



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Jorge Alberto Vilhena Dias**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS SIMPLES E MISTOS DE  
NÍQUEL E ZINCO PELO MÉTODO PECHINI.**

**BELÉM-PARÁ  
2005**

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Jorge Alberto Vilhena Dias**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS SIMPLES E MISTOS DE  
NÍQUEL E ZINCO PELO MÉTODO PECHINI.**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Pará para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Narciso Da Rocha Filho.

**BELÉM-PARÁ**  
**2005**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Jorge Alberto Vilhena Dias**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS SIMPLES E MISTOS DE NÍQUEL E ZINCO PELO MÉTODO PECHINI.**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Pará para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

**Data de apresentação: 30 de setembro de 2005**

**Banca Examinadora**

---

Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho  
Dep. Química da Universidade Federal do Pará - Orientador

---

Prof. Dr. José Pio Iúdice de Souza  
Dep. Química da Universidade Federal do Pará - Membro

---

Prof. Dr. José Roberto Zamian  
Dep. Química da Universidade Federal do Pará - Membro

**A DEUS,**

aos meus pais, Sandoval (*in memorian*)  
e Arlete, ao meu irmão e amigo, Wilson  
e Ribamar, respectivamente.

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus por me conceder a graça da vida todos os dias, conduzindo-me a transpor todos os obstáculos do dia a dia.
- Ao Professor Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho, pelo apoio, incentivo, confiança e orientação na realização deste trabalho.
- Aos professores Dr. José Roberto Zamian, José Pio Lúdice de Souza, Thomas Scheller pelo auxílio e contribuição no transcorrer deste trabalho.
- Aos meus pais Sandoval (*in memorian*) e Arlete, a minha avó Deuza e madrinha Marlene, por terem construído o alicerce para que eu chegasse a mais uma etapa da minha vida profissional.
- Aos meus irmãos José, Wilson, Marcos e minhas irmãs Fátima, Rosa, Deize, Cristina, Rita e, em especial a minha esposa Cácia e filha Roberta por acreditarem e incentivarem em mais uma conquista.
- Aos meus cunhados Negrão e Rosenildo, e ao amigo Ribamar pelo apoio e incentivo.
- Aos funcionários dos Laboratórios de Química Ensino e Pesquisa: Suely Pamplona, Sônia Pamplona, Francisca, Pedro, Haydeé, José Tenório (*in memorian*), Marçal, Laurinda, Lucidalva Vidal, Suely Guedes, Marcelo, Raimundo e Márcia pela colaboração e ajuda indispensável.
- Aos colegas e amigos Paulo Ronaldo, Miguel Braga, Fábio Israel, Adriano Caldeira, Alípio Júnior, Norberto Costa, José Cleófas, Márcio Cleber, Géssie de Andrade, Brenda Kalif, Rafael Okada, Alex Martins, Erylyson Fernandes, Viviane e a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro na concessão da bolsa de estudo de mestrado.

# SUMÁRIO

**LISTA DE FIGURAS**

**LISTA DE TABELAS**

**LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

**RESUMO**

**ABSTRACT**

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
1.1. OBJETIVO GERAL	17
<b>1.1.1. Objetivos Específicos</b>	<b>17</b>
1.2. COMPOSTOS DE ENXOFRE EM COMBUSTÍVEIS	17
1.3. MÉTODOS DE DESSULFURIZAÇÃO	19
1.4. ÓXIDOS DE NÍQUEL E DE ZINCO	19
<b>1.4.1. Óxido de Níquel e Zinco como Adsorvente em Dessulfurização</b>	<b>20</b>
1.5. MÉTODOS DE PREPARAÇÕES DOS ÓXIDOS	21
<b>1.5.1. Processo Sol-Gel</b>	<b>22</b>
1.5.1.1. Rota Sol-Gel Coloidal	23
1.5.1.2. Gel Polimérico Inorgânico Derivado de Compostos Organometálicos	24
a) Rota Sol-Gel Baseada na Hidrólise do Alcóxido Metálico	24
b) Rota Gel de Quelato Metálico (ou Quelato Metálico Amorfo)	25
1.5.1.3. Rotas Gel Envolvendo Formação de Polímeros Orgânicos Vítreos	25
1.6. MÉTODO PECHINI	26
1.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	28
<b>1.7.1. Análise Térmica (ATG/ATD)</b>	<b>28</b>
<b>1.7.2. Difractometria de Raios -X (DRX)</b>	<b>29</b>
<b>1.7.3. Método de Adsorção Gasosa de Nitrogênio</b>	<b>30</b>
<b>1.7.4. Fluorescência de Raios-X (EDX)</b>	<b>33</b>
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>35</b>
2.1. REAGENTES	35
2.2. APARELHAGEM	35
2.3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	36

<b>2.3.1. Síntese dos Óxidos</b>	<b>36</b>
2.3.1.1. Óxido Misto de Níquel e Zinco	36
2.3.1.2. Óxido Simples de Níquel e de Zinco	36
<b>2.3.2. Condições de Queima da Resina Polimérica (gel)</b>	<b>37</b>
<b>2.3.3. Caracterização</b>	<b>39</b>
2.3.3.1. Análise por Difração de Raios-X (DRX)	39
2.3.3.2. Análise Termogravimétrica (ATG)	39
2.3.3.3. Análise de Área Superficial Específica e Porosidade	39
2.3.3.4. Análise por Fluorescência de Raios-X (EDX)	39
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>40</b>
3.1. ANÁLISE TÉRMICA	40
3.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	45
3.3. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E POROSIDADE	54
3.4. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	64
<b>4. CONCLUSÕES</b>	<b>65</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>66</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1:</b>	Reatividade dos vários compostos organossulfurados em HDS versus seus tamanhos de anéis e posições de substituintes alquil no anel.	18
<b>FIGURA 2:</b>	Mecanismo do processo de dessulfurização por adsorção reativa.	21
<b>FIGURA 3:</b>	Esquema da transição sol-gel: (a) formação de gel particulado e (b) formação de gel polimérico.	23
<b>FIGURA 4:</b>	Reações envolvidas no método Pechini.	27
<b>FIGURA 5:</b>	Esquema de uma difração de raios-X em cristais.	30
<b>FIGURA 6:</b>	Classificação de Brunauer das isotermas de adsorção.	31
<b>FIGURA 7:</b>	Tipos de histerese formadas nas isotermas de adsorção/dessorção	32
<b>FIGURA 8:</b>	Representação esquemática da ionização de uma camada interna e subsequente desexcitação por transições dos elétrons.	34
<b>FIGURA 9:</b>	Representação esquemática da aparelhagem utilizada nas sínteses dos óxidos.	35
<b>FIGURA 10:</b>	Material resultante após a calcinação a 400 °C por 2 horas.	37
<b>FIGURA 11:</b>	Fluxograma de síntese e caracterização físico-química dos óxidos simples e mistos envolvendo metais de níquel e zinco.	38
<b>FIGURA 12:</b>	Curvas das análises (a) termogravimétrica (ATG) e (b) termo diferencial (ATD) do óxido misto ZnNiO(10/90).	40
<b>FIGURA 13:</b>	Curvas das análises (a) termogravimétrica (ATG) e (b) termo diferencial (ATD) do óxido misto ZnNiO(25/75).	41
<b>FIGURA 14:</b>	Curvas das análises (a) termogravimétrica (ATG) e (b) termo diferencial (ATD) do óxido misto ZnNiO(50/50).	41
<b>FIGURA 15:</b>	Curvas das análises (a) termogravimétrica (ATG) e (b) termo diferencial (ATD) do óxido misto ZnNiO(75/25).	42

<b>FIGURA 16:</b> Curvas de análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD) do NiO e ZnO.	42
<b>FIGURA 17:</b> Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido de níquel (NiO) calcinado a 400°C/ 2 h (a) e a 500°C/ 1 h (b).	45
<b>FIGURA 18:</b> Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido de zinco (ZnO) calcinado a 400°C/ 2 h (a) e a 500°C/ 1 h (b).	46
<b>FIGURA 19:</b> Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido misto ZnNiO(25/75) calcinado a 400 °C/ 2h (a) e a 500 °C/ 1h (b).	47
<b>FIGURA 20:</b> Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido misto (a) ZnNiO(25/75) e da mistura física dos óxidos simples (b) ZnO+NiO(25/75), ambos calcinados a 500 °C/ 1h.	48
<b>FIGURA 21:</b> Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido misto ZnNiO(10/90) calcinado a 400 °C/ 2h (a) e a 500 °C/ 1h (b).	49
<b>FIGURA 22:</b> Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido misto (a) ZnNiO(10/90) e da mistura física dos óxidos simples (b) ZnO+NiO(10/90), ambos calcinados a 500 °C/ 1h.	50
<b>FIGURA 23:</b> Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido misto ZnNiO(75/25) calcinado a 400 °C/ 2h (a) e a 500 °C/ 1h(b).	51
<b>FIGURA 24:</b> Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido misto (a) ZnNiO(75/25) e da mistura física dos óxidos simples (b) ZnO+NiO(75/25), ambos calcinados a 500 °C/ 1h.	52
<b>FIGURA 25:</b> Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido misto ZnNiO(50/50) calcinado a 400 °C/ 2h (a) e a 500 °C/ 1h (b).	53
<b>FIGURA 26:</b> Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido misto (a) ZnNiO(50/50) e da mistura física dos óxidos simples (b) ZnO+NiO(50/50), ambos calcinados a 500 °C/ 1h.	54
<b>FIGURA 27:</b> Isotermas de adsorção-dessorção do óxido de níquel calcinado a 500 °C/1h.	59
<b>FIGURA 28:</b> Isotermas de adsorção-dessorção do óxido de níquel calcinado a 500 °C/1h.	59
<b>FIGURA 29:</b> Isotermas de adsorção-dessorção do óxido de misto ZnNiO(25/75) calcinado a 500 °C/1h.	60

- FIGURA 30:** Isotermas de adsorção-dessorção do óxido de misto ZnNiO(10/90) calcinado a 500 °C/1h. 60
- FIGURA 31:** Isotermas de adsorção-dessorção do óxido de misto ZnNiO(50/50) calcinado a 500 °C/1h. 61
- FIGURA 32:** Isotermas de adsorção-dessorção do óxido de misto ZnNiO(75/25) calcinado a 500 °C/1h. 61
- FIGURA 33:** Isotermas de adsorção-dessorção da mistura física dos óxidos simples ZnO+NiO(75/25) calcinado a 500 °C/1h. 62
- FIGURA 34:** Isotermas de adsorção-dessorção da mistura física dos óxidos simples ZnO+NiO(50/50) calcinado a 500 °C/1h. 62
- FIGURA 35:** Isotermas de adsorção-dessorção da mistura física dos óxidos simples ZnO+NiO(25/75) calcinado a 500 °C/1h. 63
- FIGURA 36:** Isotermas de adsorção-dessorção da mistura física dos óxidos simples ZnO+NiO(10/90) calcinado a 500 °C/1h. 63

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1:</b> Dados referentes às razões molares de zinco e níquel na formação dos óxidos.	37
<b>TABELA 2:</b> Resultados de área superficial (B.E.T.) e porosidade (B.J.H.) para os óxidos formados pelo método Pechini.	55
<b>TABELA 3:</b> Comparação dos valores de área superficial específica.	56
<b>TABELA 4:</b> Resultados de BET e BJH para as amostras misturas físicas calcinadas a 500 °C por uma hora.	57
<b>TABELA 5:</b> Resultados do EDX para as amostras de óxidos mistos e misturas físicas calcinadas a 500 °C por uma hora.	64

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

°C	Grau Celsius
g	Gramma
h	Hora
mL	Mililitro
nm	Nanômetro
Å	Angstrom
mmol	Milimol
2θ	Ângulo de difração
m <sup>2</sup> /g	Metro quadrado por grama
cm <sup>3</sup> /g	Centímetro cúbico por grama
K	Grau Kelvin
ppm	Parte por milhão
AC	Ácido cítrico
EG	Etileno glicol
HDS	Hidrodessulfurização
FCC	Craqueamento catalítico de fluido
IPC	Complexo polimerizável in situ
PCS	Solução complexo polímero
PC	Complexo polimerizável
DRX	Difração de raios-X
EDX	Energia Dispersiva de Raios-X
ATG	Análise termogravimétrica
ATD	Análise termo diferencial
BET	Brunauer- Emmett- Teller
BJH	Barrett- Joyner - Halenda

## RESUMO

O objetivo fundamental deste trabalho foi sintetizar e caracterizar óxidos simples e mistos de Zn e Ni. Foi utilizado para a síntese dos óxidos o método de Pechini. Trabalhou-se com uma razão molar de ácido cítrico/etileno glicol de 1/4, cujas fontes metálicas foram os sais de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em diferentes razões de milimoles (Zn/Ni = 0,2 / 1,8; 0,5 / 1,5; 1 / 1; 1,5 / 0,5), perfazendo um total de dois milimoles. A caracterização desses óxidos foi feita através de análises de DRX, EDX, ATG/ATD, BET e BJH. Verificou-se que o óxido misto denominado ZnNiO(10/90), obtido após a segunda calcinação a 500 °C por 1h, apresentou o melhor valor para área superficial específica, de aproximadamente 78 m<sup>2</sup>/g, com um diâmetro médio de poro de 133 Å.

PALAVRAS-CHAVE: Óxidos mistos, Método Pechini, Adsorventes.

## ABSTRACT

The fundamental aim of this work was to synthesize and to characterize mixed and simple oxides of Zn and Ni. The Pechini Method was utilized for the oxides synthesis. The molar ratio of citric acid/ethylene glycol used was 1/4. The metallic sources were  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  salts in different millimoles ratios ( $\text{Zn/Ni} = 0,2 / 1,8; 0,5 / 1,5; 1 / 1; 1,5 / 0,5$ ), performing a total of two millimoles. The characterization of the oxides were carried out by XRD, EDX, TGA/DTA, BET and BJH analysis. It was verified that the mixed oxide named ZnNiO(10/90), obtained after a second calcination at 500 °C for 1 h, presented the better value of the specific surface area, close to 78 m<sup>2</sup>/g, with an average pore diameter of 133 Å.

KEY-WORDS: Mixed oxides, Pechini method, Adsorbents.

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de energia paralelo à industrialização e o crescimento da população fizeram com que os combustíveis fósseis, incluindo sólidos, líquidos e gases, fornecessem a maior parte de energia necessária e consumida <sup>(1)</sup>, porém um dos grandes problemas detectado pelas refinarias e indústrias petroquímica é o teor elevado de enxofre presente no petróleo, podendo chegar a 7% dependendo da fonte. Segundo Polato *et al.* (2003) <sup>(2)</sup>, uma carga processada consiste em uma mistura de hidrocarboneto dos mais diferentes pontos de ebulição e de compostos de orgânicos oxigenados, sulfurados, nitrogenados, organometálicos (particularmente o ferro, níquel e vanádio), água e sais minerais (impurezas), de modo que, ao lado da formação dos produtos de interesse, há também a emissão de poluentes atmosféricos, principalmente, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e CO. A quantidade de SO<sub>x</sub> emitido no regenerador da unidade FCC (craqueamento catalítico de fluido) é função da quantidade de enxofre na carga, da quantidade de coque no catalisador e dos níveis de conversão obtidos. Em geral, 45 - 55% do enxofre presente na carga são convertidos em H<sub>2</sub>S no reator de FCC, 35 - 45% permanecem nas frações líquidas craqueadas e 5 - 10% permanecem no coque depositado no catalisador. É este enxofre depositado no coque que é oxidado a SO<sub>2</sub> (90%) e a SO<sub>3</sub> (10%) no regenerador nas unidades FCC, sendo liberado na atmosfera <sup>(2)</sup>. Este é um dos parâmetros críticos que está associado com a qualidade dos combustíveis, desde que, a combustão de compostos organossulfurados presente nos combustíveis resultam na emissão de óxidos de enxofre, contribuindo significativamente para a poluição atmosférica <sup>(3, 4)</sup>. O SO<sub>2</sub> emitido é um dos precursores para a formação de chuvas ácidas e um dos gases mais poluentes do ar <sup>(5)</sup>.

As recentes preocupações com as questões ambientais, que se traduzem em legislações governamentais cada vez mais rigorosas, bem como a tendência mundial de processamento de frações de petróleo cada vez mais pesadas e ricas em compostos sulfurados e nitrogenados, têm direcionado as pesquisas para a redução nas emissões de óxidos de enxofre e de nitrogênio, ao lado da redução na emissão de CO, na corrente de efluentes gasosos do regenerador da unidade FCC. Na Europa em 1996, a mudança nas especificações do teor de enxofre em diesel

ocorreu com a redução de 1500 ppm para 500 ppm, sendo este limite máximo de 500 ppm adotado pelo USA e Japão <sup>(6)</sup>. Em 2000 a comunidade europeia já trabalhava com um limite de 350 ppm <sup>(7)</sup>. Segundo Ma *et al.* (2002) <sup>(8)</sup>, a Agência de Proteção Ambiental dos U.S tem editado normas que obrigam as refinarias a reduzirem o teor de enxofre da gasolina de uma média atual de 300 para 30 ppm e no óleo diesel de um limite atual de 500 ppm para 15 ppm até 2006 <sup>(8)</sup>. As futuras especificações da gasolina automotiva brasileira prevista pela agência nacional do petróleo (ANP), projetam uma redução significativa do teor de enxofre de 400 ppm para 2007 e posteriormente de 50 ppm para 2009. Para atingir esse patamar existem várias alternativas tecnológicas, em estágio comercial ou semicomercial, tais como: destilação catalítica ou extrativa; HDS convencional com recuperação de octanagem; oxidação química; extração a solvente; adsorção; membrana e biodessulfurização <sup>(9)</sup>.

Os combustíveis derivados de petróleo contêm não somente compostos de enxofre, mas também hidrocarboneto aromático com concentração variando de 5-35% em peso e que tem estruturas e propriedades similares a do enxofre heterocíclicos, isto porque, compostos de enxofre tiofênicos, olefinas e aromáticos puros, têm características comuns devido à presença de uma ou mais ligações duplas, na qual as espécies metálicas possam interagir <sup>(8)</sup>. Assim, o maior desafio para separação de compostos de enxofre em combustíveis, é encontrar um adsorvente que adsorva seletivamente compostos de enxofre, porém não adsorva (ou somente adsorva fracamente) os hidrocarbonetos aromáticos e olefinas coexistentes <sup>(8)</sup>.

Muitos óxidos puros e mistos de metais foram investigados como adsorventes para remoção de H<sub>2</sub>S de gases de combustão à alta temperatura, estes incluem o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, CuO, ZnO como óxidos puros e ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZnO/TiO<sub>2</sub> como óxidos mistos <sup>(1)</sup>. Vários trabalhos também têm sido feito sobre adsorvente de alumina e sílica suportada contendo componentes efetivos assim como CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Na, para captura de SO<sub>2</sub> à temperaturas acima de 300°C <sup>(5)</sup>. Alguns óxidos mistos foram estabelecidos para serem promissores em aplicações de dessulfurização a temperaturas elevadas e fornecer uma alta resistência mecânica, entretanto, eles não foram testados para processos de escala industrial <sup>(1)</sup>.

Portanto, a emissão zero e como consequência nível zero de enxofre, é necessidade mundial nos próximos 5 a 10 anos, por isso a eficiência das tecnologias de dessulfurização tornou-se um ponto chave, fazendo-se necessário o estudo de novos processos de remoção de enxofre em combustíveis devido o amplo interesse na indústria do petróleo. O processo de adsorção envolvendo a utilização de óxidos simples e mistos, é uma alternativa para o desenvolvimento de novas tecnologias associadas ao processo.

## 1.1. OBJETIVO GERAL

A finalidade principal deste trabalho é desenvolver óxidos simples e mistos de metais de transição que tenham propriedades de adsorver compostos orgânicos de enxofre presentes em frações derivados do petróleo como a gasolina e o diesel, usando para isto, materiais que represente um baixo custo de operação e boa seletividade destes compostos.

### 1.1.1. Objetivos específicos

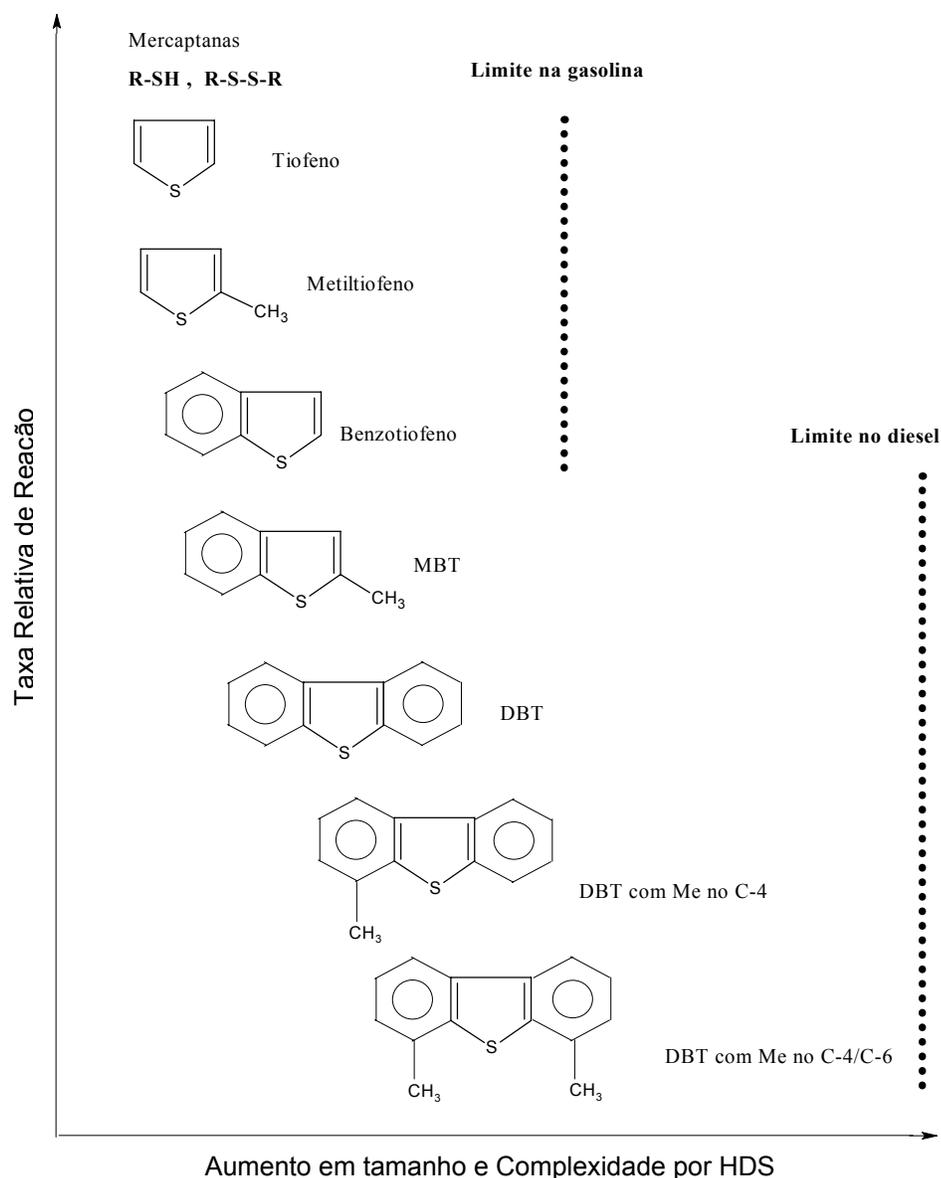
- Sintetizar óxidos simples e mistos envolvendo os cátions metálicos de zinco e níquel com diferentes razões molares, utilizando-se para isto o método Pechini;
- Fazer a caracterização desses óxidos através das seguintes análises: difração de raios-x (DRX), fluorescência de raios-X (EDX), análise térmica gravimétrica (ATG) e análise termo diferencial (ATD), área superficial e porosidade (BET e BJH);

## 1.2. COMPOSTOS DE ENXOFRE EM COMBUSTÍVEIS

Segundo Ma *et al.* (2002) <sup>(8)</sup>, através de dados de cromatografia gasosa, observou-se que os compostos de enxofre que existem em maior concentração na gasolina comercial são: tiofenos, 2-metiltiofeno (2-MT), 3-metiltiofeno (3-MT), 2,4-dimetiltiofeno (2,4-DMT) e benzotiofeno (BT), pois são menos reativo durante os processo de refinamento. Por outro lado os mercaptanos, sulfetos de dialquila e

dissulfetos de dialquila têm alta reatividade e podem ser removidos da fração de gasolina por processos de refinamento atual.

Os compostos de enxofre no diesel comercial incluem os alquil benzotiofeno e benzotiofeno, mas os compostos de enxofre em maior concentração são derivados do benzotiofeno com grupos alquil nas posições 4 e/ou 6, incluindo 4-MDBT, 4,6-DMDBT, 3,6-DMDBT e 2,4,6-TMDBT <sup>(8)</sup>. A reatividade dos compostos organossulfurados varia amplamente dependendo de suas estruturas e do ambiente do átomo de enxofre como mostra a figura 1.



**FIGURA 1:** Reatividade dos vários compostos organossulfurados em HDS versus seus tamanhos de anéis e posições de substituintes alquil no anel.

### 1.3. MÉTODOS DE DESSULFURIZAÇÃO

Vários processos de dessulfurização foram desenvolvidos para reduzir e controlar as emissões de  $\text{SO}_2$  através da remoção de enxofre em combustíveis, antes ou durante a combustão, ou pela purificação do fluxo de gás depois da combustão. De acordo com Babich (2003) <sup>(10)</sup>, o processo pode ser classificado pelo destino dos compostos organossulfurados durante a dessulfurização, o papel do hidrogênio ou a natureza do processo usado (físico e/ou químico). Baseado no caminho em que os compostos organossulfurados serão transformados, os processos podem ser divididos em três grupos: quando os compostos de enxofre são decompostos; quando são separados por fluxos das refinarias sem decomposição; ou quando são separados e decompostos.

Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e conhecimentos na área, bem como o acentuado desenvolvimento registrado na indústria petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária e importante dentro da engenharia química, pois ela envolve a transferência de material de uma fase líquida ou gasosa para uma superfície sólida, que é ligado por forças intermoleculares. Atualmente a adsorção é usada tanto em processos de purificação, como na remoção de dióxido de enxofre de uma descarga gasosa, como em fracionamento de fluídos que são difíceis de separar por outros métodos de separação. Para isso, utiliza-se geralmente uma coluna de leito fixo empacotada com adsorvente para remover umidade de uma corrente gasosa, ou ainda, remover impurezas de uma corrente líquida. Entre os adsorventes comumente usados, as zeólitas, os carvões e resinas poliméricas foram estudados devido as suas propriedades de adsorção de  $\text{SO}_2$  <sup>(11)</sup>.

### 1.4. ÓXIDOS DE NÍQUEL E DE ZINCO

Os óxidos de metais de transição podem se tornar não estequiométrico e, nesse estado são semicondutores, podendo ser extrínsecos ou intrínsecos. Os semicondutores intrínsecos mesmo no estado puro têm na sua malha íons com dois estados de oxidação. Os semicondutores são extrínsecos quando existem

impurezas ou defeitos na sua malha cristalina, isto é, não há 100% de ocupação dos cátions e ânions e, por isso são classificados em dois tipos: p (positivo) e n (negativo) <sup>(12)</sup>.

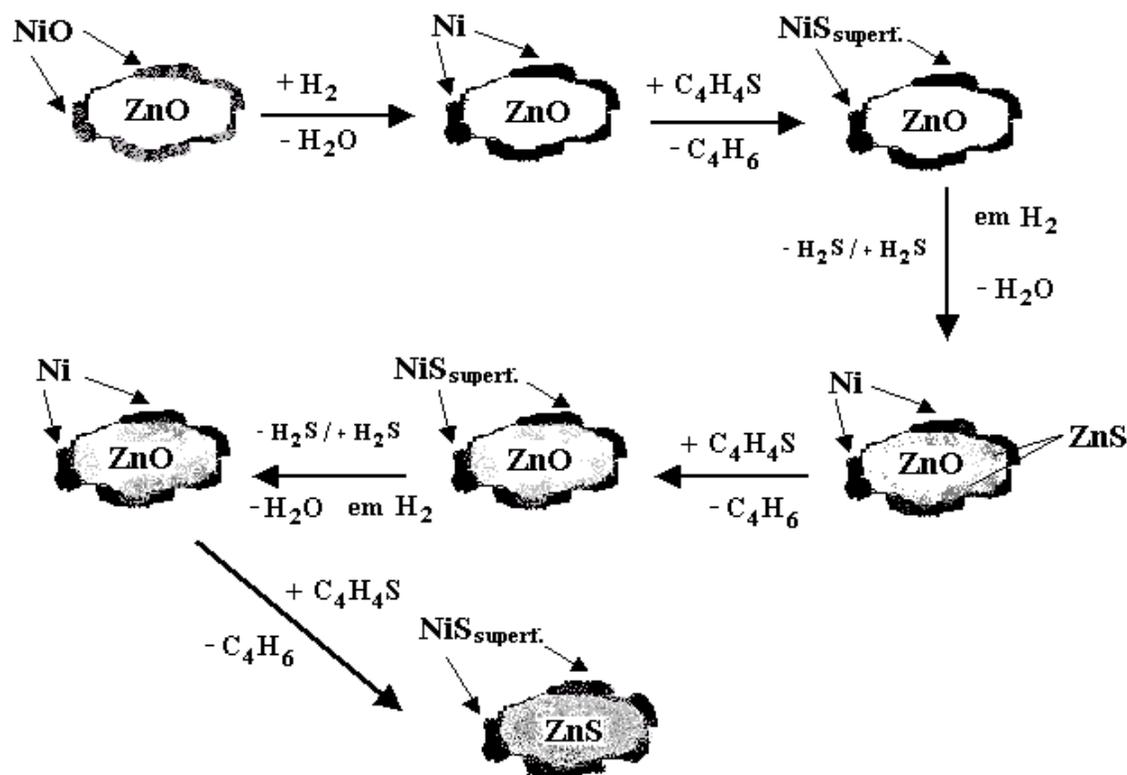
O NiO é um exemplo de semicondutor tipo-p quando o cátion tem acesso a um estado de oxidação superior, pois há um excesso de oxigênio e, conseqüentemente, um déficit de níquel que pode ser conseguido por aquecimento ao ar, resultando em um acréscimo de oxigênio à malha cristalina representado pela equação  $2 \text{Ni}^{2+} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Ni}^{3+} + \text{O}^{2-}$ , onde para cada íon  $\text{O}^{2-}$  formado resultam em 2 íons  $\text{Ni}^{3+}$ , cada um tem um excesso de carga positiva relativa aos íons do óxido metálico <sup>(12)</sup>. O óxido de níquel é um material muito usado em catálise, sensores gasosos, filmes eletrocromáticos e materiais magnéticos <sup>(13)</sup>. Outra importante aplicação do NiO é a preparação de baterias alcalinas (como um material catódico), camadas antiferromagnética e filmes de transparente de condução tipo-p <sup>(14)</sup>.

O ZnO é um exemplo de semicondutor tipo-n quando o cátion já está no seu estado de oxidação mais elevado, devido existir um excesso de zinco (déficit de oxigênio), onde a perda de oxigênio à custa de íons  $\text{O}^{2-}$  da malha cristalina é representada pelas equações:  $\text{Zn}^{2+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 1/2 \text{O}_2\uparrow + 2 \text{e}^-$ ,  $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ . Neste caso a semicondutividade é devida a espécies negativas e será proporcional ao excesso de Zn <sup>(12)</sup>. O óxido de zinco é um material importante para aplicações tais como sensores químicos, varistores, dispositivos luminescentes, materiais de cosméticos e catálise <sup>(15)</sup>.

#### 1.4.1. Óxido de níquel e zinco como adsorvente em dessulfurização

A ConocoPhillips, antiga Phillips Petroleum, desenvolveu um processo chamado S-Zorb que pode ser usado para produzir gasolina com menos enxofre, pois o átomo de enxofre dos compostos organossulfurados adsorve sobre o adsorvente e reage com o mesmo. O átomo de enxofre é então retido no adsorvente, enquanto que a porção de hidrocarboneto é liberada para o fluxo do processo. O  $\text{H}_2\text{S}$  não é liberado no fluxo do produto e então previne reações de recombinação do  $\text{H}_2\text{S}$  e olefinas para produzir mercaptanos que caso contrário poderia aumentar a concentração de enxofre no efluente. Baseado nesse princípio, o adsorvente tem um metal reduzido que reage com o enxofre para formar o sulfeto

metálico. Tawara *et al.* (2000) <sup>(16, 17)</sup> em seu estudo relatam o uso do catalisador Ni/ZnO como adsorvente em HDS adsortiva do querosene para aplicações de células combustíveis, onde o Ni reage com o enxofre sobre atmosfera de H<sub>2</sub> para formar NiS, que passa então o enxofre para o ZnO para formar o ZnS e regenerar o Ni (fig. 2). Baseado no trabalho de Tawara *et al.*, Babich (2003) <sup>(10)</sup> discute o mecanismo da adsorção reativa usando Ni/ZnO, podendo prever alguns entendimentos fundamentais considerando o que pode acontecer sobre a adsorção reativa usando um metal ou um óxido metálico sobre atmosfera de H<sub>2</sub>.



**FIGURA 2:** Mecanismo do processo de dessulfurização por adsorção reativa.

## 1.5. MÉTODOS DE PREPARAÇÕES DOS ÓXIDOS

Segundo Kakihana (1999) <sup>(18)</sup>, foram desenvolvidas várias técnicas para sintetizar materiais com as melhores propriedades física e química; essas incluem coprecipitação, processamento sol-gel de colóides ou compostos organometálicos,

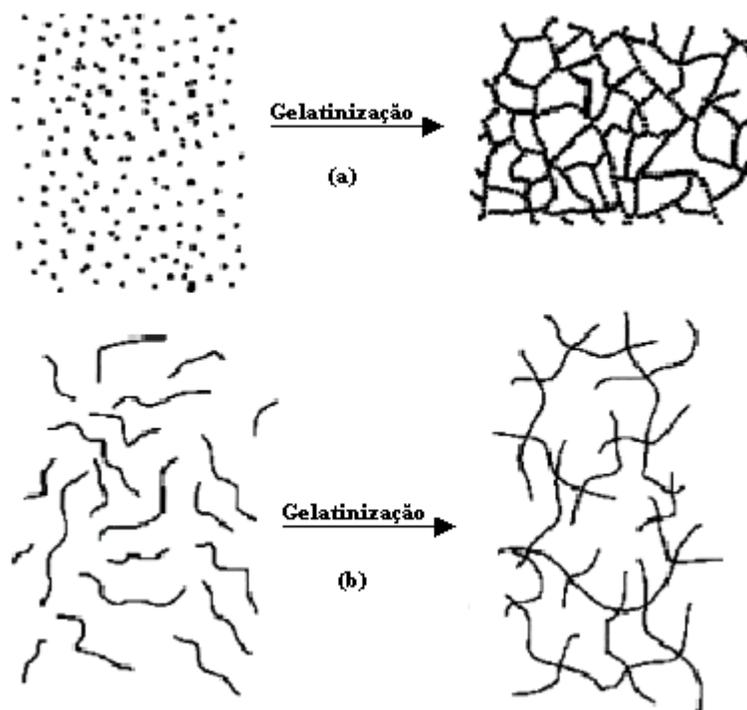
processamento hidrotermal, processos de pirólises, e processamento gel de polímeros orgânicos ou meios polimerizáveis na presença de complexos metálicos.

### 1.5.1. Processo Sol-Gel

Este processo foi alvo de estudo para se produzir uma variedade de malhas inorgânicas de silício ou precursor monômero de alcóxido metálico. Embora primeiramente descoberto aproximadamente em 1800 e extensamente estudado desde os anos de 1930, um renovado interesse apareceu a partir de 1970, quando géis inorgânicos monolíticos foram formados em baixa temperatura e convertidos em vidro <sup>(19)</sup>.

O processo sol-gel consiste em uma metodologia de preparação de vidros e cerâmicas, partindo-se de precursores moleculares, no qual uma rede de óxido pode ser obtida via reações de polimerização inorgânica. Estas reações ocorrem em solução, e o termo sol-gel é utilizado para descrever a síntese de óxidos inorgânicos por via úmida. Através deste processo, óxidos inorgânicos homogêneos com propriedades desejáveis de dureza, transparência ótica, durabilidade química, porosidade controlada e resistência térmica, têm sido obtidas com temperaturas de processamento inferiores quando comparados com aqueles formados pelos métodos tradicionais de obtenção de vidros e cerâmicas <sup>(19)</sup>.

O processo sol-gel envolve duas fases: uma suspensão de pequenas partículas coloidais estáveis com dimensões entre 1 e 100 nm denominado de sol que permanecem dispersas em uma fase líquida, e uma outra na qual sofre uma transição para um gel, caracterizado por uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios <sup>(20)</sup>. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (Figura 3a), que só pode ocorrer pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem reações de polimerização. Neste caso a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (Figura 3b) <sup>(20)</sup>.



**FIGURA 3:** Esquema da transição sol-gel: (a) formação de gel particulado e (b) formação de gel polimérico <sup>(20)</sup>.

Segundo Kakihana (1996) <sup>(21)</sup>, existem três tipos de tecnologia sol-gel ou gel: sol-gel coloidal, gel polimérico inorgânico derivado de compostos organometálicos e a rota gel envolvendo a formação de polímero orgânico vítreo. Entretanto, o objetivo preliminar de todos estes processos sol-gel é a preparação de uma solução precursora homogênea na qual um gel semi-rígido pode ser isolado com um nível de homogeneidade atômica.

#### 1.5.1.1. Rota Sol-Gel Coloidal

Este método envolve a dispersão de partículas coloidais com diâmetros de 1-100 nm em um meio líquido para dar forma a um sol em que é convertido então a um gel. Porém, quando uma mistura de partículas coloidais (mais frequentemente hidróxidos ou óxidos) a qual coprecipitem e não podem ser dispersas como sóis, não devem então ser classificadas dentro da rota sol-gel <sup>(21)</sup>.

Nesta rota, as interações interparticulares no fluido sol são dominadas por forças físicas, como as forças de Wan der Waals, forças eletroestáticas e movimento

browniano, enquanto que os efeitos químicos são limitados geralmente à superfície pelas pontes de hidrogênio <sup>(21)</sup>.

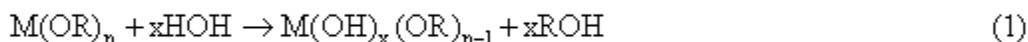
### 1.5.1.2. Gel Polimérico Inorgânico Derivado de Compostos Organometálicos

Este método envolve a dissolução de compostos organometálicos em um solvente adequado, seguido por uma série de reações químicas de hidrólise, condensação e polimerização para produzir um gel com uma malha inorgânica contínua <sup>(21)</sup>.

Os géis poliméricos de óxidos inorgânicos são feitos basicamente de duas maneiras: os alcóxidos metálicos são estabilizados somente em meio orgânico livre de água ou quelatos metálicos são estabilizados uniformemente em soluções aquosas <sup>(21)</sup>.

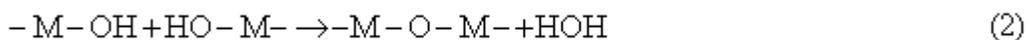
#### a) Rota Sol-Gel Baseada na Hidrólise do Alcóxido Metálico

Quando são utilizados os alcóxidos metálicos ( $M(OR)_n$ , onde M é o íon metálico e R é um grupo alquil), estes hidrolisam prontamente com a água, resultando na seguinte reação:

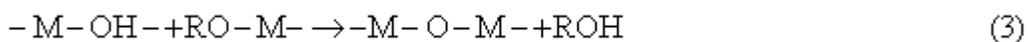


A hidrólise é seguida por condensação para formar ligações  $-M-O-M-$  via desidratação ou condensação de álcool (desalcoolização) como descritas nas equações (2) e (3).

❖ Desidratação:



❖ Condensação do álcool:



Deste modo, as malhas dos óxidos poliméricos orgânicos são formadas progressivamente. As reações de hidrólise, condensação e polimerização são governadas por fatores rigorosos, incluindo razão molar  $H_2O$ /alcóxidos, escolha do solvente, temperatura e pH (ou concentração do catalisador ácido ou básico) <sup>(21)</sup>.

#### b) Rota Gel de Quelato Metálico (ou Quelato Metálico Amorfo)

Neste caso, utiliza-se uma solução precursora que, ao ser aquecida e promovendo a remoção do solvente, resulta em um material vítreo amorfo. Entretanto, a concentração da solução contendo sais metálicos inorgânicos simples, tais como nitratos sem complexantes orgânicos, não permite alcançar uma boa homogeneidade em escala atômica. Uma mistura heterogênea de precipitados como o sal original ou como hidróxidos coloidais é geralmente obtida de tais soluções sob evaporação do solvente. A dificuldade de se construir uma rede do gel destes sais metálicos inorgânicos impossibilita que este caminho seja classificado dentro da rota sol-gel, mas o uso de íons quelatos metálicos de ácidos orgânicos apropriados podem superar este problema <sup>(21)</sup>.

#### 1.5.1.3. Rotas Gel Envolvendo Formação de Polímeros Orgânicos

##### Vítreatos

Esta rota envolve a formação de uma malha polimérica orgânica, podendo ser classificada em duas categorias: complexo polimerizável in situ (IPC) e solução complexo polimérico (PCS) ou precursor polimérico (PP) <sup>(18)</sup>.

O método PCS é um processo que utiliza um polímero de coordenação com afinidade por íons metálicos como, por exemplo, o álcool polivinílico, ácido poliacrílico ou polietilenoamina em soluções de sais metálicos. Já o método IPC tem como característica especial um processo combinado de formação do composto de coordenação e polimerização in situ entre o ácido  $\alpha$ -hidroxicarboxílico e o álcool polihidroxi. O exemplo representativo dessa aproximação está o método patenteado por Pechini em 1967 <sup>(18)</sup>. O método Pechini também chamado de complexo polimerizável usado em síntese de diversos óxidos policatiônicos é conhecido por ser simples, ter custo efetivo e uma rota versátil a baixa temperatura, pois os

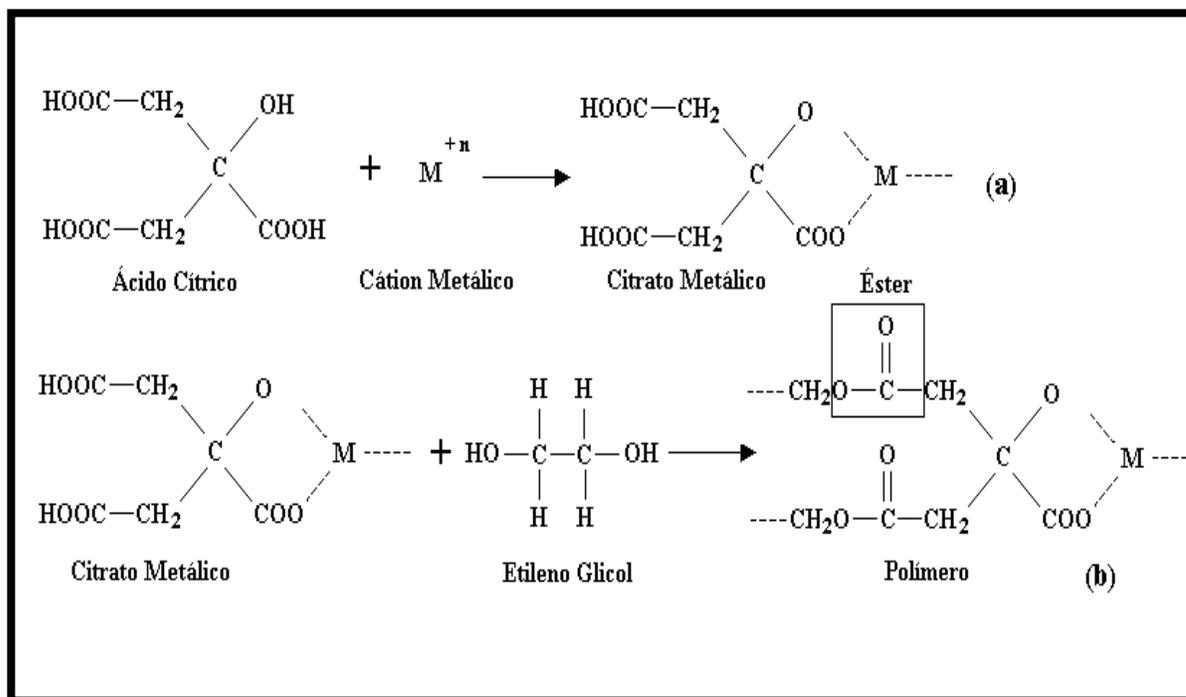
métodos químicos úmidos são melhores que os métodos de reação de estado sólido em profunda mistura de reagentes, tendo produtos de alta pureza e baixa temperatura de processamento <sup>(22)</sup>.

A idéia básica por detrás da rota IPC do tipo Pechini é reduzir individualidades de diferentes íons metálicos que podem ser obtidos cercado os complexos metálicos estáveis com redes crescentes de polímero. A imobilização dos complexos metálicos em tais redes de polímero orgânica rígidas pode reduzir segregações de metais particulares durante o processo de decomposição do polímero a altas temperaturas, assegurando assim uma composição homogênea. Isto é de importância vital para síntese de óxidos mistos com composições complicadas, já que a homogeneidade química no que diz respeito à distribuição de cátions em um sistema inteiro de gel, freqüentemente determina a homogeneidade composicional do óxido final.

A grande diferença entre a rota do precursor polimérico e a rota de polimerização “in situ”, deve-se ao fato de que a primeira não envolve reação de polimerização ativa, enquanto que na rota “in situ” o solvente utilizado será o responsável pela poliesterificação.

## 1.6. MÉTODO PECHINI

Em 1967, Pechini desenvolveu um processo em três estágios para a preparação de um precursor de resina polimérica <sup>(23)</sup>. O método tem como princípio à formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos como sais numa solução aquosa) com um ácido  $\alpha$ -hidroxicarboxílico, como o ácido cítrico (Figura 4a). Após a preparação da solução de citrato, é adicionado um álcool polihidróxido, como o etileno glicol, para promover a polimerização pela reação de poliesterificação entre o ácido cítrico (na forma livre e de íon citrato metálico) e o etileno glicol (Figura 4b), onde esse tipo de reação ocorre em seqüência.



**FIGURA 4:** Reações envolvidas no método Pechini (Santos, 2002) <sup>(24)</sup>.

No transcorrer da reação o aquecimento até temperaturas moderadas (100°C), sob atmosfera de ar, causa à reação de condensação com a formação de moléculas de água. Durante o aquecimento nessa temperatura ocorre a poliesterificação e a maior parte do excesso de água é removida, resultando numa "resina" polimérica que pode ser usada para preparar filmes ou pós <sup>(24)</sup>. Um aspecto importante é que complexos de citrato metálico individual podem ser imobilizados em uma rede de poliéster rígida enquanto preserva a razão estequiométrica inicial dos íons metálicos em polimerização. Neste processo ocorre a distribuição dos cátions em nível molecular na estrutura polimérica garantindo uma distribuição homogênea dos íons metálicos constituintes <sup>(18)</sup>.

Para obtenção dos pós, essa matriz polimerizada é, posteriormente decomposta por tratamentos térmicos (300 - 500°C) com o propósito de eliminar o excesso de material orgânico e sintetizar a fase desejada <sup>(24)</sup>. O aquecimento da resina polimérica em ar ou em outros gases a altas temperaturas (acima de 300°C), causa um desarranjo do polímero, onde os precursores metálicos são combinados quimicamente para formar os compostos na estequiometria desejada durante a pirólise <sup>(24)</sup>. O fato de o ácido cítrico e o etileno glicol serem amplamente utilizados no método Pechini, deve-se aos seguintes aspectos <sup>(18)</sup>:

- Muitos dos íons metálicos, exceto os cátions monovalentes, formam complexos quelatos muito estáveis com o ácido cítrico.
- Tais complexos formados entre o metal e ácido cítrico podem, além disso, serem estabilizados em etileno glicol, já que este possui dois grupos funcionais com grande afinidade de complexação de íons metálicos.
- Sucessivas reações de esterificação entre o ácido cítrico e etileno glicol podem ocorrer para formar a resina poliéster, já que o ácido cítrico contém três grupos carboxílicos e o etileno glicol contém dois grupos hidroxilas.

A patente original do método Pechini recomenda uma razão molar de ácido cítrico/etileno glicol de 20/80 (ou 1/4), pois o excesso do álcool tem a função de aumentar a solubilidade do sal metálico utilizado. A viscosidade da mistura entre o ácido e o álcool de 1/4 é função do tempo de reação <sup>(18)</sup>.

O processo do precursor polimérico pode ser modificado empregando alguns outros ácidos como o láctico, glicólico <sup>(25)</sup> ou pelo ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) como um agente quelante <sup>(26)</sup>. Comparado ao método padrão, processamento com EDTA pode ser mais efetivo devido a grande habilidade dos ânions do EDTA para quelato de cátions metálicos, formando complexos solúveis e muito estáveis.

## 1.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 1.7.1. Análise Térmica (ATG/ATD)

A análise termogravimétrica (ATG), pode contribuir com informações adicionais sobre decomposições de materiais, consistindo em um aquecimento do material em estudo sobre uma balança a uma velocidade constante, permitindo o registro das variações de massa em função da temperatura. Segundo Smykatz-Kloss <sup>(27)</sup> e Mackenzie (1970) <sup>(28)</sup>, na análise térmica diferencial (ATD), as diferenças de temperatura ( $\Delta T$ ) relativas a um material termicamente inerte são medidas durante o aquecimento ou resfriamento da amostra. A curva ATD registra estas diferenças durante reações na amostra, mostrando efeitos termais como desvios da linha zero. As coordenadas dos diagramas resultantes de ATD são  $\Delta T$  (ordenada) e

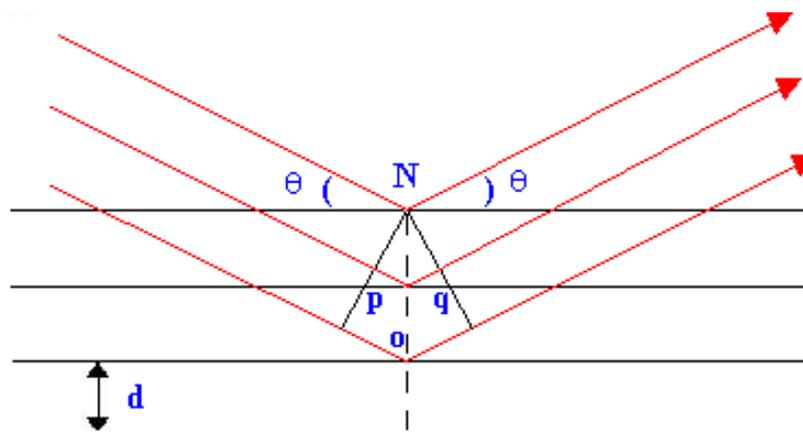
temperatura da amostra (abscissa), ambas dadas em °C. Conseqüentemente, quando a reação exige calor (reação endotérmica) ou perde calor (reação exotérmica) a curva desvia para um lado ou para o outro da linha zero. Convencionalmente, uma reação endotérmica é gravada com desvio para baixo da linha zero. Ambas as análises podem ser realizadas simultaneamente com o auxílio de um derivatógrafo, em que todos os registros são obtidos fotograficamente <sup>(28)</sup>.

### 1.7.2. Difratometria de Raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X (DRX) é uma técnica muito utilizada na caracterização de sólidos fornecendo informações a respeito da estrutura cristalina desses materiais. Como a maioria dos materiais, somente podem ser obtidos como um conjunto de pequenos cristais orientados ao acaso, a difração de raios-X denominado de método do pó é o mais utilizado <sup>(29)</sup>.

O fenômeno de difração dos raios-X pode ser explicado considerando a incidência desses raios em um átomo de um certo cristal. Neste caso, os elétrons do átomo considerado serão excitados e irão vibrar na mesma freqüência do raio incidente. Em conseqüência, os elétrons emitirão raios-X aleatoriamente em todas as direções na mesma freqüência do raio incidente, ou seja, teremos um espalhamento elástico dos raios-X. Considerando agora um conjunto de átomos regularmente espaçados entre si, e a radiação incidente com comprimento de onda na mesma ordem de grandeza deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em algumas direções e interferência destrutiva em outras <sup>(30)</sup>.

A Figura 5 mostra um esquema do processo de difração de raios-X num cristal, e de acordo com a lei de Bragg as ondas incidentes são refletidas especularmente por planos de átomos paralelos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração de radiação. Os feixes difratados se formam quando as reflexões provenientes de planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva, isso se à distância percorrida for um múltiplo inteiro do comprimento de onda do feixe de raios-X. Então, o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância  $po + oq$  a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano <sup>(30)</sup>.



**FIGURA 5:** Esquema de uma difração de raios-X em cristais.

Logo a condição para que ocorra a interferência é dada pela equação abaixo:

$$\overline{po} + \overline{oq} = n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (4)$$

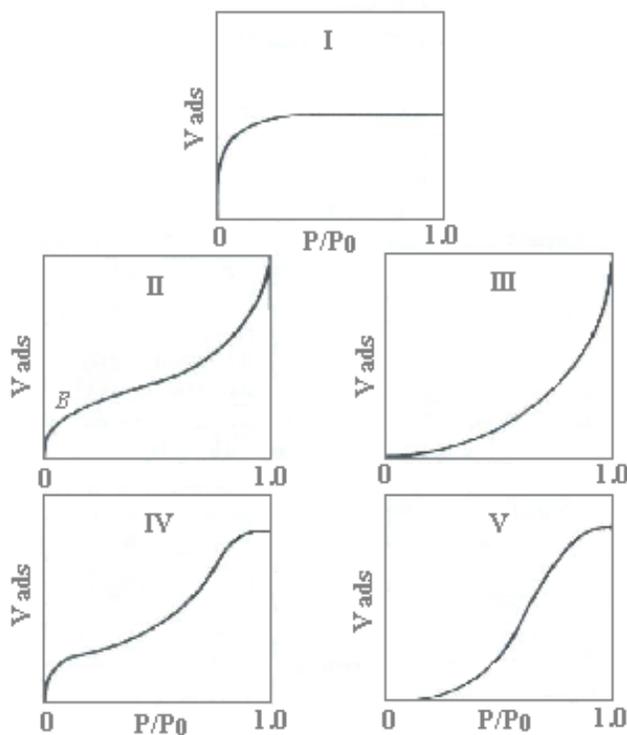
O aparelho para realizar essas medidas de raios-X é chamado difratômetro. Os principais aparelhos que constitui o difratômetro são: Um gerador de raios-X, um goniômetro e um detector de raios-X semelhante a um contador móvel ou um filme fotográfico (mais antigo) e fora de uso.

Os dois passos num experimento de difração de raios-X são em identificar as reflexões de Bragg e medir a intensidade espalhada para cada reflexão, sendo necessária à seleção apropriada de variáveis, tais como: orientação mútua do feixe dos raios-X e a energia do fóton dos raios-X <sup>(30)</sup>.

### 1.7.3. Método de Adsorção Gasosa de Nitrogênio

A adsorção de nitrogênio à temperatura de ebulição (77 K) representa amplamente a técnica mais usada para determinar a área superficial e caracterizar a textura de poros de catalisadores <sup>(31)</sup>. A determinação experimental da isoterma de adsorção faz-se por métodos estáticos e dinâmicos, sendo necessário em qualquer caso, desgaseificar o sólido por aquecimento e evacuação. Nos métodos estáticos, admitem-se quantidades sucessivas de adsorbato num volume previamente evacuado onde se encontra o adsorvente e, determina-se gravimetricamente ou

volumetricamente a quantidade adsorvida quando se atinge o equilíbrio para cada valor de pressão, onde os cálculos são baseados na equação dos gases ideais, uma vez conhecidos o volume do sistema por calibração prévia <sup>(12)</sup>.



**FIGURA 6:** Classificação de Brunauer das isotermas de adsorção física.

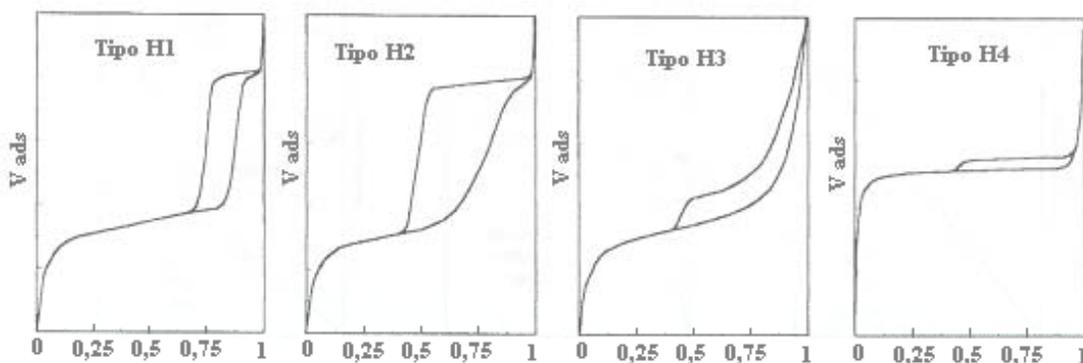
A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos, em que a adsorção física indica que a superfície exposta reside somente dentro dos microporos, os quais uma vez cheia com adsorbato deixa pouca ou nenhuma superfície para adsorção adicional <sup>(12, 32)</sup>.

As isotermas do tipo II e III são encontradas quando a adsorção ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos, correspondendo à formação de múltiplas camadas <sup>(12, 32)</sup>. A isoterma do tipo III embora similar a do tipo II por ocorrer à formação de múltiplas camadas tem sido observada para sólidos não porosos, devido a calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação, isto é, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorbente <sup>(32)</sup>.

As isotermas do tipo IV e V correspondem respectivamente às isotermas II e III quando o sólido apresenta mesoporos (2-50 nm), nos quais ocorre o fenômeno de

condensação capilar <sup>(12)</sup>. Segundo Figueiredo (1989) <sup>(12)</sup>, as isotermas do tipo III e V são pouco freqüentes. O tipo mais comum é a isoterma IV que são determinadas por adsorventes que possui estrutura mesoporosa, tais como muitas sílicas géis e outros óxidos porosos.

Na maioria dos casos a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção, isto é, não há reversibilidade, resultando assim no fenômeno de histerese. Este é um comportamento típico de certos materiais mesoporosos devido o seu elevado grau de capilaridade <sup>(12)</sup>. A histerese que é formada em algumas isotermas de adsorção/dessorção, resultante da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido, são classificadas segundo a IUPAC <sup>(31)</sup> em quatro tipos principais:



**FIGURA 7:** Tipos de histereses formadas nas isotermas de adsorção/dessorção.

Histereses do tipo H1 e H2 são característico de sólidos contendo partículas atravessada por canais quase cilíndricos ou produzido por agregados (consolidado) ou aglomerados (não consolidado) de partículas esferoidais. Em ambos os casos os poros podem ter tamanho e forma uniforme (tipo H1) ou tamanho e forma não uniforme (tipo H2) <sup>(31)</sup>.

Histereses do tipo H3 e H4 são usualmente estabelecido em sólidos contendo agregados ou aglomerados de partículas formando poros no formato de fenda (placas ou partículas como cubos) com tamanho e forma uniforme (tipo H4) ou não uniforme (tipo H3) <sup>(31)</sup>.

#### 1.7.4. Fluorescência de Raios-X (EDX)

Durante a interação inelástica do feixe de elétrons com a amostra, raios-X podem ser gerados de duas maneiras:

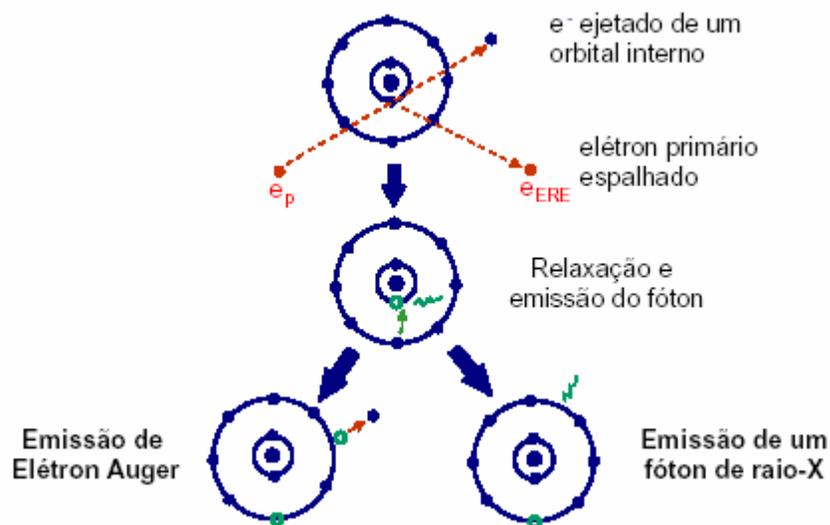
- excitação de raios-X Bremsstrahlung ou raios-X contínuos, gerados quando um elétron com uma determinada energia é desacelerado pela interação com o núcleo pesado da amostra e, a energia que ele perde aparece na forma de radiação como um fóton de raios-X sem que ocorra a ionização de átomos da amostra;
- ionização de camadas internas, dando origem à emissão dos raios-X característicos <sup>(33)</sup>.

Estas radiações dão origem a dois diferentes componentes do espectro de raios-X: um componente característico que identifica o átomo ou átomos presentes no volume de interação, e o componente contínuo, não específico e que forma o background <sup>(33)</sup>.

Os raios-X característicos podem também ser produzido por outros raios-X ou por outros elétrons de elevada energia. Neste caso, o fóton de luz (elétron do feixe incidente) interage com os elétrons da camada mais interna (efeito fotoelétrico) causando a ejeção do mesmo e deixando uma vacância nesta camada. O átomo fica então num estado excitado (estado energético) e cuja tendência é voltar ao estado fundamental através da emissão de um fóton de raios-X ou de um elétron Auger. Este fenômeno da emissão de raios-X é conhecido como fluorescência induzida de raios-X ou fluorescência de raios-X <sup>(33)</sup>.

As energias dos elétrons nas camadas externas são altamente definidas com valores característicos para cada átomo. A diferença de energia na transição de camadas mais externas para camadas mais internas, é também característica de cada átomo e pode ser liberada de duas maneiras, conforme representado na figura 8 <sup>(33)</sup>.

O Processo Auger é uma transição não radioativa onde a diferença de energia entre uma camada e outra pode ser transmitida para um elétron de camada mais externa, causando a emissão de um elétron (elétron Auger) com energia cinética específica. Já o Processo de raios-X característico é uma transição radioativa onde a diferença de energia é expressa como um fóton de radiação eletromagnética com energia altamente específica, em contraste com o processo de Bremsstrahlung <sup>(33)</sup>.



**FIGURA 8:** Representação esquemática da ionização de uma camada interna e subsequente desexcitação por transições dos elétrons <sup>(33)</sup>.

A energia do fóton de raios-X emitido é uma função dos níveis de energia do átomo. Como os níveis de energia dos átomos são bem definidos e característicos de cada tipo de átomo, a energia do fóton de raios-X é específica de cada elemento e contém as informações sobre a composição química de cada espécie <sup>(33)</sup>.

Os raios-X emitidos da espécie bombardeada com um fino feixe de elétrons podem ser usados para identificar os elementos presentes na amostra e, com a preparação correta da amostra e o uso de programas adequados, é possível analisar quantitativamente a composição da amostra com precisão de até 1% <sup>(33)</sup>.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. REAGENTES

Todos os reagentes utilizados neste trabalho tinham grau analítico de pureza e não foram realizadas purificações prévias. A relação de todos os reagentes, assim como, sua respectiva fórmula molecular, nomes dos fabricantes e grau de pureza é descrita abaixo:

- Ácido cítrico anidro p.a ( $C_6H_8O_7$ ), PM= 192,13 g/mol, pureza (99,5 %), **Synth**;
- Etileno glicol p.a ( $C_2H_6O_2$ ), PM= 62,07 g/mol, pureza (99,5 %),  $d = 1,11 \text{ g/cm}^3$ , **Vetec**;
- Acetato de zinco di-hidratado p.a ( $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ ), PM= 219,51 g/mol, pureza (98-101 %), **Synth**;
- Acetato de níquel tetra-hidratado p.a ( $Ni(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ ), PM= 248,85 g/mol, pureza (99 %), **Vetec**.

### 2.2. APARELHAGEM

As amostras de óxidos foram processadas em um sistema compreendido de um becker sobre uma chapa de aquecimento com agitador magnético e, adaptado a este um termômetro como mostra a figura 9.



**FIGURA 9:** Representação esquemática da aparelhagem utilizada nas sínteses dos óxidos.

## 2.3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 2.3.1. Síntese dos Óxidos

#### 2.3.1.1. Óxido Misto de Zinco e Níquel

Os óxidos mistos de zinco e níquel preparados com a finalidade de serem testados como adsorventes, seguiram o método Pechini. Foram preparadas várias soluções contendo **100 mmoles** (19,21 g) de ácido cítrico anidro dissolvidos em **2 moles** (36 mL) de água deionizada, nas quais foram adicionadas quantidades de sais de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em diferentes razões de milimoles ( $\text{Zn} / \text{Ni} = \mathbf{0,2 / 1,8; 0,5 / 1,5; 1 / 1; 1,5 / 0,5}$ ), perfazendo um total de **dois mmoles** indicados na tabela 1. Após a dissolução dos sais na solução de ácido cítrico, a mesma foi submetida a uma agitação constante a temperatura de  $60\text{ }^\circ\text{C} (\pm 2)$  por duas horas. Em seguida, foram adicionados **400 mmoles** (22,6 mL) de etileno glicol mantendo a agitação e elevando a temperatura para  $90\text{ }^\circ\text{C} (\pm 2)$  por cinco horas.

Foram adotados para os óxidos mistos a nomenclatura  $\text{ZnNiO}(\text{X}/\text{Y})$ , onde X representa a porcentagem do sal de zinco e Y a porcentagem do sal de níquel utilizados nas sínteses das referidas amostras.

#### 2.3.1.2. Óxido Simples de Zinco e de Níquel

Os óxidos de níquel e de zinco foram preparados usando o mesmo método citado acima, onde as quantidades de ácido cítrico anidro e etileno glicol não foram alterados, porém a quantidade do sal de níquel utilizado na síntese do óxido de níquel foi de **dois mmoles**, quantidade também usada do sal de zinco na síntese do óxido de zinco (ver tabela 1).

**TABELA 1:** Dados referentes às razões molares de zinco e níquel na formação dos óxidos.

Amostra	Massa do sal (g)		Razão molar Zn / Ni (mmol)		Porcentagem (%)	
	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni
NiO	0	0,5	0	2	0	100
ZnO	0,5	0	2	0	100	0
ZnNiO(10/90)	0,045	0,45	0,2	1,8	10	90
ZnNiO(25/75)	0,11	0,38	0,5	1,5	25	75
ZnNiO(50/50)	0,22	0,25	1	1	50	50
ZnNiO(75/25)	0,33	0,13	1,5	0,5	75	25

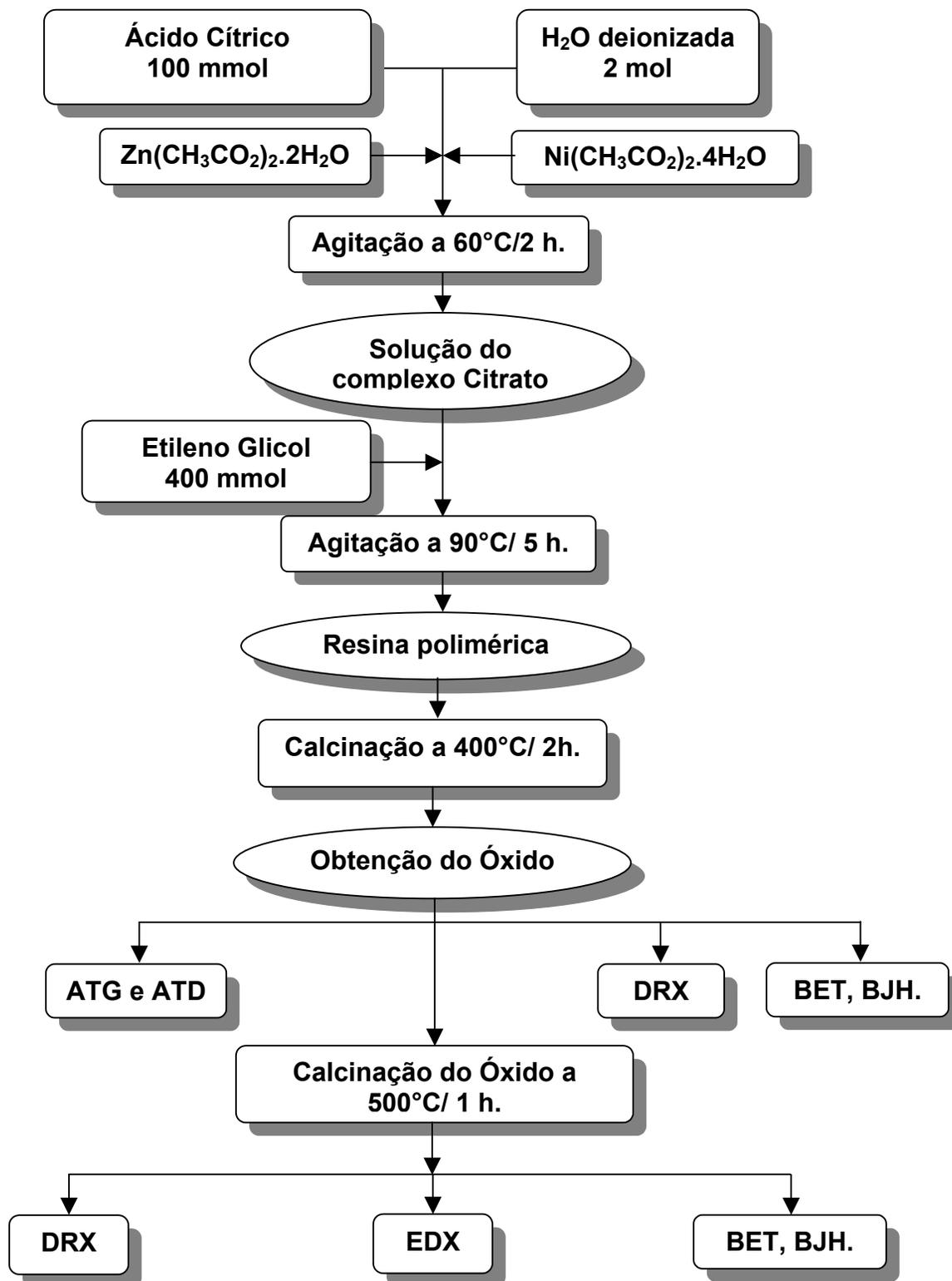
### 2.3.2. Condição de Queima da Resina Polimérica (gel)

As resinas poliméricas assim obtidas foram calcinadas inicialmente a 400 °C por duas horas com uma taxa de aquecimento de 15 °C por minuto, resultando em uma massa sólida (fig. 10), as quais foram levemente trituradas. Em seguida, foram novamente calcinadas a 500 °C por uma hora com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, com a finalidade de eliminar definitivamente o carbono residual.



**FIGURA 10:** Material resultante após a calcinação a 400 °C por 2 horas.

O processo de síntese e caracterização dos óxidos mistos é mostrado de modo resumido na figura 11.



**FIGURA 11:** Fluxograma de síntese e caracterização físico-química dos óxidos simples e mistos envolvendo metais de níquel e zinco.

### 2.3.3. Caracterização

#### 2.3.3.1. Análise por Difração de Raios-X (DRX)

Foram empregados um difratômetro da marca **PHILIPS** modelo **PW 3710** equipado com um ânodo de Cu ( $\lambda$  Cu  $K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e um monocromador, com programação adequada para obtenção das distâncias interplanares e intensidades relativas. Os geradores de tensão e corrente foram ajustados para 45 kV e 35 mA, respectivamente, utilizando-se uma faixa de varredura ( $2\theta$ ) de 10 a 80°, a um passo de 0,02° a cada segundo.

#### 2.3.3.2. Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica acoplada a análise térmica diferencial (ATG/ATD) foi realizada em um equipamento da marca **THERMAL SCIENCES** modelo **PL-STA** com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, sem fluxo de gás, num espaço de temperatura que foi desde a ambiente até 1000°C.

#### 2.3.3.3. Análise de Área Superficial Específica e Porosidade

As determinações das áreas superficiais específicas e porosidades foram determinadas a partir de experimentos de adsorção de nitrogênio a temperatura de 77 K (- 196°C), em um analisador por adsorção gasosa da marca **QUANTACHROME** modelo **NOVA 1200**, utilizando-se as isotermas de BET (Brunauer- Emmett- Teller) e BJH (Barrett- Joyner- Halenda). Antes das medidas realizou-se degaseificação das amostras a 220°C por três horas.

#### 2.3.3.4. Análise por Fluorescência de Raios-X (EDX)

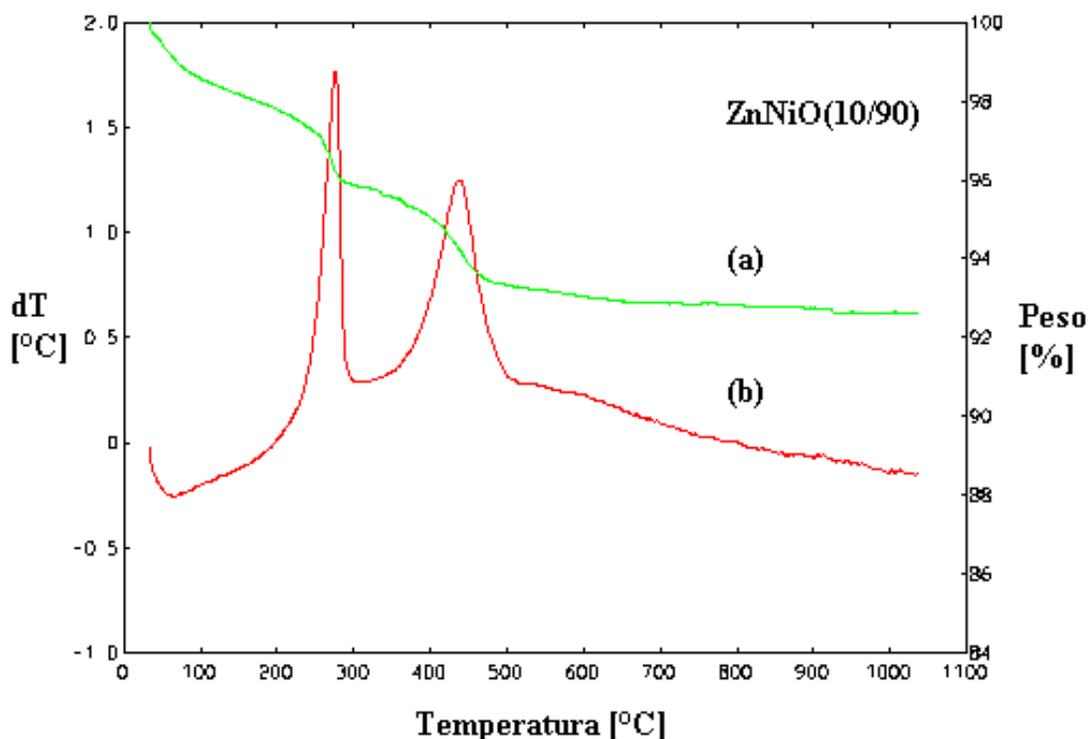
As análises de fluorescência de raios-X foram realizadas em um equipamento da marca **SHIMADZU**, série **Ray ny** modelo **EDX-700**. Durante as análises foi utilizada atmosfera de ar, obtendo-se resultados semiquantitativos referentes ao banco de dados para a faixa de Ti-U e Na-Sc.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

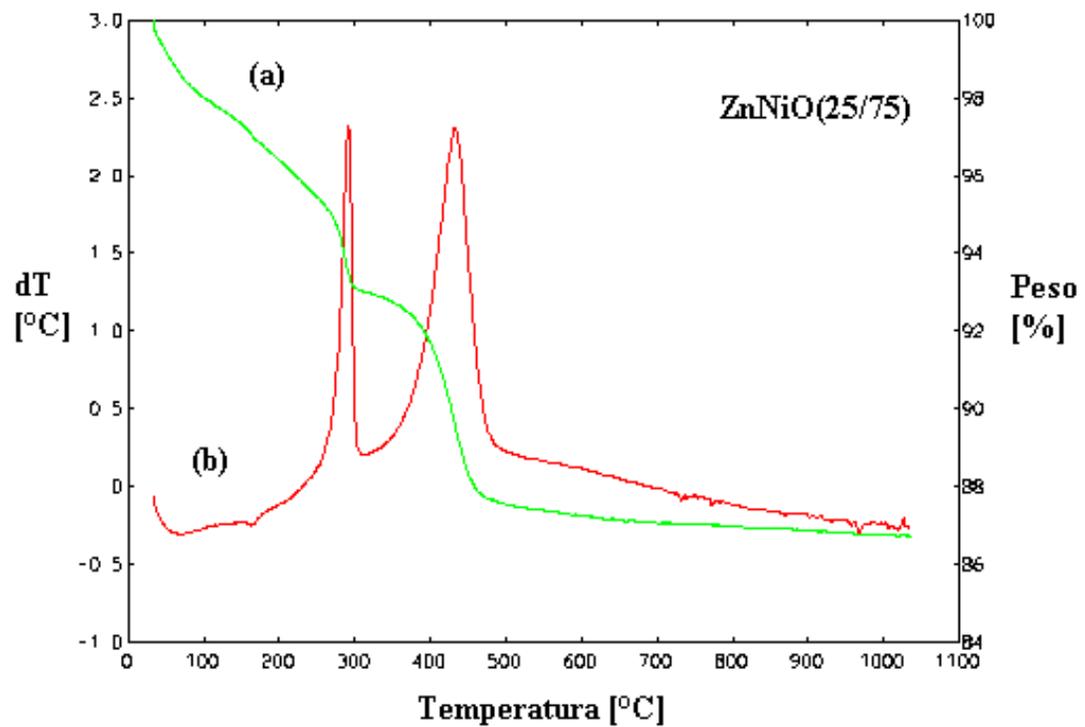
O ponto fundamental na obtenção de bons materiais catalíticos pela rota complexo polimerizável (PC) está na reação química, onde o processo consiste basicamente em três passos principais: a complexação dos íons metálicos com o ácido cítrico (AC) em água sem envelhecimento e ajuste de pH; a polimerização, onde os quelatos formados sofrem poliesterificação quando tratado com etileno glicol (EG), formando uma rede polimérica estável; finalmente a decomposição da rede polimérica orgânica formada para obter o pó precursor.

#### 3.1. ANÁLISE TÉRMICA

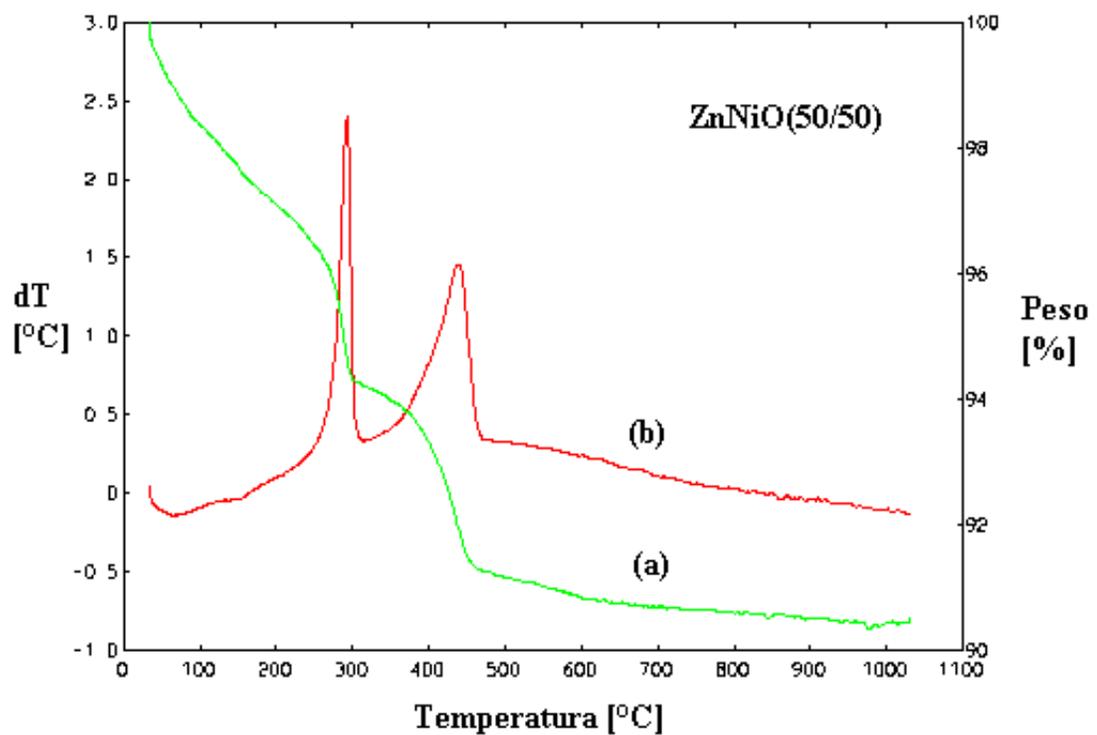
As figuras de 12 a 15 ilustram as curvas de ATG e ATD das amostras do pó precursor dos óxidos mistos de zinco e níquel obtidos pelo método PC, aquecidas a 10 °C/ min em temperatura variando de 25 a 1000 °C.



**FIGURA 12:** Curvas das análises (a) termogravimétrica (ATG) e (b) termo diferencial (ATD) do óxido misto ZnNiO(10/90).



**FIGURA 13:** Curvas das análises (a) termogravimétrica (ATG) e (b) termo diferencial (ATD) do óxido misto ZnNiO(25/75).



**FIGURA 14:** Curvas das análises (a) termogravimétrica (ATG) e (b) termo diferencial (ATD) do óxido misto ZnNiO(50/50).

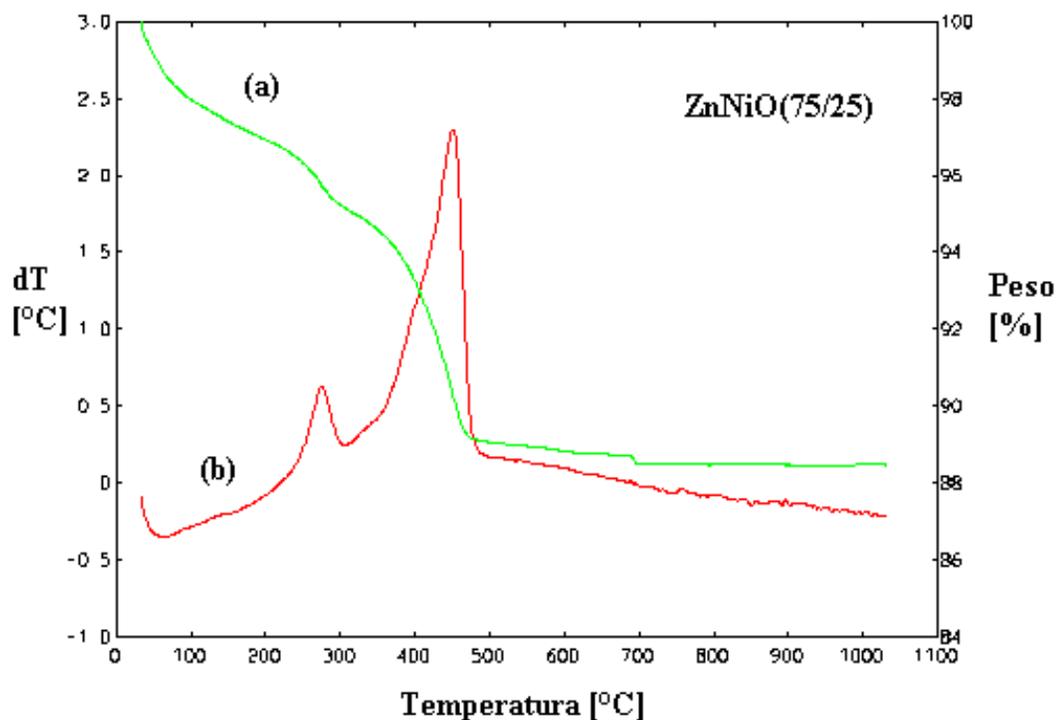


FIGURA 15: Curvas das análises (a) termogravimétrica (ATG) e (b) termo diferencial (ATD) do óxido misto ZnNiO(75/25)

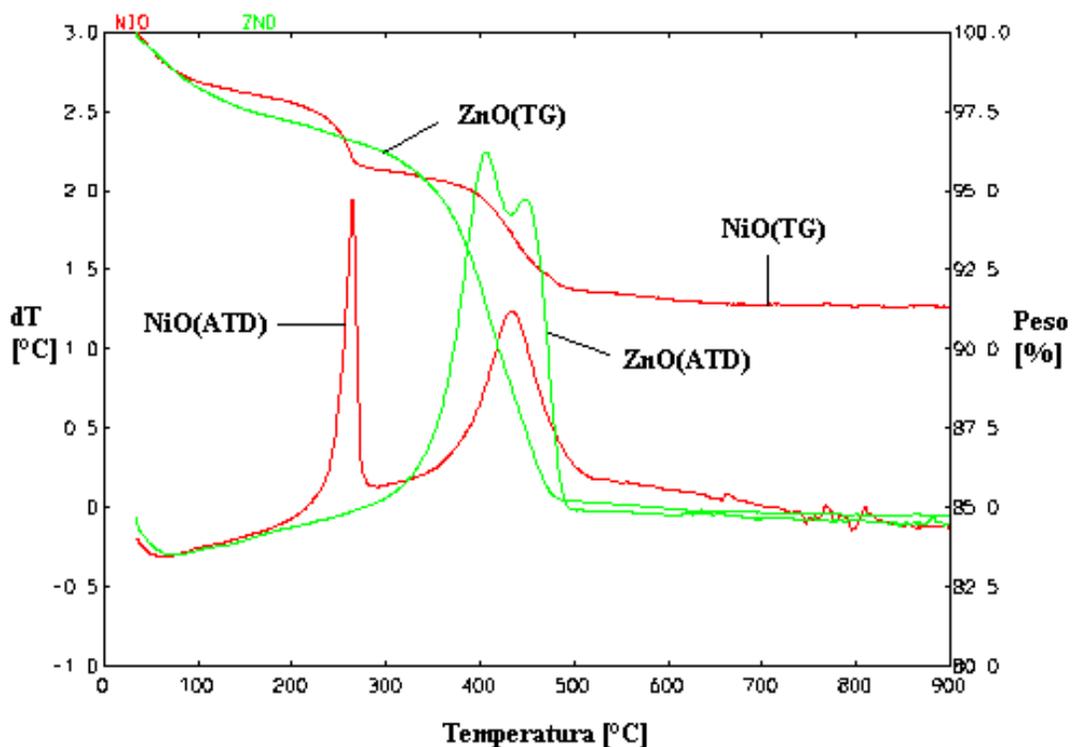


FIGURA 16: Curvas de análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD) do NiO e ZnO.

As curvas de ATG para todas as amostras precursoras dos óxidos mistos apresentaram perdas de massa que variam de aproximadamente 7 a 13 % em temperaturas entre 30 e 500 °C. A primeira perda de massa observada nas curvas TG para todas as amostras precursoras, inclusive para o ZnO e NiO (fig. 16), ocorreu próximo de 100 °C devido principalmente à perda (cerca de 1%) de água de adsorção <sup>(28)</sup>, sendo constatada nas curvas de ATD por um pequeno pico endotérmico. Verifica-se posteriormente nas curvas TG, uma segunda perda contínua de massa, iniciando a 200 °C, exceto para o ZnO, podendo ser atribuído a decomposição e remoção de constituintes orgânicos remanescente no pó precursor, pois estas perdas são caracterizadas nas curvas ATD por um pico exotérmico com posições máximas que variam entre 260 e 280 °C (figuras de 12 a 15). Este fato pode ser justificado devido à combustão de compostos orgânicos, oxidação catiônica, e possivelmente decomposição de carbonatos formados como produtos intermediários durante o processo de queima do gel precursor. A oxidação catiônica pode ocorrer devido a impurezas ou defeitos na malha cristalina do NiO, não havendo 100 % de ocupação dos cátions e ânions, tendo o níquel acesso a um estado de oxidação superior, ocasionando um excesso de oxigênio e conseqüentemente um déficit de níquel provocado por aquecimento em ar <sup>(12)</sup>. Segundo Li *et al.* (2001) <sup>(13)</sup>, na decomposição do  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em ar, produzido por um método utilizando solvente orgânico para obtenção do NiO, mostra que a oxidação do níquel é responsável por um pico exotérmico na curva ATD, onde o aumento de massa causado pela oxidação, é de longe, menor que a perda de massa registrada na curva de TG devido a liberação de  $\text{CO}_2$ . Já Mackenzie (1970) <sup>(28)</sup> descreve que a decomposição exotérmica com a liberação de  $\text{CO}_2$  é a propriedade mais característica dos carbonatos, porém às vezes a evolução do gás é tão grande que a amostra é desordenada mecanicamente e, a mudança resultante nas propriedades causa anormalidade nas curvas de ATD que pode ser mal interpretada como mudanças química e cristalográfica. Frequentemente quantidades minuciosas de impurezas podem ter uma influência significativa na decomposição térmica dos carbonatos. Se o oxigênio está disponível as amostras contaminadas com material orgânico, o efeito exotérmico da oxidação modifica as curvas de ATD. Tal oxidação pode contribuir significativamente para o tamanho e forma dos picos para a oxidação dos óxidos resultantes da decomposição de carbonatos de metais pesados. Isto vem comprovar que quando comparamos as curvas de ATD de todas

as amostras precursoras dos óxidos mistos e do NiO com a curva de ATD da amostra do ZnO (fig. 16), nota-se que não há o aparecimento do pico exotérmico entre 240-300 °C para a amostra de óxido de zinco devido já estar em seu estado de oxidação mais elevado.

A terceira perda de massa observada nas curvas TG para todas as amostras, ocorreu entre 340 °C e 480 °C, podendo ser atribuído à decomposição de material orgânico residual, conduzindo a eliminação de CO<sub>2</sub>, além da decomposição das carboxilas ligadas aos metais seguido da cristalização do óxido.

Segundo Mondelaers *et al.* (2002) <sup>(34)</sup>, na síntese do ZnO pelo método de formação de gel acetato-citrato em meio aquoso, em que foram utilizados como reagentes o acetato de zinco e ácido cítrico, os íons Zn<sup>2+</sup> não estão somente coordenados com os grupos carboxilatos, mas também com grupos  $\alpha$ -hidroxi do citrato, e que o íon Zn<sup>2+</sup> é liberado como óxidos na quebra da cadeia orgânica, iniciando em aproximadamente 340 °C, temperatura em que o grupo  $\alpha$ -hidroxi descoordena, sendo completada pela remoção dos componentes orgânicos em temperaturas acima de 430 °C. O mesmo processo de coordenação deve ter ocorrido com os íons de Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> na síntese dos óxidos em estudo.

Hernández (2002) <sup>(25)</sup>, mostra que as curvas de ATG/ATD para a alumina sintetizada pelo método Pechini usando aquecimento em microondas e infravermelho exibiu dois picos exotérmicos simultâneos representados na curva TG por uma perda de massa entre 300-490 °C, tendo o primeiro pico a posição máxima em 360 °C na curva de ATD estando associado à decomposição do polímero, e o segundo pico a 470 °C correspondendo a pirólise dos componentes orgânicos, podendo este diminuir a sua intensidade ou até mesmo desaparecer com a diminuição da quantidade de etileno glicol, pois quando é usado o método Pechini, a maioria das cadeias poliméricas é quebrada próximo de 400 °C, indicando neste caso que o decréscimo de etileno glicol está associado com o decréscimo do comprimento da cadeia polimérica. Isto é bem refletido nas curvas de ATG/ATD (figuras de 12 a 16) para todas as amostras precursoras dos óxidos mistos e simples de zinco e níquel, sendo representada melhor pelo ZnO.

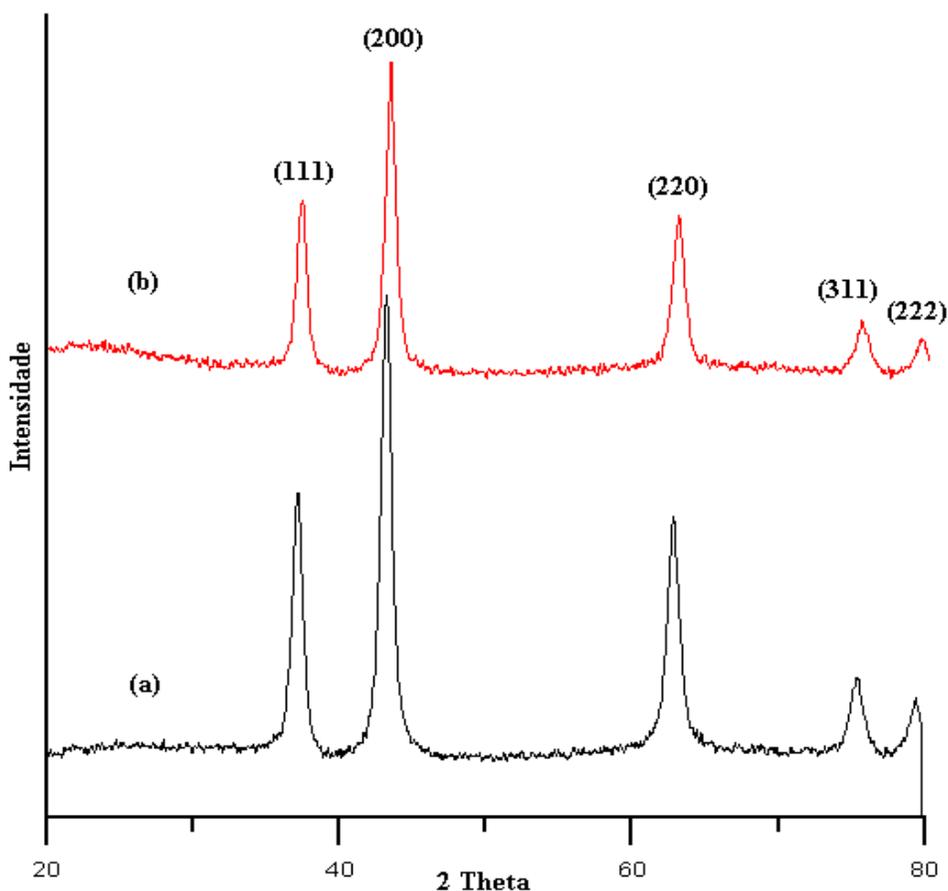
Por outro lado, Lin *et al.* (2001) <sup>(35)</sup> verificou através das curvas de ATG/ATD obtidos para o óxido LiNiO<sub>2</sub> pelo método Pechini, em que se utilizou o gel precursor em ar, um pico exotérmico quando o ácido cítrico foi aquecido acima de 600 °C,

atribuindo a decomposição de resíduos orgânicos, provavelmente sendo carbonatos, em que foram formados como produtos intermediários.

Portanto, verifica-se nas curvas de ATG/ATD que todos os grupos orgânicos foram removidos completamente acima de 500 °C resultando na fase inorgânica proveniente da formação e cristalização dos óxidos.

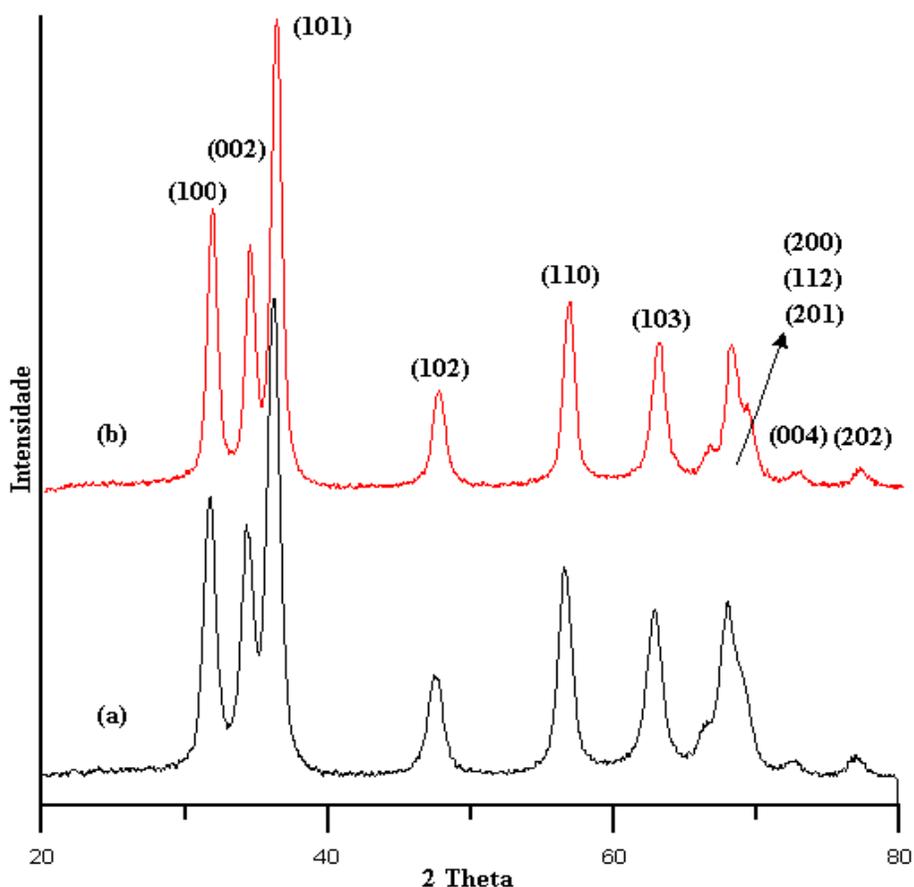
### 3.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Nas figuras de 17 a 26 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras de óxidos simples e mistos contendo metais de níquel e zinco obtidos após a calcinação a temperaturas de 400°C e 500°C, durante os intervalos de 2 e 1 hora, respectivamente, além das misturas físicas dos óxidos simples de zinco e níquel, obtidos após a calcinação a 500°C por uma hora.



**FIGURA 17:** Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido de níquel (NiO) calcinado a 400°C/ 2 h (a) e a 500°C/ 1 h (b).

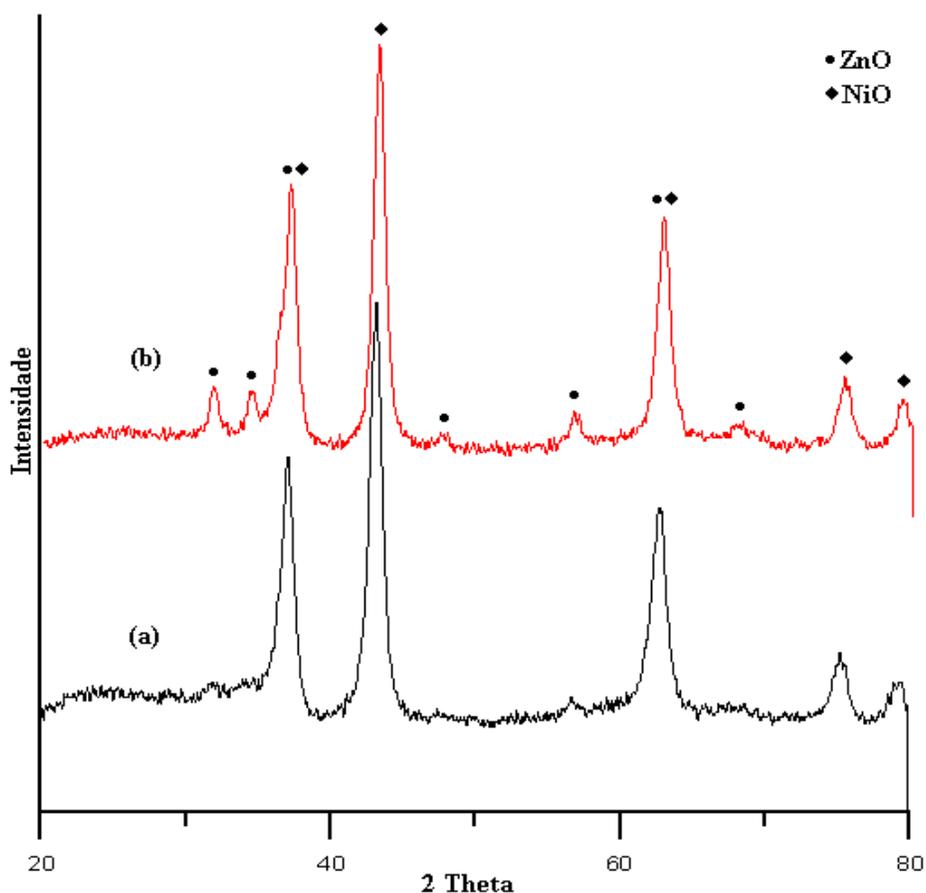
Na figura 17, a posição dos picos no difratograma de raios-X para o óxido de níquel, apresentou uma boa concordância com os padrões registrados em uma variação de ângulo  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  juntamente com as fases cristalinas identificadas usando os dados de arquivo do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) segundo os dados da literatura <sup>(14, 36)</sup>. Os valores observados de  $37,3^\circ$ ,  $43,2^\circ$ ,  $62,9^\circ$ ,  $75,4^\circ$  e  $79,4^\circ$ , correspondem, respectivamente, aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) do óxido de níquel cristalino. Também é constatado através da comparação dos difratogramas de raios-X que a fase desejada foi obtida durante a primeira calcinação.



**FIGURA 18:** Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido de zinco (ZnO) calcinado a  $400^\circ\text{C}/2\text{ h}$  (a) e a  $500^\circ\text{C}/1\text{ h}$  (b).

Na figura 18, a posição dos picos no difratograma do óxido de zinco, demonstrou uma boa conformidade com os dados do JCPDS (36-1451) para o óxido de zinco com fase hexagonal ( $a = 3,2498\text{ \AA}$ ,  $c = 5,2066\text{ \AA}$ ) segundo dados retirados

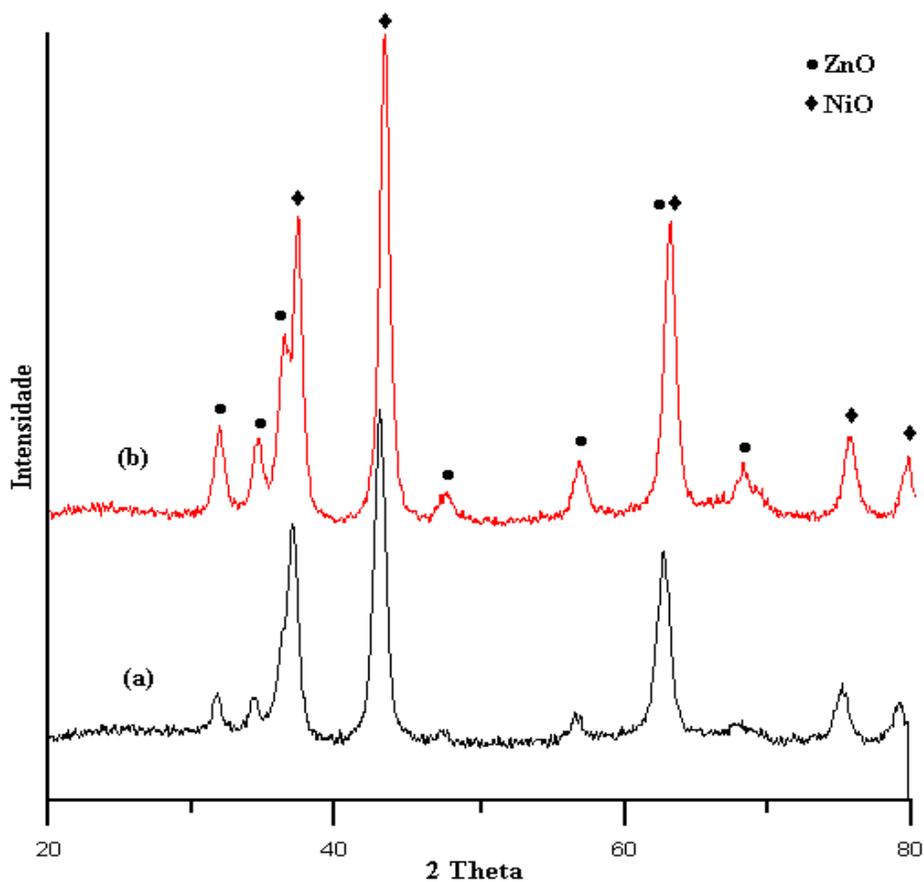
da literatura <sup>(37)</sup>. Os picos em  $2\theta$  com valores de  $31,9^\circ$ ,  $34,5^\circ$ ,  $36,4^\circ$ ,  $47,6^\circ$ ,  $56,7^\circ$ ,  $62,9^\circ$ ,  $66,4^\circ$ ,  $68,0^\circ$ ,  $69,2^\circ$ , correspondem aos planos (100), (002), (101), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202), respectivamente do óxido de zinco cristalino. A figura 18 também mostra uma comparação dos difratogramas de raios-X obtidos para o óxido resultante da primeira calcinação a  $400^\circ\text{C}$  por 2 horas (fig. 18a) no processo de pirólise do gel polimérico, assim como, para o óxido proveniente da segunda calcinação a  $500^\circ\text{C}$  por uma hora (fig. 18b), constatando-se que a fase desejada foi obtida durante a primeira calcinação, entretanto, na segunda calcinação os picos relativos aos planos (200), (112) e (201) são melhores definidos.



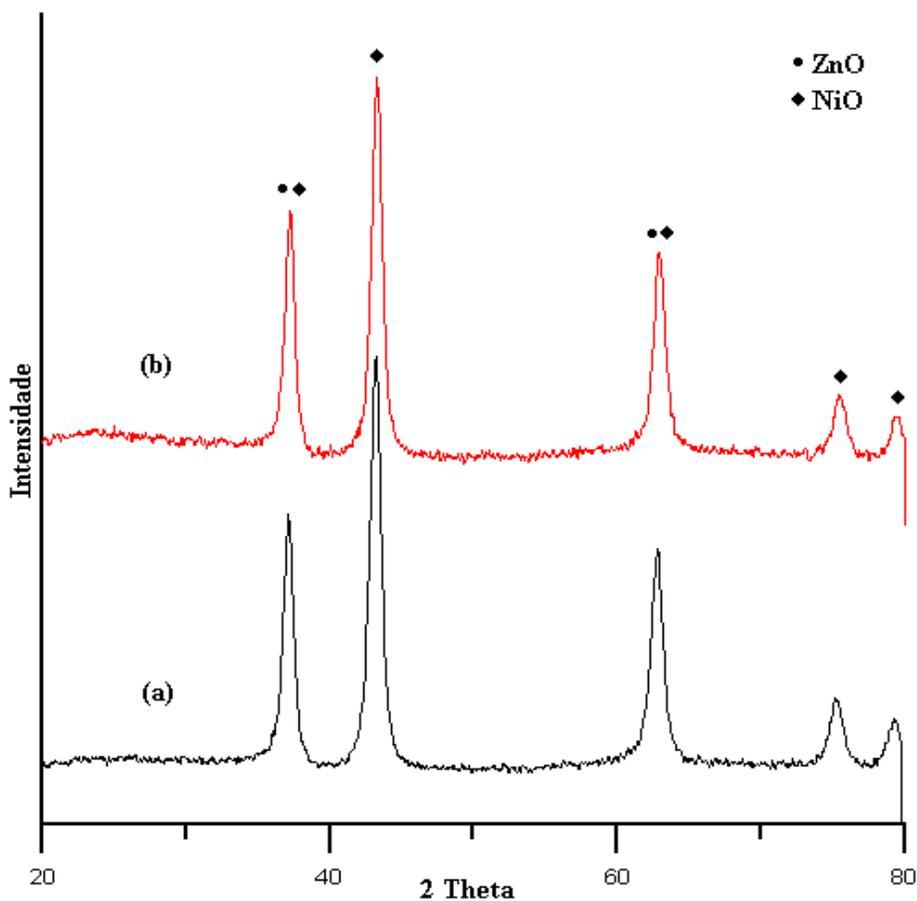
**FIGURA 19:** Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido misto ZnNiO(25/75) calcinado a  $400^\circ\text{C}/2\text{h}$  (a) e a  $500^\circ\text{C}/1\text{h}$  (b).

Para a amostra denominada ZnNiO(25/75) obtida após a primeira calcinação (fig. 19a) e, em seguida a  $500^\circ\text{C}/1\text{h}$  (fig. 19b), cuja razão em milimoles de Zn / Ni é de 0,5 : 1,5 representando 25 % de zinco e 75 % de níquel, apresentou

em seus difratogramas picos característicos do NiO, porém para a amostra calcinada a 500 °C, depois da eliminação do carbono residual constatado na análise termogravimétrica, na região de  $2\theta$  na faixa de 30° a 35° e de 45° a 60°, observam-se a formação de pequenos picos característicos do óxido de zinco referentes aos planos (100), (002) e (102), (110), respectivamente, resultando numa melhor cristalização do material. Posteriormente na figura 20, são evidenciados no difratograma da mistura física contendo 25% do ZnO e 75% do NiO calcinados a 500 °C/ 1 h, denominado ZnO+NiO(25/75) (fig. 20b), picos individualizados característicos dos óxidos simples de zinco e de níquel, constatando-se na faixa de 30 a 40°, que os picos referentes aos planos (101) do ZnO e o (111) do NiO são apresentados distintamente, o mesmo não sendo observado para o óxido misto ZnNiO(25/75) (fig. 20a) calcinado também a 500 °C/ 1 h. Além disso, os demais picos estão bem definidos.

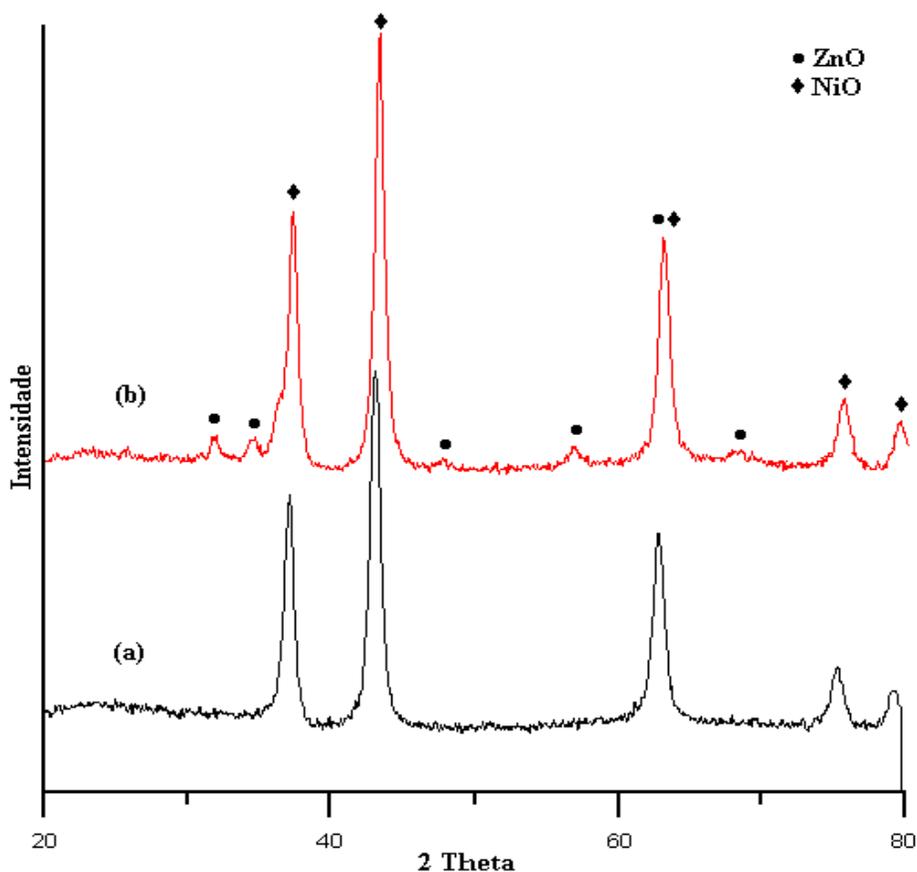


**FIGURA 20:** Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido misto (a) ZnNiO(25/75) e da mistura física dos óxidos simples (b) ZnO+NiO(25/75), ambos calcinados a 500 °C/ 1h.



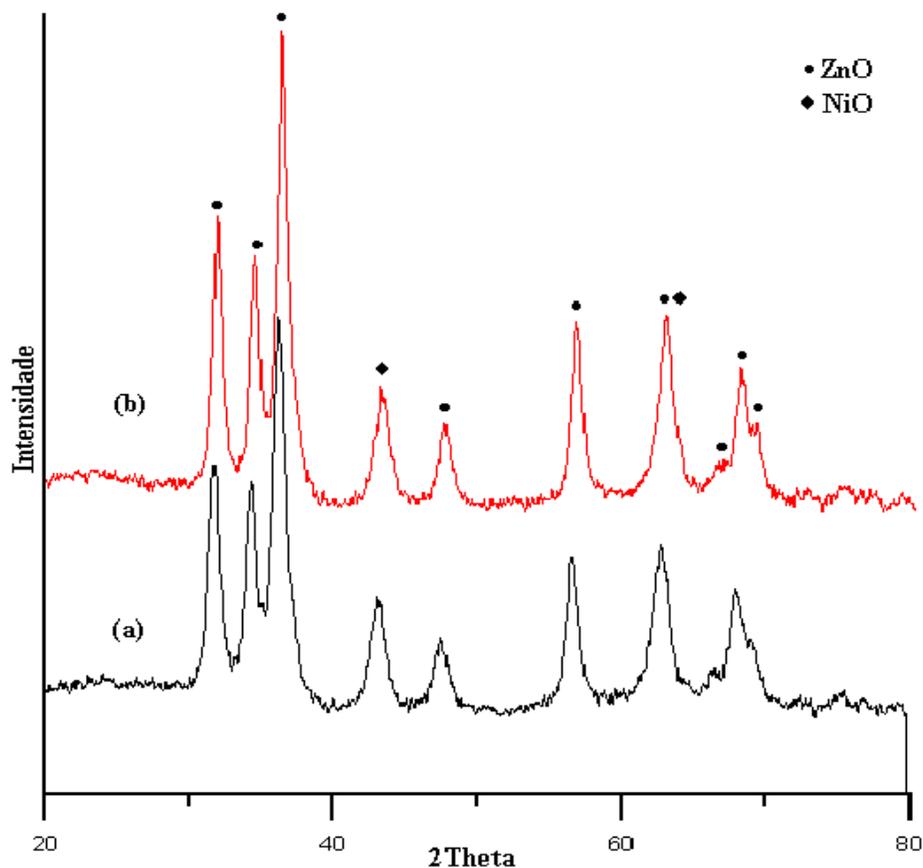
**FIGURA 21:** Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido misto ZnNiO(10/90) calcinado a 400 °C/ 2h (a) e a 500 °C/ 1h (b).

Para a amostra denominada ZnNiO(10/90) primeiramente calcinado a 400 °C/ 2h (fig. 21a) e, em seguida a 500 °C/ 1h (fig. 21b), cuja razão em milimoles de Zn / Ni é de 0,2 : 1,8 representando 10 % de zinco e 90 % de níquel, apresentou em seus difratogramas somente picos característicos do NiO, observando uma boa cristalinidade do material mesmo após a primeira calcinação sem apresentar nenhuma outra fase, tal como ZnO.



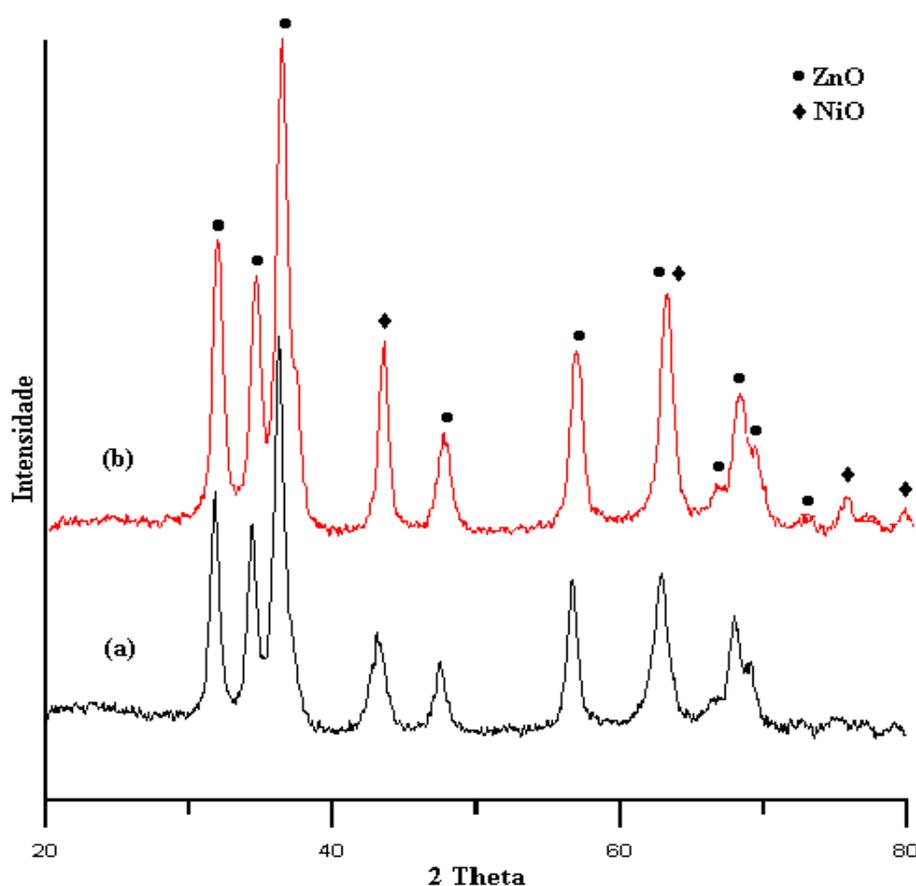
**FIGURA 22:** Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido misto (a) ZnNiO(10/90) e da mistura física dos óxidos simples (b) ZnO+NiO(10/90), ambos calcinados a 500 °C/ 1h.

A figura 22 acima, mostra uma comparação entre os difratogramas do óxido misto ZnNiO(10/90) e da mistura física denominada ZnO+NiO(10/90) contendo 10 % do ZnO e 90 % NiO, ambos calcinados a 500 °C/ 1 h, observando-se para a mistura física (fig. 22b) picos característicos do óxido de zinco, enquanto que para a amostra do óxido misto ZnNiO(10/90) (fig. 22a) é verificada a existência de uma única fase, representando a formação do óxido misto ao invés de uma mistura física. Portanto, segundo Park (2003) <sup>(38)</sup> essa única fase se deve a uma substituição dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  por íons de  $\text{Zn}^{2+}$ , assim o zinco é incorporado na estrutura cristalina do óxido de níquel, não alterando a estrutura do NiO, pois devido a diferença de raios iônicos dos metais envolvidos faz com que os picos característicos do NiO sofram um pequeno deslocamento para a região de menor ângulo ( $2\theta$ ) quase imperceptível.



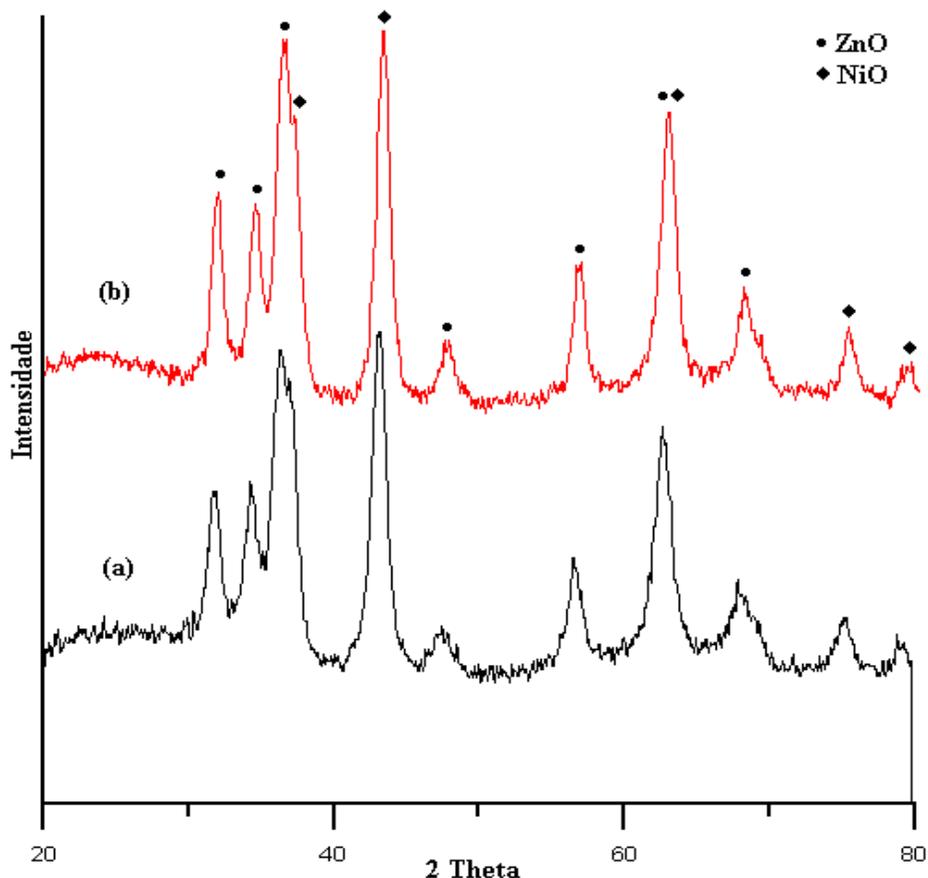
**FIGURA 23:** Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido misto ZnNiO(75/25) calcinado a 400 °C/ 2h (a) e a 500 °C/ 1h(b).

Para a amostra denominada ZnNiO(75/25) primeiramente calcinado a 400 °C/ 2h (fig. 23a) e em seguida a 500 °C/ 1h (fig. 23b) cuja razão em milimoles de Zn / Ni é de 1,5 : 0,5 representando 75 % de zinco e 25 % de níquel, apresentou em seus difratogramas picos característicos do ZnO, mas na região de  $2\theta$  na faixa de 40 ° a 45 °, observa-se a formação de um pico característico do óxido de níquel referente ao plano (200). Por outro lado, na faixa 60 ° a 65 ° aparece somente um pico que pode ser devido a incorporação dos picos referentes aos planos (103) do ZnO e (220) do NiO.



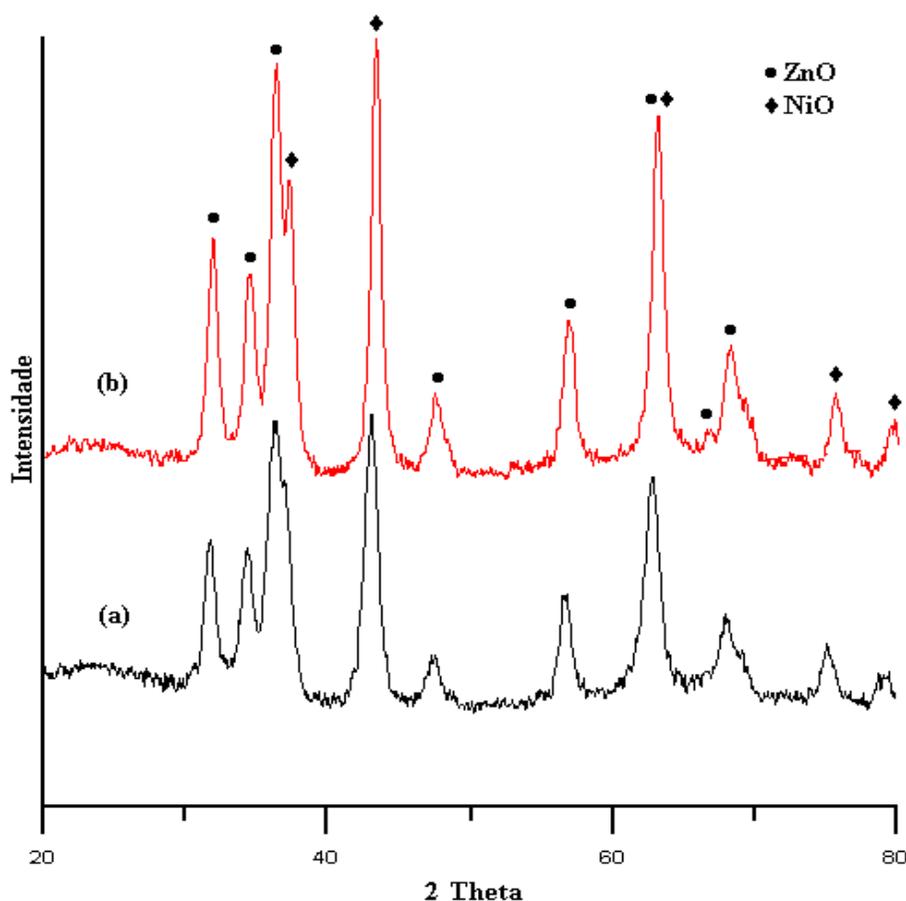
**FIGURA 24:** Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido misto (a) ZnNiO(75/25) e da mistura física dos óxidos simples (b) ZnO+NiO(75/25), ambos calcinados a 500 °C/ 1h.

A figura 24 acima, mostra para o difratograma da mistura física denominado de ZnO+NiO(75/25) contendo 75 % do ZnO e 25% do NiO, ambos calcinados a 500 °C/ 1 h (fig. 24b), na faixa de 75 a 80 ° a presença de pequenos picos relacionados ao óxido de níquel relativos aos planos (311) e (222), respectivamente. Observa-se que para a amostra ZnNiO(75/25) (fig. 24a) os mesmos picos não foram verificados, constatando-se que a fase NiO está presente somente através dos picos nas faixas de 40 ° a 45 ° e 60 ° a 65 °, relativos aos planos (200) e (220), respectivamente. Entretanto, comprova-se que os difratogramas tanto do óxido ZnNiO(75/25) como da mistura física ZnO+NiO(75/25) apresentam aparentemente as mesma características, não sendo possível afirmar com convicção que houve a formação do óxido misto ao invés de uma mistura física.



**FIGURA 25:** Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido misto ZnNiO(50/50) calcinado a 400 °C/ 2h (a) e a 500 °C/ 1h (b).

Para a amostra do ZnNiO(50/50) primeiramente calcinado a 400 °C (fig. 25a) e conseqüentemente a 500 °C (fig. 25b) cuja razão em milimoles de Zn / Ni é de 1 : 1 representando 50 % de zinco e 50 % de níquel, apresentaram em seus difratogramas picos característicos do ZnO e do NiO na região de  $2\theta$ . A figura 26 mostrada abaixo, observa-se para mistura física denominada de ZnO+NiO(50/50) contendo 50 % do ZnO e 50 % do NiO, ambos calcinados a 500 °C/ 1 h (fig. 26b), uma perfeita distinção dos picos referentes aos planos (101) do ZnO e (111) do NiO na faixa de 35° a 40 °, além do aparecimento pequeno pico na faixa de 65° a 70° referente ao plano (200) do ZnO. Embora apresente uma pequena diferença entre os difratogramas com relação aos picos citados anteriormente, no geral eles são muito semelhantes.



**FIGURA 26:** Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido misto (a) ZnNiO(50/50) e da mistura física dos óxidos simples (b) ZnO+NiO(50/50), ambos calcinados a 500 °C/ 1h.

### 3.3. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E POROSIDADE

As amostras de óxidos sintetizadas e caracterizadas pela análise termogravimétrica (ATG/ATD) e por difração de raios-x (DRX), também foram caracterizadas pela análise de adsorção e dessorção gasosa de N<sub>2</sub>. A área superficial específica foi obtida pelo método B.E.T e a distribuição e volume de poros pelo método BJH, tanto as amostras dos óxidos calcinados a 400°C por 2 h, como para as que foram calcinadas a 500°C por uma hora, sendo todas elas submetidas a um pré-tratamento a 220°C por 3h sob vácuo. Os resultados obtidos nesta etapa do estudo são mostrados na tabela 2.

**TABELA 2:** Resultados de área superficial (B.E.T.) e porosidade (B.J.H.) para os óxidos formados pelo método Pechini.

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro de Poro (Å)</b>	<b>Volume de Poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>
NiO	81	94	0,19
NiO*	75	95	0,18
ZnO	64	92	0,15
ZnO*	49	113	0,14
ZnNiO(10/90)	76	102	0,19
ZnNiO(10/90)*	78	133	0,26
ZnNiO(25/75)	72	89	0,16
ZnNiO(25/75)*	71	137	0,24
ZnNiO(50/50)	73	97	0,18
ZnNiO(50/50)*	73	167	0,30
ZnNiO(75/25)	64	120	0,19
ZnNiO(75/25)*	59	144	0,21

\* Amostra de óxido calcinada a 500°C por 1 h.

Os resultados apresentados na tabela 2 para todas as amostras de óxidos depois de terem sofrido a segunda calcinação a 500 °C por uma hora, indicam que houve a desobstrução dos poros devido à queima do carbono residual preso ao material precursor proveniente da primeira calcinação, comprovando a ocorrência da perda total de massa em temperatura superior a 500 °C verificada nas curvas termogravimétrica, resultando assim, em um aumento significativo no diâmetro e volume de poros de todas as amostras precursoras dos óxidos.

Os valores relativos à área superficial específica para os óxidos simples de zinco e de níquel, bem como, para o óxido misto ZnNiO(75/25) calcinados a 400 °C por duas horas, sofreram uma redução significativa após a segunda calcinação. Por outro lado, os demais óxidos quase não tiveram uma mudança com relação à área superficial.

Quando comparamos as áreas superficiais dos óxidos mistos com suas respectivas misturas físicas (tab. 4), ambos calcinados a 500 °C, observamos que os resultados obtidos para os óxidos ZnNiO(10/90) e ZnNiO(25/75) foram muito

próximos, porém maiores que da mistura física, com exceção do ZnNiO(75/25) cuja área superficial específica foi igual a de sua respectiva mistura. Já o óxido ZnNiO(50/50) apresentou uma área superficial específica bem superior a sua respectiva mistura.

Múcka *et al.* (2002) <sup>(39)</sup> na preparação de catalisadores mistos de NiO-ZnO, obteve duas séries de catalisadores. A primeira denominada de série-N, o NiO obtido separadamente após calcinação em ar por 4 h a 450 °C do carbonato do referido metal, preparado utilizando solução de nitrato metálico com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, foi introduzido em uma solução de nitrato de zinco. A suspensão foi evaporada em banho Maria, seca a 120 °C e calcinada em ar a 450 °C/ 4 h. O mesmo procedimento foi usado para o sistema ZnO e solução de nitrato de níquel, denominado de série-Z. Verificou-se para estes catalisadores que os valores das áreas superficiais específicas diminuíram com o teor de ZnO em ambas as séries. É importante salientar que os valores de percentuais de Zn e Ni foram próximos dos valores adotados neste trabalho.

**TABELA 3:** Comparação dos valores de área superficial específica.

ZnO/NiO (%)	EXPERIMENTAL	LITERATURA a 450 °C/ 4 h <sup>(39)</sup>	
	a 500 °C/ 1h. (m <sup>2</sup> /g)	Série N	Série Z
10/90	78	17,2	7,0
25/75	71	14,6	6,7
50/50	73	13,4	4,3
75/25	59	4,1	3,8

Comparando os resultados experimentais de área superficial específica dos óxidos mistos com os valores da literatura obtidos por outro método (tab. 3), comprovamos que pelo método Pechini os valores obtidos foram bem superiores, mesmo utilizando uma temperatura de calcinação superior que a da literatura. Verifica-se que os valores de área superficial específica dos óxidos mistos calcinados a 500 °C, com exceção do ZnNiO(50/50), diminuem de acordo com o aumento da concentração de zinco na amostra, sendo também comprovado para as misturas físicas (tab. 4).

Com relação ao diâmetro médio dos poros observados para os óxidos mistos depois da segunda calcinação, nota-se que o diâmetro para a amostra ZnNiO(50/50) quase duplicou, acarretando em quase uma duplicação do seu volume de poro. Nota-se também que houve um aumento do diâmetro com o acréscimo da concentração de zinco nas amostras de óxidos mistos calcinados a 500 °C. O mesmo acontecimento é evidenciado para as misturas físicas quando comparamos as amostras contendo 10% e 25% de Zn, assim como, para as contendo 50% e 75% de Zn.

O volume de poros para as amostras dos óxidos mistos depois da calcinação a 500 °C tiveram um pequeno aumento chegando quase dobrar no caso do ZnNiO(50/50). Quando comparados com o volume de poros das misturas físicas, observaram-se praticamente os mesmos valores, com exceção do ZnNiO(50/50). Nota-se também que os valores do volume de poros diminuem de acordo com o aumento da concentração de zinco na amostra tanto para os óxidos mistos quanto para as misturas físicas.

A amostra de ZnNiO(50/50) antes e depois da segunda calcinação apresentou os melhores resultados, verificando-se um aumento bem significativo em seu diâmetro e volume de poros, permanecendo inalterada a sua área superficial, seguido da amostra de ZnNiO(10/90) que apesar de ter um diâmetro menor que o ZnNiO(75/25) possui uma área superficial maior do que os outros óxidos.

**TABELA 4:** Resultados de BET e BJH para as amostras misturas físicas calcinadas a 500 °C por uma hora.

Amostra	Área Superficial		Diâmetro de Poro		Volume de Poro	
	Específica (m <sup>2</sup> /g)		(Å)		(cm <sup>3</sup> /g)	
	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.
ZnO+NiO(10/90)	72	75	97	136	0,18	0,26
ZnO+NiO(25/75)	68	69	99	143	0,17	0,24
ZnO+NiO(50/50)	62	66	104	130	0,16	0,30
ZnO+NiO(75/25)	55	59	108	141	0,15	0,21

Os valores calculados de área superficial, diâmetro de poro e volume de poro, referentes a cada mistura física indicados na tabela acima (tab. 4), foram

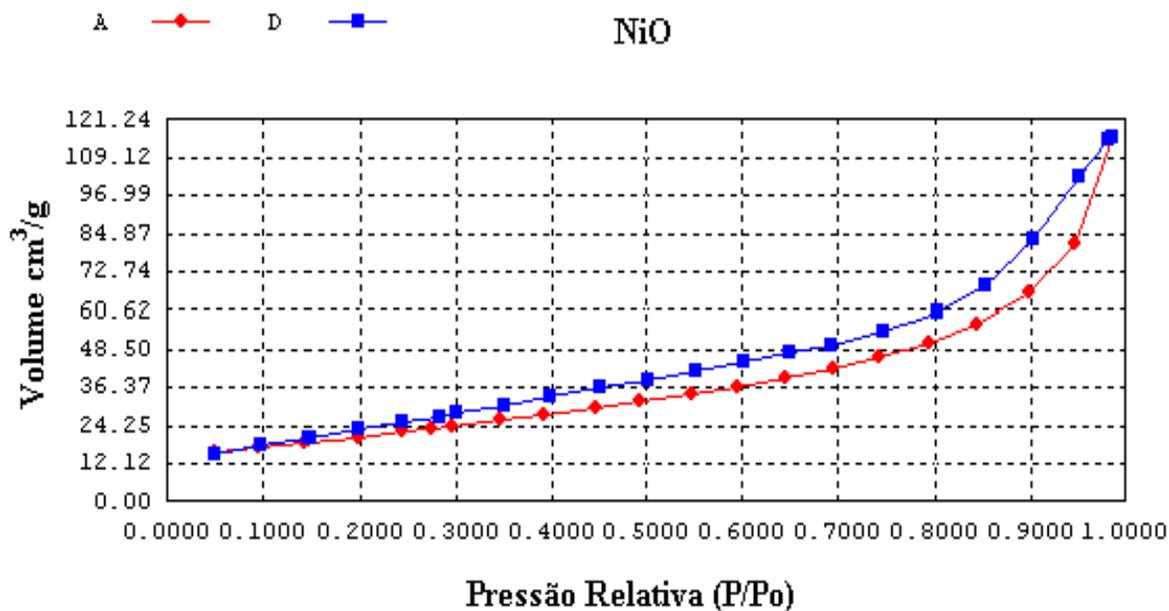
obtidos a partir de dados experimentais dos óxidos simples de zinco e de níquel. A área superficial foi calculada da seguinte forma: multiplicou-se o percentual de zinco da mistura física pelo valor da área superficial do ZnO e, posteriormente, somou-se com o resultado da multiplicação do percentual de níquel da mesma mistura física com o valor de área superficial do NiO. Os valores de diâmetro e volume de poros foram calculados seguindo o mesmo raciocínio, mas utilizando dados referentes a diâmetros e volumes de poros, respectivamente.

Observa-se através dos dados exibidos na tabela 4, que os valores das áreas superficiais calculadas para as misturas físicas dos óxidos simples de níquel e zinco, demonstraram um decréscimo à medida que a concentração de zinco é elevada em relação à concentração de níquel, sendo confirmado através dos resultados experimentais obtidos para as referidas misturas físicas.

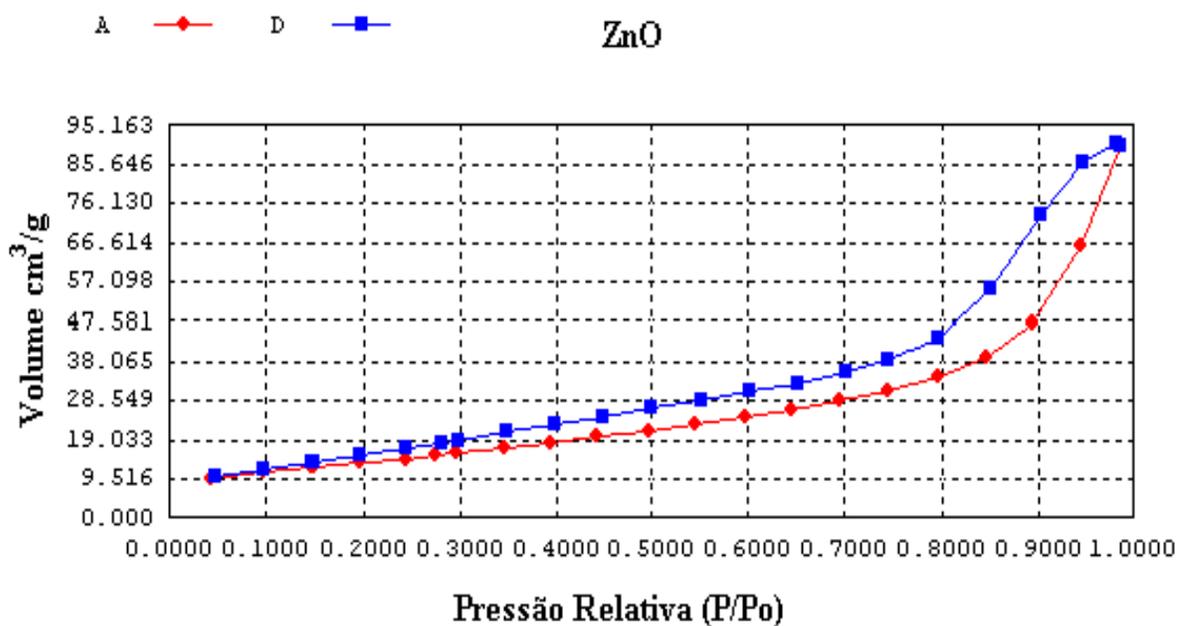
O entendimento da área superficial e porosidade de um adsorvente podem ser obtidos pela isoterma de adsorção e dessorção quando a quantidade de adsorbato em uma superfície é medida sobre um amplo espaço de pressão relativa ( $P/P_0$ ) à temperatura constante. A eliminação de materiais voláteis durante o tratamento térmico produz cavidades como resultado do rearranjo sólido e modo de saída do material removido. Por isso, é interessante verificar as mudanças nas propriedades estruturais induzidas para os óxidos simples e mistos.

As figuras 27 a 32 mostram uma semelhança nas suas isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio apresentadas para os óxidos simples e mistos. Todas as isotermas possuem histerese ao longo da região da pressão relativa, não ocorrendo reversibilidade. Esse tipo de histerese é característico para sólidos contendo agregados ou aglomerados não rígidos de partículas em formato de placas, originando poros em fenda, em que as placas apresentam tamanho e forma não uniformes, classificando-as como tipo H3 <sup>(12, 31)</sup>. Em muitos sistemas se observam histereses até baixas pressões, pois está associado à expansão de estruturas porosas pouco rígidas ou à adsorção irreversível de moléculas de tamanho próximo da largura dos poros <sup>(12)</sup>. Quanto à forma apresentada pela isoterma de adsorção, apesar dos óxidos estarem dentro da faixa de mesoporos e apresentarem comumente isotermas do tipo IV, porém se assemelha muito ao do tipo V mesmo sendo pouco freqüente, pois também é típica de sólido mesoporos (2-50 nm), nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar <sup>(12)</sup>.

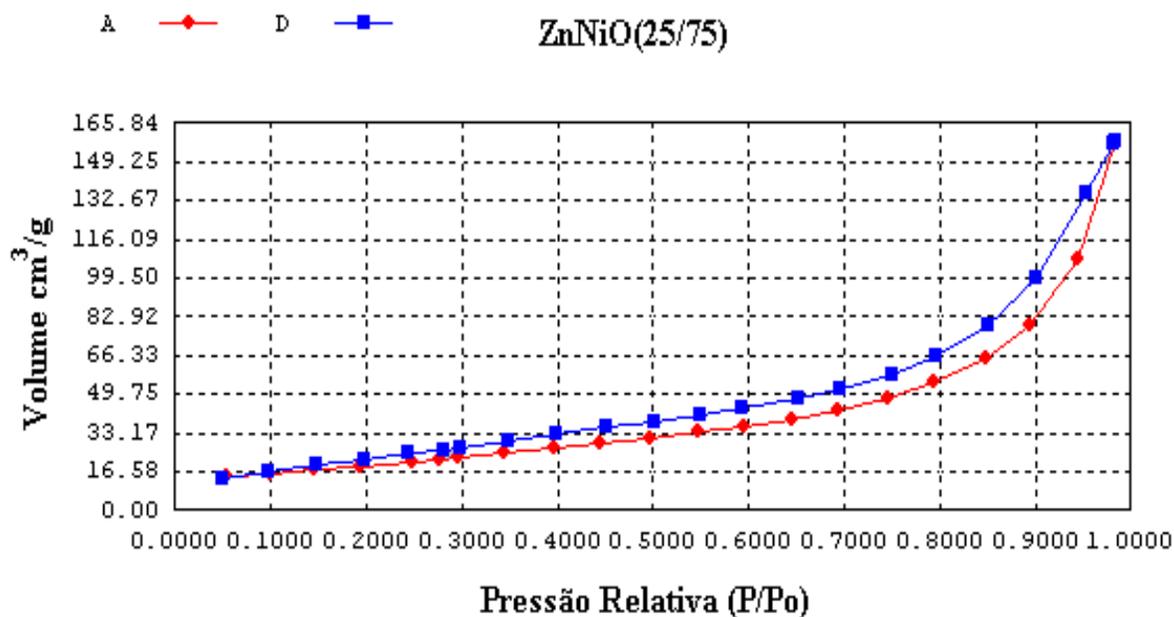
As figuras 33 a 36 correspondentes às isotermas de adsorção/dessorção das misturas físicas apresentaram pouca histerese.



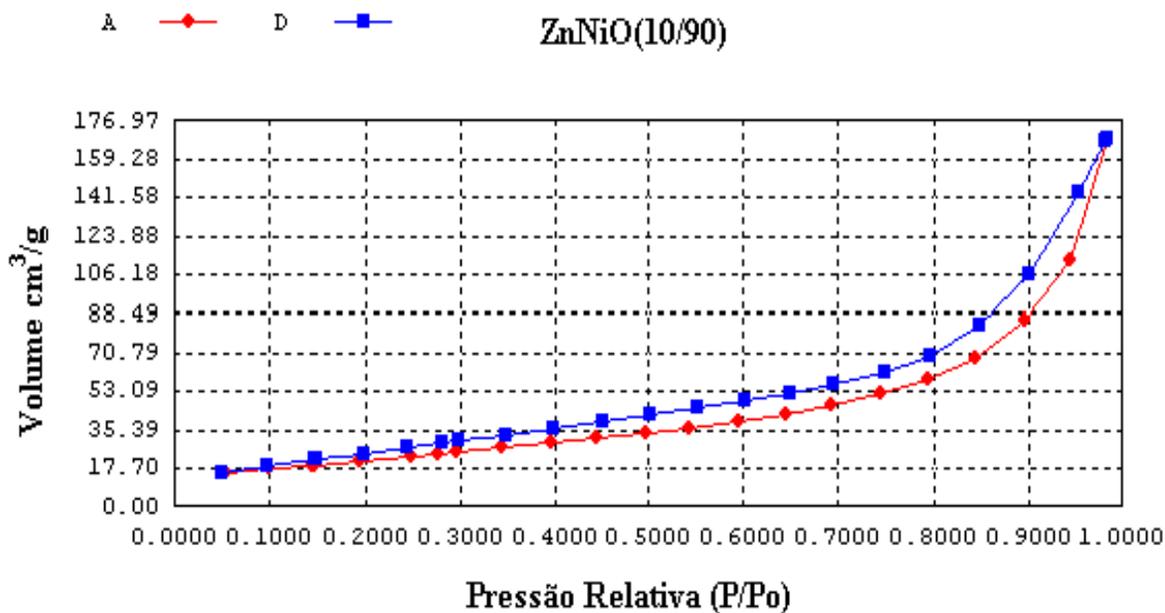
**FIGURA 27:** Isotermas de adsorção-dessorção do óxido de níquel calcinado a 500 °C/1h.



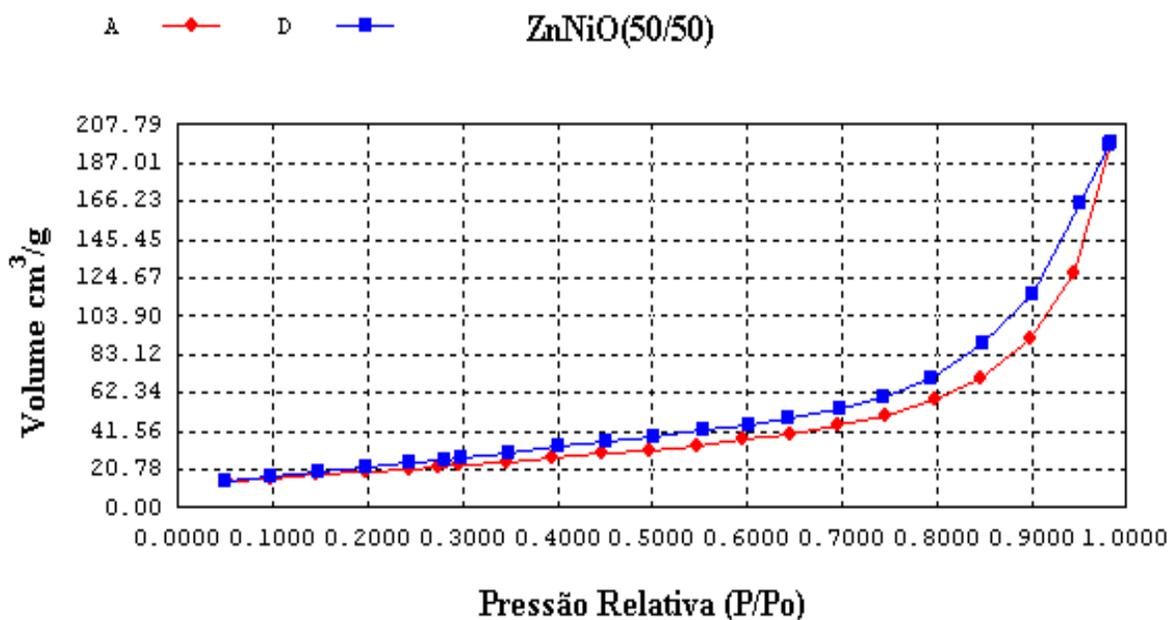
**FIGURA 28:** Isotermas de adsorção-dessorção do óxido de zinco calcinado a 500 °C/1h.



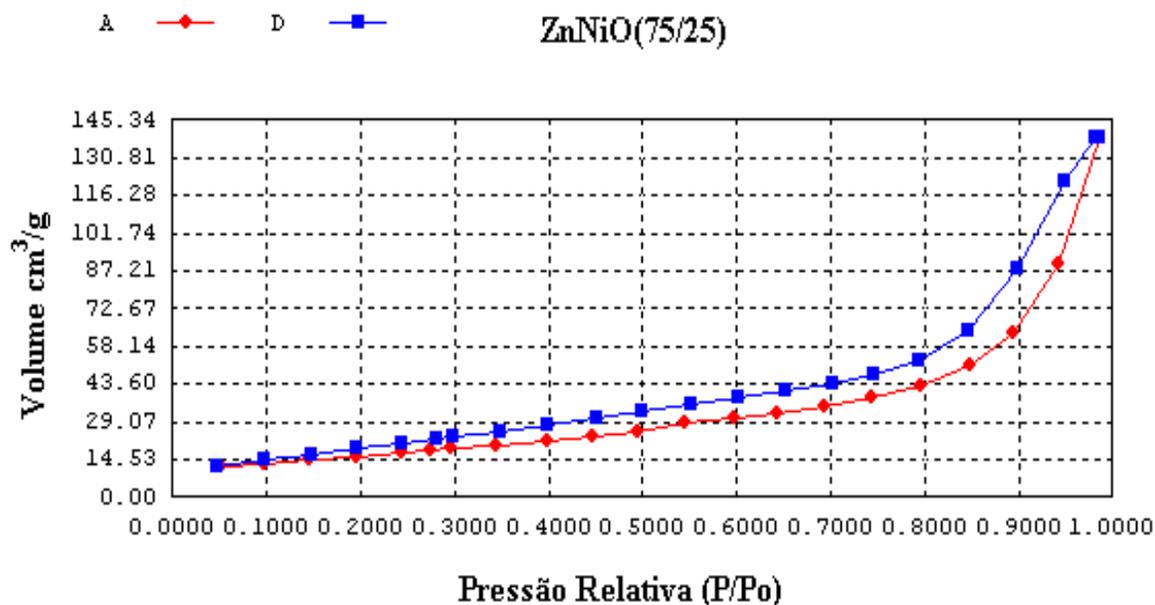
**FIGURA 29:** Isotermas de adsorção-dessorção do óxido de misto ZnNiO(25/75) calcinado a 500 °C/1h.



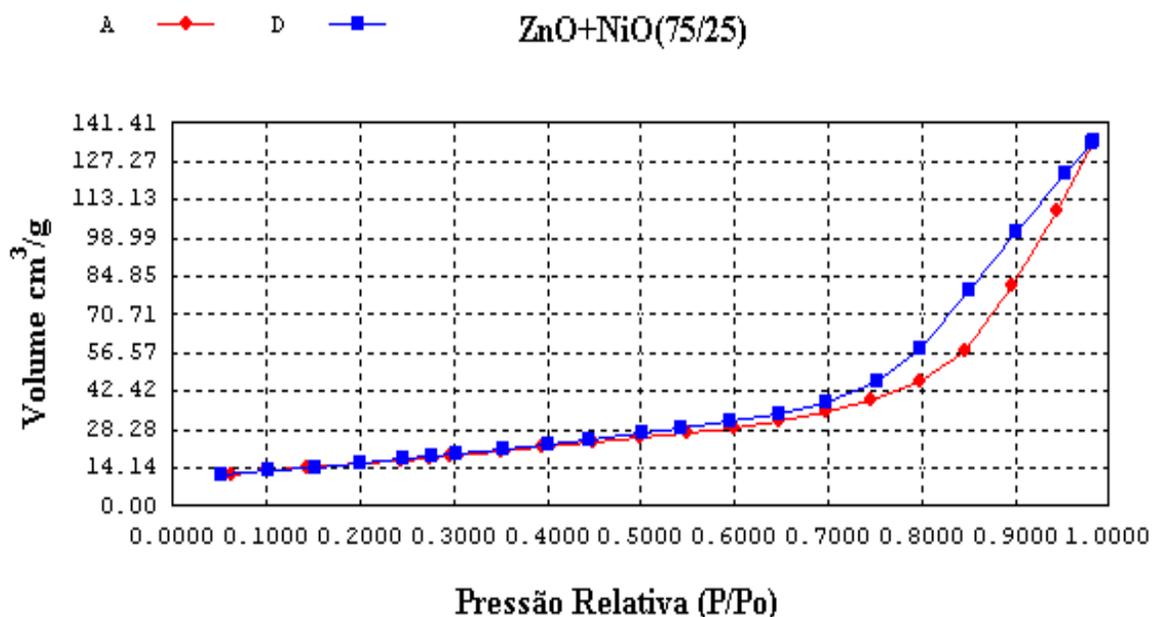
**FIGURA 30:** Isotermas de adsorção-dessorção do óxido de misto ZnNiO(10/90) calcinado a 500 °C/1h.



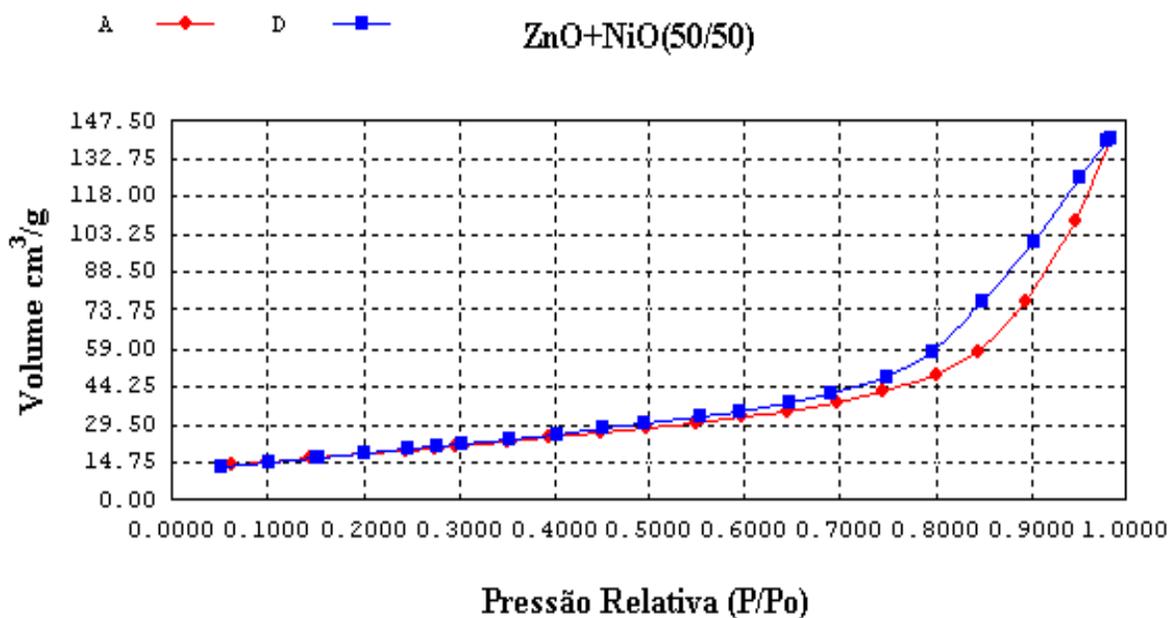
**FIGURA 31:** Isotermas de adsorção-dessorção do óxido de misto ZnNiO(50/50) calcinado a 500 °C/1h.



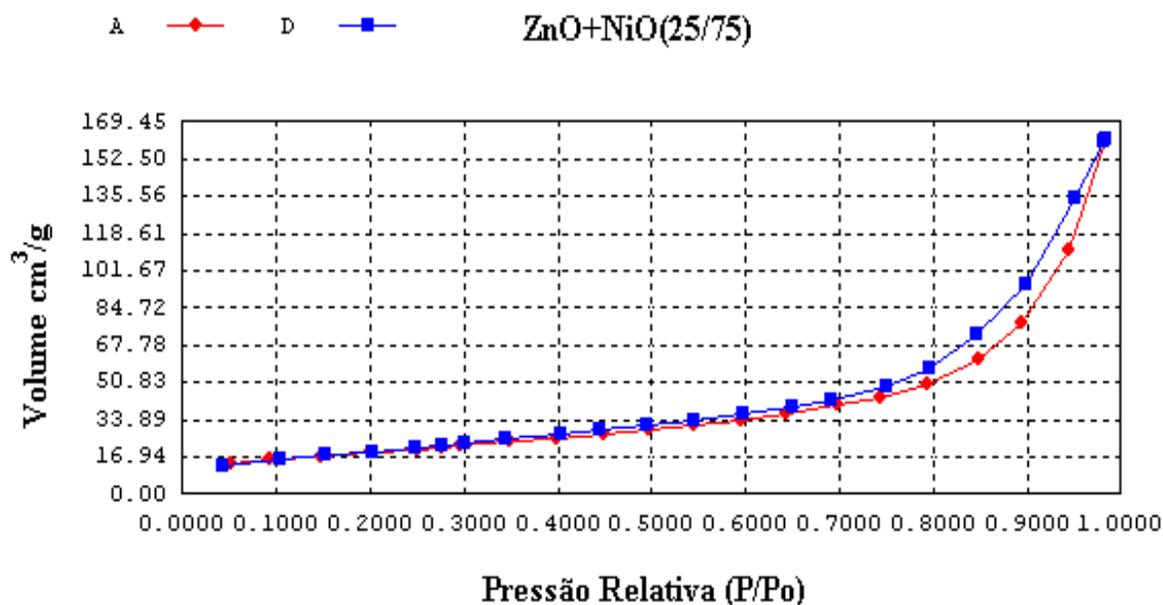
**FIGURA 32:** Isotermas de adsorção-dessorção do óxido de misto ZnNiO(75/25) calcinado a 500 °C/1h.



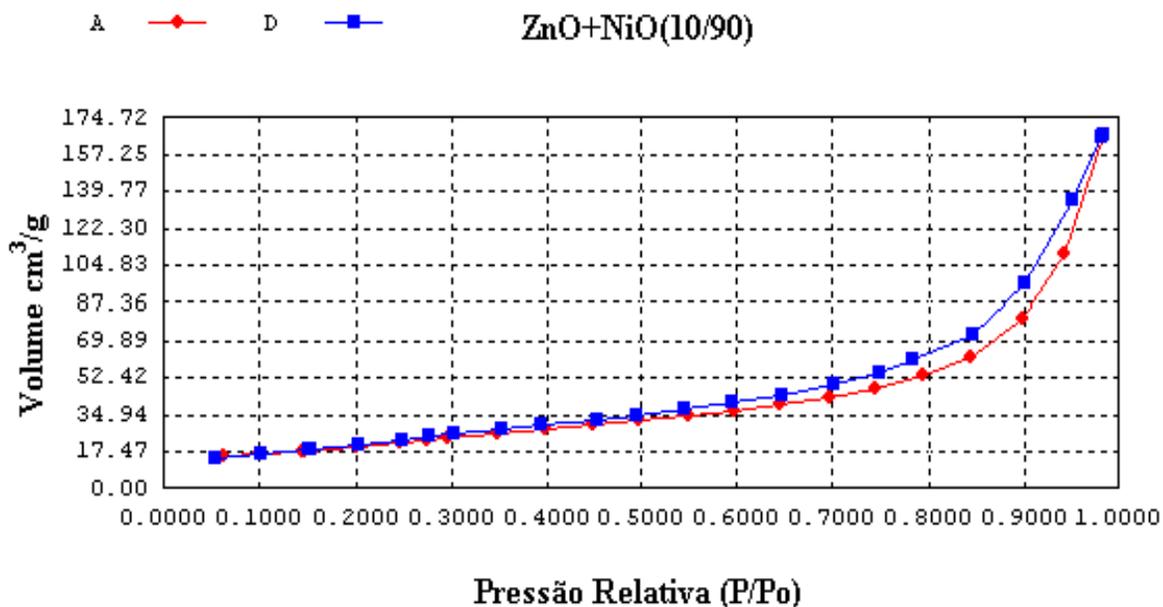
**FIGURA 33:** Isotermas de adsorção-dessorção da mistura física dos óxidos simples ZnO+NiO(75/25) calcinado a 500 °C/1h.



**FIGURA 34:** Isotermas de adsorção-dessorção da mistura física dos óxidos simples ZnO+NiO(50/50) calcinado a 500 °C/1h.



**FIGURA 35:** Isotermas de adsorção-dessorção da mistura física dos óxidos simples ZnO+NiO(25/75) calcinado a 500 °C/1h.



**FIGURA 36:** Isotermas de adsorção-dessorção da mistura física dos óxidos simples ZnO+NiO(10/90) calcinado a 500 °C/1h.

### 3.4. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Foram realizadas também análises semiquantitativas através da fluorescência de raios-X (EDX) com o objetivo de verificar se houve realmente a incorporação de zinco na estrutura cúbica cristalina do óxido de níquel, principalmente para a amostra de óxido misto denominada ZnNiO(10/90), bem como para o restante das amostras calcinadas a 500°C por uma hora e caracterizadas pelos métodos de análises citados anteriormente.

Os resultados obtidos para as amostras dos óxidos mistos em questão (tab. 5) vêm reforçar a presença do zinco na estrutura do óxido ZnNiO(10/90), cuja composição química apresentou percentuais de zinco e níquel na forma de óxidos praticamente iguais para o óxido misto e mistura física, porém a fase do ZnO não foi detectado no difratograma de raios-X da referida amostra. Já para as outras amostras esses percentuais não foram tão próximos.

**TABELA 5:** Resultados do EDX para as amostras de óxidos mistos e misturas físicas calcinadas a 500 °C por uma hora.

Amostra	Composição Química	
	ZnO (%)	NiO (%)
ZnNiO(10/90)	11,5	88,5
ZnNiO(25/75)	27,4	72,6
ZnNiO(50/50)	54,6	45,4
ZnNiO(75/25)	76,9	23,1
ZnO+NiO(10/90)	11,4	88,6
ZnO+NiO(25/75)	26,8	73,2
ZnO+NiO(50/50)	51,0	49,0
ZnO+NiO(75/25)	74,9	25,1

Verifica-se que os valores para todas as amostras sintetizadas através da análise de EDX, juntamente com os resultados de DRX e BET, demonstraram uma aproximação de suas respectivas misturas físicas, evidenciando provavelmente a formação de um material sintético composto de um polímero e uma ou mais substâncias que se solidificaram juntas (composito) <sup>(40)</sup> ao invés de óxidos mistos.

## 4. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos nas sínteses e pelas análises de caracterização feitas neste trabalho, verificaram-se as seguintes conclusões:

A rota complexo polimerizável (método Pechini) apesar de ser uma técnica simples e ter um custo relativamente baixo, a temperatura de queima referente à primeira calcinação recomendada acima de 300 °C e sendo realizada a 400 °C, não foi suficiente para eliminar definitivamente o resíduo de matéria orgânica preso ao material, provando ser mesmo, uma inconveniência do método.

Verificou-se que os valores de área superficial específica obtido pelo método Pechini foram bem maiores que os observados na literatura, comprovando-se também que a área superficial específica diminuiu de acordo com o aumento da concentração de zinco na amostra.

Dentre os óxidos mistos analisados, foi constatado que o ZnNiO(50/50) teve o maior diâmetro e volume de poros, mas o ZnNiO(10/90) apesar de apresentar o menor diâmetro médio de poros dentre os óxidos mistos após a segunda calcinação a 500 °C por 1 h, teve o melhor resultado em termos de área superficial específica.

Foi observado para o ZnNiO(10/90) através da análise de TG a menor perda de massa, em torno de 7 %. Além disso, notou-se no difratograma de raios-X uma boa cristalinidade do material e a existência de uma única fase, devendo-se a uma incorporação dos íons de  $Zn^{2+}$  na estrutura do óxido de níquel, não alterando a estrutura cristalina do NiO, fato este que foi comprovado após a análise da mistura física dos óxidos simples (10% de ZnO e 90% de NiO).

Portanto, com exceção da amostra ZnNiO(10/90), todas as outras tiveram os seus difratogramas muito semelhantes com as suas respectivas misturas físicas, bem como os valores de EDX muito próximos, podendo ter ocorrido a formação de compostos ao invés de óxidos mistos.

---

## REFERÊNCIAS

- 1 – ATAKÜL, H. *et al.* **Removal of H<sub>2</sub>S from fuel gases at high temperatures using MnO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Fuel 74 (1995) p. 187-191.
- 2 – POLATO *et al.*, **Avaliação do desempenho de óxidos mistos derivados de hidrotalcitas na remoção catalítica de SO<sub>x</sub>.** Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise (2003), p. 1044-1049.
- 3 – CASTRO, B. *et al.* **Molecular imprinting for the selective adsorption de organosulphur compounds present in fuel.** Analytica Chimica Acta 435 (2001) p. 83-90.
- 4 – RAO, S. N. R. *et al.* **Selective sulfur dioxide adsorbents prepared from designed dispersions of groups IA and IIA metal oxides on alumina.** Journal of Catalysis 163 (1996) p. 176-185.
- 5 – MA, J. *et al.* **A regenerable Fe/AC desulfurizer for SO<sub>2</sub> adsorption at low temperatures.** Applied Catalysis B: Environmental xxx (2003) xxx-xxx.
- 6 – BURGESS, A. A., BRENNAN, D. J. **Desulfurization of gas oil A case study in environmental and economic assessment.** Journal of Cleaner Production 9 (2001) p. 465-472.
- 7 – LOOIJ, F. van *et al.* **Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel.** Applied Catalysis A: General 170 (1998) p. 1-12.
- 8 – MA, X. *et al.* **A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications.** Catalysis Today 77 (2002) p. 107-116.
- 9 – DAUZACKER, E. R., PALOMBO, F. **Impacto das futuras especificações na formulação da gasolina brasileira.** Bol. Téc. Petrobras, Rio de Janeiro, 46 (3/4): 256 - 269, Jul./ Dez., 2003.

- 
- 10 – BABICH, I. V., MOULIJN, J. A. **Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review.** Fuel 82 (2003) p. 607-631.
- 11 – LIN, Y. S., DENG, S. G. **Removal of trace sulfur dioxide from gas stream by regenerative sorption processes.** Separation and Purification Technology 13 (1998) p. 65-77.
- 12 – FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogénea.** Porto: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. 352 p.
- 13 – LI, G-J. *et al.* **Preparation and characteristics of nanocrystalline NiO by organic solvent method.** Materials Letters 51 (2001) p. 325-330.
- 14 – XIANG, L. *et al.* **Experimental study on synthesis of NiO nano-particles.** Scripta Materialia 47 (2002), p. 219-224.
- 15 – GRASSET, F. *et al.* **Surface modification of zinc oxide nanoparticles by aminopropyltriethoxysilane.** Journal of Alloys and Compounds 360 (2003), p. 298-311.
- 16 – TAWARA, K. *et al.* **Ultra-deep hydrodesulfurization of kerosene for fuel cell system. Part 1. Evaluations of conventional catalysts.** Sekiyu Gakkaishi 43 (2000) 105.
- 17 – TAWARA, K. *et al.* **Ultra-deep hydrodesulfurization of kerosene for fuel cell system. Part 2. Regeneration of sulfur-poisoned nickel catalyst in hydrogen and finding of autoregenerative nickel catalyst.** Sekiyu Gakkaishi 43 (2000) 114.
- 18 – KAKIHANA, M., YOSHIMURA, M. **Accounts: Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method.** Bull. Chem. Soc. Jpn. 72 (1999) p. 1427-1443.

- 
- 19 – HENCH, L. L., WEST, J. K. **The sol-gel process**. Chem. Rev. 90 (1990), p. 33-72.
- 20 – ALFAYA, A., KUBOTA, L. **A utilização de materiais obtidos pelo processo sol-gel na construção de biossensores**. Química Nova 5 (2002), p. 835-841.
- 21 – KAKIHANA, M. **Invited Review “Sol-gel” prepare of high temperature super conducting oxides**. Journal of Sol-gel Science and Technology 6 (1996), p. 7-55.
- 22 – KWON, S. W. *et al.* **Preparation of lithium aluminate via polymeric precursor routes**. Journal of Nuclear Materials 257 (1998) p. 172-179.
- 23 – CERQUEIRA, M. *et al.* **Synthesis and characterization of PLZT (9/65/35) by the Pechini method and oxalate**. Materials Letters 35 (1998) p. 166-171.
- 24 – SANTOS, L.P.S. **Caracterização óptica e estrutural de PbTiO<sub>3</sub> nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia**. Dissertação de Mestrado USP, São Carlos-SP (2002).
- 25 – HERNÁNDEZ, M. T., GONZÁLEZ, M. **Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating**. Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) p. 2861-2868.
- 26 – XU, Y. B. *et al.* **Preparation of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramic powders via ethylenediaminetetra-acetic acid precursor**. Materials Letters 44 (2000) p. 370-373.
- 27 - SMYKATZ-KLOSS, W. **Análise Térmica Diferencial: aplicação e resultados na mineralogia** (1964). Tradução parcial do inglês por: SCHELLER, T., COSTA, W.
- 28 – MACKENZIE, R. **Differential Thermal Analysis**. London and New York: Academic press (1972), v.1, p. 286-291.

- 
- 29 – SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda v.1 (1989).
- 30 – BLEICHER, L., SASAKI, J. **Introdução à difração de raios-X em cristais**. Ceará (2000). Disponível em: < [http://www.conviteafisica.com.br/home-fisica/downloads/apostila\\_raiosx.pdf](http://www.conviteafisica.com.br/home-fisica/downloads/apostila_raiosx.pdf)>
- 31 – LEOFANTI, G. *et al.* **Surface area and pore texture of catalysts**. *Catalysis Today* 41 (1998), p. 207-219.
- 32 – CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. 1ª ed. São Paulo: Ed. Moderna: Ed. Universidade de São Paulo (1981), 377 p.
- 33 – MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. Santa Catarina: UFSC. Disponível em: [http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web\\_MEV/MEV\\_Apostila.pdf](http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web_MEV/MEV_Apostila.pdf)
- 34 – MONDELAERS, D. *et al.* **Synthesis of ZnO nanopowder via an aqueous acetate-citrate gelation method**. *Materials Research Bulletin* 37 (2002), p. 901-914.
- 35 – LIN, S. P. *et al.* **Crystallization mechanism of LiNiO<sub>2</sub> synthesized by Pechini method**. *Journal of Crystal Growth* 226 (2001), p. 148-157.
- 36 – ESTELLÉ, J. *et al.* **Comparative study of the morphology and surface properties of nickel oxide prepared from different precursors**. *Solid State Ionics* 156 (2003), p. 233-243.
- 37 – WU, H.-Q. *et al.* **Synthesis of zinc oxide nanorods using carbon nanotubes as templates**. *Journal of Crystal Growth* 265 (2004), p. 184-189.
- 38 – PARK, Y. R., KIM, K. J. **Sol-gel preparation and optical characterization of NiO and Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O thin films**. *Journal of Crystal Growth* 258 (2003), p. 380-384.

39 – MÚČKA, V. *et al.* **Catalytic activity of NiO-ZnO-mixed catalysts prepared from solid oxide of one component and nitrate solution of another one in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-decomposition before and after their irradiation.** *Radiation Physics and Chemistry* 65 (2002), p. 177-185.

40 – SHAO, C. *et al.* **Electrospun nanofibers of NiO/ZnO composite.** *Inorganic Chemistry Communications* 7 (2004), p. 625-627.

# 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](#)