.4 mostra que os catalisadores são todos seletivos a C1, que pode ser atribuído a CO_2 (Garrido A. P. 2003), porém a baixa temperatura 500 °C e 700 °C mostra uma alta seletividade a estas espécies, no caso dos catalisadores obtidos a 900 °C, obtem-se uma maior seletividade atribuída aos picos não detectados e uma diminuição da seletividade a C1 pelo detector de condutividade térmica

TCD (picos desconhecidos), no caso de 1050 °C, o fato foi o aumento da seletividade a C1 e uma diminuição da seletividade aos picos desconhecidos, como produto de reação. De acordo com Garrido A. P. et al, 2003, mostraram que maior seletividade deste tipo de catalisador é obtida em relação a CO₂, porém os autores utilizaram um sistema CG/MS, onde a caracterização para CO₂ é específica. Segundo dados da literatura (Shuo Chen e George Manos, 2004) em reações de craqueamento de n-hexano têm um tempo de vida ativa, muito pequeno durante o ciclo catalítico, causando desta forma a desativação dos catalisadores. A obtenção destes resultados se deve, provavelmente, a reações de transferência de hidrogênio ou hidreto (Souza e Aguiar, 1999) do coque formado, migrando até os sítios ácidos ativos e saturando as olefinas fisissorvidas (na forma de íon carbênio), formando preferencialmente alcanos. O catalisador obtido a 700 °C/2 h, foi o que obteve o maior valor de conversão do n-hexano cerca de 40 % de conversão catalítica. Segundo Garrido A. P. et al, 2003, através do mecanismo de oxidação de hidrocarbonetos, que ainda não é totalmente esclarecido em detalhes, porém é normalmente aceito que as espécies superficiais de oxigênio além de ter uma boa mobilidade de volume de oxigênio (condutividade de O⁻²) são os principais sítios ativos destes catalisadores. Ainda sobre o catalisador a 700 °C, a presença de espinélio de cobalto Co₃O₄, este responsável por dois tipos de sítios ativos, o primeiro é a presença de Co⁺² íons responsáveis pela oxidação parcial e Co⁺³, íons responsável pela oxidação total (J.C. Volta 1985), (A. Bielanski, 1991) e (J. Kirchnerova, 2000).

Além disso, as características do suporte utilizado, onde menores áreas superficiais foram utilizadas, 178,63 m².g⁻¹. Isto explica os melhores valores de conversão catalítica para este catalisador, já que 85 % do sistema formado por suporte. A Figura 4.18 apresenta os resultados da conversão em função da temperatura de calcinação dos catalisadores. A conversão aumenta com a diminuição da temperatura do sistema, indicando que a menor cristalinidade do sistema conduz a maiores valores de área superficial, de acordo com dados obtidos através do método de BET, obtendo um material de característica amorfa com uma superfície com alta concentração de defeitos elevando a atividade catalítica do sistema. Os valores de conversão obtidos foram de 3 %

á 39 %, valores que estão de acordo com dados obtidos da literatura para os catalisadores de Cério/Cobalto em oxidação parcial de n-hexano.

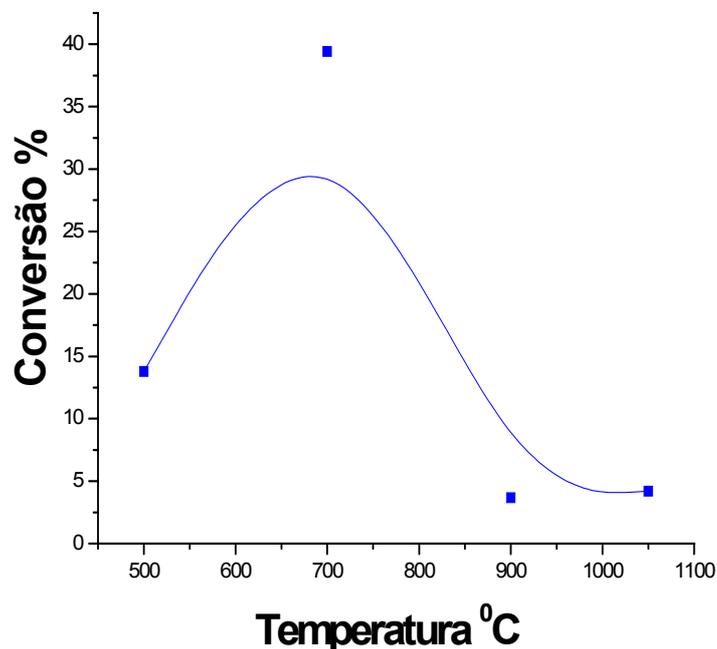


Figura 4.21 – O gráfico de conversão do n-hexano sobre a superfície do catalisador Ce/Co em função da temperatura de calcinação 500, 700, 900 e 1050 °C/2 h, obtidos através do método de Pechini.

Tabela 4.4 - seletividade dos produtos obtidos sobre catalisadores de Ce/Co desenvolvidos pelo método de Pechini

Catalisadores	Conversão	Seletividade				
		S _{C1}	S _{I-C4}	S _{N-C4}	S _{h2o}	S _{desconhecidos}
CeO ₂ /Co ₃ O ₄ 500 °C/2 h	13,7803%	81.93%	0.26%	0.14%	0.76%	12.30%
CeO ₂ /Co ₃ O ₄ 700 °C/2 h	39,4290%	95,69%	0,00%	1.39%	0,21%	3,14%
CeO ₂ /Co ₃ O ₄ 900 °C/2 h	3,6792%	19.09%	1.94%	0.88%	0.25%	59.02%
CeO ₂ /Co ₃ O ₄ 1050 °C/2 h	4,2021%	43.73%	0.24%	0.00%	3.34%	34.95%

4.2.2 Micrografias Eletrônicas de Varredura dos catalisadores $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ obtidos por método de Pechini após aplicação catalítica (desativados).

As Figuras 4.19 e 4.20 mostram a morfologia de desativação do catalisador $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ após a realização da reação de oxidação parcial do n-hexano sobre os catalisadores de Ce/Co. Podemos notar a formação de uma rede de caráter amorfo circulando todas as partículas dos catalisadores, impedindo que eles entrem em contato com o reagente e assim dificultando a continuidade da reação. Este tipo de rede amorfa é chamado de coque.

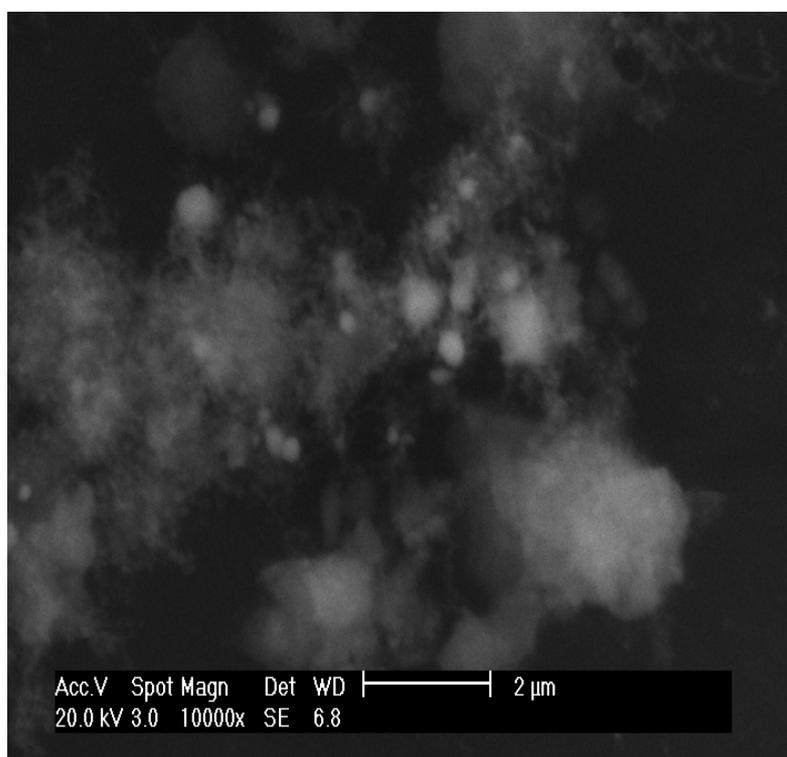


Figura 4.19 - Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$, obtidos por método de Pechini.

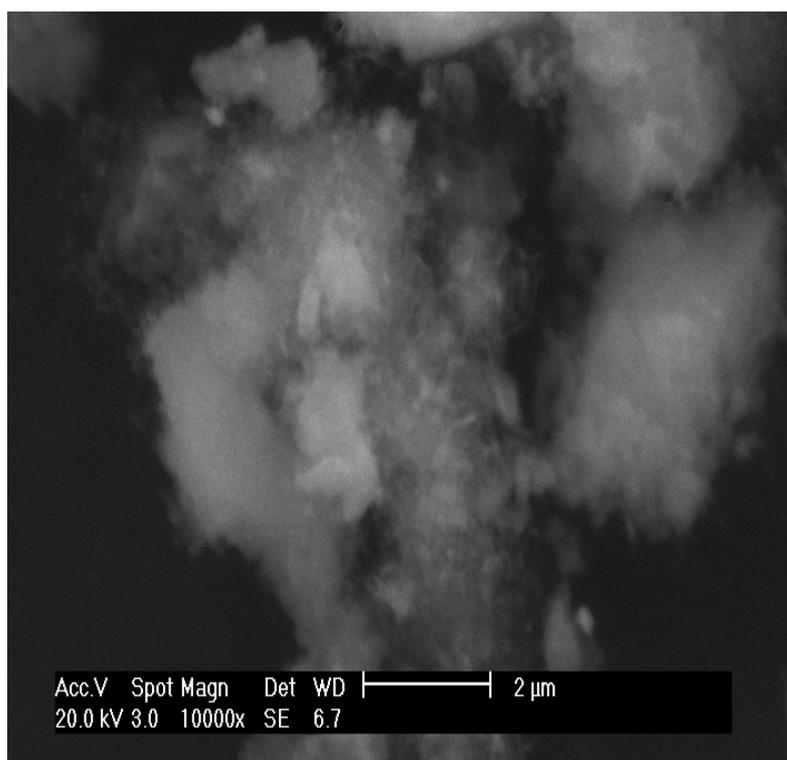


Figura 4.23 - Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$, obtidos por método de Pechini.

4.2.3 Resultado das Reações de oxidação parcial dos catalisadores Ce/Co obtidos através do método de gel-combustão

Os testes catalíticos para oxidação parcial do n-hexano foram realizadas com as amostras $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_{\text{metálico}}$ calcinadas em forno resistivo a 500, 700, 900 e $1050\text{ }^\circ\text{C}$, por 2 horas, suportadas em alumina na proporção de 15 % de catalisador para 85 % de suporte Al_2O_3 , com 150 mesh. Todas as amostras passaram 2 horas ativando a superfície em atmosfera inerte de N_2 . Segundo os cromatogramas, foram obtidos tipicamente os compostos para o $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_{\text{metálico}}$ na seguinte ordem de eluição: C_1 , H_2O , i-butano, n-butano, alguns compostos não foram identificados pelo detector TCD, os quais chamam de picos desconhecidos. Nestes catalisadores, a diminuição da seletividade a C_1 ocorreu a $1050\text{ }^\circ\text{C}$, indicando que este sistema é ainda mais seletivo a C_1 , esta alta seletividade esta diretamente ligada à superfície, pois segundo (Li Xue et al, 2007), quanto maior a superfície do catalisador, maior será a conversão do reagente. Em todas as amostras houve a produção de

água nos produtos. A Figura 4.24 apresenta os resultados da conversão em função da temperatura de calcinação dos catalisadores. A conversão aumenta com a diminuição da temperatura do sistema, indicando que a menor cristalinidade do sistema conduz a maiores valores de área superficial, obtendo um material de característica amorfa com uma superfície com alta concentração de defeitos elevando a atividade catalítica do sistema. Os valores de conversão obtidos foram de 3 % á 14 %, valores que estão de acordo com dados obtidos da literatura para os catalisadores de Cério/Cobalto em oxidação parcial de n-hexano sobre catalisadores de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ (Garrido A. P. 2003).

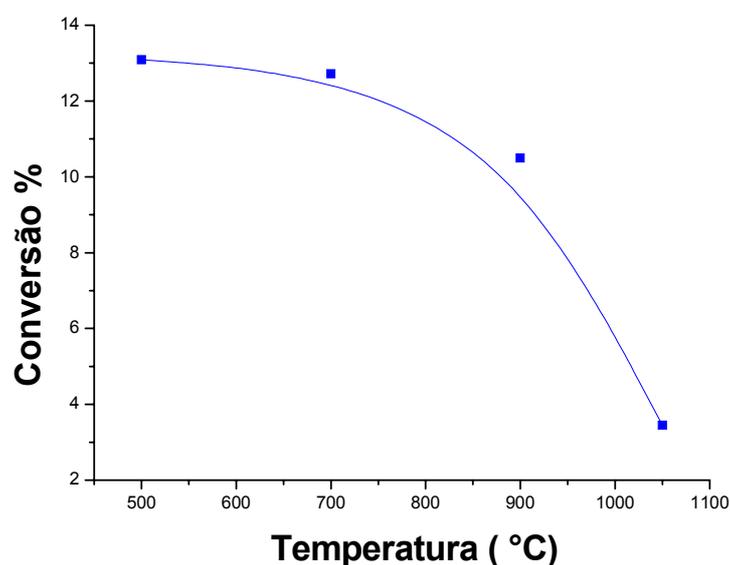


Figura 4.21 – O gráfico de conversão do n-hexano sobre a superfície do catalisador Ce/Co em função da temperatura de calcinação 500, 700, 900 e 1050 °C/2 h, obtidos através do método de Gel-Combustão.

Tabela 4.5 - seletividade dos produtos obtidos sobre catalisadores de Ce/Co desenvolvidos pelo método de gel-combustão

Catalisadores	Conversão	Seletividade				
		S_{C_1}	S_{I-C_4}	S_{N-C_4}	S_{H_2O}	$S_{desconhecidos}$
CeO₂/Co₃O₄ 500 °C/2 h	13,0904%	75.89%	0.364%	0.534%	0.23%	18.87%
CeO₂/Co₃O₄ 700 °C/2 h	12,7196%	81.26%	0.07%	0.09%	1.20%	13.51%
CeO₂/ Co_{metálico} 900 °C/2 h	10,7726%	76.98%	0.00%	0.00%	0.77%	21.70%
CeO₂/Co_{metálico} 1050 °C/2 h	3,4485%	1.92%	8.14%	3.64%	1.76%	65.31%

4.2.4 Micrografias Eletrônicas de Varredura dos catalisadores CeO₂/Co₃O₄/Co_{metálico} obtidos por método de Gel-Combustão após aplicação catalítica (desativados).

As Figuras 4.22 e 4.23 mostram a morfologia de desativação do catalisador CeO₂/Co₃O₄/Co_{metálico} após a realização da reação de oxidação parcial do n-hexano. Podemos notar a formação de uma rede de caráter amorfo circulando todas as partículas do sistema catalisador/suporte, impedindo que eles entrem em contato com o reagente e assim não favorecendo a ocorrência da reação de interesse. As Figuras 4.22 e 4.23 mostram que a formação do coque neste sistema foi intensa, principalmente devido ao baixo valor de área superficial do suporte.



Figura 4.22 - Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$, obtidos por método de gel-Combustão.

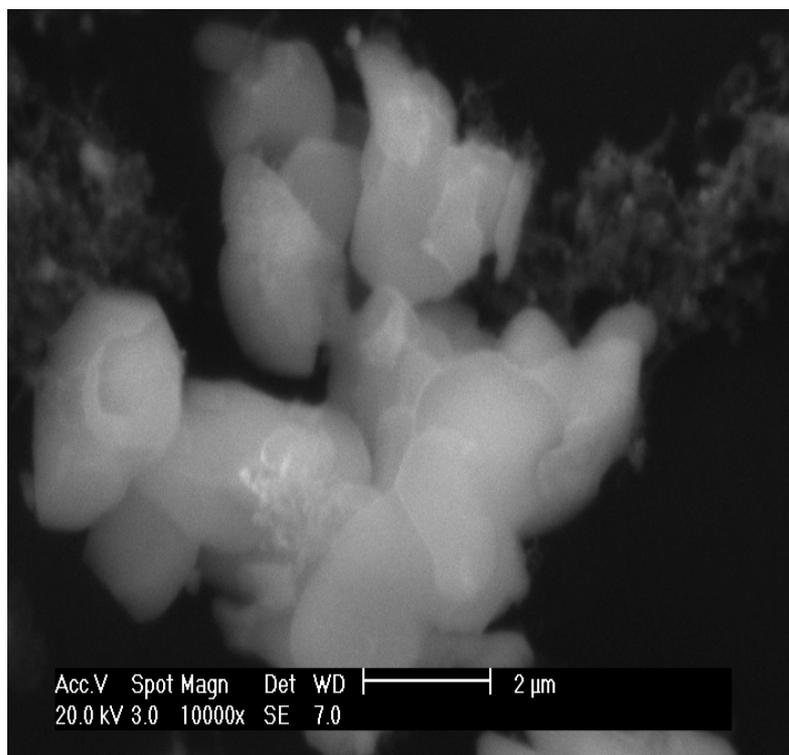


Figura 4.23 - Micrografia eletrônica de Varredura para amostra de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$, obtidos por método de gel-Combustão.

**CAPÍTULO 5:
CONCLUSÕES**

5. CONCLUSÕES

A síntese pelo método de pechini para obtenção dos óxidos de cério e cobalto, caracterizou-se como sistemas polifásico, onde as fases óxidas foram formadas a 450 °C. No caso da síntese de gel-combustão para obtenção dos óxidos de cério e cobalto, caracterizou-se também como sistema polifásico, onde as fases óxidas foram formadas a 500°C.

A caracterização dos valores de áreas superficiais dos óxidos pelo método de BET preparados pelo método de Pechini geraram valores máximos de área de **63,6128** m²/g. No caso do método de gel-combustão os valores de área superficial obtidos foram superiores com cerca de **133,1570** m²/g. Ambos os métodos indicam a aplicação destes materiais em catalise ambiental, mas precisamente, em reações de oxidação parcial de n-hexano que é uma das frações proveniente da combustão automotiva.

A estabilidade térmica dos catalisadores obtidos por método de Pechini foi satisfatória indicando 9% de perda de massa em dois eventos. Em relação aos pós obtidos por gel-combustão gerou uma perda de massa de 23% em três eventos, atribuindo características de material com boa estabilidade térmica.

A Análise Térmica Diferencial mostrou que o método de Pechini ocorre uma transformação de fase em 939,6⁰C, o material obtido por gel-combustão esta transformação ocorreu em 915⁰C, indicando que a transformação esta ligada a fatores superficiais e morfológicos, onde os pós obtidos por gel-combustão foram superiores.

Os difratogramas mostraram que os catalisadores de Cério e Cobalto são formados das fases estrutura da fluorita de óxido de Cério e o espinélio de cobalto de CeO₂/Co₃O₄ obtidos pelo método de Pechini calcinados a 500 °C, 700 °C, 900 °C e 1050 °C por 2h em atmosfera ambiente. E os catalisadores obtidos por gel-combustão calcinados a 500 °C e 700 °C geraram estrutura da fluorita de óxido de Cério e o espinélio de cobalto CeO₂/Co₃O₄ e as fases obtidas a 900 °C e 1050 °C favoreceu a redução do espinélio de cobalto a cobalto metálico CeO₂/Co_{metálico} calcinados por 2h em ar.

Os testes catalíticos para oxidação parcial de n-hexano mostraram que os catalisadores de CeO₂/Co₃O₄ obtidos por método de Pechini calcinados a 500 °C, 700 °C, 900 °C e 1050 °C por 2h em atmosfera ambiente, suportados

em uma alumina de área superficial de $178,63 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, gerou as melhores conversões catalíticas com cerca de **39,4290%**. E os catalisadores obtidos por gel-combustão calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e $700 \text{ }^\circ\text{C}$ de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ e $\text{CeO}_2/\text{Co}_{\text{metálico}}$ calcinados a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2h em atmosfera ambiente, suportados em uma alumina da porogel de 150 mesh, gerou conversões catalíticas com cerca de **13,0904%**, ambos mostraram seletivos a C1, indicando alta seletividade a CO_2 segundo trabalhos da literatura.

Os testes catalíticos atribuíram o melhor desempenho catalítico na reação de oxidação de hidrocarbonetos para todas as amostras obtidas a baixa temperatura $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e $700 \text{ }^\circ\text{C}$, em ambos os métodos de sínteses, indicando que materiais com características amorfas têm melhor desempenho catalítico.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Síntese, caracterização e aplicação catalítica em reações de oxidação de hidrocarbonetos sobre catalisadores de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ dopados com Pt e/ou Pd.

Testar novas rotas de síntese (síntese hidrotérmica) para obter pós menos aglomerados e com menor área superficial.

Síntese e caracterização da fase CeSr_2O_4 por diferentes métodos de obtenção para aplicação fotoluminescente.

Estudar a influência da concentração dos dopantes na estrutura e morfologia dos catalisadores de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ dopados com Pt e/ou Pd.

Análise microestrutural e morfológica dos catalisadores de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ dopados com Pt e/ou Pd através do método Rietveld de refinamento

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.M. Garrido Pedrosa, M.J.B. Souza, D.M.A. Melo, A.S. Araujo, L.B. Zinner, J.D.G. Fernandes, A.E. Martinelli; Systems involving cobalt and cerium oxides: characterization and catalytic behavior in the C6–C7 *n*-alkanes combustion; *Solid State Sciences* 5 (2003) 725–728;

Batista, M. S., Santos, R. K. S. , Assaf, E. M., Assaf, J. M., Ticianelli, E. A., Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol, *Journal of Power Sources*, 124:99-103, 2003;

Bernal, S.; Cauqui, M. A.; Cifredo, G. A.; Gatica, J. M., Larese, C., Pérez Omil, J. A.; Chemical and Microstructural Investigation of Pt/CeO₂ Catalysts reduced at temperatures ranging from 473 to 973 K, *Catalysis Today*, 29, 77-81, 1996;

Bronw, M.E.; Introduction to thermal analysis: techniques and applications.;London; Chapman and Hall, 1988;

Ciola, R.; Fundamentos de Catalise; São Paulo; Editora Moderna; USP; 1981;

C.-H. Yan, Z.-G. Xu, F.-X. Cheng, Z.-M. Wang, L.-D. Sun, C.-S. Liao, J.-T. Jia. Nanophased CoFe₂O₄ prepared by combustion method. *Solid State Communications* 111 (1999) 287–291;

Cullity, B. D.; Elements of X-ray Diffraction; 2ed.; London; Addison Wesley Publishing Company, 1977;

Da Silva, Z. R.; fotoluminescência de pós amorfos de terras raras e níquel, 2002, 75f, Tese (Doutorado em ciências e Engenharia de Materiais)-UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA;

Da Silva, Z. R.; Z.R. Fernandes, J.G.D., Melo, D.M.A., Alves Jr, C., Leite, E.R., Paskocimas, C.A., Longo, E.And Bernardi, M.I.B.; *Materials letters* 56 (2002)232;

Damyanova, S.; Perez, C.A.; Schmal, M.; Bueno, J.M.C.; Characterization of ceria-coated alumina carrier, *Applied Catalysis A: General*, 234, 271-282, 2002;

Danielson, E.; Denenney, M.; Giaquinta, D. M.; Golden, J. H.; Haushalter, R. C.; McFarland, E. W.; Poojary, D. M.; Reaves, C. M.; Weinberg, H. W.; Wu, X. D.; *Science* 1998, 279, 837;

Flewitt, P.E.J. And Wild, R.K.; physical methods for materials characterization; London: Materials research Buletin 35(2000)695.

GOUVEIA, D.S., “*Espinélio $Zn_{7-x}Co_xSb_2O_{12}$ ($x= 0 - 7$) Obtidos Pelo Método Pechini*”. 2002. 14.p.Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba;

H. Wang, J.L. Ye, Y. Liu, Y.D. Li and Y.N. Qin; Steam reforming of ethanol over Co_3O_4/CeO_2 catalysts prepared by different methods; Available online 27 September 2007;

HU, Y-H.; CHEN, C-Y.; *Polymer Degradation and Stability* 82 (2003);

Inada, M., - Crystal Phases of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics . *Japanese Journal of Applied Phisycs*, 17,(1978),1-10;

Isupova, L.A.; Alikina G.M.; Tsybulya, S.V.; Salanov, A.N.; Boldyreva, N.N.; Rusina, E.S.; Ovsyannikova, I.A.; Rogov, V.A.; Budina, R.V.; And Sadykov, V.A.; *Catalysis today* 2730 (2002)1;

Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Pai Verneker, V.; A new approach to thermo Chemical calculations of condensed fuel – oxidizer mixture. *Combustion and Flame*, 40, 71-79, 1981;

Janaína Gomes, Ana Maria Pires and Osvaldo Antonio Serra; Morphological Study of Sr_2CeO_4 Blue Phosphor With Fine Particles; *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 5, 706-708, 2004;

J.D.Lee, Química Inorgânica não tão Concisa; Editora Edgard Blucher Ltda; São Paulo; 1999;

Jitka Kirchnerova, Mihai Alifanti, Bernard Delmon; *Evidence of phase cooperation in the LaCoO₃-CeO₂-Co₃O₄ catalytic system in relation to activity in methane combustion*; Applied Catalysis A: General 231 (2002) 65-80;

Journal of Applied Physics, 17, (1978), 1-10;

Kakihana, M. "Sol-Gel Preparation of High Temperature Superconducting Oxides". Journal of Sol-Gel Science and Technology, 6, 7 – 55, 1996;

Kiminami, R. H. G. A.; Folz D. C. And Clarck, D. E., Microwave synthesis of alumina powders. Ceramic Bulletin, 70, No. 3, 63-67, 2000;

Lowell, S. And Shields, J.E.; powder surface area and porosity.; 3ed.; New York: Chapman and Hall, 1991;

Leite, E. R.; Souza, C. M. G.; Longo, E.; Varela, J. A. "Influence of Polymerization on the Synthesis of SrTiO₃: Part I: Characteristics of the Polymeric Precursors and their Thermal Decomposition". Ceramics International, 143 – 152, 1995;

Leofanti, G.; Tozzola, G.; Pandovan, M.; Petrini, G.; Bordiga, S. And Zecchina, A.; Catalysis Today 34 (1997)307;

Lessing, P. A.; "Mixed – Cation Oxide Powder via Polymeric Precursor". Ceramic Bulletin, vol. 68, 5, 1989;

Li Xue, Changbin Zhang, Hong He and Yasutake Teraoka; Catalytic decomposition of N₂O over CeO₂ promoted Co₃O₄ spinel catalyst; 2007;

Nakamoto, K.; Infrared spectro of inorganic and coordination compounds; 3ed.; New York; John Wiley and Sons, 1997;

Nobre, M. A. L.; Longo, E.; Leite, E. R.; Mat, J. A. *Mat. Lett.*; 28,(1996), 215-220;

Pantu, P.; Gavalas, G.; Methane partial oxidation on Pt/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 223, 253-260, 2002;

Parvulescu, V.; Ruwet, M.; Grange, P.; Parvulescu, V. I.; *J. Molec. Catal. A: Chemical*. v.135, p. 75-88, 1998;

P. W. Atkins and D.F. Shriver; *Química Inorgânica*; Bookmam; 3^aed; 2003;
PECHINI, N., U.S. Patent, n. 3.330.697 – 1967;

Polymeric Precursors and their Thermal Decomposition".Ceramics International, 143 – 152, 1995;

Popa, M.; Frantti, J.; and Kakihana M. K.; *Solid State Ionics*; 154-155 (2002) 135;

Qi Liang, Kaidong Chen, Wenhua Hou, Qijie Yan; CO hydrogenation over nanometer spinel-type Co/Mn complex oxides prepared by sol-gel method; *Applied Catalysis A: General* 166 (1998) 191-199;

Qin, D., Lapszewicz, J., Jiang, X.; Comparison of partial oxidation and Steam-CO₂ mixed Reforming of CH₄ to syngas on MgO-Supported Metals, *Journal of Catalysis B: Environmental*, 159, 140-149, 1996;

Rodrigues E. L., Bueno, J. M. C. B., Co/SiO₂ catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde II: influence of the Co surface structure on selectivity, *Applied Catalysis A: General*, 232:147-158, 2002;

R.D. Purohita, B.P. Sharma, K.T. Pillai, A.K. Tyagi; *Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion*; *Materials Research Bulletin* 36 (2001) 2711–2721;

Salam, L. A.; Matthews, R. D; Robertson, H.; Journal of the European Ceramic Society 20 (2000);

Sara Colussi, Alessandro Trovarelli, Gianpiero Groppi, Jordi Llorca; The effect of CeO₂ on the dynamics of Pd–PdO transformation over Pd/Al₂O₃ combustion catalysts; Catalysis Communications 8 (2007) 1263–1266;

Shou-Yong, J., Li-Bin, L., Ning-Kang, H., Jin, Z., Yong, L. Investigation on lattice constants of Mg-Al spinels. J. Materials Science Letters, 2000, v 19, p. 225-227;

Sickafus, K. E., Wills, J. M.; Structure of spinel. J. Amer. Ceram. Soc.; 1999, v 82(12), p. 3279-3292;

Somorjai, G.A.; Introduction to surface chemistry and catalysis; 3ed.; New York; John Wiley and Sons, 1991;

Sousa, V. C. et al; Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. International Journal of Inorganic Materials, v. 1, p. 235-241, 1999;

Sung Woo Oh, Hyun Joo Bang, Young Chan Bae and Yang-Kook Sun; Effect of calcination temperature on morphology, crystallinity and electrochemical properties of nano-crystalline metal oxides (Co₃O₄, CuO, and NiO) prepared via ultrasonic spray pyrolysis, 2007;

Trovarelli, A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing Materials, *Catalysis Review-Science Engineering*, 38, 439-519, 1996;

U. Zavyalova *, P. Scholz, B. Ondruschka; Influence of cobalt precursor and fuels on the performance of combustion synthesized Co₃O₄/g-Al₂O₃ catalysts for total oxidation of methane; Applied Catalysis A: General 323 (2007) 226–233;

Xiong, G.; Zhi, Z. L.; Yang, X.; Lu, L.; Wang, X. J.; *Mat. Scien. Letters.* v.16, p.1064-1068, 1997;

Xu Xiuyan, Li Jinjun, Hao Zhengping; CeO₂ –Co₃ O₄ Catalysts for CO Oxidation; *JOURNAL OF RARE EARTHS* 24 (2006) 172 – 176;

Wang, L. P.; Hong G. Y.; *Materials research Bulltin* 35 (2000) 695;

Walter Kaminsky , Christian Eger; Pyrolysis of filled PMMA for monomer recovery; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*; 58–59 (2001) 781–787;

Wynne, A.M.; The thermal decomposition of urea; *Journal of chemical Education*, v. 64, n. 2, p. 180-182, 1987;

Yamanaka, T., Takeuchi, Y. Tokonami, M.; Anharmonic Thermal Vibration in MgAl₂O₄ Spinel at Temperature up to 1933K. *Acta Crystal*, 1984, v. B40, p. 96-102;

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)