



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS



TESE DE DOUTORADO

Síntese de catalisadores de $\text{Mo/Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ obtidos pelo método dos precursores poliméricos e sua avaliação nas reações *Sour Gas Shift* (SGS) e redução catalítica seletiva com amônia (SCR-NH₃)

Maria Aparecida Ribeiro Bonifácio

Campina Grande
Setembro/2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Síntese de catalisadores de $\text{Mo/Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ obtidos pelo método dos precursores poliméricos e sua avaliação nas reações *Sour Gas Shift* (SGS) e redução catalítica seletiva com amônia (SCR-NH₃)

Maria Aparecida Ribeiro Bonifácio

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Prof^a. Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira – UAEMa/UFCG
Agência Financiadora: CNPq, CAPES-PROCAD.

Campina Grande
Setembro/2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B641s Bonifacio, Maria Aparecida Ribeiro

Síntese de catalisadores de Mo/Ti_xZr_{1-x}O₂ obtidos pelo método dos precursores poliméricos e sua avaliação nas reações *Sour Gas Shift* (SGS) e redução catalítica seletiva com amônia (SCR-NH₃) /Maria Aparecida Ribeiro Bonifacio. – Campina Grande, 2012.

93 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lucianna da Gama Fernandes Vieira.

Referências.

1. Nanocatalisadores. 2. TiO₂-ZrO₂. 3. Método Pechini. I. Título.

CDU 620.1(043)

Síntese de catalisadores de Mo/Ti_xZr_{1-x}O₂ obtidos pelo método dos precursores poliméricos e sua avaliação nas reações Sour Gas Shift (SGS) e redução catalítica seletiva com amônia (SCR-NH₃)

Maria Aparecida Ribeiro Bonifácio

Tese aprovada em 25 de setembro de 2012, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira
(Orientadora)
UAEMa - UFCG

Dr. Hélio de Lucena Lira
(Examinador Interno)
UAEMa - UFCG

Dra. Normanda Lino de Freitas
(Examinadora Interna)
UFCG

Dra. Divanira Ferreira Maia
(Examinadora Externa)
IFPB

Dr. Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira
(Examinador Externo)
Pesquisador - UFCG

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Maria das Neves Ribeiro e Luiz José Bonifácio,
aos quais devo tudo. Por sempre me darem todo apoio
necessário para a realização deste sonho.*

*Aos meus irmãos pelo apoio incondicional
nas minhas decisões e conquistas. Nada foi tão importante.*

“Advirto-te, seja tu quem fores!

*Oh! Tu que desejas sondar os arcanos da natureza, que se não achas dentro de ti
mesmo aquilo que buscas, tão pouco poderás achar fora.
Se tu ignoras as excelências de tua própria casa, como pretendes encontrar outras
excelências? Em ti está oculto o Tesouro dos Tesouros.
Oh! Homem! Conhece a ti mesmo e conhecerás o universo e os Deuses.”*

Tales de Mileto.

*“Não são as perdas nem as caídas o que podem fazer fracassar nossa vida, senão a
falta de coragem para levantarmos e seguirmos adiante.”*

Samael Aun Weor.

*"Quem executa diligente, contente, o trabalho que lhe foi atribuído, qualquer que
seja, encaminha-se para a perfeição."*

Bhagavad-Gita.

CURRICULUM VITAE

2006 - 2008

Mestrado em Engenharia Química (Conceito CAPES 4).
Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Brasil.
Título: Síntese Pelo Método Pechini e Caracterização de Pós e Filmes Finos de ZnO Dopados com Cobalto, Ano de Obtenção 2008.

Orientador (a): Prof^a. Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira.

Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil .

1998 - 2005

Graduação em Engenharia de Materiais.
Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Brasil.
Título: Estudo e Avaliação dos Lotes de Pastas 15W e D200 Adquiridos pela Empresa AVX.

Orientador (a): Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves.

Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

AGRADECIMENTOS

A Deus e a minha Mãe Divina, minhas fontes de inspiração, força e luz. Em todos os momentos eu Os busquei e, em todos os momentos, eu Os encontrei.

Aos meus pais, meus irmãos, aos meus sobrinhos e, enfim, a toda minha família pelo carinho e pelo apoio incondicional em todos os momentos.

À professora Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira, pela orientação dedicada a este trabalho, pela ajuda inestimável e indispensável, sem a qual dificilmente este trabalho teria sido concluído.

À professora Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade do Instituto de Química da UFBA pela realização dos testes catalíticos.

À professora Dra. Ruth Herta Goldshimidt Aliaga Kiminami pela colaboração, bem como pela realização das análises de MEV.

Aos professores Dr. Hélio de Lucena Lira e Dra. Divanira Ferreira Maia pelas discussões e sugestões dispensadas para com este trabalho.

À Kátia e Alexandre pelo companheirismo e amizade que tornaram mais amenas as adversidades.

Aos muitos amigos dos laboratórios de Filmes Finos e Planta Piloto, pela companhia, boas risadas e exemplo de convívio harmonioso, mesmo no meio de tanta gente.

Ao CNPq e à CAPES-PROCAD, pelo apoio financeiro.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de materiais pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Síntese de catalisadores de Mo/Ti_xZr_{1-x}O₂ obtidos pelo método dos precursores poliméricos e sua avaliação nas reações Sour Gas Shift (SGS) e redução catalítica seletiva com amônia (SCR-NH₃)

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi sintetizar materiais catalíticos compostos Mo/Ti_xZr_{1-x}O₂, e sua avaliação nas reações *Sour Gas Shift* e redução catalítica seletiva com amônia (SCR-NH₃). Os suportes catalíticos analisados neste trabalho foram obtidos por meio do método dos precursores Poliméricos, seguido de impregnação por dispersão física do metal molibdênio. Os suportes catalíticos de composição Ti_xZr_{1-x}O₂, com (x = 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1 mol), foram caracterizados por difração de raios X, adsorção/dessorção de N₂ pelo método BET e microscopia eletrônica de varredura. Os padrões de difração de raios X das amostras puras e dopadas mostraram a formação da fase TiO₂ nas formas anatásio e rutilo, bem como a formação da fase de ZrO₂ tetragonal e monoclinica. O tamanho médio de cristalito e o valor da área superficial de todas as composições estudadas aumentaram com o aumento da temperatura de calcinação. Porém, à medida que se aumentou a quantidade de dopante, numa mesma temperatura, observou-se que a dopagem dificultou o crescimento dos cristais. A análise morfológica das amostras revelou que os aglomerados de partículas têm uma distribuição de tamanho bastante uniforme com formato irregular, sem pré-sinterização e com estruturas de aspecto poroso. Por fim, os testes catalíticos mostraram que os sistemas Mo/Ti_xZr_{1-x}O₂ não foram ativos para a reação de *Sour Gas Shift* (SGS), especificamente na remoção do H₂S num fluxo de gás de síntese oriundos do gás natural. No entanto, o mesmo sistema catalítico, se mostrou eficiente em processos de redução catalítica seletiva com amônia (SCR-NH₃), atingindo patamares em torno de 58% de conversão.

Palavras-Chaves: Nanocatalisadores, TiO₂-ZrO₂ e Método Pechini.

Synthesis of catalysts Mo/Ti_xZr_{1-x}O₂ obtained by the polymeric precursor method and its evaluation in reactions Sour Gas Shift (SGS) and selective catalytic reduction with ammonia (NH₃-SCR)

ABSTRACT

The objective of this study was to synthesize compounds Mo/Ti_xZr_{1-x}O₂ catalytic materials, and its evaluation in Sour Gas Shift reactions and selective catalytic reduction with ammonia (SCR-NH₃). The catalyst supports analyzed in this study were obtained from the polymeric precursor, followed by physical dispersion impregnation of metal molybdenum. The catalyst supports composition Ti_xZr_{1-x}O₂, with (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1 mol), were characterized by X ray diffraction, the adsorption/desorption N₂ by the BET method and electron scanning microscopy. Patterns of X ray diffraction of pure and doped samples showed the formation of anatase and rutile phase of TiO₂, as well as the formation of the tetragonal phase and monoclinic of ZrO₂. The crystallite size and the value of surface area of all the compositions increased with increasing calcination temperature. However, as it increased the amount of dopant in a same temperature, it was observed that the doping hindered crystal growth. Morphological analysis of the samples showed that the agglomerates have a particle size distribution fairly uniform and irregularly shaped, without pre-sintering or porous structures. Finally, the catalyst showed that systems Mo/Ti_xZr_{1-x}O₂ were not active for the reaction Sour Gas Shift (SGS), specifically in the removal of H₂S in the stream of synthesis gas derived from natural gas. However, the same catalytic system is efficient in processes of selective catalytic reduction with ammonia (SCR-NH₃), reaching levels close to 58% conversion.

Key Words: nanocatalysts, TiO₂-ZrO₂ and Pechini method.

TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS E ARTIGOS SUBMETIDOS EM PERIODICOS

- ❖ RIBEIRO, M. A., GAMA, L., BISPO, A., NEIVA, L. S., BERNARDI, M. I. B., KIMINAMI, R. H. G. A., “Caracterização estrutural e morfológica de pós de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ obtidos pelo método dos precursores poliméricos”, 19° CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, **Anais**, Campos do Jordão – SP, 2010.
- ❖ RIBEIRO, M. A., BISPO, A., NEIVA, L. S., OLIVEIRA, J. B. L., KIMINAMI, R. H. G. A., GAMA, L., “Avaliação das características estruturais e morfológicas dos suportes catalíticos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ obtidos pelo Método Pechini; 55° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, **Anais**, Porto de Galinhas – PE, 2011.
- ❖ RIBEIRO, M. A., NEIVA, L. S., KIMINAMI, R. H. A., OLIVEIRA, J. B. L., GAMA, L., “Evaluation of calcined temperature on the structural and morphological characterization of TiO_2 doped with Zr nanopowders obtained by the Pechini method”, 8ª CONFERÊNCIA INTERNACIONAL LATINO AMERICANA DE TECNOLOGIA DO PÓ - PTECH 2011, **Anais**, Florianópolis - SC.
- ❖ RIBEIRO, M. A., NEIVA, L. S., KIMINAMI, R. H. A., OLIVEIRA, J. B. L., GAMA, L., “Evaluation of calcined temperature on the structural and morphological characterization of TiO_2 doped with Zr nanopowders obtained by the Pechini method”, Journal Materials Science Forum, **Vols.** 727-728, p. 1393-1397, 2012.
- ❖ RIBEIRO, M. A., MAIA, D. F., NEIVA, L. S., KIMINAMI, R. H. A., OLIVEIRA, J. B. L., GAMA, L., “Síntese do TiO_2 dopado com Zr por meio do método Pechini: Avaliação dos efeitos da temperatura de calcinação, Revista Eletrônica de Materiais e Processo, **Vols.** 7, nº. 2, p. 111 – 116, 2012.
- ❖ RIBEIRO, M. A., MAIA, D. F., NEIVA, L. S., KIMINAMI, R. H. A., OLIVEIRA, J. B. L., GAMA, L., “Efeito da Temperatura de Calcinação nas Características

Estruturais e Morfológicas dos pós de (ZrO₂-t) Dopado com Ti Obtido pelo Método Pechini”. **Artigo a Ser Submetido Em Revista**

- ❖ RIBEIRO, M. A., NEIVA, L. S., KIMINAMI, R. H. A., OLIVEIRA, J. B. L., GAMA, L., “Avaliação das Características estruturais e morfológicas dos nanopós de TiO₂ obtidos pelo método dos precursores poliméricos” 20° CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS – CBECIMat, Joinville - SC – Brasil, Novembro de 2012.
- ❖ RIBEIRO, M. A., GAMA, L., SIMÕES, A. N., NEIVA, L. S., BERNARDI, M. I. B., KIMINAMI, R. H. G. A., “Titania Doping effecton phase stabilization of ZrO₂ tetragonal obtained by the polymer precursors method”, 10º Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat, Gramado – RS. Setembro 2011.

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
PUBLICAÇÕES DA TESE	iv
SUMÁRIO	vi
ÍNDICE DE TABELAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
SÍMBOLOS E ABREVIACIONES	xii

Capítulo 1

INTRODUÇÃO	1
1.2 – OBJETIVOS DO TRABALHO	3
1.2.1 – OBJETIVO GERAL	3
1.2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3

Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1 – Os Nanomateriais	4
2.2 – O Titânio e o Óxido de Titânio	8
2.3 – Zircônio e o Óxido de Zircônia	12
2.4 – Óxidos mistos de TiO_2-ZrO_2	15
2.5 – Métodos de Síntese de Pós Cerâmicos	18
2.5.1 – O Método Pechini	19
2.6 – A Reação de Water Gas Shift e o Sour Gas Shift	22
2.7 – Os Óxidos de Nitrogênio (NO _x)	24
2.7.1 – Redução Catalítica Seletiva com Amônia (SCR-NH ₃)	25

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 – Materiais	27
3.1.1 – Obtenção do Citrato Metálico	27
3.1.2 – Obtenção do Suporte de TiO_2-ZrO_2	27
3.1.3 – Impregnação dos Suportes	27
3.2 – Metodologia	27
3.2.1 – Síntese do Citrato Metálico	27
3.2.2 – Síntese dos Suportes Catalíticos	29
3.2.3 – Preparação dos Catalisadores	31
3.3 – Caracterizações	32
3.3.1 – Caracterização Estrutural	33
3.3.1.1 – Difração de Raios X	33
3.3.2 – Caracterização Textural	34
3.3.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34

3.3.4 – Caracterização do Catalisador	35
3.3.4.2–Testes Catalíticos	35

Capítulo 4

RESULTADO E DISCUSSÕES	36
4.1 – Resultados de Gravimetria Realizada no Citrato de Titânio e no Citrato de Zircônia	36
4.2 – Caracterizações dos Suportes Catalíticos de Composição $Ti_xZr_{1-x}O_2$ Obtidos pelo Método Pechini	37
4.2.1 – Caracterizações do Suporte Catalítico de TiO_2 Puro, Na Forma de Pó Cerâmico, Sintetizado pelo Método Pechini	37
4.2.2 – Caracterizações dos Suportes de Composição $Ti_xZr_{1-x}O_2$ Com X= 0,25; 0,5 e 0,75 mols e Obtidos pelo Método Pechini	41
4.2.3 – Caracterizações da Fase de Composição ZrO_2 Obtidos pelo Método Pechini	60
4.2.4 – Efeito da Dopagem Sobre as Características dos Suportes Catalítico de Composição $Ti_xZr_{1-x}O_2$ Sintetizados pelo Método Pechini	64
4.2.5 – Caracterização dos Suportes de Composição $Ti_xZr_{1-x}O_2$, com X= 0,25; 0,5 e 0,72 moles, Impregnados com o Metal Molibdênio	70
4.2.5.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	70
4.3 – Testes Catalíticos	72

Capítulo 5

CONCLUSÕES	76
------------	----

Capítulo 6

SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	79
----------------------------------	----

Capítulo 7

REFERÊNCIAS	80
-------------	----

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Concentrações dos reagentes estequiometricamente calculados para a obtenção do citrato de titânio e do citrato de zircônio.....	29
Tabela 3.2 – Concentrações dos reagentes estequiometricamente calculados para a obtenção dos pós de TiO_2 dopados com diferentes concentrações de ZrO_2	31
Tabela 4.1 – Tamanho médio de cristalito das amostras de TiO_2 em função da temperatura de calcinação.....	39
Tabela 4.2 – Tamanho de cristalito das amostras com composição $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ em função da temperatura de calcinação.....	43
Tabela 4.3 – Características texturais das amostras de composição $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ calcinadas em diferentes temperaturas, determinadas pelo método BET.....	47
Tabela 4.4 – Tamanho médio de cristalito das amostras de composição $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ em função do valor da temperatura de calcinação.....	49
Tabela 4.5 – Características texturais das amostras de composição $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ calcinadas em diferentes temperaturas, obtidas por meio do método BET.....	53
Tabela 4.6 – Tamanho médio de cristalito das amostras de $\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ em função da temperatura de calcinação.....	55
Tabela 4.7 – Características texturais das amostras da fase com composição $\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ determinadas por BET.....	59
Tabela 4.8 – Tamanho médio de cristalito das amostras de ZrO_2 em função da temperatura de calcinação.....	61
Tabela 4.9 – Efeito da concentração do elemento dopante sobre o tamanho médio dos cristalitos dos suportes catalíticos de composição $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$	67
Tabela 4.10 – Efeito da concentração do elemento dopante sobre o valor da área superficial dos suportes catalíticos de composição $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura cristalina do TiO_2	10
Figura 2.2 – Representação esquemática das três estruturas cristalinas da zircônia.....	13
Figura 2.3a – Reação química de quelação do ácido cítrico (citrato metálico).....	20
Figura 2.3b – Representação esquemática das reações de esterificação e poliesterificação.....	20
Figura 3.1 – Fluxograma de obtenção dos suportes catalíticos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ obtidos pelo método Pechini, considerando diferentes concentrações molares.....	30
Figura 3.2 – Fluxograma para impregnação do Mo nos suportes.....	32
Figura 4.1 – Difrátogramas da composição TiO_2 puro sintetizada sob diferentes temperaturas de calcinação ($500\text{-}900^\circ\text{C}$).....	37
Figura 4.2 – Micrografia mostrando o morfologia dos aglomerados de TiO_2 preparados pelo método Pechini, calcinados em diferentes temperaturas por 1h. (a) 500°C ; (b) 600°C ; (c) 700°C ; (d) 800°C e (e) 900°C	40
Figura 4.3 – Difrátogramas da composição $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ sintetizada sob diferentes temperaturas de calcinação ($500\text{-}900^\circ\text{C}$).....	42
Figura 4.4 – Micrografia obtidas por MEV para as amostras com composição $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ sintetizadas pelo método Pechini e calcinadas em diferentes temperaturas: (a) 500°C ; (b) 600°C ; (c) 700°C ; (d) 800°C e (e) 900°C	44
Figura 4.5 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras referentes a fase de composição $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ sintetizadas pelo método Pechini e calcinadas em diferentes temperaturas: (a) 500°C ; (b) 600°C ; (c) 700°C ; (d) 800°C e (e) 900°C	45
Figura 4.6 – Difrátogramas de raios X da composição $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ calcinas sob diferentes valores de temperatura por 1h.....	48
Figura 4.7 – Micrografias obtidas por MEV ilustrando a morfologia dos aglomerados de partículas das amostras de composição $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ sintetizadas pelo método Pechini e calcinadas em diferentes	

temperaturas por 1h: (a) 500°C; (b) 600°C; (c) 700°C; (d) 800°C e (e) 900°C.....	50
Figura 4.8 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para a fase de composição $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ sintetizadas pelo método Pechini, e calcinadas em diferentes valores de temperaturas: (a) 500°C; (b) 600°C; (c) 700°C; (d) 800°C e (e) 900°C.....	51
Figura 4.9 – Difratomogramas de raios X da fase $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ sintetizada pelo método Pechini e obtida com diferentes temperaturas de calcinação.....	54
Figura 4.10 – Micrografias obtidas por MEV para a fase de composição $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ sintetizada pelo método Pechini e calcinada em diferentes temperaturas: (a) 500°C; (b) 600°C; (c) 700°C; (d) 800°C e (e) 900°C.....	56
Figura 4.11 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio da fase $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ preparados pelo método Pechini, e calcinados a diferentes temperaturas: (a) 500°C; (b) 600°C; (c) 700°C; (d) 800°C e (e) 900°C.....	58
Figura 4.12 – Difratomogramas de raios X da fase ZrO_2 sintetizada pelo método Pechini e calcinada em diferentes temperaturas.....	60
Figura 4.13 – Micrografias obtidas por MEV ilustrando a morfologia dos aglomerados de partículas das amostras de composição ZrO_2 sintetizados pelo método Pechini, e calcinados em diferentes temperaturas: (a) 500°C; (b) 600°C; (c) 700°C; (d) 800°C e (e) 900°C.....	62
Figura 4.14 – Padrões de difração de raios X das fases de composição TiO_2 , ZrO_2 puras e dos três óxidos mistos de composição $Ti_xZr_{1-x}O_2$ calcinados nas temperaturas de (a) 700°C, (b) 800°C e (c) 900°C por 1h.....	64
Figura 4.15 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio referentes aos suportes de composição $Ti_xZr_{1-x}O_2$ e calcinados em diferentes valores de temperatura: (1) $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ calcinado a 700°C, (2) $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ a 700°C, (3) $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ a 700°C, (4) $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ a 800°C, (5) $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ a 800°C, (6) $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ a 800°C, (7) $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ a 900°C, (8) $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ a 900°C e (9) $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ a 900°C.....	68
Figura 4.16 – Micrografias obtidas por MEV para os catalisadores sintetizados pelo método Pechini. (a) $Mo-Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$; (b) $Mo-Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ e (c) $Mo-Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ com concentração de 10% de Mo.....	71
Figura 4.17 – Rendimento catalítico, a reação de NO_x dos	

catalisadores $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ com e sem Mo, sintetizados pelo método Pechini..... 73

Figura 4.18 – Rendimento catalítico, reação de NO_x dos catalisadores $Mo-Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$; $Mo-ZrO_2$; $Mo-Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ e $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ com concentração de 10% de Mo, sintetizados pelo método Pechini..... 74

SÍMBOLOS E ABREVIações

BET – Sigla representativa do modelo matemático desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller. Método utilizado para determinar características texturais de materiais porosos por meio da adsorção e dessorção de um gás, normalmente N₂, nas partículas do material analisado. Esta teoria é particularmente adequada para a determinação do valor da área superficial das partículas.

CO – Monóxido de Carbono.

CO₂ – Dióxido de Carbono.

DRX – Difração de Raios X.

EB – Etilbenzeno.

HDS – Sigla que representa o processo químico catalítico denominado hidrodessulfurização utilizado para a remoção de enxofre em fluxo de gás de síntese.

H₂S – Sulfeto de Hidrogênio.

HTSR – Reação de Shift de Alta Temperatura.

IQ – Instituto de Química da UFBA.

LabCat – Laboratório de Catálise.

LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural.

LCM – Laboratório de Caracterização de Materiais.

LTSR – Reação de Shift a Baixa Temperatura.

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

NH₃ – Amônia.

NO_x – Óxido de Nitrogênio.

ODHEB – Desidrogenação Oxidativa do Etilbenzeno.

SCR – Redução Catalítica Seletiva.

SGS – Sigla representativa do processo químico catalítico denominado de *Sour Gas Shift* utilizado para a remoção do sulfeto de hidrogênio em fluxo de gás de síntese.

SNCR – Redução Não Catalítica Seletiva.

SO₂ – Dióxido de Enxofre.

TiO₂ – Óxido de Titânio.

TAP – Análise temporal do produto.

TPO – Oxidação de temperatura programada.

UFMG – Universidade Federal de Campina Grande.

UFBa – Universidade Federal da Bahia.

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos.

ZrO₂ – Óxido de Zircônia.

WGRS – Sigla representativa do processo químico catalítico denominado de *Water Gas Shift Reaction* utilizado para a remoção em fluxo de gás de síntese (H₂ + CO).

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de métodos adequados para a produção de pós cerâmicos tem sido de grande relevância, uma vez que as propriedades importantes em uma cerâmica dependem, em grande parte, das características originais dos pós utilizados. Essas características são afetadas pelo método empregado na obtenção desses pós. Para aplicações que exigem grande desempenho, como as da indústria química, a forma de obtenção deve garantir alta pureza, composição química reproduzível e controlada, homogeneidade química, elevada área superficial e pequeno tamanho de partícula (Gama, 2000).

Nas últimas décadas, o estudo dos métodos de fabricação de materiais com dimensões nanométricas tem despertado grande interesse de pesquisadores no mundo todo. Fundamentalmente, esta motivação é impulsionada pela necessidade de compreensão e manipulação de propriedades físico-químicas de interesse tecnológico, tais como elétricas, ópticas, magnéticas e catalíticas, as quais normalmente não são encontradas nos materiais com estruturas de dimensões micrométricas. A cada variação de fatores tais como combinação de diferentes materiais, geometria (sistema cristalográfico) das estruturas e técnicas de fabricação (processamento) utilizada cria-se novos materiais ou modificam-se os já existentes em busca de propriedades melhores com baixo custo de fabricação (Smith, 1995).

Inúmeras características importantes estão presentes nas nanopartículas, uma das mais significativas é o aumento da área superficial em função do volume, uma vez que os átomos presentes na superfície realizam maiores interações físicas e químicas com o meio o qual estão contidos. Segundo Lima (2011) *Apud* Mamani (2009) esse fator influencia não só as propriedades das partículas isoladas como também a interação com outros sistemas. A área superficial elevada é de fundamental importância no desempenho de catalisadores, promovendo assim, grandes benefícios para o progresso da ciência (Lima, 2011).

Os processos de obtenção de nanopartículas estão sendo cada vez mais buscados e aprimorados. As propriedades dos materiais de tamanhos nanométricos exigem um controle redobrado na preparação da síntese. Desta forma, destacam-se alguns cuidados como: rigoroso controle da composição química, homogeneidade química na distribuição de dopantes e minimização na formação de aglomerados, bem como um controle da fase cristalina desejada. Tais cuidados são essenciais para obtenção de bons resultados (Lima, 2011).

Muitos métodos de síntese química têm apresentado considerável importância na preparação de pós cerâmicos nanométricos, como a síntese sol-gel, que inclui a técnica do complexo polimérico, reação de combustão, etc (Gama, 2000). Dentre estes processos podemos destacar o método Pechini, que foi desenvolvido inicialmente por Maggio P. Pechini em 1967. Esta técnica oferece um meio conveniente em que uma grande quantidade de compostos metálicos permanece como espécie solúvel ao longo da formação de uma resina, de maneira que o sistema forma uma solução homogênea (Gama, 2000).

O processo se baseia na formação de quelato entre cátions mistos com um ácido hidrocarboxílico, como o ácido cítrico. A desvantagem deste método está na grande perda de massa e a formação de aglomerados durante a etapa de termo decomposição (calcinação), porque a decomposição do material orgânico durante essa fase pode produzir calor de combustão adicional, levando à formação de aglomerados parcialmente constituídos de partículas fortemente ligadas. Pela grande possibilidade do controle da composição, essa técnica tem sido preferencialmente usada para estudar os efeitos que pequenas mudanças na composição, como na utilização de dopantes, produzem nas propriedades elétricas e catalíticas dos óxidos multicomponente de alta tecnologia (Kakihana et al., 1998).

Desta forma, o presente trabalho de tese tem por objetivo sintetizar pelo método dos precursores poliméricos suportes catalíticos da fase $Ti_xZr_{1-x}O_2$, impregná-los com molibdênio e avaliar sua atuação nas Reações de *Sour Gas Shift* (SGS) e Redução Catalítica Seletiva com Amônia (SCR-NH₃).

1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO

1.2.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar pelo método dos precursores poliméricos (método Pechini) suportes catalíticos da fase $Ti_xZr_{1-x}O_2$ (com $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1), em seguida impregnar os suportes catalíticos obtidos com molibdênio e aplicá-los nas Reações de *Sour Gas Shift* (SGS) e Redução Catalítica Seletiva com Amônia (SCR-NH₃).

1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar suportes catalíticos de $Ti_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$) pelo método Pechini.
2. Avaliar alguns parâmetros da síntese tais como: forma de preparação da solução precursora, tempo e temperatura de calcinação para obtenção de material com tamanho nanométrico e altas áreas superficiais.
3. Produzir catalisadores, pela impregnação do metal molibdênio nos suportes sintetizados.
4. Caracterizar os suportes e os catalisadores por diferentes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), para observação da morfologia (forma e tamanho) dos aglomerados das partículas; determinação da área superficial, tamanho de partícula, curvas de adsorção/dessorção, tamanho e distribuição dos poros por adsorção de N₂ pelo método BET e difração de raios X (DRX) para identificação de fase e determinação do tamanho de cristalito.
5. Realizar testes catalíticos em escala de bancada para verificar a eficiência dos catalisadores nas reações de *Sour Gas Shift* e Redução Catalítica Seletiva com Amônia (SCR-NH₃).

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Os Nanomateriais

Nos últimos anos, a busca por novos materiais economicamente favoráveis tem crescido rapidamente e cada vez mais pesquisadores, indústria e os diversos centros de excelência tem voltado suas atenções para a evolução da ciência como um todo. A tecnologia do pó, bem com a pesquisa de novos materiais cerâmicos também vem evoluindo ao longo destes anos. Neste contexto, uma das áreas que tem apresentado uma crescente evolução é a área de pós cerâmicos com partículas nanométricas (Câmara, 2004). De fato, como a maior parte das propriedades dos sólidos depende da sua microestrutura, uma drástica redução nas dimensões das partículas provoca uma alteração significativa nas propriedades físicas e químicas, em comparação aos materiais originais. Uma definição genérica estabelece que materiais formados por partículas com dimensões menores que 100 nm sejam classificados como materiais nanoestruturados (Gleiter, 2000; Bavykin e Walsh, 2009).

Durante os últimos anos, pesquisas envolvendo materiais em escala nanométrica (“nanomateriais”) têm se tornado muito popular em vários campos da química, da física e da ciência dos materiais. O termo “nanoquímica” tem sido incorporado à literatura como uma subdisciplina da química do estado sólido que enfatiza a síntese, caracterização e propriedades de partículas em escala nanométrica, em uma, duas e três dimensões (Ozin, 1992). Como consequência de seu tamanho finito, novas propriedades eletrônicas, ópticas, de transporte, fotoquímicas, magnéticas, eletroquímicas e catalíticas são esperadas (Wang et al., 1987; Alivisatos et al., 1988; BRUS, 1986; Brust e Kiely, 2002).

A obtenção de partículas nanoestruturadas é extremamente difícil, sendo assim, uma etapa fundamental no estudo das nanopartículas está relacionada com a síntese desses materiais. Para a obtenção de nanopartículas podemos utilizar dois grandes métodos de síntese: os métodos físicos ou os métodos químicos. Os métodos físicos são também conhecidos como *top down*, e são aqueles em que se

manipula o material em escala macro e através de processos físicos, quebra-se as partículas até que estas fiquem em escala nanométrica. Sonólise e nanolitografia são exemplos deste método de preparação (Ozin, 1992). Os métodos químicos, conhecidos como *bottom up*, são os preferidos por se tratarem de métodos mais simples e eficazes, além de possibilitarem um maior controle sobre o processo. Tais métodos são baseados em reações químicas e utilizam precursores moleculares ou atômicos para a obtenção das nanopartículas desejadas (Zarbin, 1997).

Outro fator responsável pelo crescimento vertiginoso dos nanomateriais está relacionado com o desenvolvimento das técnicas de caracterização, principalmente as técnicas de microscopia. O surgimento de microscópicos com resoluções atômicas, cada vez mais sensíveis e potentes, acopladas aos mais criativos e surpreendentes acessórios, assim como a utilização das outras técnicas de caracterização no limite das suas potencialidades, permitiu o acesso ao mundo nanoscópico num grau de detalhamento inimaginável há 30 ou 40 anos atrás (Zarbin, 1997).

O desenvolvimento de nanopartículas metálicas para a utilização em catálise tem sido o foco de consideráveis esforços da comunidade científica (Astruc, 2008). As nanopartículas metálicas têm sido consideradas uma alternativa capaz de unir as vantagens dos catalisadores homogêneos e heterogêneos. Esses materiais possuem uma elevada área superficial e características intermediárias às do composto metálico e as de uma espécie isolada (Aiken e Finke, 1999), sendo muitas vezes considerada como catalisadores heterogêneos solúveis, com maior atividade, seletividade e até mesmo tempo de vida (Widegren e Finke, 2003). Entretanto, as nanopartículas são termodinamicamente instáveis e têm a tendência natural de se agregarem e crescerem. Desta forma, o grande desafio dos pesquisadores consiste exatamente em preparar nanomateriais estáveis (ou seja, que permaneçam nesta escala de tamanho sem sofrer decomposição e sem agregação e crescimento) e monodispersos, tanto com relação ao tamanho quanto com relação à forma de suas partículas, que possam ser manipulados, dispersos, depositados sobre substratos, sem perder suas características (Zarbin, 1997).

O termo nanocatalisador não se aplica ao fenômeno da catálise em si, que intrinsecamente ocorre em nanoescala. Ele se refere às propriedades dos catalisadores, que podem variar em função do tamanho em nanoescala; tipicamente, os nanocatalisadores possuem pelo menos uma dimensão em

nanoescala, externa ou internamente e sua atuação na reação depende criticamente do tamanho da partícula (Henry, 2007). As propriedades relacionadas ao tamanho nanométrico de partículas metálicas suportadas, por exemplo, afetam diretamente a atividade catalítica e se manifestam em uma escala de tamanho de algumas centenas de átomos (Ferreira e Rangel, 2009).

Devido a sua versatilidade, os nanocatalisadores metálicos podem ser obtidos de diferentes formas, de acordo com a natureza do precursor. A escolha das condições reacionais muitas vezes proporciona algum grau de controle de tamanho e composição de partícula, aspectos que são importantes na maximização da atividade e da seletividade das reações catalíticas (Scariot, 2008).

A física e a química das nanopartículas dos óxidos de metais de transição são de considerável interesse, tanto em termos tecnológicos quanto científicos. Estes materiais são usados em muitas aplicações industriais. Como eletrodo em materiais de processos eletroquímicos, em componentes funcionais de catalisadores para a conversão de hidrocarbonetos, ou como precursores de catalisadores para a hidrodessulfurização (HDS) (Kung, 1989; Krylov, 1989; Bielanski e Haber, 1991; Yoshida et al., 1994; Braithwaite, 1994). As propriedades específicas dos óxidos de metais de transição seguem de sua capacidade de passar facilmente de uma superfície de oxidação para redução, o qual é normalmente combinado, com altas densidades de vacâncias catiônicas e aniônicas. Os íons de superfície podem formar ácidos e bases de Lewis, bem como sítios ácido-básicos, o qual influenciam a estrutura eletrônica e afetam as propriedades do gradiente do campo elétrico e o potencial da superfície eletrostática. Além disso, os óxidos de metais de transição exibem estruturas cristalográficas diferentes, com diferentes estequiometrias, íons de metal de transição exibem vários estados de oxidação (Kung, 1989). Dentre estes óxidos, o molibdênio vem nos últimos anos chamando a atenção, por causa de suas inúmeras aplicações tanto em refino de petróleo como na hidrodessulfurização (HDS), produção de produtos químicos e controle da poluição indústrias.

Os catalisadores contendo óxidos de molibdênio (MoO) como elemento ativo, são mais seletivos e apresentam alta conversão quando comparado com zeólitas suportadas em platina, além disso, eles são mais resistentes ao envenenamento por enxofre e nitrogênio (York et al., 1996; Matsuda et al., 2003; Tsigdinos e Swanson, 1978; Del galo et al., 1996). No entanto, o desenvolvimento deste catalisador tem

sido dificultado pela complexidade estrutural do material e a controvérsia sobre a natureza da fase ativa (Goguet et al., 2008).

Rinaldi et al., (2010), investigaram o efeito da adição de ácido cítrico sobre a atividade de catalisadores $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ de hidrodesulfurização. Os autores observaram que a adição de 8,7% de ácido cítrico em peso $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, não aumentou a atividade da HDS, nem a dispersão das partículas de MoS_2 . Por outro lado, a adição de ácido cítrico pós-tratamento do catalisador $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou um maior teor de Mo (>20% em peso de Mo) aumentando significativamente a dispersão das partículas de MoS_2 , e assim a atividade catalítica. Os autores verificaram também que a adição de ácido cítrico pós-tratamento resultou na formação de espécies Mo bem dispersas na superfície do catalisador, à custa de MoO_3 cristalina.

Goguet et al.,(2008), quando do estudo do efeito da carburação em catalisadores de MoO_3 visando determinar a relação entre o teor de carbono presente em uma fase oxicarbeto e a atividade de hidroisomerização de n-butano, usando como método de caracterização, a oxidação de temperatura programada (TPO) e análise temporal do produto (TPA). Os autores concluíram, que o teor de oxicarbeto de carbono não está relacionado com a atividade catalítica para a isomerização de n-butano e isobutano.

Pereira et al., (2006), estudaram catalisadores de HDS baseados em MoO_3 pelo método dos precursores poliméricos. Os autores concluíram que o método dos precursores poliméricos, é uma excelente rota para a síntese de catalisadores baseados molibdênio e suportados em γ -alumina. Além disso, os autores também observaram que o catalisador obtido apresentou alto desempenho em termos de conversão de HDS, convertendo mais de 97% de tiofeno em iso-butano, 1-buteno, n-butano, trans-2-buteno e cis-2-buteno.

Reddy et al., (2000), estudaram catalisadores de MoO_3 suportados em $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, os quais foram submetidos a tratamentos térmicos de 773 a 1073K. Os autores observaram que no caso do catalisador de $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, o óxido de molibdênio se apresentou altamente disperso na superfície do suporte quando calcinado a temperatura de 773K. E que acima de 773K parte do MoO_3 interagiu seletivamente com ZrO_2 do óxido binário $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, formando o composto ZrMo_2O_8 , liberando TiO_2 . Os autores observaram ainda, que o composto ZrMo_2O_8 tem sua formação em duas etapas. Na primeira etapa, há uma incorporação

dos íons MO^{6+} na matriz de óxido de ZrO_2 ocorrendo então o crescimento do cristal. Enquanto que o TiO_2 aparece em ambas as fases anatásio e rutilo, com intensidades variadas.

2.2 O Titânio e o Óxido de Titânio (TiO_2)

O titânio é um metal bastante leve e muito duro. Foi descoberto em 1791 por Gregor em pesquisas com a areia magnética. Mais tarde Klaproth encontrou o rutilo e em 1825 foi isolado por Berzelius (Viana, et al., 2006). O titânio não é encontrado na forma elementar, mas sim ligado a outros metais e substâncias e nessa forma está amplamente distribuído na natureza (Maia, 2001).

O titânio compõe a família dos óxidos metálicos de transição com peso atômico 47,9 g/mol e número atômico 22. É um metal de brilho prateado, mais leve do que o ferro, quase tão forte quanto o aço, e quase tão resistente à corrosão como a platina. O titânio é o nono elemento mais abundante da terra. Tem uma forte afinidade por oxigênio, fazendo com que a maior parte do titânio na litosfera esteja na forma de óxido em estequiometrias variadas, como Ti_3O , Ti_2O , Ti_3O_2 , TiO_2 , Ti_2O_3 e Ti_3O_5 , sendo o mais estável TiO_2 (Santos et al., 2002). No Brasil, é encontrado com maior frequência na forma de anatásio (TiO_2) e extraído em algumas jazidas de Goiás e Minas Gerais (Force, 1991).

O titânio possui maior resistência à corrosão que aço inoxidável, e é um bom condutor de calor e eletricidade. A elevada estabilidade química do titânio puro em meios corrosivos torna-o um dos materiais mais utilizados na indústria química, como vasos de galvanoplastia, e na fabricação de próteses ortopédicas e implantes dentários (Hanzl, 2009).

Apesar de todas essas aplicações, cerca de 95% do titânio utilizado no mundo não é aplicado na forma metálica, mais sim na forma de óxido. O óxido de titânio (TiO_2 ou titânia) é uma substância mundialmente utilizada como pigmento branco. O mesmo não apresenta toxicidade, tem baixo custo, apresenta comprimento de onda de absorção em 365 nm, é foto estável, tendo diversas aplicações como no melhoramento do brilho, opacidade e alvura na indústria de tintas (Chatterjee et al., 2001). Outra característica importante e que tem atraído grande interesse de

diferentes grupos de pesquisa no mundo é o uso do TiO_2 /UV-ViS na oxidação catalítica em função do seu potencial de aplicação na destruição de poluentes, pois o TiO_2 favorece através da oxidação direta e indireta, mecanismos da mineralização total de compostos orgânicos considerados de risco para o meio ambiente (Nogueira et al., 1998).

O óxido de titânio TiO_2 apresenta três fases cristalinas distintas: rutilo (tetragonal), anatásio (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica). As fases mais comuns são anatásio e rutilo, sendo a bruquita bastante instável (Hoffmann et al., 1995). O Rutilo é aplicado em pigmentos brancos e vários dispositivos ópticos, devido à sua alta estabilidade química, absorvância UV e índice de refração. O anatásio tem alto poder oxidante, e é amplamente utilizado como foto catalisador em áreas extensas, bem como suporte catalítico (Sunada et al., 1998), como purificador de ambiente (Alberici et al., 2001), esterilização e desodorização (Hirano et al., 2003). No entanto, as transformações polimórficas dos materiais cerâmicos em geral, dependem do tamanho de grãos, impurezas, composição, natureza e quantidade de dopante, e assim por diante, que também é regido por materiais precursores e os procedimentos de formação (Quorzal et al., 2005).

As células unitárias tanto do rutilo quanto do anatásio, podem ser descrita como um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio em configuração tetraédrica. As estruturas dos dois cristais diferenciam-se pelas distorções de seus octaedros e pela disposição dos mesmos (Hewer, 2006). No caso do rutilo cada octaedro esta em contato com outros 10 octaedros vizinhos, enquanto que para o anatásio cada octaedro está em contato com 8 vizinhos. O octaedro do rutilo não é regular, mostrando pequenas distorções ortorrômbicas, ao passo que na fase anatásio o arranjo octaédrico é significativamente distorcido, com uma simetria menor que a ortorrômbica (Ribeiro, 2011). A Figura 2.1 mostra a célula unitária dos cristais do TiO_2 nas estruturas anatásio, rutilo e bruquita (Mazali, 2001).

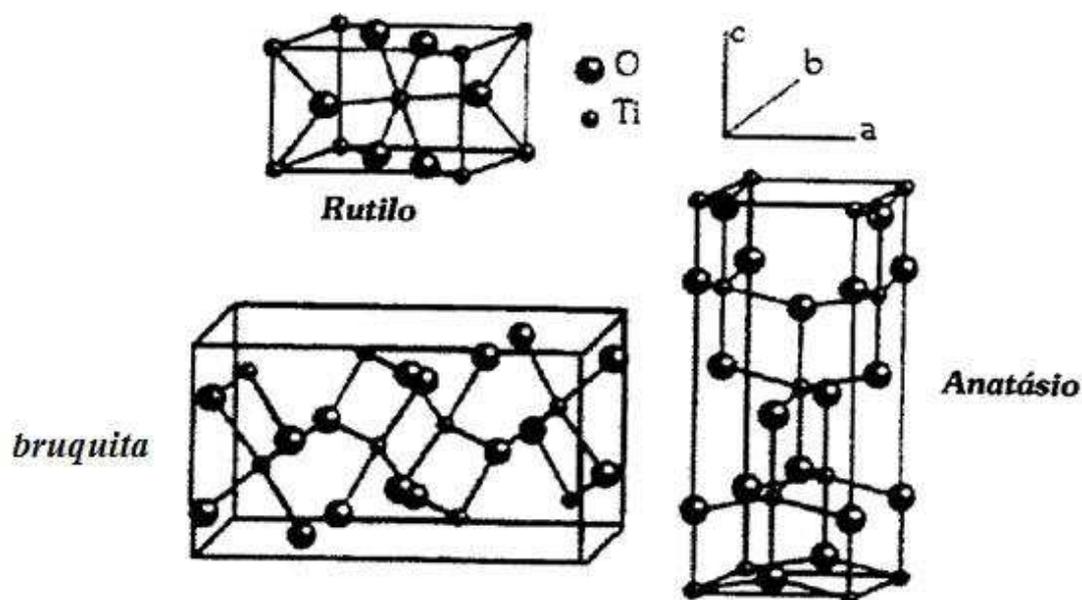


Figura 2.1 - Estruturas cristalinas do TiO₂: rutilo, anatásio e bruquita.
 FONTE: Mazali, 2001.

O óxido de titânio (TiO₂) possui propriedades ópticas, dielétricas e catalíticas interessantes, o que leva as aplicações industriais, tais como membranas cerâmicas, sensores de umidade, e sensores de gás, pigmentos, suportes catalíticos e foto-catálise (Barbe et al., 1997; Monticone et al., 2000; Boujday et al., 2004; Carp et al., 2004; Ruiz et al., 2004; Mashid et al., 2007). No entanto, tem sido demonstrado que as propriedades finais deste material dependem do tamanho, morfologia e fase cristalina das nanopartículas de TiO₂ (Bu et al., 2005). Dentro do contexto dos sistemas químicos integrados, podemos considerar que pós de TiO₂ contendo mistura de fases rutilo e anatásio são nanocompósitos, cujo comportamento cooperativo faz que apresentem propriedades distintas e superiores em relação aos componentes individuais (Mazali, 2001).

Também devemos ressaltar que nanopartículas de TiO₂, são particularmente mais interessantes devido ao fato de possuírem maior área superficial quando comparado com sua forma mássica, potencializando suas aplicações em foto catálise, celas fotovoltaicas, bem como suportes catalíticos (Rodrigues, 2007).

Devido ao seu polimorfismo, o TiO_2 pode ser obtido por diferentes métodos de síntese química. A seguir, apresentamos alguns destes métodos e suas respectivas aplicações listadas na literatura.

Luís et al., (2010) prepararam nanopartículas de TiO_2 pelo método de hidrólise controlada seguido de um pós-tratamento térmico, para serem aplicados como foto catalisadores. O estudo mostrou que o tamanho de partículas e a estrutura cristalina são parâmetros fortemente dependentes das condições de calcinação. Os autores observaram ainda a influência da composição da fase TiO_2 sobre a atividade fotocatalítica, no que diz respeito a fotodegradação do azul de metileno (MB). Os autores concluíram que a maior atividade fotocatalítica do TiO_2 está diretamente relacionada com a coexistência dos três polimorfos de TiO_2 : anatásio, rutilo e broquita.

Viana et al., (2010) quando prepararam nanopartículas de TiO_2 pelo método da precipitação seguida pela decomposição térmica de uma solução precursora de isopropóxido de titânio(IV) em álcool isopropílico, para serem aplicados como foto catalisadores e protetor solar. Os autores observaram uma forte dependência entre a temperatura de calcinação e as propriedades texturais, estruturais e morfológicas de TiO_2 . Os autores observaram também uma transição de fase de anatásio-rutilo entre 570 e 800°C com conseqüente aumento no tamanho médio de partícula. Os autores concluíram que as nanopartículas de TiO_2 aquecidas a 300°C se mostrou viável para aplicação como protetor solar.

Li et al. (2009) prepararam nanopartículas de TiO_2 com elevada estabilidade térmica e elevada área superficial pelo método alcooltermal, usando como precursor o tetra-n-butiltitanato $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$. As amostras foram calcinadas a 800°C durante 4h, o padrão de difração de raios X do pó de TiO_2 revelou que anatásio é a fase principal. Os autores atribuíram essa estabilidade, ao menor tamanho de partícula bem como a presença do grupo $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ na superfície das partículas de TiO_2 o qual estabilizou a estrutura mesmo a elevadas temperaturas. Os autores concluíram que o método de síntese alcooltermal tem importantes aplicações fotocatalíticas, pois foi capaz de preparar nanopartículas de TiO_2 de estrutura anatásio com elevada área superficial e elevada estabilidade térmica.

Salari et al (2009) quando prepararam nanopartículas de TiO_2 pelo método mecanoquímico, os autores observaram que a transformação da fase anatásio para rutilo se dar entre 700°C e 900°C, os autores também observaram um aumento no

tamanho de partícula tanto da fase anatásio como da fase rutilo com o aumento da temperatura.

Di paola et al. (2008) sintetizaram nanocristais de TiO_2 pelo método da termohidrólise, para serem aplicados em fotocatalise. Os autores observaram que dependendo da acidez do meio, uma mistura de fases anatásio-rutilo, bruquita-rutilo ou bruquita-anatásio eram obtidos. Os autores utilizaram a fotodegradação do 4-nitrofenol para avaliar a atividade fotocatalítica das várias amostras estudadas. Os autores concluíram, que os pós calcinados a 450°C , apresentou maior reatividade, principalmente devido ao aumento da cristalinidade do pó. E que a maior atividade fotocatalítica foi observada na amostra que continham uma mistura ternária de bruquita, anatásio e rutilo respectivamente.

Ruiz et al., (2004) prepararam nanopartículas de TiO_2 pela técnica de sujeição do alcóxido derivado de TiO_2 gel seguido de um tratamento hidrotérmico a 150°C por 3h, para serem aplicados como sensores de gás. As modificações estruturais do TiO_2 foram analisados por RDX e a morfologia dos pós foram observados por MEV. Os autores observaram que o tratamento hidrotérmico estabilizava o TiO_2 de duas maneiras. No primeiro caso temos o suprimento do crescimento dos cristais de TiO_2 . E no segundo caso temos um deslocamento da temperatura de transformação anatásio-rutilo. Mais o grau de estabilização difere consideravelmente dependendo do PH da solução de HNO_3 utilizado. Os autores concluíram que os pós tratados hidrotermicamente mostraram maior sensibilidade ao CO do que os pós não tratados.

2.3 Zircônio e o Óxido de Zircônia (ZrO_2)

O zircônio é o décimo oitavo elemento em abundância na crosta terrestre. Foi descoberto na forma de óxido em 1789 por Klaproth no mineral zircão (ZrSiO_4), encontrado em pedras semipreciosas provenientes do Ceilão (atualmente Sri Lanka). Este mineral ainda é a maior fonte de zircônio. O zircônio possui número atômico 40, massa molar de 91,22 g/mol e ponto de fusão de 1857°C . É produzido em baixa escala e tem resistência à corrosão melhor que o titânio, sendo muito utilizado em equipamentos da indústria química. Seu uso mais importante é na

fabricação de revestimento para o combustível UO_2 em reatores nucleares refrigerados a água, devido à sua baixa absorção de nêutrons. Também é usado na fabricação de ligas com o aço e outros metais, como o nióbio, com o qual forma um importante semiconductor (Lee, 2004).

O óxido de zircônio (ZrO_2 ou Zircônia) é um óxido de metal de transição especial, por possuir características bifuncionais, de ácida e básica. Ele exibe em sua superfície um grande número de vacâncias de oxigênio. A alta capacidade de troca iônica e atividade redox fazem com que este material seja muito usado em reações catalíticas, como suporte, promotor ou mesmo catalisador. Além disso, a zircônia possui alta estabilidade química e resistência mecânica, o que o torna favorável para a utilização em processos de endurecimento cerâmico, revestimento térmico e como sensores de oxigênio (Hanzl, 2009).

A questão da fase cristalina, formada no processo de síntese, se estável ou metaestável, deve partir da consideração de que a zircônia cristaliza em três estruturas cristalinas estáveis: monoclinica, tetragonal e cúbica (Kisi et al., 1989; Hannink et al., 2000) mostrada na Figura 2.2. A fase monoclinica é estável a temperatura ambiente até 1170°C . A zircônia tetragonal é estável entre 1170°C e 2370°C . A zircônia cúbica é estável de 2370°C até o ponto de fusão 2680°C ($\pm 15^\circ\text{C}$). A célula unitária é do tipo da fluorita, na qual cada átomo de zircônia é coordenado por 8 átomos de oxigênio equidistantes, e cada oxigênio é coordenado tetraedricamente a 4 átomos de zircônia, onde cada íon Zr^{4+} tem simetria com os íons de O^{2-} arranjados em dois tetraedros iguais (Subbarao, 1981).

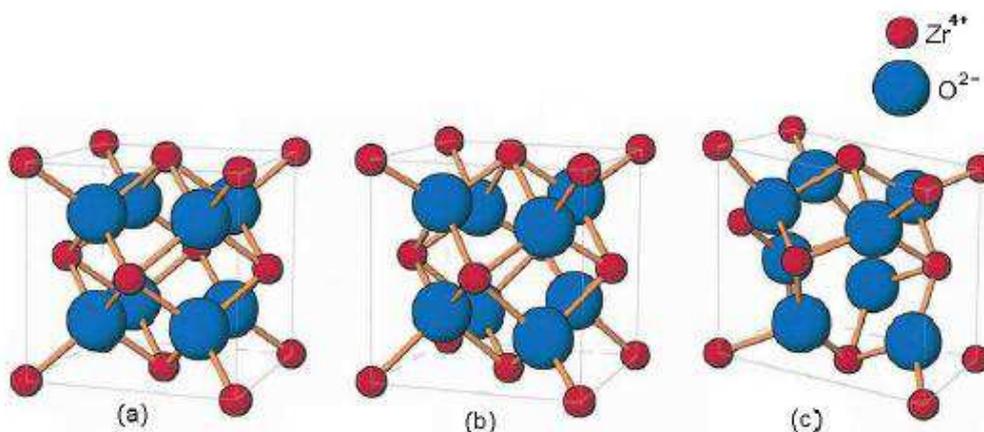


Figura 2.2 - Representação esquemática das três estruturas cristalinas da zircônia: (a) cúbica; (b) tetragonal e (c) monoclinica. Fonte (Subbarao, 1981).

A transformação de fase da zircônia tetragonal para monoclínica possui grande importância tecnológica por ser de natureza martensítica. Esta transformação é acompanhada de uma expansão volumétrica de 3 a 5% o que causa um colapso estrutural da cerâmica (Kriven, 1990).

A zircônia é um dos materiais cerâmicos de alta tecnologia de maior aplicação industrial. Os usos estão diretamente relacionados à possibilidade de se controlar as fases cristalinas pela introdução de determinados aditivos, os quais estão associados à mudança do número de vacâncias de oxigênio (Marcos et al., 2004). A deficiência de oxigênio é normalmente associada à presença de íons com menor ou igual valência que o Zr^{4+} , como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} e Ti^{4+} , entre outros, cujos óxidos apresentam geralmente estrutura cristalina cúbica ou tetragonal (Chandradass et al., 2008).

Kagramanov e Nazarov (2001) mostraram que nanopartículas de zircônia tem um considerável potencial como material de partida para muitas aplicações tecnológicas. Entre as principais aplicações da zircônia nanométrica, pode-se citar: fabricação de membrana cerâmica (nano, ultra e microfiltros), suporte para catalisadores, pigmentos cerâmicos, materiais com alta resistência à abrasão, ferramentas de corte, sensores de gases (Xu et al., 2003; Hao et al., 2004; Santos et al., 2001; Chuah et al., 1996).

Vários métodos de síntese química, tais como: fusão cáustica do $ZrSiO_4$, decomposição térmica, decomposição por plasma e sol-gel, podem ser utilizados para obtenção de pós de ZrO_2 , estável e com tamanho de partícula controlado (Ganguli, 1997, Read, 1995). Por meio destes métodos especiais de obtenção de pós e com o uso de aditivos especiais pode-se obter a zircônia em formas polimórficas estáveis em temperatura diferentes daquelas do diagrama de equilíbrio de fases (Maia, 2006).

Atualmente, pós de zircônia podem ser preparados via coprecipitação ou método hidrotérmico, Escribano et al., (2003), através desta técnica, conseguiu sintetizar pós de zircônia com diâmetro médio de partículas de 105Å, contudo, com este método, o pó obtido apresenta formato de partículas heterogêneas e baixa sinterabilidade (Maia, 2006).

Entre os vários métodos de síntese estudados para obtenção de pós de ZrO_2 estável, puro, cristalino e ultrafino, o método Pechini destaca-se como uma técnica promissora para obtenção deste material. Segundo Yamamoto et al (1999), com o

método Pechini pode-se obter pós com melhor homogeneidade composicional em relação aos pós obtidos com o método de coprecipitação. Além disso, com o método Pechini, tais pós podem ser obtidos com custo relativamente baixo e usando aparelhagens simples (Maia, 2006).

2.4 Óxidos mistos de TiO₂-ZrO₂

Os óxidos mistos vêm atraindo muita atenção nos últimos tempos devido as suas excelentes propriedades físico-química, bem como sua excelente capacidade de armazenamento de oxigênio, o que os tornam um excelente suporte para várias reações catalíticas, tais como isomerização, hidrogenação e redução seletiva.

Entre os vários óxidos mistos estudados como suporte catalítico, os óxidos mistos de titânio-zircônia vêm sendo apontados como um dos mais promissores, pois estes apresentam uma elevada acidez superficial e um desequilíbrio de carga com base na geração de ligações Ti-O-Zr (Fung et al., 1996). É também sabido que os íons Ti e Zr podem atuar como sítios ácidos e básicos, respectivamente, o que pode servir como sítios ativos no catalisador (Mao et al., 2001). Assim, o TiO₂ combinado com ZrO₂ tem atraído recentemente muita atenção como um catalisador bem como suporte catalítico para várias aplicações. As propriedades únicas do TiO₂-ZrO₂ resultaram no grande interesse nos círculos catalítico. No entanto, quando cada um deles é usado separadamente como suporte catalítico, apresentam algumas desvantagens como: menor área superficial e baixa estabilidade. É bem sabido hoje, que TiO₂ e ZrO₂, bem como os sistemas binários desses óxidos, podem servir não só como catalisadores, mas também como excelentes suportes para hidrotratamento (HDS, HDN, HYD). Devido às propriedades específicas ácido-base da superfície do TiO₂, ZrO₂ e suas misturas (Daturi et al., 1998; Fung et al., 1991; Laniecki et al., 2006).

Os óxidos mistos de TiO₂-ZrO₂ exibem elevada área superficial, propriedade de superfície ácido-base, elevada estabilidade térmica, e uma resistência mecânica forte. É um fato determinante na literatura que os componentes ativos dispersos em óxidos de metal mistos produzem frequentemente catalisadores superiores quando comparados com os catalisadores suportados em óxidos simples para um número n de reações. São conhecidas a partir de estudos científicos modernos, que a

natureza e a qualidade de um material de suporte são partes essenciais do catalisador. Propriedades consistentes e qualidade definida do material de suporte é um pré-requisito para um catalisador bem sucedido. Embora os óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ tenham sido extensivamente utilizados para vários fins, em diferentes domínios, não há na literatura nenhum relato sobre sua síntese, propriedades físico-químicas, e aplicações catalíticas (Reddy et. al., 2005).

Existem dois tipos de combinações entre TiO_2 e ZrO_2 : a primeira combinação esta baseada na misturas físicas (com forças de interação fracas, do tipo forças de *Van der Waals*) e a segunda combinação esta baseada nas ligações químicas (isto é, a formação de ligações Ti-O-Zr). Quando as interações das ligações químicas resultarem fortes, as propriedades físicas e a reatividade dos óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, será muito diferentes das obtidas através de simples combinações (mistura física). O grau de interação, em outras palavras a homogeneidade, ou dispersão, depende em grande parte do método de preparação e das condições de síntese. Diferentes metodologias de preparação têm sido utilizadas para sintetizar estes óxidos mistos. Os métodos mais amplamente utilizado para preparar óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ são co-precipitação e sol-gel (Reddy et. Al., 2005).

Além dos métodos de síntese supracitados, os óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, podem ser obtidos por: precipitação homogênea, mistura física, impregnação incipiente, precipitação, sol-gel modificado, método hidrotérmico, método da co-precipitação homogênea e o método UV (raios ultravioleta) induzida por polimerização de reticulação. A seguir, apresentamos alguns destes métodos e suas respectivas aplicações listadas na literatura.

Choque et al., (2010) prepararam pelo método sol-gel catalisadores de rutênio suportados em $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ e aplicaram estes na oxidação parcial de metano. Os autores usaram como precursor RuCl_3 e $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ para a obtenção do catalisador. O efeito da temperatura de reação no comportamento do catalisador bem como no comportamento do suporte também foi avaliado. Os autores concluíram que o método sol-gel foi apropriado para preparar catalisadores de rutênio suportados em óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, e aplicá-los na oxidação parcial de metano (CPOM).

Jiahg et al., (2009), quando prepararam por síntese direta silicato mesoporoso suportados em óxido binário de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ para a desidrogenação de EB ao estireno com CO_2 . Os autores observaram que os hidróxidos metálicos modificavam as

partículas de carbono o qual, poderiam desempenhar um modelo rígido e ao mesmo tempo suportar o componente metálico no mesoporo durante a cristalização da zeólitas. Os autores também observaram que os suportes de óxidos binários de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (TZ/CS-1), apresentaram melhores resistência à desativação na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno (ODHEB) na presença de CO_2 . Os autores concluíram que os catalisadores se mostraram ativo, seletivo e cataliticamente estável a 600°C para a desidrogenação de etilbenzeno (EB) ao estireno (Sty).

Park et al., (2009), prepararam pelo método da co-precipitação catalisadores de paládio suportados em óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, com diferentes composições de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, para serem aplicados na síntese direta de peróxido de hidrogênio a partir de hidrogênio e oxigênio. Os autores observaram que tanto a acidez total quanto a acidez superficial dos catalisadores de $\text{Pd/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ desempenham um papel importante na determinação do desempenho catalítico na síntese direta do peróxido de hidrogênio. Os autores concluíram que o rendimento para o peróxido de hidrogênio aumentou com o aumento da acidez total e com o aumento da acidez superficial do catalisador. Assim, tanto a acidez total quanto a acidez superficial dos catalisadores de $\text{Pd/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ desempenham um papel crucial na determinação do desempenho catalítico. Os autores concluíram também que os catalisadores de composição $\text{Pd/Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ apresentaram uma maior acidez total e uma maior acidez superficial e conseqüentemente um rendimento mais elevado para o peróxido de hidrogênio.

Mishra et al., (2008), quando sintetizaram como catalisador ânions suportados em óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ pela técnica de microemulsão inversa para serem aplicados na nitração de solventes livres de halobenzeno. Os autores observaram, um aumento no rendimento de nitração com o aumento da temperatura de reação. Os autores concluíram que os catalisadores sulfatados calcinados a temperatura de 500°C foram os mais ativos para a reação de nitração, porém, o rendimento diminuiu em temperaturas maiores.

Sohn et al., (2007), prepararam pelo método da impregnação catalisadores de $\text{NiSO}_4/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, com diferentes composições de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, para serem aplicados na dimerização do etileno. Os autores usaram como precursor uma solução aquosa de sulfeto de níquel. Os autores observaram que nenhuma linha de difração correspondente ao sulfeto de níquel foi observada até 30% em peso, indicando uma boa dispersão do sulfeto de níquel sobre a superfície do suporte

catalítico. Os autores observaram ainda um aumento da área superficial e da acidez dos suportes de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ se comparados aos valores dos óxidos simples de TiO_2 ou ZrO_2 . Os autores concluíram que a mistura de TiO_2 e ZrO_2 melhorou a área superficial do catalisador bem como aumentou o número de sítios ácidos na superfície do catalisador. Como consequência disto, houve um aumento considerável na atividade catalítica dos catalisadores de NiSO_4 suportados em óxidos mistos, quando comparados aos óxidos únicos. Segundo os autores, este aumento está relacionado ao aumento do número de sítios ácidos, bem como o aumento da área superficial dos catalisadores suportados $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Laniecki et al., (2006), prepararam pelo método de hidrólise, catalisadores de molibdênio suportados em óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, para serem aplicados na reação de *Water Gas Shift*. Os autores compararam os suportes de TiO_2 e ZrO_2 pura com o sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, e mostraram que a medida que se introduzia o segundo componente, que no caso é o ZrO_2 , sempre havia uma duplicação na área superficial dos suportes. Mais nenhuma relação simples entre área superficial e atividade catalítica foram observados. Os autores concluíram que a escolha adequada do suporte com relação apropriada de sítios ácido-básico, alta dispersão de espécies Ni-Mo-S no suporte, bem como fácil redutividade de íons MO^{6+} na presença de íons de níquel podem conduzir a uma alta atividade na reação de *Water Gas Shift* com alimentação rica em enxofre. Os autores observaram, que a maior atividade foi obtida para catalisadores de Ni-Mo-S suportados em $\text{Ti}_{0,40}\text{Zr}_{0,60}\text{O}_2$.

2.5 Métodos de Síntese de Pós Cerâmicos

Existem hoje na literatura uma gama muito extensa de métodos de síntese que vem sendo desenvolvidos para a produção de pós cerâmicos nanométricos. A utilização de tais métodos tem sido de grande relevância nos dias atuais, uma vez que as propriedades importantes em um material cerâmico dependem, em grande parte, das características originais dos pós utilizados (Costa et al., 2006).

Dentre os diversos meios de obtenção de pós nanométricos, os métodos químicos são uma importante contribuição da química à ciência dos materiais, pois permitem a manipulação da matéria em nível molecular. Dessa forma, tem sido cada vez mais importante e necessária uma maior versatilidade no projeto e na

síntese de novos materiais, ou na melhoria da síntese de materiais já conhecidos, cujas propriedades permitam melhor desempenho nas suas aplicações finais (Chow et al., 2002).

A síntese química pode acarretar em uma melhoria na eficiência dos processos catalíticos heterogêneos já que estas sínteses são capazes de fornecer materiais com características interessantes do ponto de vista da catálise, tais como: controle do tamanho das partículas do catalisador, forma das partículas, porosidade, etc. Estas características morfológicas podem conferir uma melhoria nos processos catalíticos. Desta forma, um aprimoramento das técnicas de síntese, para a obtenção de catalisadores e de suportes catalíticos com características físicas vantajosas, pode contribuir de forma decisiva para o aumento das atividades dos catalisadores suportados (Ribeiro, 2011).

2.5.1 O Método Pechini

Muitos métodos convencionais utilizados para a obtenção de pós cerâmicos têm sido considerados não adequados para muitas aplicações avançadas, onde a formação de aglomerados unidos fortemente acarreta em um difícil comportamento durante a sinterização. Além do mais, a formação de fases indesejáveis, crescimento de grão anormal, baixa reprodutibilidade e imprecisão no controle estequiométrico dos cátions contribuem como pontos negativos (Kakihana et al., 1998).

Nos últimos anos o método dos precursores poliméricos (método Pechini) tem sido muito investigado no intuito de melhorar as características dos pós, uma vez que permite a síntese de pós cerâmicos com controle preciso de estequiometria, boa sinterabilidade e controle do tamanho das partículas e da morfologia dos pós. Porém, a literatura não apresenta até o momento nenhum relato sobre o uso deste método de síntese química, na obtenção de óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (Ribeiro, 2008).

Pechini (1967) desenvolveu uma síntese química baseada em poliésteres a partir de citratos baseados na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado, usando um ácidos hidrocarboxílicos (como o ácido cítrico ou ácido maleico), e um álcool polihidróxi,

como o etileno glicol. O mérito maior desse processo é obter um precursor polimérico homogêneo, compostos de moléculas poliméricas ramificadas em que os cátions se encontram uniformemente distribuídos e com a mesma estequiometria dos metais constituintes nos óxidos finais (Lessing, 1989).

Na Figura 2.3a observa-se a reação entre o íon metálico (M^{2+}) e o ácido cítrico. A relação entre o ácido cítrico e cátions metálicos normalmente utilizados é de 3:1. A reação química entre o ácido cítrico quelatado e o etileno glicol provocam reações de esterificação e poliesterificação, havendo assim a formação da resina polimérica, após a remoção do excesso de água (Gama, 2000). Na Figura 2.3b observa-se a reação de esterificação e poliesterificação.

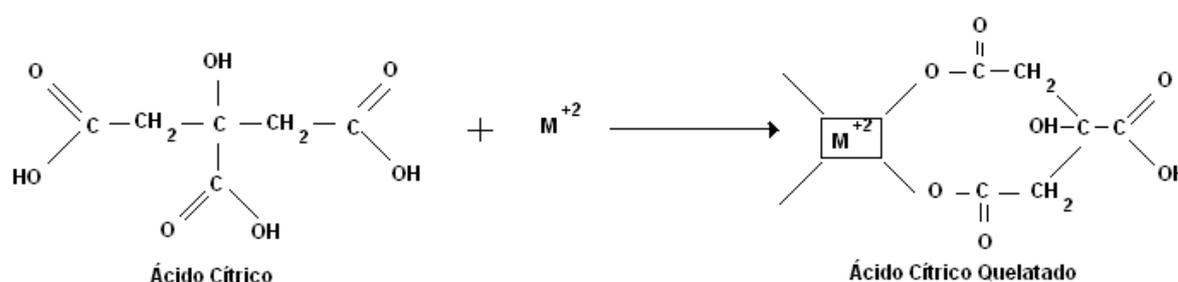


Figura 2.3a - Reação química de quelatação do ácido cítrico (citrato metálico). FONTE: Gama, 2000.

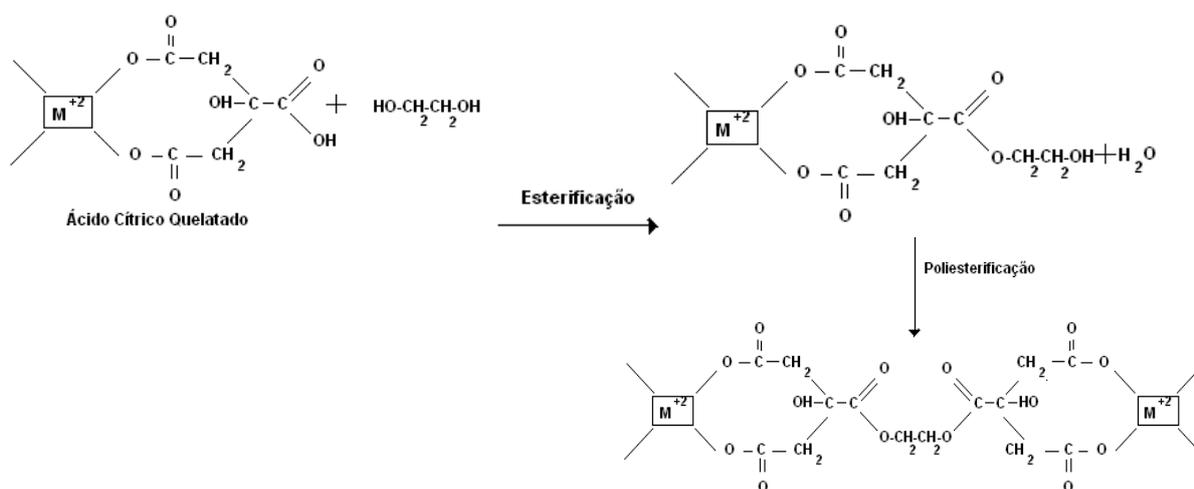


Figura 2.3b - Representação esquemática das reações de esterificação e poliesterificação. FONTE: Leite et al. 1995.

A partir do momento em que se aquece a resina polimérica a um valor de temperatura superior a $300^{\circ}C$, tem-se início a quebra das ligações do polímero com consequente expansão da resina pelo aprisionamento dos gases H_2O , CO_2 e CO .

Após a decomposição forma-se o que se denomina “*puff*”. O “*puff*” ou resina expandida constitui-se de material semicarbonizado, portanto preto, mostrando um reticulado macroscópico e frágil semelhante a uma espuma. O material da calcinação primária ou pirólise é desagregado e calcinado em temperaturas relativamente baixas, produzindo óxidos particulados finos combinados quimicamente e com boa estequiometria, sendo dessa forma monofásicos (GAMA, 2000).

Lone-wen (1992) observaram que a forma e o tamanho das partículas dos pós cerâmicos produzidos pelo método Pechini, são determinados principalmente pela morfologia do *puff*. Portanto, o *puff* com alta porosidade e fragilidade é preferido para a produção de pós cerâmicos, finos e sem grandes aglomerados. Concluindo então, que a alta quantidade de material orgânico e água afetam diretamente na formação deste *puff*.

Anderson et al., (1987), cita que a ideia geral deste processo se baseia na distribuição uniforme dos cátions pela estrutura polimérica, assumindo que ocorre pouca ou nenhuma segregação dos cátions presentes devido ao aumento da viscosidade. Este aumento proporciona uma diminuição da mobilidade dos cátions e aprisionamento destes na cadeia polimérica.

Lessing (1989) ressalta entre as diversas vantagens da técnica:

- homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular;
- controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas;
- pós cerâmicos com partículas muito finas;
- simplicidade de processamento.

Leite et al., (1995), apresentam algumas desvantagens referentes ao processo Pechini, tais como: A grande perda de massa. E a decomposição do material orgânico, que durante a calcinação pode produzir combustões adicionais levando a formação de aglomerados parcialmente sinterizados. Então eles sugeriram que o controle da decomposição térmica é de fundamental importância para melhorar o processo. Ainda segundo Leite et al., (1995), estes aglomerados não são prejudiciais ao processo de sinterização e/ou densificação posteriores, vistos que os mesmos são constituídos por força de *Van der Waals* formando assim, aglomerados moles ou macios de fácil desaglomeração.

Contudo, este método possui uma característica muito peculiar: a flexibilidade, pois, o mesmo pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas por simples ajuste de variáveis (Câmara, 2004).

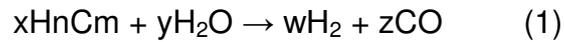
2.6 A Reação de *Water Gas Shift* e o *Sour Gas Shift*

O hidrogênio é a mais simples das moléculas, e em princípio, o mais leve e o mais limpo de todos os combustíveis (Wang et al., 2010). O hidrogênio molecular é um combustível de queima limpa, e que pode ser armazenado como um gás ou um líquido, e tem sido descrito como um substituto a longo prazo para o gás natural (Armor et al.,1999). De acordo com o tipo de fonte (insumo) considerada, existem diferentes tecnologias para a produção de hidrogênio. Atualmente, a maior parte do hidrogênio produzido é proveniente da reforma de combustíveis fósseis, em especial da reforma a vapor do gás natural (Lopes, 2009).

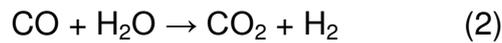
Os combustíveis fósseis representam, sem dúvida, a principal matéria-prima para a produção de hidrogênio no cenário atual, sendo que o gás natural responde por 48% da produção mundial, o petróleo por 30% e o carvão por 18% (Souza, 2001). Portanto, entre os combustíveis fósseis, o gás natural é o mais adequado à produção de H₂ devido ao seu maior conteúdo relativo de hidrogênio e também porque as reservas mundiais comprovadas de gás natural já excedem as de petróleo (Lunsford, et al.,2000). A utilização do gás natural para geração de hidrogênio constitui o primeiro passo para a chamada “economia do hidrogênio” devido à ampla infraestrutura de armazenamento e distribuição já existente, além da tecnologia de conversão economicamente e tecnicamente viável (Souza, 2004).

A produção de gás de síntese proveniente da gaseificação do petróleo é um processo que vem sendo melhorando continuamente. Um processo comercial que tem recebido muita atenção é a *Water Gas Shift Reaction* (WGRS) (Wang et al.,2002). A reação de *Water Gas Shift* (WGRS) é a reação chave para a produção de hidrogênio para a aplicação em células combustíveis. Esta reação reduz o nível de CO e aumenta a concentração de hidrogênio no gás de síntese proveniente da reforma a vapor dos hidrocarbonetos (Azzam et al.,2008). A reação de *Water Gás Shift* pode ser descrita da seguinte forma:

- O primeiro passo da reação consiste na decomposição do combustível em água, formando monóxido de carbono e hidrogênio, conforme equação abaixo:



- Então, uma reação posterior transforma o monóxido de carbono e a água em dióxido de carbono e hidrogênio.



A reação acima é normalmente praticada na presença de catalisadores. De acordo com a temperatura da reação, o WGSR pode ser categorizado em reação de shift de alta temperatura (HTSR) e a reação de shift a baixa temperatura (LTSR). A reação de shift a alta temperatura varia de 350-500°C, enquanto que a reação shift a baixa temperatura varia de 150-250°C (Batista et al, 2006). A reação de *Water Gas Shift* é moderadamente exotérmica na natureza, portanto, de acordo com o princípio de Le Chatelier esta reação tende a se deslocar para o lado esquerdo em altas temperaturas. Levando com isso a uma baixa conversão de CO (Wei-hsin et al, 2008). Enquanto que a baixa temperatura, a reação tende a se deslocar para o lado direito, favorecendo a produção de CO₂ e H₂. Porém, a cinética da reação é muito lenta (Adams et al, 2009).

Hoje, quase um terço da produção de gás natural é "*Sour Gas*", isto é, gases que contém altos níveis de ácido sulfídrico (H₂S), esse aumento de gases ácidos está intimamente relacionada com a diminuição da qualidade dos combustíveis fósseis (Moore, 1983 e Eastman, 1956). Com isso, uma nova classe de catalisadores baseados principalmente em sulfetos de molibdênio suportado em diferentes óxidos foi introduzida no mercado (Laniecki et al.,2006). Estes catalisadores permitem executar processos de SGS, também conhecido como "*Sour Gas Shift*" com reações contendo grandes quantidades de sulfeto de hidrogênio H₂S (Kochloefl et al.,1997). Na reação de *Sour Gás Shift*, os catalisadores são requeridos para serem não só tolerante ao enxofre, como também sua atividade e seletividade deve ser melhorada pela presença do enxofre (Hla et al., 2011). Até agora, poucos trabalhos discutiu a aplicação de sulfetos de molibdênio suportados na reação WGRS, e praticamente nenhum estudo sistemático da influência da

aplicação de suporte óxidos sobre a atividade catalítica foram realizados (Hou et al, 1983; Kettman, et al,1988; Andreev et al, 1999; Laniecki et al, 2000).

2.7 Os Óxidos de Nitrogênio (NOx)

A poluição do ar pode ser provocada por fontes naturais ou antropogênicas. As fontes de contaminação atmosféricas são muito numerosas e concentram-se, principalmente, em torno de ambientes urbanos e em áreas de elevada densidade industrial. Os poluentes gasosos podem ser agressivos ao homem, a fauna, a flora e aos materiais, ou seja, ao ambiente. Os gases contaminados que são lançados na atmosfera retornam ao nível do solo por deposição seca ou úmida. Isto pode comprometer os recursos hídricos e o solo. O controle das emissões atmosféricas é uma das formas de preservar o meio ambiente, na medida em que retiram do ar os poluentes que poderiam ser incorporados ao meio (Cantelli, 2003).

Os mais importantes gases poluentes são: o dióxido de enxofre (SO₂), o sulfeto de hidrogênio (H₂S), o óxido de nitrogênio (NO_x), a amônia (NH₃), o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄), o ozônio (O₃) e o peroxiacetil nitrato (PAN) (Cantelli, 2003).

Os óxidos de nitrogênio incluem seis conhecidos compostos gasosos: o óxido nítrico (NO), o dióxido de nitrogênio (NO₂), o óxido nitroso (N₂O), o trióxido de nitrogênio (N₂O₃), o tetróxido de nitrogênio (N₂O₄) e o pentóxido de nitrogênio (N₂O₅). Os dois óxidos de nitrogênio de maior importância em poluição atmosférica são o NO e o NO₂, coletivamente chamados de NO_x, sendo os únicos emitidos em quantidades significantes para a atmosfera. O NO₂ é rapidamente solúvel em água formando ácido nítrico e ácido nitroso ou óxido nítrico. O ácido nitroso (HNO₂) e o óxido nítrico (NO) precipitam-se na forma de chuva ácida. Como um bom absorvedor de energia no espectro do ultravioleta, o NO₂, conseqüentemente, participa na produção de contaminantes secundários como o ozônio (Cantelli, 2003).

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) são naturalmente originados de fontes vulcânicas, queimas de biomassa e bactérias. Porém as emissões de fontes antropogênicas, principalmente de processos de combustão, tais como veículos automotores, caldeiras e fornos são estimadas em quatro vezes maiores que as naturais. Este desequilíbrio leva a conseqüências ambientais como chuvas ácidas,

smog fotoquímico – que representa uma combinação de *smoke* (fumaça) e *fog* (neblina), efeito estufa e problemas de saúde na população. Entre os NO_x, o NO e o NO₂ são os que apresentam relevância quanto à poluição ambiental. Destes, mais de 95% das emissões estão sob a forma de NO (Souza, 2007).

Diferentes técnicas de controle têm sido usadas em todo o mundo com o objetivo de se conseguir baixa a emissão de NO_x. Entre as técnicas frequentemente usadas em sistemas práticos estão a Redução Catalítica Seletiva (SCR) e Redução Não Catalítica Seletiva (SNCR). A diferença entre as duas técnicas é que em SCR amônia é injetada na presença de catalisador a uma temperatura entre 288-538°C, enquanto SNCR atua sem catalisador a uma temperatura entre 760-1204°C (MARTINS, 1998). Neste trabalho será dada ênfase a técnica de redução catalítica seletiva de NO com amônia (SCR-NH₃).

2.7.1 Redução Catalítica Seletiva com Amônia (SCR-NH₃)

Neste método a concentração de NO_x contida no fluxo gasoso é reduzida através da injeção de amônia vaporizada na presença de um catalisador. A temperatura dos gases fica na faixa de 288 a 538°C. Os produtos formados são nitrogênio e água. A reação é seletiva, de modo que a oxidação da amônia e do dióxido de enxofre não ocorra. A atividade do catalisador é importante para o nível de redução do NO_x. A seletividade do catalisador define a extensão desejada para a reação ocorrer. O decréscimo na seletividade permite que reações indesejadas aconteçam, como a oxidação do SO₂. Amônia reage com SO₃ na presença de água produzindo bissulfato de amônia, um composto viscoso que pode causar corrosão (Chowdhury, 1996). Os catalisadores geralmente usados em plantas de SCR-NH₃ são o dióxido de titânio (TiO₂), trióxido de tungstênio (WO₃), pentóxido de vanádio (V₂O₅), o trióxido de molibdênio (MoO₃) e zeólitas. Onde estes são preparados por decomposição térmica de um precursor apropriado ou via impregnação dos suportes (CANTELLI, 2003).

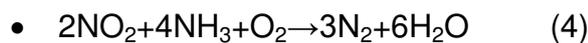
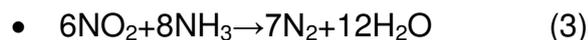
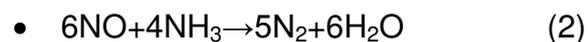
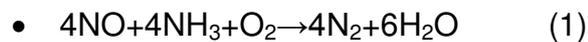
Alguns dos critérios que determinam o tipo de catalisador a ser usado são:

- A quantidade requerida de redução de NO_x;
- A temperatura do fluxo gasoso;

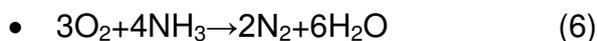
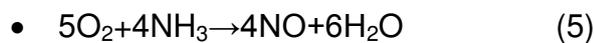
- A possibilidade de oxidação do SO₂;
- A possibilidade de decaimento da amônia;
- A concentração de poluentes no fluxo de entrada;
- A homogeneidade do fluxo gasoso.

Estes fatores determinam a eficiência de redução de NO_x pelo processo SCR. O processo reduz mais do que 80% do NO_x formado e é o método com maior rendimento utilizado comercialmente. Reduções entre 90 e 97% podem ser alcançadas na queima do gás natural (Cantelli, 2003).

Na presença do catalisador apropriado, a amônia reduz os NO_x a N₂ e água de acordo com as seguintes reações:



A faixa de temperatura de operação da maioria dos catalisadores usados para a remoção de NO_x em plantas de geração de energia está entre 288-538°C, a qual é muito estreita para abranger completamente a faixa de temperatura das emissões geradas por motores a diesel (288-600°C). Para temperaturas acima de 450°C estes catalisadores aumentam a oxidação de amônia, representada pelas seguintes reações:



Esta tecnologia de SCR-NH₃ não é aplicável ao controle das emissões de NO_x em fontes móveis como motores a diesel devido a variedade de condições transientes, complexidade de manutenção e armazenamento da fonte de amônia no próprio veículo. Além desses fatores, há uma diferença na faixa de temperatura necessária para a aplicação da SCR-NH₃ em fontes fixas e móveis (Peguín, 2002).

MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo, tem por objetivo descrever a metodologia empregada para a obtenção dos suportes catalíticos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, por meio do método Pechini, bem como a obtenção dos catalisadores após a impregnação dos suportes com molibdênio. O trabalho experimental de desenvolvimento dos catalisadores foi realizado nos laboratórios da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, e os testes catalíticos, em escala de bancada, foram realizados no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia.

3.1 Material

3.1.1 Obtenção do Citrato Metálico

- Ácido cítrico anidro (Nuclear 99,5%);
- Iso-propóxido de titânio (Aldrich 97%);
- N-propóxido de zircônia (Aldrich 70%).

3.1.2 Obtenção do Suporte de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

- Citrato de Titânio;
- Citrato de Zircônia;
- Ácido Cítrico Anidro (Nuclear 99,5%);
- Etileno glicol (Nuclear 99%).

3.1.3 Impregnação dos Suportes

- Heptamolibdato de Amônio (Nuclear 83%).

3.2 Metodologia

3.2.1 Síntese do Citrato Metálico

- **Para o Citrato de TiO₂**

O citrato de titânio foi obtido da seguinte maneira: em um becker com 500 mL de água destilada foi adicionado ácido cítrico para que o mesmo se dissolvesse completamente. O sistema foi mantido sob agitação constante auxiliada por um agitador magnético e foi aquecido a uma temperatura de 75°C (± 5°C) sobre uma placa aquecedora. Após a estabilização da temperatura foi adicionado o iso-propóxido de titânio de forma fracionada para melhor homogeneização. O sistema como um todo, foi mantido sob aquecimento e agitação constantes por 24h, até a completa dissolução do iso-propóxido de titânio. Após a dissolução, a solução obtida foi filtrada com papel de filtro, e armazenada em recipiente adequado.

Em seguida, foi realizado a gravimetria para se determinar a concentração real de TiO₂ na solução precursora.

A gravimetria foi realizada da seguinte maneira:

- Inicialmente, foram pegos três cadinhos vazios;
- Em seguida, os mesmos foram pesados um a um. E determinado à média das três medidas;
- Depois, pesou-se novamente um a um os três cadinhos vazios + 5mL da solução precursora. E retirado à média das três medidas;
- Os mesmos foram levados para calcinar em forno tipo mufla. Após a calcinação, pesou-se um a um os três cadinhos. E retirado à média das três medidas.

Observação: A calcinação da solução precursora foi realizada sob temperatura de 900°C por 120min, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

De posse desses dados, determinou-se a concentração real do TiO₂ na solução precursora de acordo com a equação 1 e 2:

-
- Peso total do TiO₂:

$$R_o = P_c - P_0 \quad (1)$$

- Peso do citrato metálico:

$$R_1 = P_s - P_0 \quad (2)$$

Onde, P_c é a média das medidas dos cadinhos calcinados; P_0 é a média das medidas dos cadinhos vazios; e P_s é a média das medidas dos cadinhos + 5mL da solução precursora. Em seguida fez-se uma regra de três:

$$R_1 \rightarrow R_0$$

$$1g \text{ de solução} \rightarrow X \quad (3)$$

- Cálculo da concentração de TiO_2 no citrato:

$$C = \frac{X}{v} \quad (4)$$

Onde v é igual a 5mL.

Procedimento semelhante foi realizado para a obtenção do citrato de zircônia.

As concentrações de reagentes estequiometricamente calculados para a obtenção do citrato de titânio e do citrato de zircônia estão mostrados na tabela 3.1 a seguir.

Tabela 3.1 – Concentrações dos reagentes estequiometricamente calculados para a obtenção do citrato de titânio e do citrato de zircônio.

Citrato	Reagentes		
	Iso-propóxido de Titânio (mL)	n-propóxido de Zircônio (mL)	Ácido cítrico (g)
Titânio	38,3675	-	72,1640
Zircônio	-	35,8255	46,6876

3.2.2 Síntese dos Suportes Catalíticos

Os pós foram obtidos por meio da reação do citrato de titânio e do citrato de zircônia com etileno glicol. O etileno glicol foi adicionado na razão de 40/60% em massa, em relação ao ácido cítrico, de acordo com a metodologia proposta por Pechini (1967).

Posteriormente, o sistema foi aquecido acima de 120°C, formando, assim, uma resina, a qual foi pirolisada a 400°C por 1 hora, com velocidade de aquecimento de

10°C/min, e em seguida desaglomerada em almofariz de ágata e passada em malha ABNT nº 200, sendo, depois calcinada a 500, 600, 700, 800 e 900°C por 1 hora, com velocidade de 10°C/min obtendo-se, assim, o pó de $Ti_xZr_{1-x}O_2$. Foram estudadas cinco composições de acordo com a relação molar $Ti_xZr_{1-x}O_2$ ($x= 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$).

A metodologia de síntese dos suportes catalíticos de composição $Ti_xZr_{1-x}O_2$ está apresentada de forma resumida no fluxograma ilustrado na Figura 3.1.

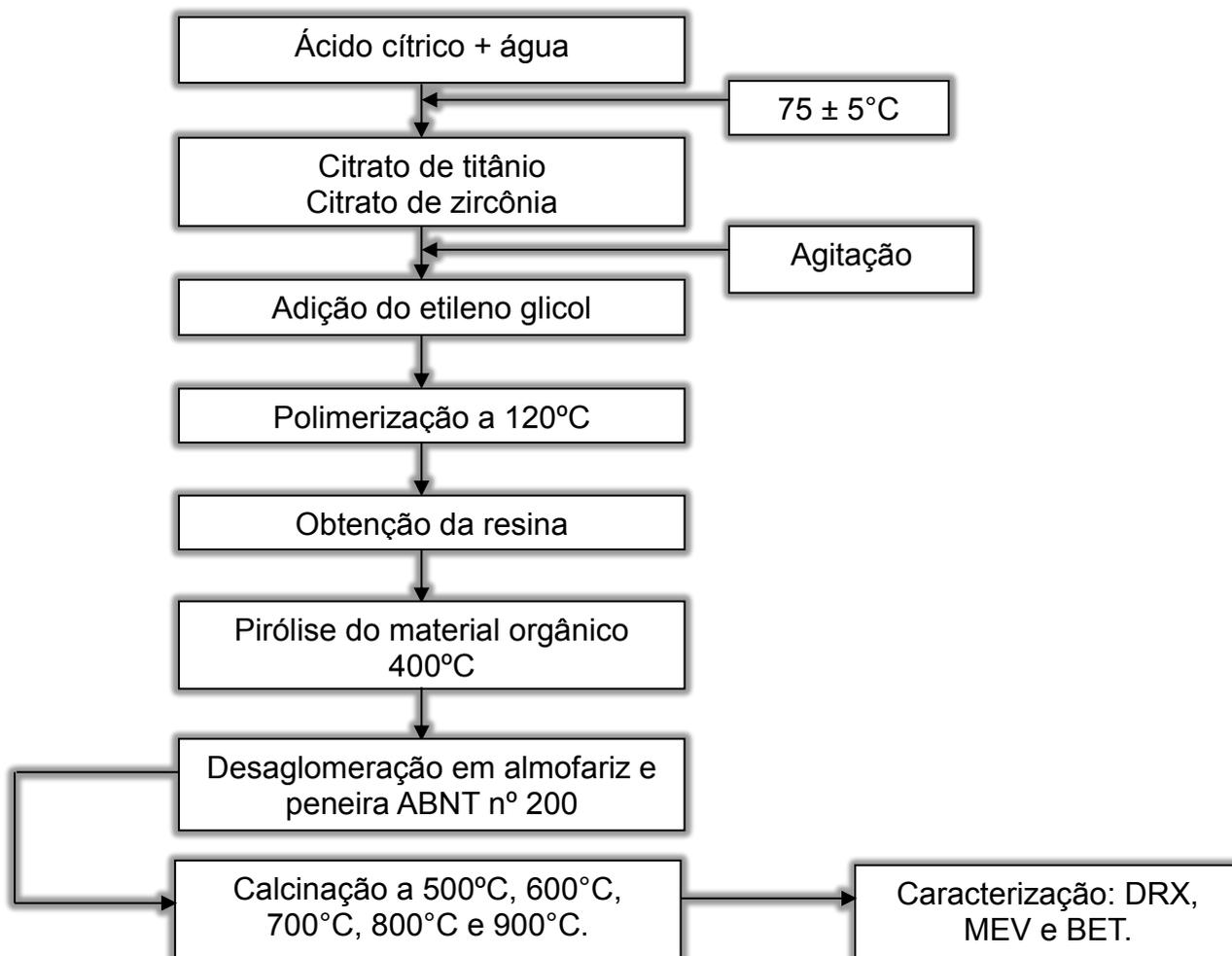


Figura 3.1 – Fluxograma de obtenção dos suportes catalíticos de $Ti_xZr_{1-x}O_2$, obtidos pelo método Pechini, considerando diferentes concentrações molares.

A Tabela 3.2 apresenta a concentração dos reagentes estequiometricamente calculados para a obtenção dos pós de TiO_2 dopados com diferentes concentrações de ZrO_2 .

Tabela 3.2 – Concentrações dos reagentes estequiometricamente calculados para a obtenção dos pós de TiO_2 dopados com diferentes concentrações de ZrO_2 .

Composições	Reagentes			
	Citrato de titânio (mL)	Citrato de zircônio (mL)	Ácido cítrico (g)	Etileno glicol (mL)
TiO_2	476,2	-	72,13	44,0
$\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$	256,0	105,4	63,53	38,5
$\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$	152,5	188,4	56,75	34,4
$\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$	68,9	255,4	51,35	46,6
ZrO_2	-	378,8	46,78	28,3

3.2.3 Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores de Mo suportados em óxidos mistos de composição $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ foram impregnados por dispersão física, utilizando como precursor o heptamolibdato de amônio (Nuclear 83%). Para a obtenção dos catalisadores foi utilizado a composição $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,25; 0,50; 0,75$) calcinado a $700^\circ\text{C}/1\text{h}$ por este apresentar uma área superficial elevada e alta cristalinidade. Os suportes de composição $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ foram impregnados com uma concentração de 10% em massa de Mo e 90% em massa de suporte, empregando-se a técnica de dispersão física utilizado por Silva (2011).

A dispersão física é um processo de preparação de catalisador que consiste na mistura mecânica da fase ativa (metal, óxido metálico, sais hidratados, etc.) com o suporte, seguido de tratamento térmico (calcinação) para a distribuição do metal sobre a superfície do suporte (Knözinger e Taglauer, 1999).

Segundo Silva (2011) *Apud* Huang *et al.* (2003) destacam que este procedimento é muito importante na preparação de catalisadores, principalmente de catalisadores de monocamada. É uma técnica muito simples e que os catalisadores

obtidos são tão ativos quanto aqueles preparados pelo método de impregnação úmida.

Previamente a dispersão física, os suportes calcinados foram secos em estufa a 100°C por 24 horas e o heptamolibdato de amônio foi seco em estufa com sequência de aquecimento de 60°C/3h e 100°C/2h. Esta sequência de secagem foi escolhida por apresentar um melhor resultado no que diz respeito à eliminação da umidade. Após este procedimento e uma vez resfriados, os suportes e o sal de heptamolibdato de amônio secos, foram pesados e em seguida dispersos em almofariz para serem misturados por 30min. A calcinação da mistura suporte+sal, foi realizada em forno mufla a 550°C seguindo sequência de aquecimento de 100°C/0,5h; 200°C/0,5h; 300°C/0,5h; 400°C/0,5h e 550°C/6h (Silva, 2011). A metodologia de impregnação do Mo nos suportes catalíticos a base de $Ti_xZr_{1-x}O_2$ está apresentada de forma resumida no fluxograma ilustrado na Figura 3.2.

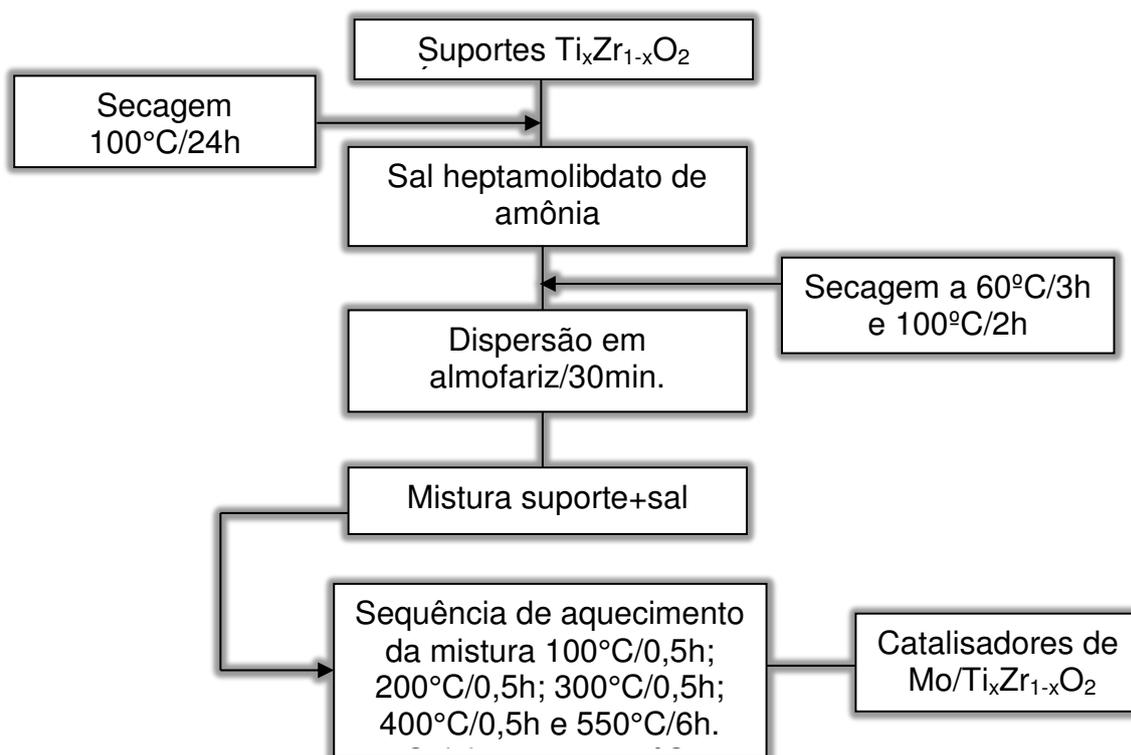


Figura 3.2 – Fluxograma para impregnação do Mo nos suportes

3.3 Caracterizações

Os suportes e os catalisadores sintetizados neste trabalho, foram submetidos a análise de caracterização estrutural por difração de Raios X, para a determinação

das fases presentes e o tamanho médio dos cristalitos; microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação da morfologia (forma e tamanho) dos aglomerados das partículas; determinação das características texturais como área superficial, tamanho de partículas, volume e diâmetro médio das partículas por meio da técnica de adsorção/dessorção de N₂, utilizando o método BET.

3.3.1 Caracterização Estrutural

3.3.1.1 – Difração de Raios X

Os dados de difração de raios X dos suportes foram obtidos com o auxílio de um difratômetro de raios X SHIMADZU (modelo XRD 6000) utilizando-se fonte de radiação monocromática K α -Cu de $\lambda = 1,5418^\circ$, com tensão de 40kv e uma corrente de 30mA. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UFCG. As leituras feitas varreram a faixa entre 5º e 80º. De posse dos dados de difração de raios X, e com o auxílio do software **Pmgr**, foram determinamos as fases presentes no difratograma. O tamanho médio do cristalito (Dc) foi determinado utilizando a equação de Scherrer (Equação 5) (Klung e Alexander, 1974):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos} \quad (5)$$

Onde:

K é uma constante, conhecida como fator de forma, e neste caso foi assumido como 0,9;

λ é o comprimento de onda da radiação utilizada para a determinação do espectro de raios-X e vale 1,5418 Å;

β é a largura medida na metade do pico de difração e do padrão utilizado neste caso padrão de Si.

θ é o ângulo de Bragg. O valor de β e θ foram determinados através do gráfico de raios-X e da equação 6 :

$$\beta = (B^2 - b^2)^{1/2} \quad (6)$$

3.3.2 - Caracterização Textural

A determinação da área superficial dos suportes foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica dos suportes obtidos. A partir de isotermas de adsorção de gases sobre os suportes foi possível obter as características texturais dos mesmos. O ensaio foi realizado utilizando-se um equipamento modelo NOVA 3200.

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da equação 7 (Read, 1995).

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (7)$$

Onde, D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm); S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g) e ρ é densidade teórica (g/cm^3). As densidades teóricas do óxido de titânio e do óxido de zircônia são de $3,893g/cm^3$ e $5,861g/cm^3$ respectivamente, obtida das fichas padrões (JCPDS: 21-1272; 71-1282) do banco de dados do programa de raios X utilizado para cálculo do tamanho de partícula (T_p) neste trabalho usando a equação 7. A média das densidades usadas neste trabalho foi obtida levando-se em consideração a concentração molar de cada componente. O ensaio foi executado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG.

3.3.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de caracterização utilizada em várias áreas do conhecimento. Seu uso tornou-se indispensável em vários tipos de pesquisas por fornecer informações detalhadas a cerca da morfologia da superfície das amostras analisadas, sendo capaz de fornecer imagens com resolução de até 300.000x (Neiva, 2011).

Os aspectos morfológicos dos suportes de TiO_2-ZrO_2 resultantes foram analisados por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A análise foi realizada em um equipamento Philips, XL30 FEG SEM, do Laboratório de

Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Já os aspectos morfológicos dos suportes de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ impregnados com o metal molibdênio, foram obtidos em um equipamento SHIMADZU (modelo SuperScan SS500), no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG. Os suportes e catalisadores, na forma de pós cerâmicos foram dispersos em acetona e desaglomerados em ultra-som. Em seguida uma gota da suspensão bem diluída foi depositada sobre o porta-amostra, o qual foi recoberto com uma fina camada de ouro para realização da análise, que atuou como meio condutor.

3.3.4 Caracterização do Catalisador

3.3.4.2 - Testes Catalíticos

A reação catalítica de *Water Gas Shift* (WGRS) estudada neste trabalho foi investigada em uma unidade de teste de bancada contendo um microreator de leito fixo. Os efluentes da reação foram identificados por cromatógrafo Perkin Elmer modelo Clarus 500, operado com coluna capilar de Carboxen 1010 (0,32 mm x 30m) e detector de ionização de chama e de condutividade térmica. Os testes catalíticos em escala de bancada, foram realizados no Laboratório de Catálise – LabCat – do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia.

As condições de realização dos testes foram as seguintes: Foi usada uma mistura gasosa simulando o efluente gasoso da pirólise de biomassa, em que $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ ($\text{CO}=14\%$; $\text{H}_2 = 14\%$ e 100 ppm de H_2) com balanço em nitrogênio. Foi usada como padrão a razão vapor/ $\text{CO} = 3$ e a faixa de temperatura investigada variaram entre de 250-550°C. As conversões estacionárias foram determinadas a partir dos cromatogramas coletados em triplicata. Antes da reação, os catalisadores foram tratados com gás de processo, sem H_2S .

RESULTADO E DISCUSSÕES

Os suportes catalíticos de TiO_2 dopados com várias concentrações em mol de zircônia ($\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, com $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1), obtidos pelo método Pechini e calcinados nas temperaturas de 500, 600, 700, 800 e 900°C por uma hora, foram caracterizados por difração de raios X, análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e distribuição de tamanho de partículas e análise das características texturais por adsorção/dessorção de nitrogênio utilizando o método BET. Para melhor compreensão dos resultados obtidos neste trabalho, estes foram divididos em três etapas. Na primeira etapa estão os resultados referentes à gravimetria realizada no citrato de titânio e no citrato de zircônio. A segunda etapa consiste na apresentação dos resultados referentes à obtenção dos suportes catalíticos de TiO_2 dopado com ZrO_2 ($\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$) e, em seguida, na impregnação dos mesmos com o metal molibdênio. A terceira e última etapa consiste na apresentação dos resultados referentes aos testes catalíticos.

4.1 RESULTADOS DA GRAVIMETRIA REALIZADA NO CITRATO DE TITÂNIO E NO CITRATO DE ZIRCÔNIO

A análise gravimétrica realizada no citrato de titânio e no citrato de zircônio, mostrou que a concentração real de titânio e a concentração real de zircônio na solução precursora foi de $0,025 \pm 0,002\text{g}$ de TiO_2 e de $0,03 \pm 0,002\text{g}$ de ZrO_2 , respectivamente. De posse destes dados, foi possível determinar a partir de cálculos estequiométricos o volume exato de citrato de titânio e de citrato de zircônio a serem utilizados em cada composição estudada. Os cálculos referentes à determinação da concentração de titânio e de zircônio no citrato metálico se encontram no anexo deste trabalho.

4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS SUPORTES CATALÍTICOS DE COMPOSIÇÃO $Ti_xZr_{1-x}O_2$ OBTIDOS PELO MÉTODO PECHINI

Nesta etapa serão apresentados os resultados referentes aos ensaios de caracterização dos suportes catalíticos de composição $Ti_xZr_{1-x}O_2$ sintetizados por meio do método Pechini. Para melhor entendimento, essa parte será iniciada com a composição TiO_2 puro, em seguida serão discutidos os resultados referentes as composições dopadas a várias concentrações molares de zircônio e, por último, a composição ZrO_2 puro. Nesta etapa será analisado o efeito da dopagem nas características estruturais dos suportes estudados.

4.2.1 CARACTERIZAÇÕES DO SUPORTE CATALÍTICO DE TiO_2 PURO, NA FORMA DE PÓ CERÂMICO, SINTETIZADO PELO MÉTODO PECHINI

O padrão de difração de raios X da fase TiO_2 pura após tratamento térmico de 500 a 900°C esta apresentado na Figura 4.1.

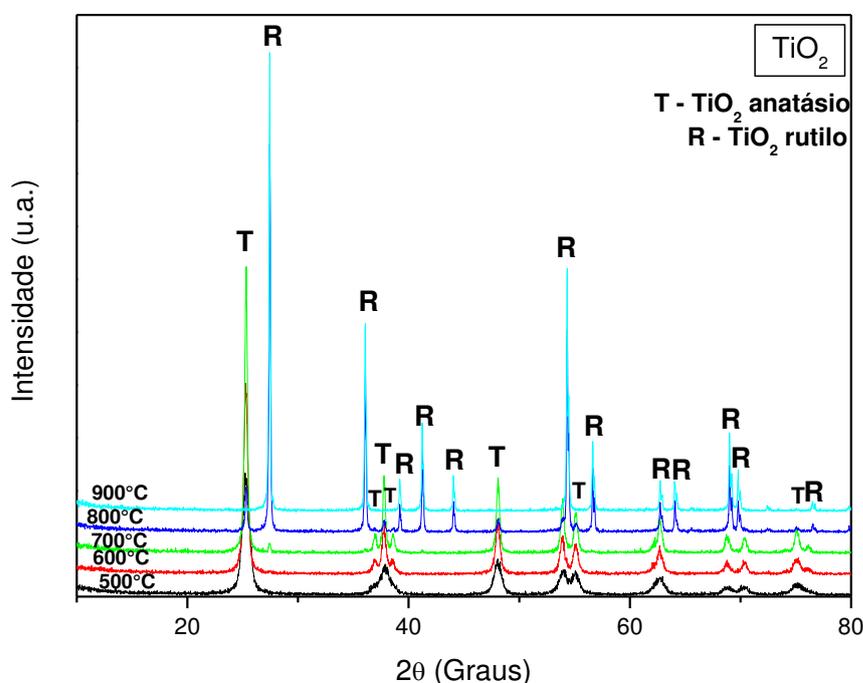


Figura 4.1 - Difratoogramas da composição TiO_2 puro sintetizada sob diferentes temperaturas de calcinação (500 – 900°C).

Por meio dos difratogramas apresentados na Figura 4.1, pode-se observar a presença de duas fases em função da temperatura de calcinação: a fase anatásio e fase rutilo do TiO_2 , sendo que nas temperaturas de calcinação até 600°C a fase anatásio é a única presente e, a partir da calcinação a 700°C , a fase rutilo começa a se formar. Picos da fase rutilo predominam após a calcinação a 800°C , indicando que as temperaturas mais elevadas favorecem a formação desta fase termodinamicamente estável. Após tratamento térmico a 900°C , no entanto, a intensidade relativa dos picos correspondentes à fase rutilo foi aumentada e os picos da fase anatásio desapareceram. Isso indica que a transformação de anatásio a rutilo foi concluída em torno de 900°C . Salari et al. (2009), quando sintetizaram nanopartículas de TiO_2 pelo método mecanoquímico observaram comportamento semelhante para os padrões de difração de raios X. Enquanto que Luís et al. (2010), estudando nanopartículas de TiO_2 obtidas pelo método de hidrólise para ser aplicadas na fotocatalise, observaram a formação da fase rutilo a aproximadamente 850°C . Porém, Kim et al. (2001), quando sintetizaram nanopartículas de TiO_2 por microemulsão observaram a formação da fase rutilo a temperatura de 650°C .

Segundo Saleiro et al., (2010), a transformação de fases anatásio-rutilo não ocorre numa temperatura de transição definida. Isto é decorrente do fato de não existir um equilíbrio de fases envolvido. Dessa forma, a transformação de fases anatásio-rutilo ocorre sobre uma extensa faixa de temperatura compreendida entre 350 e 1175°C . Em geral, a transformação de fases anatásio-rutilo é influenciada pelo método de preparação do material, presença de impurezas ou aditivos e pela atmosfera presente durante a transformação.

Os resultados obtidos para o tamanho médio de cristalito calculado de TiO_2 , após tratamento térmico em temperaturas de 500 a 900°C , estão apresentados na Tabela 4.1.

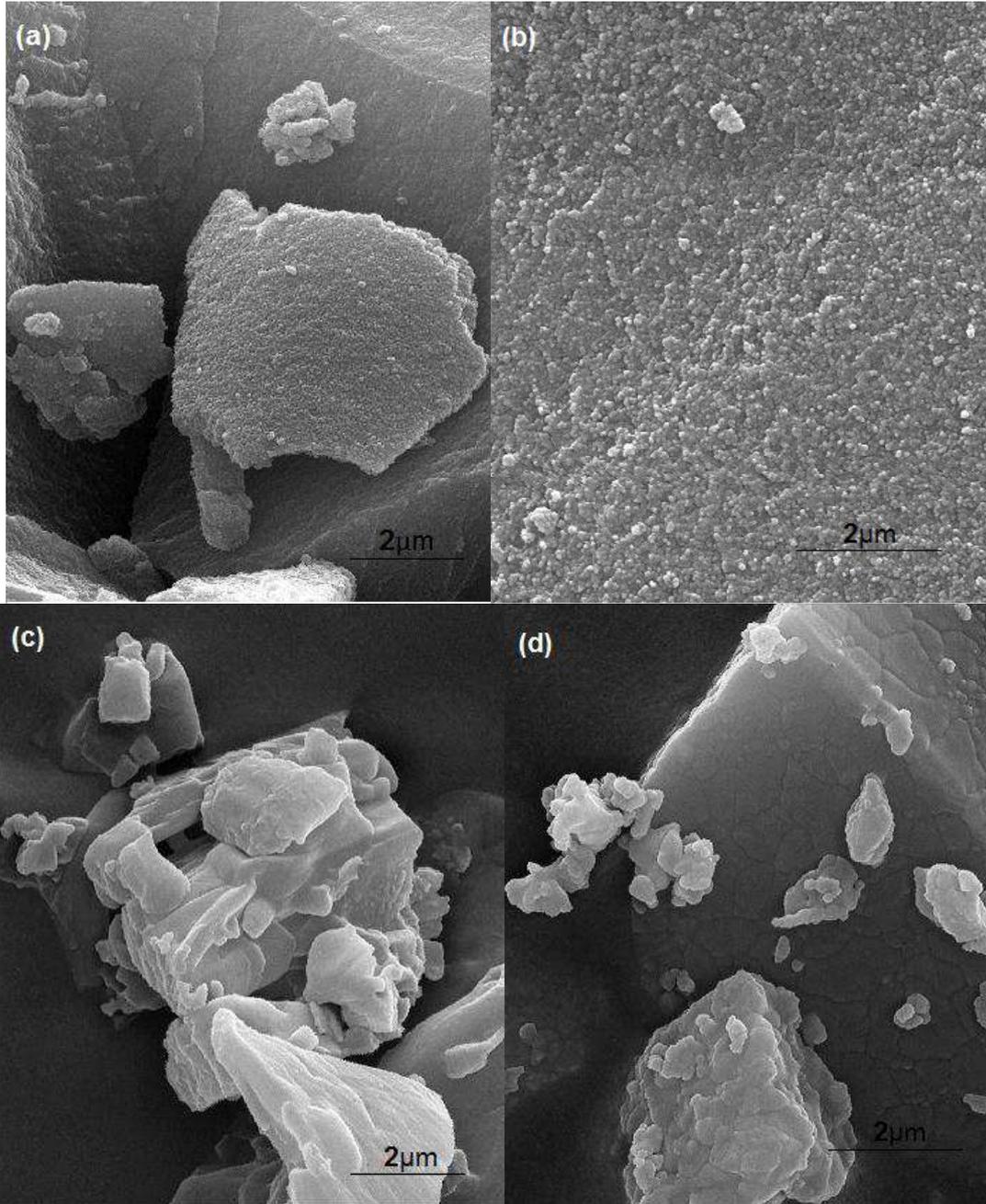
Tabela 4.1: Tamanho médio de cristalito das amostras de TiO₂ em função da temperatura de calcinação.

TiO ₂	
Temperatura (°C)	Tamanho de cristalito (D _{DRX}) (nm)
500	10,48
600	20,36
700	31,70
800	66,22
900	81,74

Pode-se observar uma proporção direta entre o tamanho de cristalito das fases anatásio e rutilo e a temperatura de calcinação. Provavelmente, o aumento no tamanho médio de cristalito com o aumento da temperatura de calcinação é devido à coalescência dos nanocristais pela maior energia térmica aplicada ao sistema. Podemos observar ainda, que os cristalitos de rutilo formados são sempre maiores que os de anatásio. Isto é devido provavelmente à nucleação e crescimento da fase rutilo ter se iniciado a temperaturas em torno de 500 a 600°C, como uma fase incipiente.

Mashid et al. (2007) quando estudaram a preparação de nanopartículas de TiO₂ pelo método de hidrólise, obtiveram cristalitos do tamanho de 38 nm para o anatásio na temperatura de calcinação de 600°C, e 53 nm para o rutilo quando a temperatura foi elevada a 800°C e Ruiz et al. (2004) obtiveram nanopartículas de TiO₂ pelo método hidrotermal com tamanho de cristalito da ordem de 33 nm para a fase anatásio na temperatura de 600°C, e 56 nm para o rutilo quando a temperatura foi elevada a 900°C. Isto indica que o pó de titânia (TiO₂) preparado pelo método Pechini apresentou tamanho de cristalito maior que os valores informados por Mashid et al. (2007), bem como, por Ruiz et al. (2004).

Na Figura 4.2, estão apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliações de 60.000X para os suportes catalíticos de composição TiO₂ sintetizados pelo método Pechini e calcinados em temperaturas de (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C e (e) 900°C, todos durante 1 h.



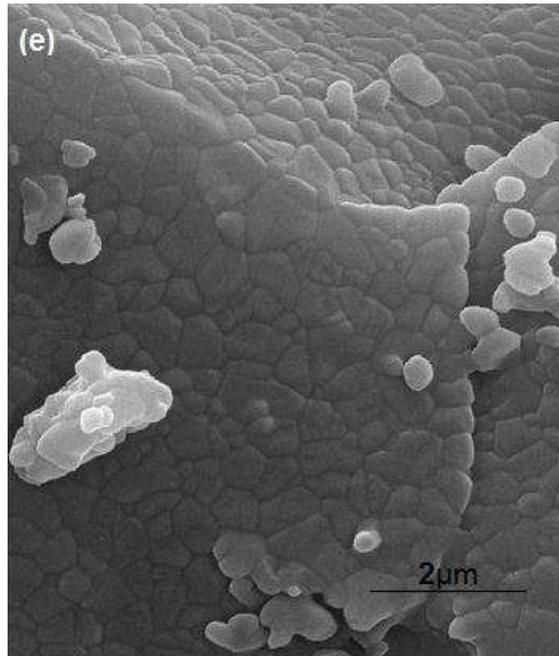


Figura 4.2 - Micrografias mostrando a morfologia dos aglomerados de partículas de TiO_2 preparados pelo método Pechini, calcinadas em diferentes temperaturas por 1 hora: (a) 500°C ; (b) 600°C ; (c) 700°C ; (d) 800°C e (e) 900°C .

De acordo com estas micrografias, pode-se observar que os aglomerados de partículas unitárias apresentam formato irregular, com tamanho médio de $2\mu\text{m}$ e com distribuição de tamanho uniforme, os mesmos apresentam aspectos de aglomerados poroso, de fácil desagregação. Por meio da micrografia apresentada na Figura e, observou-se que a amostra analisada nesta micrografia apresenta-se pré-sinterizada, com partículas de formato regular, submicrométricas e bastante finas.

4.2.2 CARACTERIZAÇÕES DOS SUPORTES DE COMPOSIÇÃO $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, COM $X= 0,25; 0,5, 0,75$, E OBTIDOS PELO MÉTODO PECHINI

- **PARA $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$**

O padrão de difração de raios X da fase $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ após tratamento térmico de 500 a 900°C está apresentado na Figura 4.3.

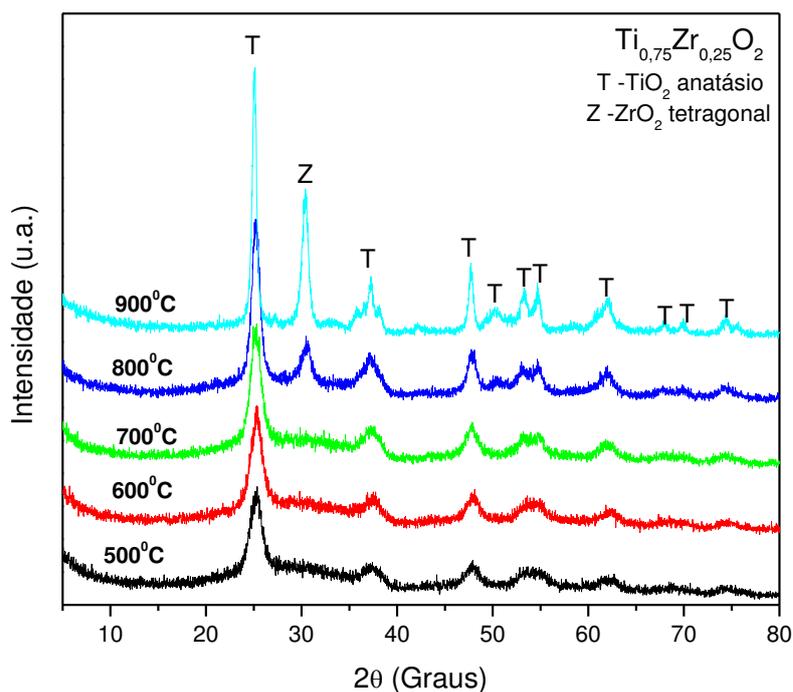


Figura 4.3 – Difratoogramas da composição $\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ sintetizada sob diferentes temperaturas de calcinação (500 – 900°C).

Os pós de $\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, foram sintetizados pelo método Pechini e calcinados sob os valores de temperatura entre 500 e 900°C. Os difratogramas apresentados na Figura 4.3 revelaram a presença da fase TiO_2 , como fase majoritária (JCPDS 21-1272). Para os valores de temperaturas de calcinação entre 500 e 700°C, apenas picos de reflexão correspondente à fase anatásio são evidenciados. Com o aumento da temperatura de calcinação, foi observada a formação da fase secundária de ZrO_2 tetragonal, a qual indica o crescimento dos cristais de ZrO_2 (JCPDS 71-1282). Resultado semelhante foi obtido por (Zou e Lin (2004)), quando da prepararam óxidos mistos de TiO_2 - ZrO_2 com $\text{Ti}/\text{Zr}= 3:1$ pelo método sol-gel. Schaedler et al. (2008), atribuíram esse comportamento à formação de uma solução sólida entre a titânia e a zircônia, no qual a titânia consegue dissolver entre 10-20% em moles de ZrO_2 em sua rede cristalina. Com o aumento da temperatura de calcinação, o processo de difusão dos íons Zr^{4+} na rede cristalina da titânia é interrompido devido à saturação de íons na rede. Sendo assim, os íons restantes são responsáveis pela formação da segunda fase.

Diferentemente do que ocorreu com a fase pura (TiO_2) mostrada anteriormente, na amostra com uma pequena quantidade de ZrO_2 ($\text{Ti/Zr} = 3:1$ em razão molar) não ocorreu transformação de fase anatásio a rutilo na estrutura do TiO_2 até 900°C , como pode ser observado na Figura 4.3. Em outras palavras, para a amostra com 25% em moles de Zr, evidenciamos que a adição de ZrO_2 estabilizou a fase anatásio. Neppolian et al. (2007), mostraram que a adição de pequenas quantidades de ZrO_2 têm impedido as transformações de fase anatásio a rutilo, promovendo assim a estabilidade térmica dos suportes catalíticos. O estudo detalhado das fases cristalinas destes materiais se justifica, devido ao fato da sua natureza poder influenciar fortemente o comportamento catalítico dos mesmos. No caso específico da estrutura da titânia (TiO_2), a transformação de fase anatásio a rutilo deve ser considerada, uma vez que o rutilo desempenha um papel importante na desativação de catalisadores para reações de oxidação seletiva (Das et al., 2002).

Os valores estimados de tamanho médio de cristalito para a composição $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ sintetizada neste trabalho estão apresentados na Tabela 4.2. Estes resultados foram determinados por meio da equação de Scherrer (Klung e Alexander, 1974).

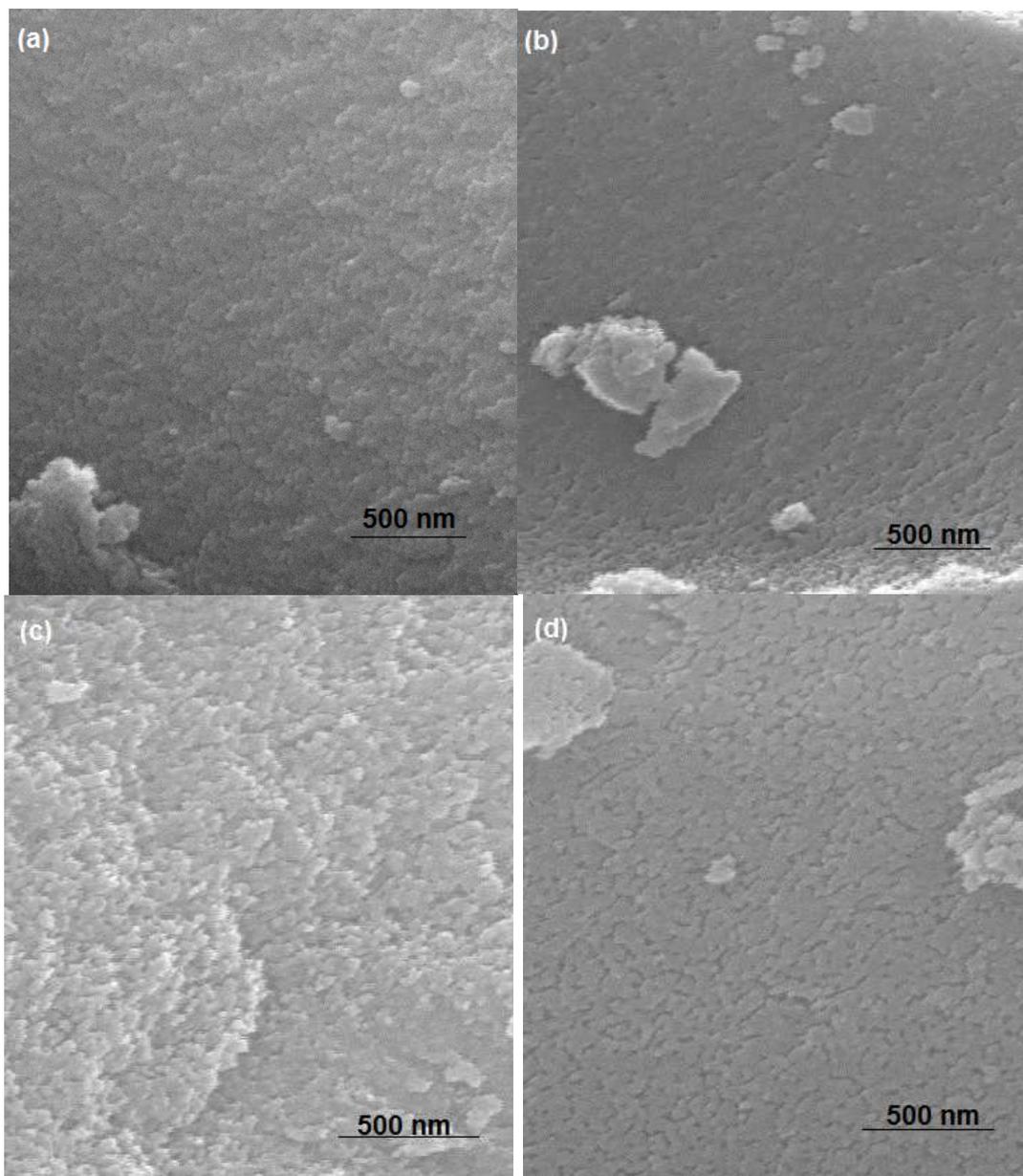
Tabela 4.2 – Tamanho médio de cristalito das amostras de composição $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ em função da temperatura de calcinação.

$\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$	
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tamanho de cristalito (D_{DRX}) (nm)
500	4,8
600	5,5
700	5,5
800	7,7
900	14,6

O tamanho médio dos cristalitos para a fase ($\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$) calcinados a temperaturas entre 500 e 900°C por 1h, variou de 4,8-14,6 nm, mostrando com isso o caráter nanométrico do pó. Com o aumento da temperatura de calcinação, houve um aumento no tamanho médio dos cristalitos, isso se dá provavelmente pelo coalescimento dos cristais. Pode-se observar também que, o tamanho de cristalito

da fase TiO_2 pura aumentou mais rapidamente do que o tamanho de cristalito da fase TiO_2 dopado com Zr. Este comportamento pode ser atribuído à forte interação existente entre o íon zircônia e o íon titânia, o qual favorece a diminuição do tamanho dos cristais. Em outras palavras, é possível afirmar que a dopagem com Zr inibe o crescimento dos cristais na estrutura hospedeira do TiO_2 .

Na Figura 4.4 estão apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as mesmas apresentam suas imagens amplificadas em 60.000X referentes às amostras com composição de $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ calcinadas sob valores de temperaturas que variaram entre 500 e 900°C por 1h.



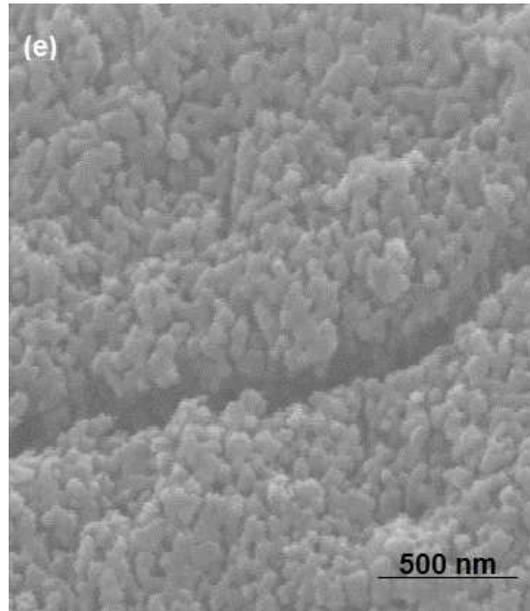
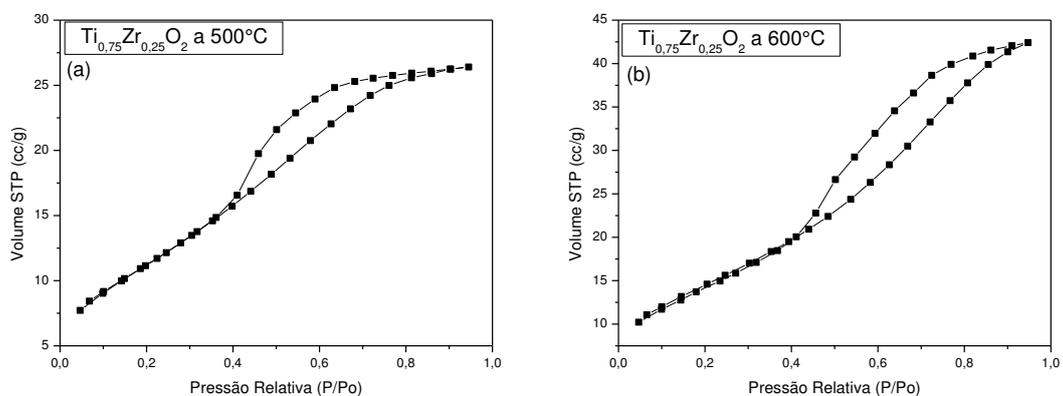


Figura 4.4 – Micrografias obtidas por MEV para as amostras com composição $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ sintetizadas pelo método Pechini e calcinadas em diferentes temperaturas: (a) 500°C, (b) 600°C; (c) 700°C; (d) 800°C e (e) 900°C.

Como pode ser observado as micrografias apresentam aglomerados constituídos por partículas de aspecto poroso. Com o aumento da temperatura de calcinação observamos que os aglomerados de partículas formam agregados maiores. Porém, a morfologia dos agregados permanece o mesmo.

Na Figura 4.5 estão ilustradas as curvas de adsorção/dessorção de nitrogênio para a fase de composição $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ calcinada sob valores de temperatura que variaram entre 500 e 900°C por 1h.



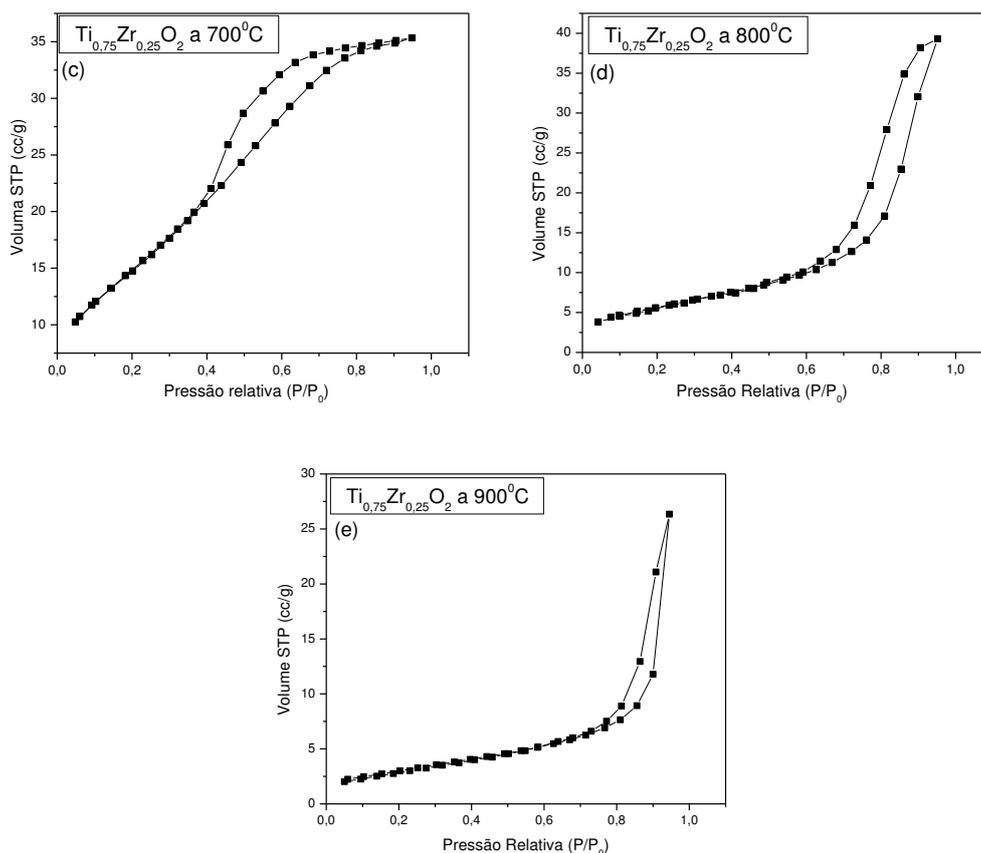


Figura 4.5 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras referentes à fase de composição $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ sintetizadas pelo método Pechini e calcinadas em diferentes temperaturas: (a) 500°C, (b) 600°C; (c) 700°C; (d) 800°C e (e) 900°C.

Os perfis das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 ilustrados na Figura 4.5 podem ser classificados como do tipo II, isto indica que independentemente da composição, todas as amostras analisadas apresentam o caráter mesoporoso, isto é, possuem estrutura porosa cujos valores médios dos diâmetros de poros variam entre 2 e 50 nm (Teixeira et al., 2001 & Braunauer et al., 1940). Porém, as amostras calcinadas nas temperaturas de 500, 600 e 700°C, apresentaram ciclo de histerese do tipo H4 o qual é indicativo da presença de sólidos com estrutura porosa e cujo raio do poro (r_p) é menor que 1,3 nm, ou seja, com dimensões das moléculas de adsorbato, e morfologia dos poros não definida. Em contrapartida, as amostras calcinadas na temperatura de 800 e 900°C apresentaram ciclo de histerese do tipo H2 o qual é característico de poros com formatos cilíndricos com estrangulações, resultando em uma morfologia irregular do tipo “garrafa”. Laniecki et al. (2006) e

Chenghui et al. (2006) utilizando o método de hidrólise e o método da co-precipitação para obtenção de pós de composição $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ obtiveram resultados semelhantes para os tipos de curvas de adsorção/dessorção de N_2 .

A área superficial e o tamanho das partículas das amostras de composição $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ foram estimadas utilizando a adsorção de nitrogênio pelo método de BET e a equação 7. Os valores estimados de área superficial, volume do poro e tamanho de partícula obtidos neste trabalho são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Características texturais das amostras de composição $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, calcinadas em diferentes temperaturas, determinadas pelo método BET.

$\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$				
Temperatura (°C)	Area superficial (BET) (m^2/g)	Volume do microporo (cc/g)	Raio do poro (nm)	Tamanho de partícula (D_{BET}) (nm)
500	148,9	0,134	1,93	10
600	133,6	0,164	2,46	11
700	81,0	0,136	3,36	19
800	43,7	0,127	5,82	30*
900	25,1	0,091	7,30	52*

Densidade teórica do óxido de titânio de $3,893 \text{ g}/\text{cm}^3$ (Ficha JCPDS 21-1272).

Densidade teórica de óxido de zircônia de $5,861 \text{ g}/\text{cm}^3$ (Ficha JCPDS 71-1282).

*Densidade molar do óxido de titânio e óxido de zircônia: $4,562 \text{ g}/\text{cm}^3$.

A Tabela 4.3 apresenta os valores de área superficial, obtidas por BET, e o tamanho de partícula das amostras de composição $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ calcinadas em valores de temperatura entre 500 e 900°C por 1h. A amostra de composição $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ calcinada à temperatura de 500°C apresenta o elevado valor de área superficial de $148,9 \text{ m}^2/\text{g}$. Após a calcinação a 900°C, a área superficial diminuiu para o valor de $25,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Esse valor elevado de área superficial para o óxido misto de composição $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, calcinado a temperatura de 500°C, pode ser visto como resultado de um menor grau de cristalização dos suportes catalíticos. No entanto, o aumento da temperatura de calcinação, favoreceu o crescimento dos cristais levando com isso a uma diminuição da área superficial do suporte catalítico estudado. Resultados semelhantes foram obtidos por (Zou e Lin (2004)), quando prepararam óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ pelo método sol-gel, na mesma proporção usada neste trabalho, os autores obtiveram área superficial de $216 \text{ m}^2/\text{g}$ na temperatura de 450°C, sendo esta reduzida para $33 \text{ m}^2/\text{g}$ quando a temperatura foi elevada para 800°C. Enquanto que Chenghui et al. (2006), quando sintetizaram

óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ utilizando o método de síntese da co-precipitação obteve área superficial de $221 \text{ m}^2/\text{g}$ a uma temperatura de 500°C .

- **PARA $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$**

Na Figura 4.6 estão apresentados os padrões de difração de raios X da fase de composição $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ calcinada em valores de temperatura que variaram entre 500 e 900°C .

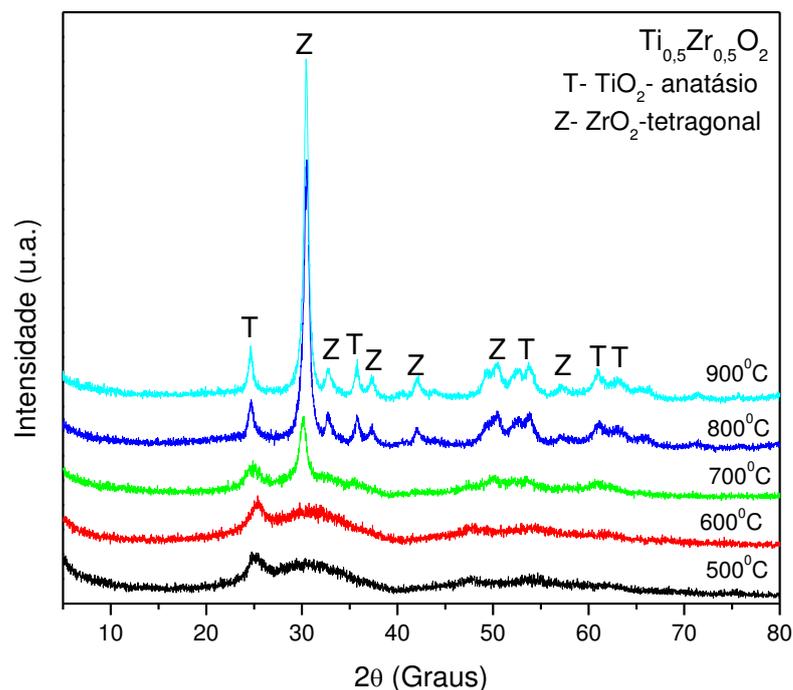


Figura 4.6 – Difractogramas de raios X da composição $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ calcinada sob diferentes valores de temperatura por 1 hora.

Os difratogramas da Figura 4.6 revelaram a formação tanto da fase TiO_2 de estrutura anatásio (JCPDS 21-1272), quanto à formação da fase ZrO_2 de estrutura tetragonal (JCPDS 71-1282). O padrão de difração de raios X dos pós calcinados nas temperaturas de 500 e 600°C se mostraram praticamente amorfo. A natureza amorfa dos óxidos mistos para as composições com $0,5$ mol de TiO_2 e $0,5$ mol de ZrO_2 sintetizados em baixas temperaturas, foi também relatada por (Wang, 1990). Este fenômeno pode ser explicado pela forte interação que existe entre os óxidos TiO_2 e ZrO_2 , interação esta que inibe o processo de cristalização (Chenghui et al.,

2006). Pôde-se observar que na amostra calcinada a 700°C, a fase ZrO₂ tetragonal começa a formar. Acima da temperatura de 700°C as estruturas dos pós obtidos apresentaram uma mistura de fases compostas por TiO₂ de estrutura anatásio e ZrO₂ de estrutura tetragonal. Sendo que a fase ZrO₂ se mostra como fase majoritária, pois esta apresenta o pico de maior intensidade. Resultado semelhante foram observados por Kim et al. (2010), quando estes prepararam óxidos mistos de composição TiO₂-ZrO₂ pelo método dos polímeros complexos e também por Burri et al. (2007) que utilizando o método da co-precipitação obtiveram resultados semelhantes para os padrões de difração de raios X estudados neste trabalho.

Na Tabela 4.4 estão apresentados os tamanhos médios dos cristalitos das amostras referentes à fase de composição Ti_{0,5}Zr_{0,5}O₂ calcinadas em diferentes temperaturas. Estes resultados foram determinados por meio da equação de Scherrer (Klung e Alexander, 1974).

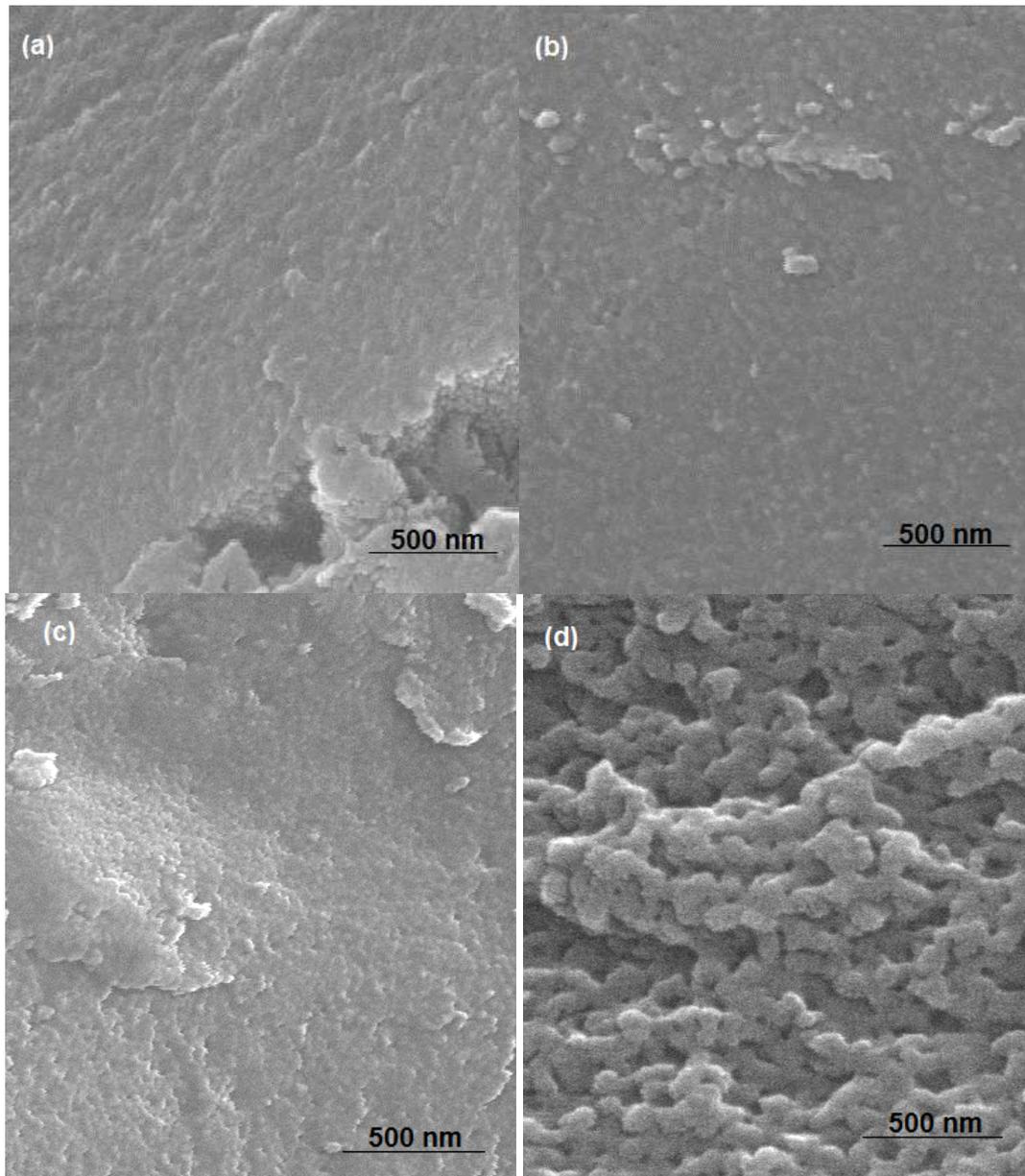
Tabela 4.4 – Tamanho médio de cristalito das amostras de composição Ti_{0,5}Zr_{0,5}O₂ em função do valor da temperatura de calcinação.

Ti_{0,5}Zr_{0,5}O₂	
Temperatura (°C)	Tamanho de cristalito (D_{DRX}) (nm)
500	-
600	-
700	6,54
800	12,95
900	15,66

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.4 é possível perceber o efeito da temperatura de calcinação sobre o tamanho médio de cristalitos para a fase de composição Ti_{0,5}Zr_{0,5}O₂. De acordo com os dados da Tabela 4.4, as amostras calcinadas nas temperaturas de 500 e 600°C se apresentaram praticamente com estrutura amorfa. Este comportamento é confirmado pelo padrão de difração de raios X. A partir da temperatura de 700°C é possível observar um aumento no tamanho médio de cristalito. Isto acontece, provavelmente, devido ao fato do aumento da temperatura de calcinação favorecer o processo de

coalescimento dos cristais, levando a um crescimento dos mesmos e, conseqüentemente, a um aumento no tamanho final dos cristalitos.

Na Figura 4.7 estão ilustradas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de composição $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ calcinadas em diferentes valores de temperatura. As micrografias apresentadas a seguir ilustram suas imagens ampliadas em 60.000X.



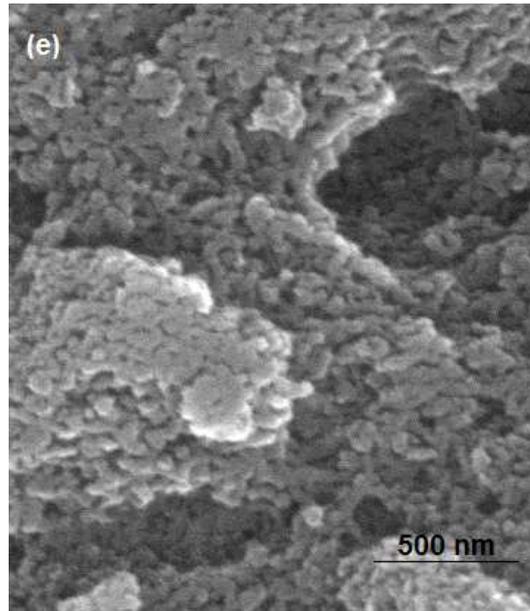
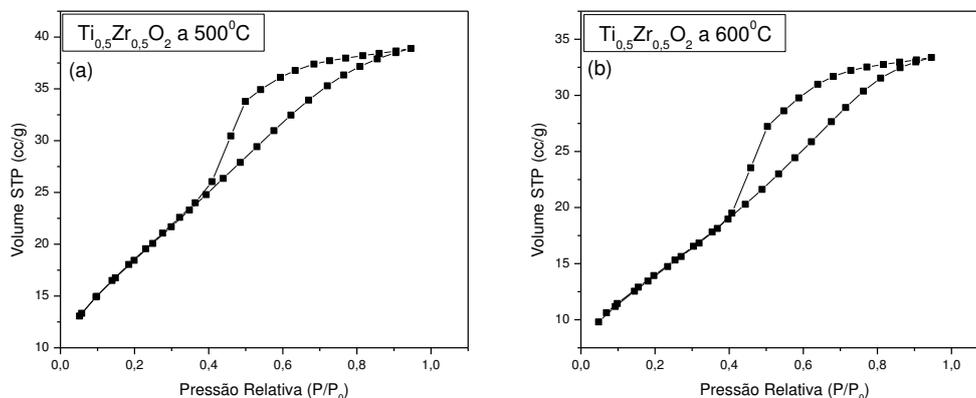


Figura 4.7 – Micrografias obtidas por MEV ilustrando a morfologia dos aglomerados de partículas das amostras de composição $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ sintetizadas pelo método Pechini e calcinadas em diferentes temperaturas por 1 hora: (a) 500°C; (b) 600°C; (c) 700°C; (d) 800°C e (e) 900°C.

Nas micrografias apresentadas na Figura 4.7 é possível observar a presença de aglomerados com relevo uniforme e aspecto granular. Com o aumento da temperatura de calcinação é possível visualizar uma estrutura claramente porosa, assim como os observados para a composição que contém 0,75 moles de ZrO_2 .

Na Figura 4.8 estão ilustradas as curvas de adsorção/dessorção de nitrogênio para a fase de composição $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, calcinada em temperaturas entre 500 e 900°C por 1h.



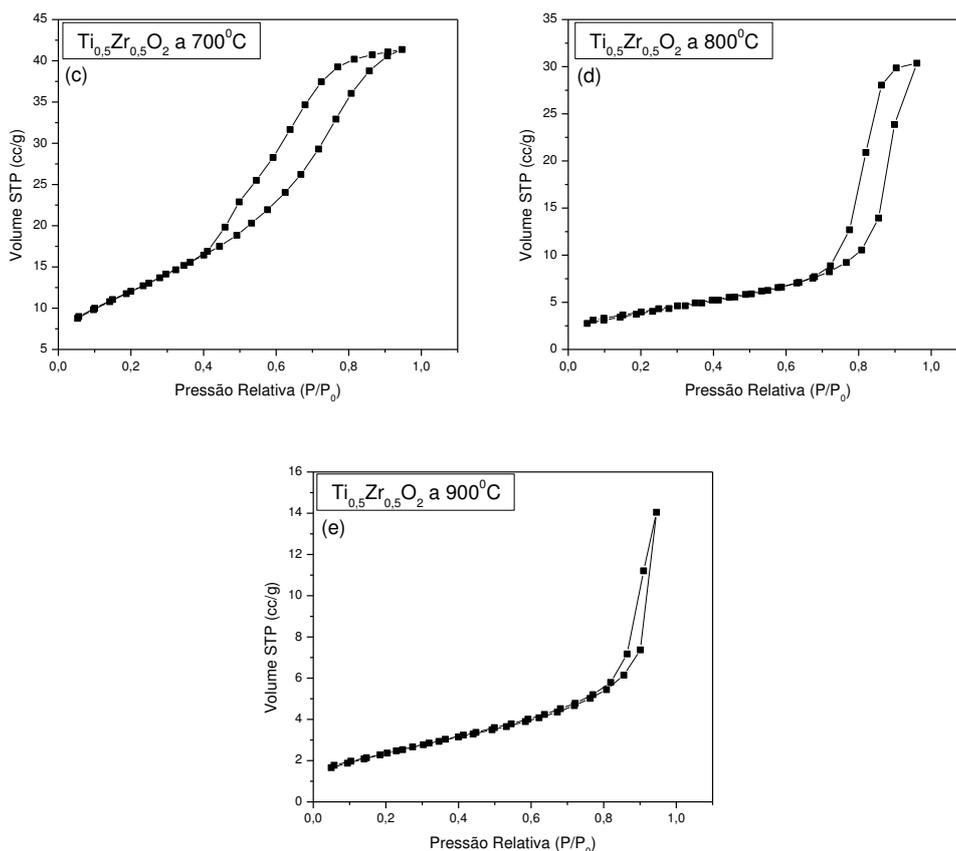


Figura 4.8 – Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para a fase de composição $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ sintetizada pelo método Pechini, e calcinada em diferentes valores de temperatura: (a) 500°C, (b) 600°C; (c) 700°C; (d) 800°C e (e) 900°C.

De acordo com o perfil apresentado pelas isothermas ilustradas na Figura 4.8 as mesmas podem ser classificadas como sendo do tipo II para todas as amostras consideradas, isto indica que estas amostras apresentam porosidade média com dimensão meso (2 – 50 nm). As amostras calcinadas nas temperaturas de 500 e 600°C, apresentaram *loop* de histerese do tipo H4, o qual é indicativo da presença de poros cujo raio (r_p) é menor que 1,3 nm, ou seja, com dimensões das moléculas de adsorbato e morfologia dos poros não definida. Enquanto que as amostras calcinadas nas temperaturas de 700, 800 e 900°C apresentaram *loop* histerese do tipo H2, o qual evidencia a presença de poros com formato cilíndrico fechado por estrangulação, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”.

Na Tabela 4.5 estão apresentados os valores determinados para a área superficial, volume de poro e tamanho de partícula obtidos para as amostras de

composição $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ e calcinadas em diferentes valores de temperatura por 1 hora.

Tabela 4.5 – Características texturais das amostras de composição $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ calcinadas em diferentes temperaturas, obtidas por meio do método BET.

$Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$				
Temperatura (°C)	Area superficial (BET) (m ² /g)	Volume do microporo (cc/g)	Raio do poro (nm)	Tamanho de partícula (D _{BET}) (nm)
500	148,5	0,1298	1,75	10,48
600	131,7	0,1305	1,98	11,70
700	94,2	0,1354	2,88	12,51*
800	41,7	0,1351	6,55	28,32*
900	18,9	0,0477	5,03	62,33*

Densidade teórica do óxido de titânio de 3,893 g/cm³ (Ficha JCPDS 21-1272).

Densidade teórica de óxido de zircônia de 5,861 g/cm³ (Ficha JCPDS 71-1282).

*Densidade molar do óxido de titânio e óxido de zircônia: 5,093 g/cm³.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.5, percebe-se que as amostras calcinadas nas temperaturas de 500 e 600°C apresentam maiores valores para a área superficial quando comparadas com a amostra de mesma composição, porém calcinada na temperatura de 900°C. Esse aumento de área de superficial para o sistema binário é o resultado de um menor grau de cristalização. Laniecki et al. (2006), quando sintetizaram pelo método de hidrólise óxidos misto de TiO_2 - ZrO_2 , na mesma proporção usadas neste trabalho obteve resultado de área superficial de 280m²/g a 400°C/2h. Enquanto que Pérez-Hernández et al., (2008) quando sintetizaram óxidos mistos de TiO_2 - ZrO_2 com 0,5 mols de TiO_2 e 0,5mols de ZrO_2 pelo método sol-gel obteve valor de área superficial de 230m²/g a 500°C. Indicando com isso que a adição de ZrO_2 pode efetivamente inibir o crescimento dos cristais de TiO_2 .

- **PARA $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$**

Na Figura 4.9 estão apresentados os padrões de difração de raios X referentes à fase de composição $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ calcinada em valores de temperatura que variaram entre 500 a 900°C.

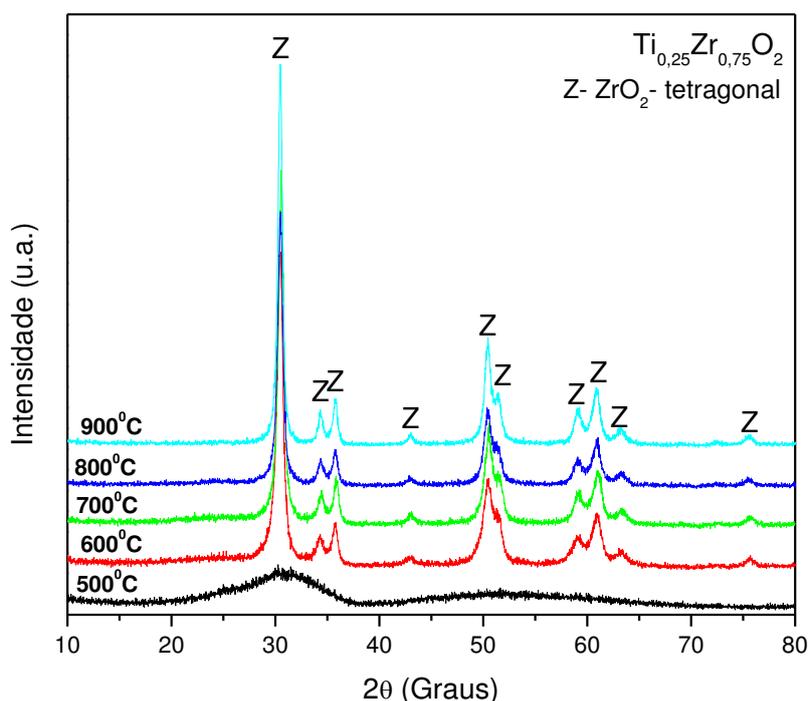


Figura 4.9 – Difratoogramas de raios X da fase de composição $\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ sintetizada pelo método Pechini e obtida com diferentes temperaturas de calcinação.

Os difratogramas apresentados na Figura 4.9 mostraram picos de difração característicos da fase ZrO_2 tetragonal (JCPDS 71-1282). Nenhum pico de difração característicos da fase TiO_2 foram detectados na amostras com 0,75 mols de Zr, indicando que o TiO_2 foi homogeneamente incorporado na rede do ZrO_2 . Segundo Schaedler et al. (2008), a zircônia tetragonal pode acomodar em sua rede uma quantidade de aproximadamente 20% em mols de Ti^{+4} .

Surpreendentemente, observamos que com 0,25 mols de TiO_2 a componente ZrO_2 foi estabilizada como fase tetragonal, indicando que a presença do íon Ti^{+4} ao nível atômico diminuiu o efeito da difusão na formação da estrutura cristalina. Fortes evidências sustentam o efeito do tamanho de partículas sobre a estabilização da fase tetragonal a temperatura ambiente. Garvie, (1978) atribui a estabilidade da estrutura tetragonal ao tamanho de partícula e a baixa energia livre de superfície da fase tetragonal o qual é menor que o da fase monoclinica. Como resultado desse diferencial de energia livre, a fase tetragonal deve ser estabilizada abaixo de um tamanho de partícula crítico para uma dada temperatura, este tamanho de partícula

crítico foi estimado em cerca de ± 10 nm a 298 K ou 25°C. Shi et al. (1994) mostraram que a dopagem com óxidos estabilizadores do tipo (MgO, $YO_{1,5}$, CeO_2 e TiO_2) reduz o tamanho das partículas pela diminuição da energia livre de superfície, mas o tamanho do efeito redutor é diferente para cada óxido, ou seja, a diminuição do tamanho de partícula com o aumento do nível do dopante é distinto e depende do dopante. A influência do tamanho das partículas sobre a estabilidade da fase ZrO_2 tetragonal também foi relatada por outros pesquisadores, que usando diferentes métodos de síntese conseguiram obter zircônia estabilizada na forma de pós cerâmicos (Hannink et al., 1981; Duh et al., 1988; Nagarajan et al., 1991).

Grover et al. (2007), atribuíram a importância de se ter a zircônia tetragonal (ZrO_2 -t) pelo fato desta fase apresentar uma maior quantidade de sítios ácidos e básicos, o que torna atraente o seu uso como um catalisador ativo.

Os valores estimados para o tamanho médio de cristalito de $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ obtidos neste trabalho são apresentados na Tabela 4.6.

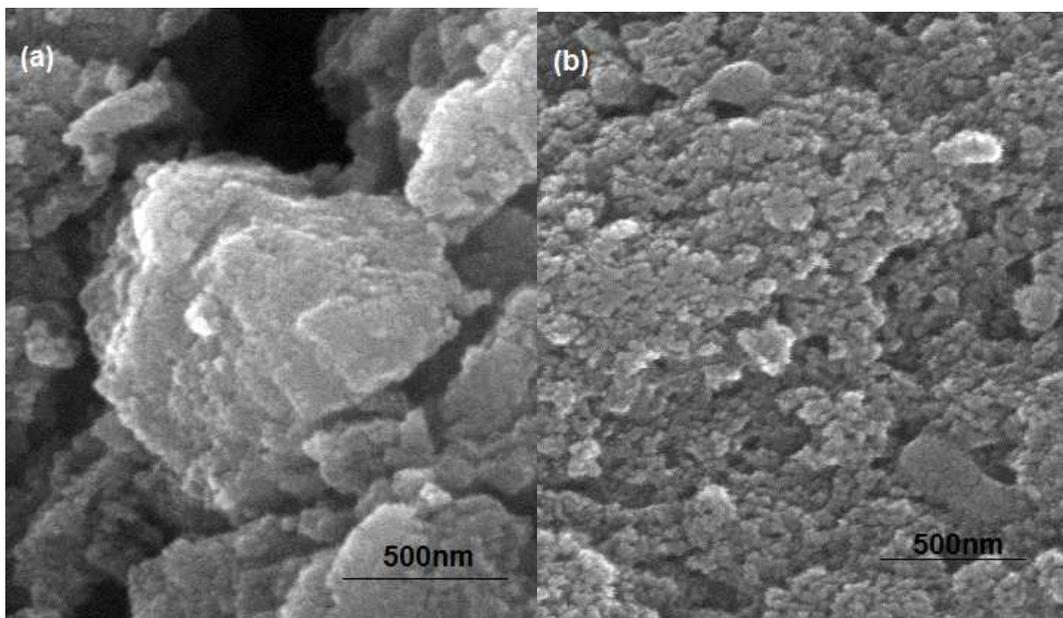
Tabela 4.6 – Tamanho médio de cristalito das amostras de $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ em função da temperatura de calcinação.

$Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$	
Temperatura (°C)	Tamanho de Cristalito (D_{DRX}) (nm)
500	-
600	9,2
700	11,3
800	11,3
900	14,7

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.6 é possível perceber o efeito da temperatura de calcinação sobre o tamanho médio de cristalitos da fase $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$. De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.6 observa-se que o tamanho médio de cristalito variou entre os valores de 9,2 e 14,7 nm. Isso é um indicativo de que o método Pechini é eficiente na síntese de pós nanométricos. A amostra calcinada na temperatura de 500°C se mostrou com estrutura amorfa como pode ser observado no padrão de difração de raios X na Figura 4.9. Para a amostra

calcinação na temperatura de 600°C observa-se um ligeiro aumento no tamanho médio de cristalito, mantendo-se este valor praticamente constante para as amostras calcinadas nas temperaturas de 700 e 800°C. O valor médio do tamanho de cristalito voltou a crescer para a amostra calcinada na temperatura de 900°C. Isto aconteceu, provavelmente, porque o grau de cristalização da fase $\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ é uma função da temperatura e do tempo de calcinação. Neste caso em particular, o íon Ti^{4+} , teve o efeito de inibir o crescimento dos cristais de ZrO_2 .

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de composição $\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ calcinadas nos valores de temperaturas entre 500 e 900°C por 1h estão ilustradas na Figura 4.10. As micrografias apresentadas na Figura 4.10 ilustram suas imagens com ampliação de 60.000X.



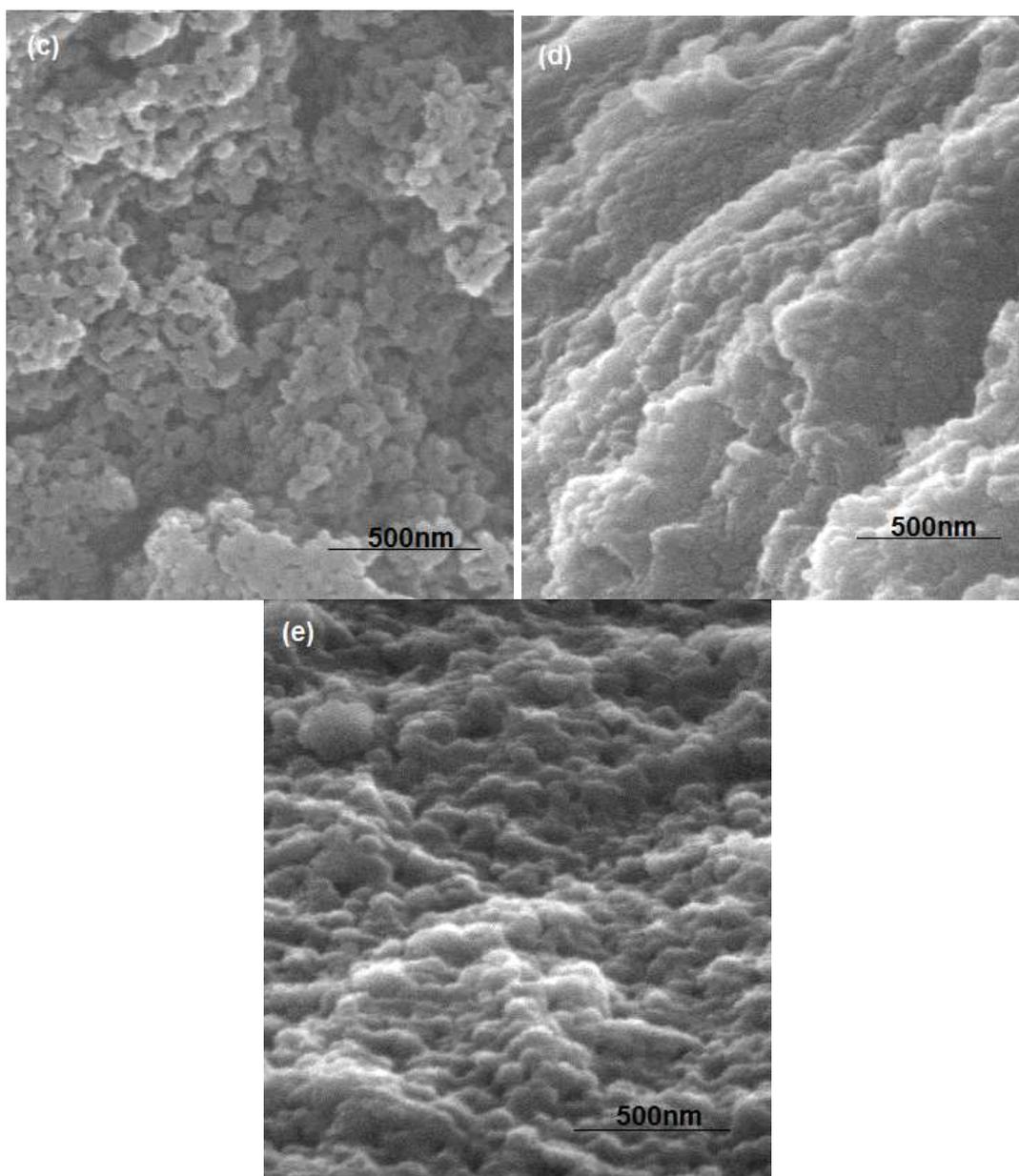


Figura 4.10 - Micrografias obtidas por MEV para a fase de composição $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ sintetizada pelo método Pechini e calcinada em diferentes temperaturas: (a) 500°C; (b) 600°C; (c) 700°C; (d) 800°C e (e) 900°C.

Como pode ser observada nas micrografias a superfície do suporte catalítico apresenta um relevo uniforme com aspecto granular. É possível ainda visualizar uma estrutura claramente porosa formada por aglomerados de tamanho uniforme para todas as amostras desta composição.

Na Figura 4.11 estão ilustradas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2) para a fase de composição $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ calcinada em diferentes temperaturas (entre 500 e 900°C).

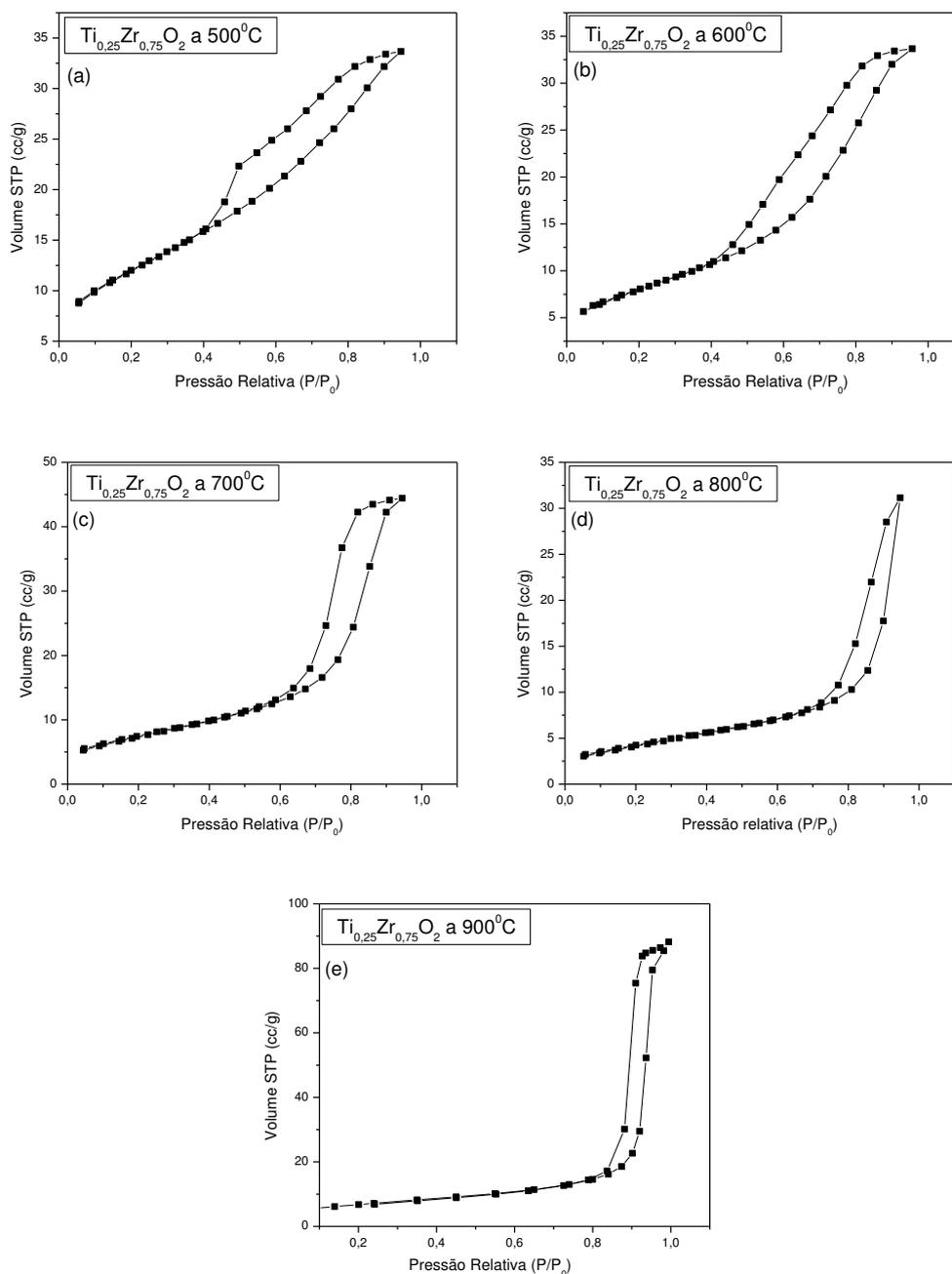


Figura 4.11 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio da fase $\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ preparados pelo método Pechini, e calcinados a diferentes temperaturas: (a) 500°C, (b) 600°C; (c) 700°C; (d) 800°C e (e) 900°C.

De acordo com a literatura os perfis das isotermas apresentadas na Figura 4.11 podem ser classificados como sendo do tipo II. As isotermas do tipo II são os tipos comumente encontrados em medidas de adsorção e ocorrem em sistemas não porosos, ou com poros no intervalo de mesoporoso, ou macroporoso (diâmetro variando entre 2 e 50 nm), onde, o ponto de inflexão da isoterma corresponde à

formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material (Teixeira et al., 2001; Brunauer et al., 1940). Ainda segundo a literatura, o 'loop' de histerese da amostra calcinada a temperatura de 500°C é do tipo H4, enquanto que para as amostras calcinadas a temperaturas de 600, 700, 800 e 900°C esse mesmo parâmetro mostrou-se como sendo do tipo H2. É sabido que, em geral, o tipo de histerese apresentada na isoterma caracteriza a morfologia do poro na estrutura analisada. Desta forma, um *loop* de histerese do tipo H4 indica a presença de sólidos cujo raio do poro é menor que 1,3 nm com dimensões das moléculas de adsorbato, e morfologia dos poros não definida. Em contrapartida, um *loop* de histerese do tipo H2 caracteriza a presença de poros cilíndricos abertos e fechados por estrangulações, resultando em uma morfologia irregular do tipo garrafa (Teixeira et al., 2001).

Os valores determinados para a área superficial, volume do poro e tamanho de partícula para as amostras de composição $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$, sintetizadas neste trabalho, estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Características texturais das amostras da fase com composição $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ determinadas por BET.

$Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$				
Temperatura (°C)	Área superficial (BET) (m ² /g)	Volume do microporo (cc/g)	Raio do poro (nm)	Tamanho de partícula (D _{BET}) (nm)
500	89,89	0,1075	2,41	11,5
600	65,65	0,1166	3,63	15,6
700	54,18	0,1375	5,18	18,9
800	36,37	0,1374	7,56	28,1
900	23,54	0,1364	1,11	43,5

Densidade teórica de óxido de zircônia de 5,861 g/cm³ (Ficha JCPDS 71-1282).

Na Tabela 4.7 estão apresentados os valores referentes a área superficial de BET e os valores do tamanho de partícula para as amostras de composição $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ calcinadas nos valores de temperatura que variaram entre 500 e 900°C por 1h. De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.7 é possível perceber que a amostra calcinada na temperatura de 500°C apresentou uma área superficial de 89,9 m²/g, por outro lado, para a amostra calcinada a 900°C o valor da área superficial foi reduzida para 23,5 m²/g. Mostrando que a área superficial é fortemente influenciada pela temperatura de calcinação, sendo que a elevada área

superficial observada para a amostra calcinada a 500°C está relacionada com a porcentagem de fase amorfa observada no padrão de raios X. Comportamento semelhante foi observado por Pérez-Hernández et al (2008), quando estes prepararam óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ pelo método sol-gel na proporção de 90:10, obtiveram valor de $80\text{m}^2/\text{g}$ a 500°C.

4.2.3 CARACTERIZAÇÕES DA FASE DE COMPOSIÇÃO ZrO_2 OBTIDA PELO MÉTODO PECHINI

Na Figura 4.12 estão apresentados os padrões de difração de raios X da fase de composição ZrO_2 sintetizada pelo método Pechini e calcinada nos valores de temperatura entre 500 e 900°C.

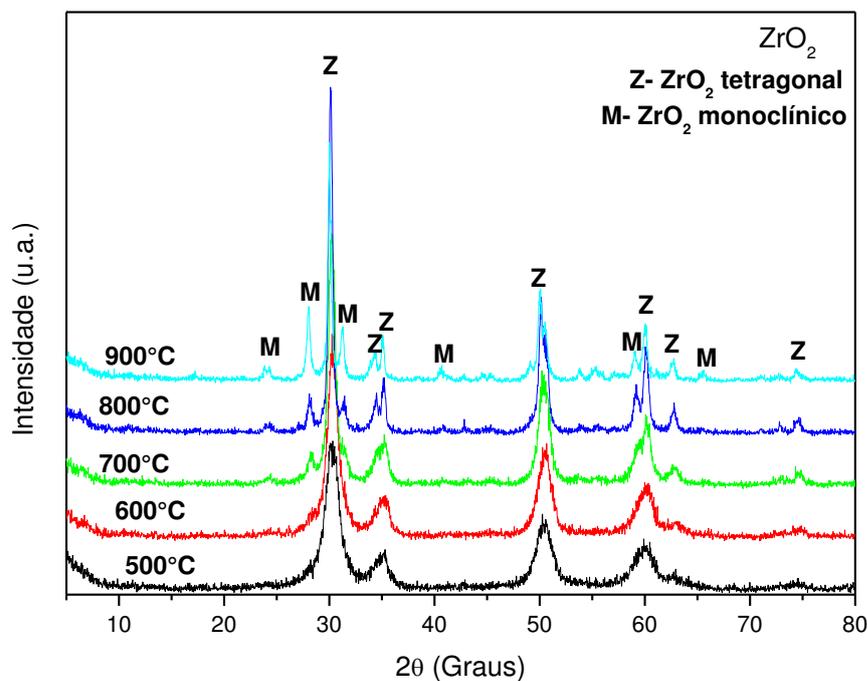


Figura 4.12- Difrátogramas de raios X da fase de composição ZrO_2 sintetizada pelo método Pechini e calcinada em diferentes temperaturas.

Os difratogramas da Figura 4.12 revelaram a presença de duas fases, neste caso uma predominância da fase tetragonal frente à fase monoclinica. Como pode ser visto os pós de zircônia sintetizados pelo método Pechini e calcinados a temperatura de 500 e 600°C tem estrutura cristalina tetragonal. Com o aumento da

temperatura de calcinação para cerca 700°C, ocorre à formação da fase monoclinica. Podemos observar ainda que à medida que se aumenta a temperatura de calcinação há uma mistura de polimorfos de zircônia tetragonal e monoclinica, sendo a fase tetragonal a fase majoritária. Este fenômeno deve-se provavelmente, ao aumento no tamanho de cristalito em função do aumento da temperatura de calcinação segundo a teoria de Garvie (1978). Maia (2006), quando sintetizou nanopartículas de ZrO₂ nas temperaturas de 500 a 800°C pelo método Pechini para serem aplicadas como membranas cerâmicas obteve resultados semelhantes para o padrão de difração de raios X. Enquanto que Hla et al. (2009) utilizando o método da precipitação encontraram padrões de difração de raios X semelhantes aos encontrados neste estudo, quando estes calcinaram as amostras de 400 a 900°C, mostrando a dependência desta com a temperatura de calcinação bem como com o método de síntese empregado.

Os tamanhos médios de cristalitos das amostras de ZrO₂ calcinados a diferentes temperaturas, determinados pela equação de Scherrer encontram-se na Tabela 4.8.

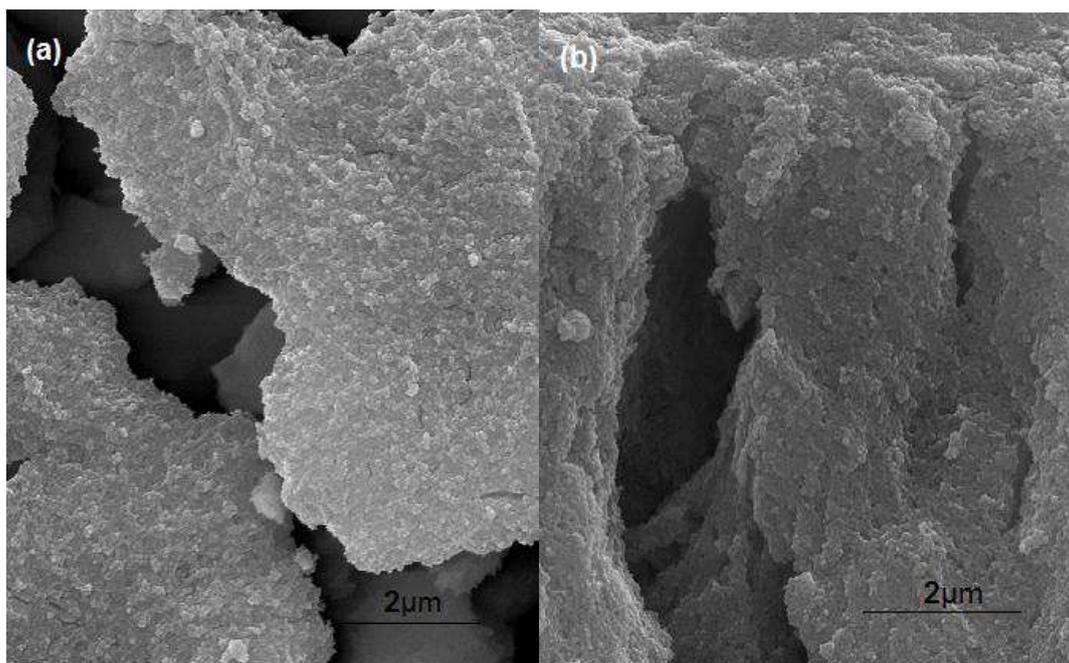
Tabela 4.8 – Tamanho médio de cristalito das amostras de ZrO₂ em função da temperatura de calcinação.

ZrO₂	
Temperatura (°C)	Tamanho de Cristalito (D_{DRX}) (nm)
500	8,8
600	15,6
700	40,7
800	52,3
900	68,7

Por meio da análise dos dados apresentados na Tabela 4.8 é possível perceber o efeito da temperatura de calcinação sobre o tamanho médio de cristalitos da fase de composição ZrO₂. Fazendo-se um comparativo dos dados apresentados na Tabela 4.8 com os difratogramas apresentados na Figura 4.12 percebe-se que a fase tetragonal ficou estável nas amostras calcinadas nas temperaturas de 500 e

600°C, e começou a se transformar em monoclinica com o aumento de temperatura de calcinação de 700 a 900°C. Esta transformação de fase é acompanhada por mudanças no tamanho de partículas, onde o tamanho de partícula da fase tetragonal aumentou de 8,8 para 15 nm quando a temperatura variou de 500 a 600°C. Enquanto que o tamanho de partícula da fase monoclinica variou de 40,7 a 68,7 nm quando a temperatura variou de 700 a 900°C. A coexistência das fases tetragonal e monoclinica é observada quando $8 < D < 68$ nm. Os limites de tamanho de grãos na região de fase tetragonal e monoclinica são comparáveis aos resultados obtidos por Garvie (1978).

Na Figura 4.13 estão ilustradas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de composição ZrO_2 calcinadas em temperaturas entre 500 e 900°C por 1h. Estas micrografias ilustram suas imagens com ampliação de 60.000X.



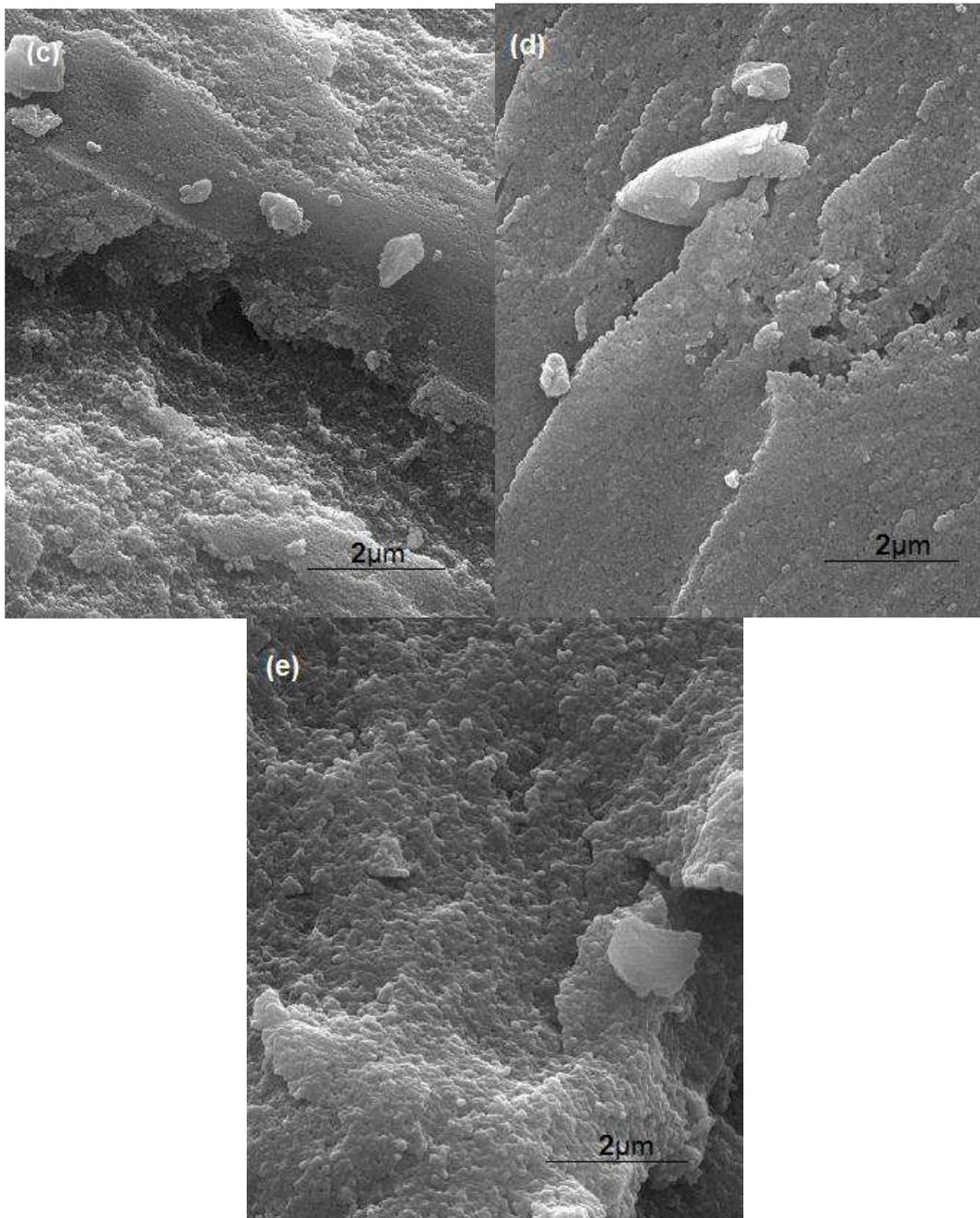


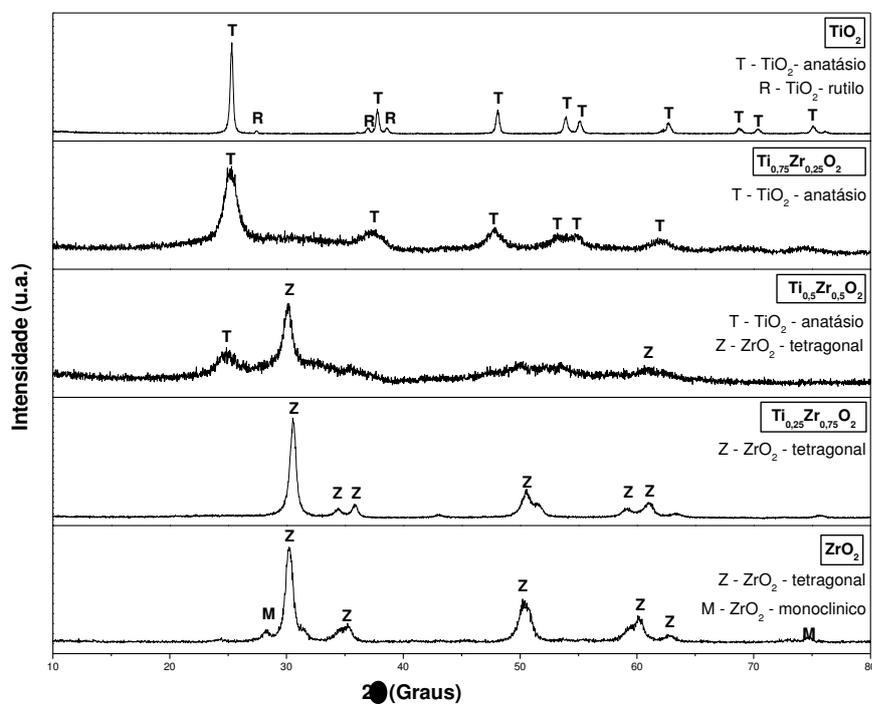
Figura 4.13 - Micrografias obtidas por MEV ilustrando a morfologia dos aglomerados de partículas das amostras de composição ZrO_2 sintetizadas pelo método Pechini, e calcinadas em diferentes temperaturas: (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C e (e) 900°C.

De acordo com a Figura 4.13, observa-se que as micrografias apresentam aglomerados de partículas com aspecto poroso de formato irregular com tamanho médio de 2µm, de fácil desaglomeração e sem pré-sinterização.

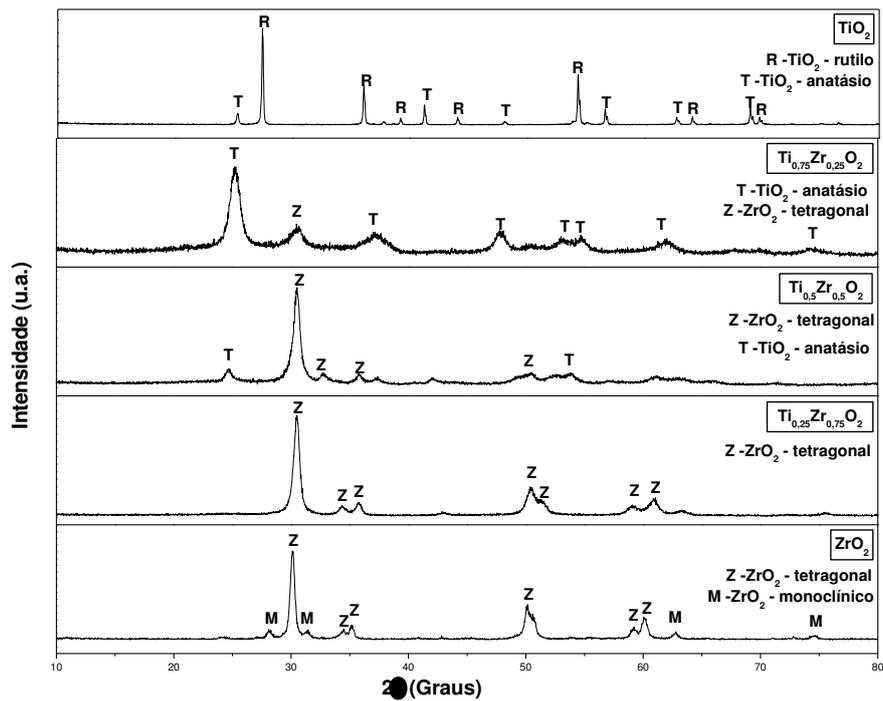
4.2.4 EFEITO DA DOPAGEM SOBRE AS CARACTERÍSTICAS DOS SUPORTES CATALÍTICOS DE COMPOSIÇÃO $Ti_xZr_{1-x}O_2$ SINTETIZADOS PELO MÉTODO PECHINI

A seguir, serão discutidos os resultados referentes ao efeito da dopagem sobre as características dos suportes catalíticos de composição TiO_2 - ZrO_2 sem a impregnação com o metal molibdênio, sintetizados neste trabalho. Este estudo considera que os suportes catalíticos analisados têm, teoricamente, a seguinte composição: $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ com $x= 0, 0,25; 0,5, 0,75$ e 1 mol de Zr; considera-se também os seguintes valores de temperatura de calcinação: $700, 800$ e $900^\circ C$ por 1 hora. Para facilitar a compreensão, a apresentação dos resultados será iniciada pela análise dos difratogramas obtidos e, em seguida, serão apresentados e discutidos os resultados coletados pelos demais ensaios de caracterização realizados.

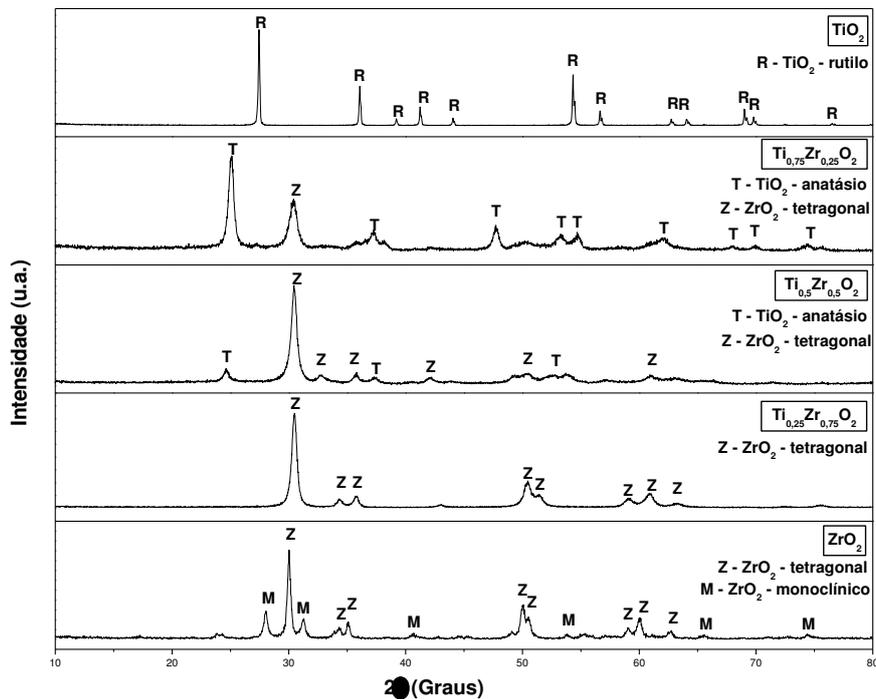
Os padrões de difração de raios X das fases de composição TiO_2 e ZrO_2 puras e dos três óxidos mistos de composição $Ti_xZr_{1-x}O_2$, calcinados em diferentes valores de temperaturas estão apresentados na Figura 4.14.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.14 – Padrões de difração de raios X das fases de composição TiO_2 , ZrO_2 puras e dos três óxidos mistos de composição $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ calcinados nas temperaturas de (a) 700°C , (b) 800°C e (c) 900°C por 1h.

De acordo com os difratogramas apresentados na Figura 4.14a referente às amostras calcinada na temperatura de 700°C é possível perceber que as fases de titânia (TiO_2) e zircônia (ZrO_2) puras, respectivamente, apresentaram picos de reflexão correspondentes à fase anatásio para a titânia e fase tetragonal para a zircônia. À medida em que foi sendo introduzido o elemento dopante na rede do óxido misto de TiO_2 - ZrO_2 , observamos as seguintes características: para a amostra com 0,25 mol de Zr foram evidenciados apenas picos característicos da fase anatásio, sem nenhuma evidencia de segunda fase. Quando a quantidade do elemento dopante foi elevada para 0,5 mol de ZrO_2 , foram detectados tanto picos de difração correspondentes a fase anatásio, quanto picos de difração correspondentes à fase da zircônia tetragonal. Já para a amostra dopada com 0,75 mol de Zr apenas a fase tetragonal da zircônia é evidenciada.

Com relação aos difratogramas apresentados na Figura 4.14b, referente às amostras calcinadas na temperatura de 800°C, observa-se que tanto a titânia quanto a zircônia pura apresentou uma mistura de fases. De anatásio e rutilo para o TiO_2 , quanto tetragonal e monoclinico para o ZrO_2 . Os padrões de difração de raios X dos três óxidos mistos revelaram as seguintes características: A amostra contendo 0,25 mol de Zr apresentou um pico de difração a 30,7°, correspondente a fase ZrO_2 de estrutura tetragonal, bem como picos de reflexão característicos da fase TiO_2 de estrutura anatásio. Para a amostra contendo 0,5 mol de Zr foi detectada tanto a presença das fases de titânia de estrutura anatásio quanto de zircônia de estrutura tetragonal. É possível observar ainda que as intensidades das linhas de difração de anatásio diminuem com o aumento da concentração de Zr. A amostra cuja composição contém 0,75 mol de Zr apresentou apenas picos de difração correspondente à fase ZrO_2 de estrutura tetragonal.

Os difratogramas apresentados na Figura 4.14c referente às amostras calcinadas na temperatura de 900°C revelou a completa transformação da fase anatásio para a fase rutilo no caso da amostra composta por titânia pura e uma mistura de fases tetragonal e monoclinica para a zircônia pura. Com relação aos três óxidos mistos, os padrões de difração de raios X revelaram que para a composição com 0,25 mol de Zr há a intensificação das fases formadas, bem como uma completa estabilização da fase anatásio. Para a amostra dopada com 0,5 mol de Zr ficou evidenciada uma mistura de fases tanto anatásio quanto Zr tetragonal.

Os padrões de difração de raios X referentes à amostra dopada com 0,75 mol de Zr revelaram que para a amostra calcinada a 900°C houve a intensificação da fase ZrO₂ tetragonal, indicando que o TiO₂ foi homoganeamente incorporado na rede do ZrO₂. Os resultados descritos nesta discussão, demonstram claramente que todos os suportes catalíticos compostos por óxidos mistos de TiO₂-ZrO₂ foram preparados com sucesso.

Os dados apresentados na Tabela 4.9 mostram o efeito da concentração do elemento dopante sobre o tamanho médio de cristalito para os suportes catalíticos de composição Ti_xZr_{1-x}O₂, calcinados nas temperaturas de 700, 800 e 900°C por 1h.

Tabela 4.9 – Efeito da concentração do elemento dopante sobre o tamanho médio de cristalito dos suportes catalíticos de composição Ti_xZr_{1-x}O₂ (D_{DRX}) (nm).

Temperatura (°C)	Tamanho de Cristalito (D _{DRX}) (nm)				
	TiO ₂	Ti _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	Ti _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	Ti _{0,25} Zr _{0,75} O ₂	ZrO ₂
700	31,7	5,5	6,5	11,3	40,7
800	66,2	7,7	12,9	11,3	52,3
900	81,7	14,6	15,6	14,7	68,7

Por meio da Tabela 4.9 observa-se que há uma queda abrupta entre o tamanho médio de cristalito dos pós puros em relação aos pós dopados. Considerando os pós dopados, quase que não se observa efeito da dopagem no tamanho médio de cristalito, para as amostras calcinadas a baixas temperaturas. Porém, à medida que se aumentou a temperatura de calcinação observa-se que a dopagem desfavorece o crescimento dos cristais. Isto acontece por que pequenas quantidades do elemento dopante que no caso é a ZrO₂ além de inibe a formação de partículas cristalinas, leva também a uma diminuição no tamanho de cristalito.

Estão apresentados na Figura 4.15 as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os suportes catalíticos de composição Ti_xZr_{1-x}O₂ e calcinados em diferentes valores de temperaturas.

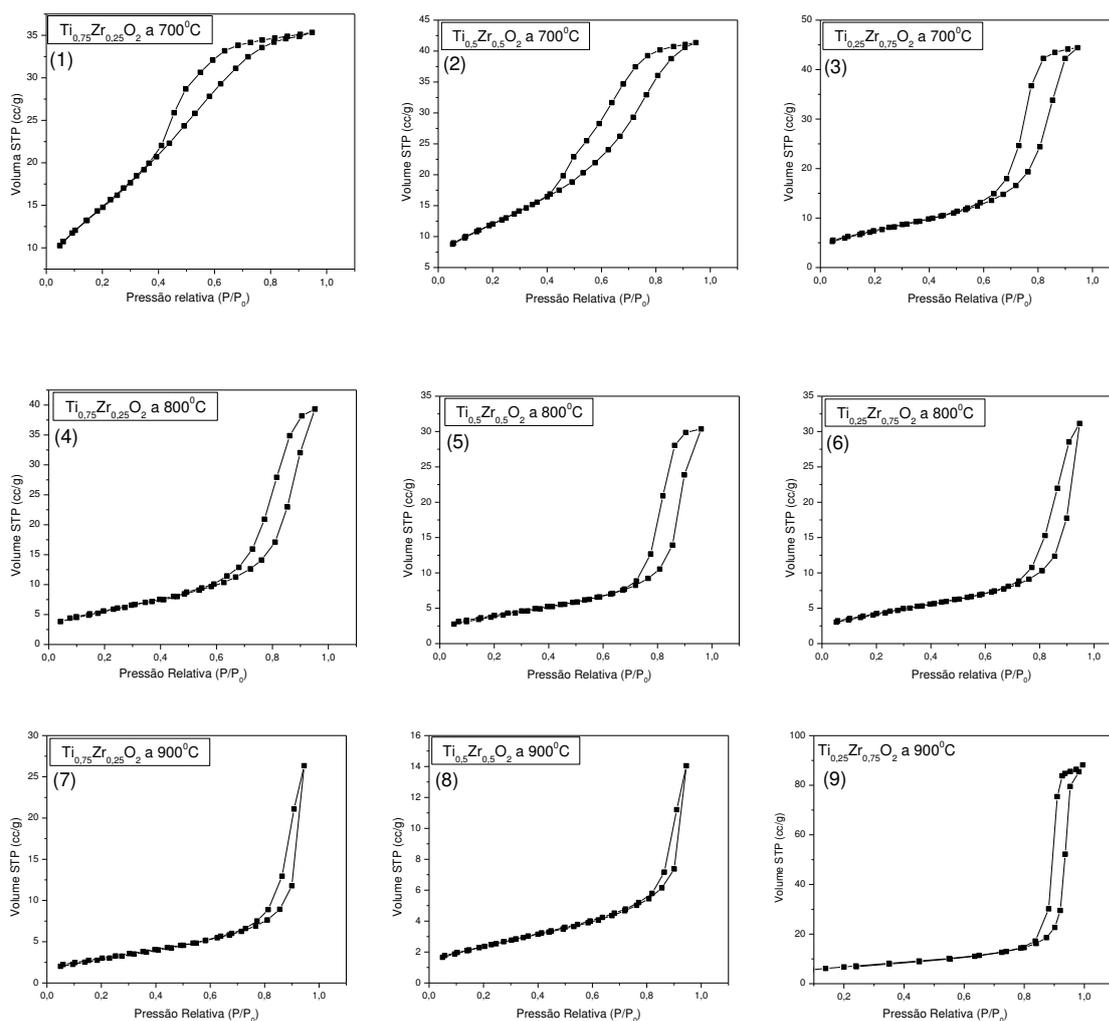


Figura 4.15 – Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio referentes aos suportes de composição $Ti_xZr_{1-x}O_2$ e calcinados em diferentes valores de temperatura: (1) $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ calcinado a 700°C, (2) $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ a 700°C, (3) $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ a 700°C, (4) $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ a 800°C, (5) $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ a 800°C, (6) $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ a 800°C, (7) $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ a 900°C, (8) $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ a 900°C e (9) $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ a 900°C.

Por meio da observação das isothermas de adsorção/dessorção apresentadas na Figura 4.15, constata-se que todas seguem o perfil apresentado pela curva tipo II de acordo com a classificação do BDDT (Teixeira et al., 2001; Brunauer et al., 1940). Este tipo de perfil de isoterma caracteriza materiais porosos classificados como mesoporosos (dimensão média dos poros entre 2-50 nm). Porém, a curva 1 da Figura 4.15, apresenta *loop* de histerese do tipo H4 o qual é indicativo da presença

de sólidos porosos cujo raio do poro (r_p) é menor que 1,3 nm, ou seja, com dimensões das moléculas de adsorbato, e morfologia dos poros não definida.

As curvas 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 da Figura 4.15, apresentam *loops* de histerese do tipo H2 o qual é formado pela composição de poros com formato cilíndricos fechados por estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”.

A análise das isotermas apresentadas na Figura 4.15 revela ainda uma melhoria nos perfis de curvas com o aumento da temperatura de calcinação. Isto provavelmente se deve pela melhoria da microestrutura das partículas com o aumento da temperatura, bem como pelo maior grau de aglomeração e uma melhora significativa na morfologia dos poros.

Na Tabela 4.10 estão apresentados os dados referentes ao efeito da concentração do elemento dopante, sobre o valor da área superficial para os suportes catalíticos de composição TiO_2-ZrO_2 calcinados nas temperaturas de 700, 800 e 900°C por 1h.

Tabela 4.10 – Efeito da concentração do elemento dopante sobre o valor da área superficial dos suportes catalíticos de composição $Ti_xZr_{1-x}O_2$ (D_{BET}) (nm).

Temperatura (°C)	Área Superficial BET (m^2/g)		
	$Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	$Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$	$Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$
700	81,07	94,19	54,18
800	43,73	41,73	29,42
900	25,13	18,98	24,52

Os resultados apresentados na Tabela 4.10 mostram que os suportes de composição $Ti_xZr_{1-x}O_2$ calcinados a 700°C apresentaram uma área superficial mais elevada que as amostras calcinadas em outras temperaturas. Sugere-se que a

calcinação a 800°C e 900°C tenha provocado uma maior contração da estrutura porosa, resultando em sólidos de menor área superficial e que alguns microporos coalesceram formando poros maiores resultando numa diminuição da área superficial, esse processo pode ter sido acelerado com a presença da zircônia. A adição do elemento dopante possibilitou a obtenção de partículas menores o que se reflete numa área superficial maior como a observada para as amostras dopadas e calcinada a 700°C. Nas demais temperaturas, a adição do elemento dopante levou a uma diminuição do valor área superficial das partículas dos suportes catalíticos estudados.

4.2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES DE COMPOSIÇÃO $Ti_xZr_{1-x}O_2$, COM $X= 0,25 ; 0,5$ e $0,75$, IMPREGNADOS COM O METAL MOLIBDÊNIO.

Nesta etapa será apresentada o resultado referente ao ensaio de caracterização dos suportes catalíticos de composição $Ti_xZr_{1-x}O_2$ impregnados com o metal molibdênio a uma concentração de 10% em massa de Mo.

4.2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados da avaliação morfológica realizada nos catalisadores Mo- $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$, Mo- $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ e Mo- $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$, por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), estão ilustradas na Figura 4.16. Estas foram obtidas com um aumento de 5.000x.

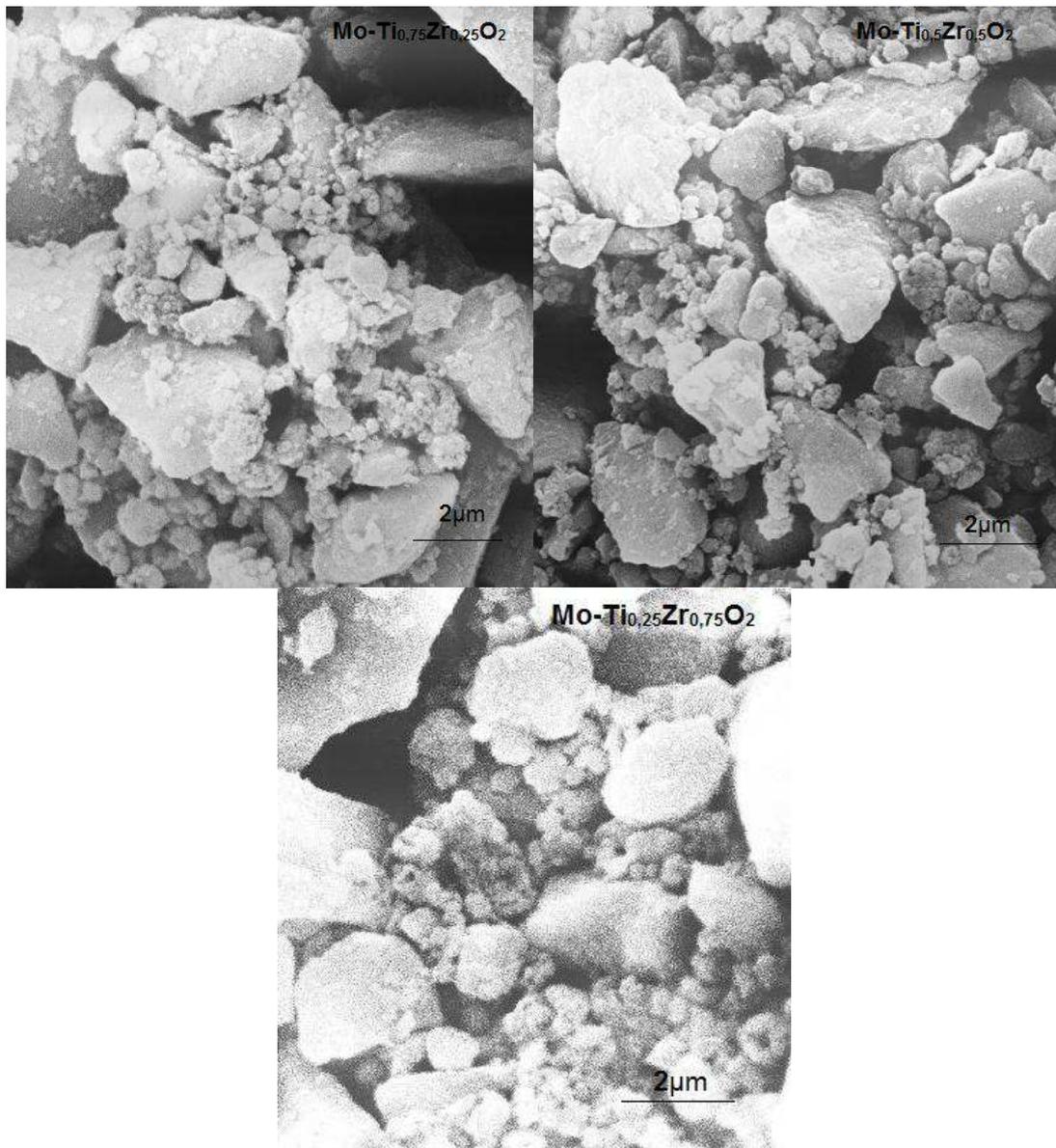


Figura 4.16 – Micrografias obtidas por MEV para os catalisadores sintetizados pelo método Pechini. (a) Mo-Ti_{0,75}Zr_{0,25}O₂; (b) Mo-Ti_{0,5}Zr_{0,5}O₂ e (c) Mo-Ti_{0,25}Zr_{0,75}O₂ com concentração de 10% em massa de Mo.

Por meio das micrografias da figura 4.16 observa-se que de um modo geral, os catalisadores Mo-Ti_{0,75}Zr_{0,25}O₂, Mo-Ti_{0,5}Zr_{0,5}O₂ e Mo-Ti_{0,25}Zr_{0,75}O₂ apresentaram uma forte tendência a um estado de aglomeração das suas partículas unitárias. Esse aspecto morfológico mostra-se muito apropriado sob o ponto de vista das potenciais propriedades catalíticas que são esperadas para esses materiais. Uma vez que é necessário que os materiais catalíticos apresentem uma estrutura porosa para otimizar as interações com a carga gasosa que estará em processamento no momento da reação (Neiva, 2011). Observa-se ainda, que os catalisadores

analisados apresentaram uma distribuição dos tamanhos de aglomerados de partículas relativamente homogênea.

4.3 – Testes Catalíticos.

Os testes catalíticos realizados neste trabalho, mostraram que o sistema Mo suportados em óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, nas seguintes composições: $\text{Mo-Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, $\text{Mo-Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ e $\text{Mo-Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ não foram satisfatórios, quanto a sua atividade catalítica na reação de *Water Gas Shift* (WGRS), especificamente na remoção do H_2S num fluxo de gás de síntese oriundo do gás natural. Para o processo catalítico de *Water Gas Shift* estudado, os valores percentuais de conversão coletados foram inferiores a 5% para todas as amostras analisadas.

Lanierck et al., (2006), mostraram em seus experimentos que catalisadores de Mo puro, ou seja, sem está associados a um outro elemento dopante suportados em óxidos mistos apresentou a mais baixa atividade na reação de WGRS. Isto porque o molibdênio apresenta uma baixa mobilidade e conseqüentemente uma baixa dispersão de seus íons ao longo da superfície do suporte. Além de aumentar a acidez do suporte o que o torna impróprio para a reação de Shift. De acordo com Grenoble e Estadt (1981), catalisadores com caráter mais básico devem promover a decomposição para H_2 e CO_2 .

Segundo a literatura, a presença e distribuição dos grupos hidroxilas sobre a superfície do suporte de elevada área superficial, desempenha um papel significativo durante a formação das monocamadas de MoO_3 . No que parece, a atividade catalítica na reação de WGRS está intimamente relacionada com as propriedades ácido-base do suporte.

Porém, estudos posteriores revelaram que o sistema Mo suportados em óxidos mistos de $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ se mostrou ativo para a redução de compostos nitrogenados como, por exemplo, NO_x em processos de redução catalíticos com amônia (SCR- NH_3).

Sendo assim, os resultados que se seguem, são referidos aos testes catalíticos do sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ e $\text{Mo-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ para reação de redução catalítica seletiva com amônia (SCR- NH_3).

Os desempenhos catalíticos analisados na reação de redução catalítica seletiva do NO_x com amônia, também conhecido como reação SCR- NH_3 , para os

catalisadores de $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ com e sem molibdênio (Mo), sintetizados pelo método Pechini, estão apresentados graficamente na Figura 4.17.

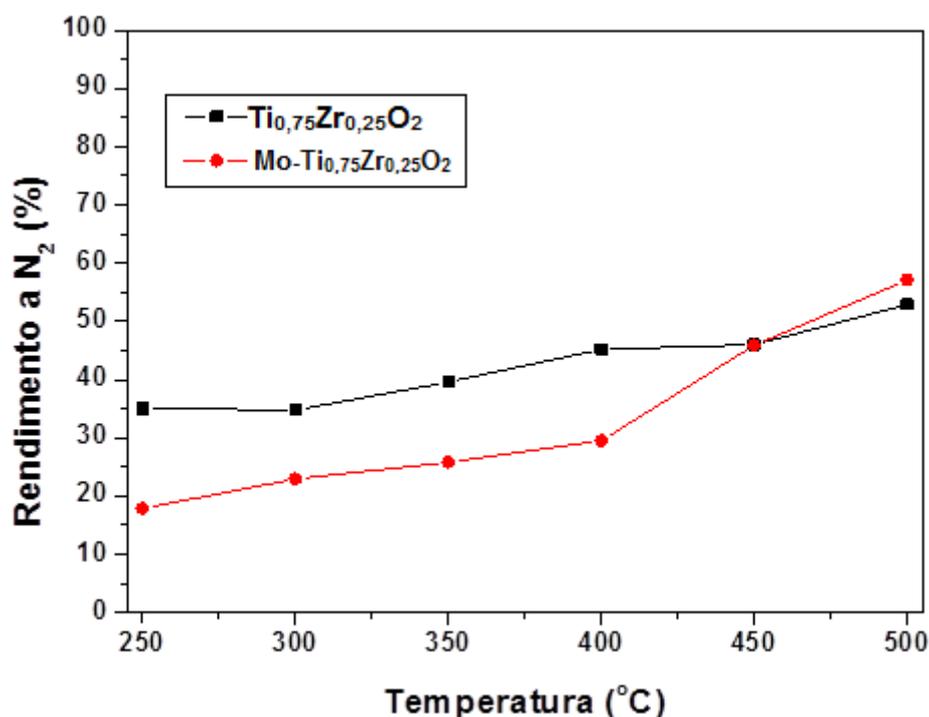


Figura 4.17 – Rendimento catalítico, a reação de NOx, dos catalisadores $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ com e sem Mo, sintetizados pelo método Pechini.

De acordo com os perfis gráficos apresentados na Figura 4.17, ficou constatado que mesmo na ausência do molibdênio (Mo), o óxido misto de composição $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$, se mostrou bastante ativo para a reação de redução do NOx com amônia. Entretanto, o catalisador de composição $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ com 10% de molibdênio obtido pelo método Pechini, se mostrou mais ativo para a reação de SCR-NH₃ atingindo o valor máximo de conversão a N₂ de 58% na temperatura reacional de 500°C. Enquanto que o catalisador de composição $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ sem o molibdênio, apresentou valor máximo de conversão a N₂ de 50% na mesma temperatura reacional.

Os perfis gráficos que representam a conversão dos catalisadores Mo- $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$; Mo-ZrO₂, Mo- $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ e $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$, sintetizados pelo método Pechini, estão representados na Figura 4.18.

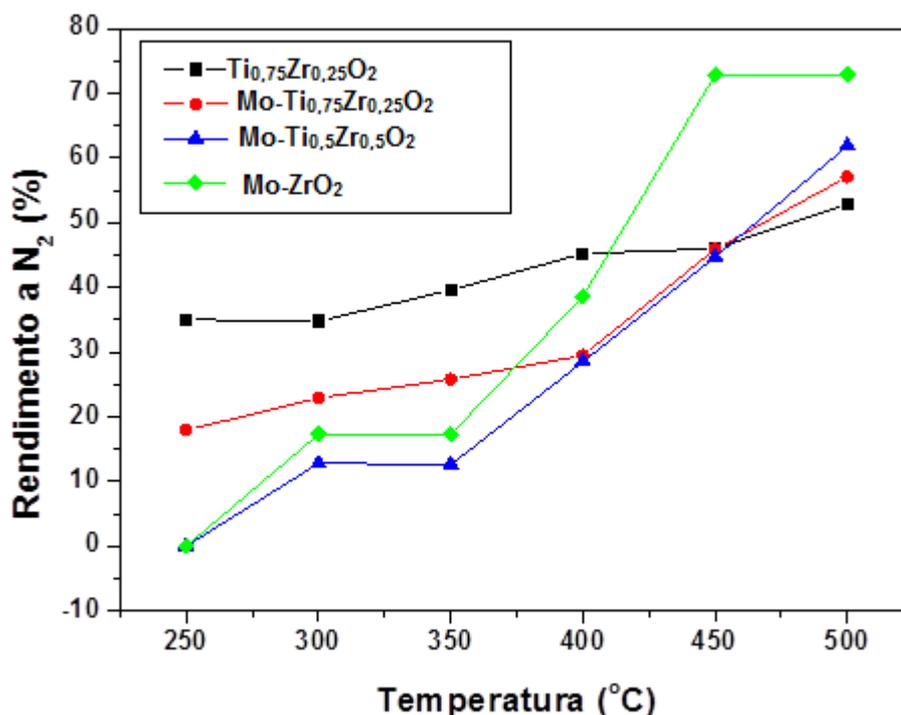


Figura 4.18 – Rendimento catalítico, reação de NOx dos catalisadores Mo-Ti_{0,5}Zr_{0,5}O₂; Mo-ZrO₂; Mo-Ti_{0,75}Zr_{0,25}O₂ e Ti_{0,75}Zr_{0,25}O₂ com concentração de 10% de Mo, sintetizados pelo método Pechini.

De acordo com os perfis gráficos apresentados na Figura 4.18, ficou constatado que todas as amostras de catalisadores obtidos por meio do método Pechini, apresentaram consideráveis percentuais de conversão à reação de SCR-NH₃. Como pode ser observado, a amostra Mo-ZrO₂ apresentou o melhor desempenho catalítico no processo de conversão do NOx, esta atingiu valor igual a 75%, em temperatura reacional de 450°C. De acordo com os perfis de conversão a N₂, apresentados na Figura 4.18, as amostras Mo-Ti_{0,5}Zr_{0,5}O₂, Mo-Ti_{0,75}Zr_{0,25}O₂ e Ti_{0,75}Zr_{0,25}O₂, apresentaram ótima conversão de NOx em temperaturas acima de 450°C, aumentando bastante a conversão à medida que a temperatura se elevava até 500°C.

Analisando a influência da concentração de Zr na composição do óxido misto de Ti_xZr_{1-x}O₂ pode-se constatar que a zircônia exerce papel importante na decomposição do NOx. Isto porque, o aumento da concentração de Zr associado ao Mo favorece o processo de conversão do NOx a elevadas temperaturas. Pelo aumento na quantidade de sítios ácidos, bem como pelas diferentes interações que

surtem entre os componentes do catalisador após a calcinação. Como já se sabe, os óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, possui uma elevada acidez superficial e um desequilíbrio de carga devido a geração de ligações Ti-O-Zr .

Segundo Brandhorst et al., (2005) os catalisadores de SCR- NH_3 , devem ter forte acidez de superfície, uma vez que apenas a amônia fortemente ligada a sítios de superfície ácida parece ser mais ativo na reação de SCR- NH_3 . Ainda segundo Brandhorst et al., (2005), um óxido de metal ácido em combinação com um suporte de superfície ácida parece dar catalisadores mais ativos. Sendo assim, a seletividade do catalisador depende tanto da natureza do componente ativo, quanto das propriedades superficiais do suporte.

CONCLUSÕES

- O método de síntese de pós cerâmicos denominado de método Pechini atendeu as expectativas iniciais deste trabalho, mostrando-se ser eficiente na obtenção dos suportes catalíticos do tipo $Ti_xZr_{1-x}O_2$ contendo diferentes concentrações ($x= 0, 0,25, 0,5, 0,75$ e 1 moles de Zr) do elemento dopante.
- De acordo com os difratogramas de raios X, a composição do TiO_2 puro, mostrou a medida que a temperatura de calcinação variava, a formação da fase anatásio bem como a formação da fase rutilo pelo aumento no tamanho de cristalito.
- Comportamento semelhante foi observado com relação à composição do ZrO_2 puro, onde este apresentou a formação da fase ZrO_2 tetragonal, como também a formação da fase ZrO_2 monoclinica.
- No que diz respeito à amostra de composição 0,25 moles de Zr, esta apresentou fase majoritária de TiO_2 (anatásio) em sua estrutura, no entanto, isto só ocorreu para as temperaturas de 500 a 700°C.
- Porém, quando a temperatura de calcinação foi elevada de 800 a 900°C, esta apresentou a formação de uma fase segregada, composta de ZrO_2 tetragonal em sua estrutura.
- A amostra de composição 0,5 moles de Zr, apresentou à medida que se elevava sua temperatura de calcinação uma mistura de ambas as fases de TiO_2 de estrutura anatásio, quanto de ZrO_2 de estrutura tetragonal.
- No entanto, a amostra de composição 0,75 moles de Zr, apresentou-se como fase única de ZrO_2 de estrutura tetragonal para todas as temperaturas de calcinação estudadas.
- Observa-se, assim, a influência exercida tanto pelo dopante quanto pela temperatura de calcinação sobre a formação da estrutura desse tipo de material.
- Os tamanhos médios de cristalitos variaram muito de acordo com a concentração do elemento dopante. Nas amostras em que a concentração do

dopante foi zero este variaram entre 10,5 e 81,7 nm para o TiO_2 puro, enquanto que para o ZrO_2 puro este variou entre 8,8 e 68,7 nm.

- No tocante ao tamanho médio dos cristalitos das amostras dopadas, este variou entre 4,8 a 14,6 nm para a amostra de composição 0,25 moles de Zr, de 6,54 a 15,6 nm para a amostra de composição com 0,5 moles de Zr e de 9,2 a 14,7 nm para a amostra de composição com 0,75 moles de Zr.
- As amostras dopadas calcinadas a 500, 600, 700, 800 e 900°C apresentaram poros de dimensão meso em suas estruturas.
- As diferentes temperaturas de calcinação aplicadas não influenciaram, aparentemente, na morfologia dos aglomerados de partículas unitárias das amostras analisadas.
- Por outro lado, as diferentes temperaturas de calcinação exerceram influência evidente na morfologia dos poros formados, pois foi observado que a maior temperatura de calcinação utilizada levou à formação de poros maiores, mais abertos e de formato cilíndrico, enquanto que as amostras calcinadas nas temperaturas de 500 e 600°C, apresentaram-se com poros mais estreitos, sem forma definida.
- As diferentes temperaturas de calcinação aplicadas influenciaram significativamente na morfologia dos aglomerados de partículas unitárias das amostras analisadas.
- Os catalisadores de composição $\text{Mo/Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (cuja concentração de Zr assumiram valores de 0,25; 0,5 e 0,75 moles) não apresentaram desempenho catalítico satisfatório para a reação de *Water Gas Shift* (WGRS), envolvendo uma carga gasosa rica em H_2S (reação *Sour Gas Shift*), nas condições reacionais adotadas neste trabalho.
- Pode-se afirmar que o sistema catalítico desenvolvido neste trabalho, mostrou-se inerte para a aplicação catalítica mencionada. Atingindo valores percentuais de conversão do CO inferiores a 5% para todas as amostras analisadas.
- Os sistemas catalíticos analisados apresentam composição estrutural favorável e características físicas adequadas para a redução de compostos nitrogenados (NO e NO_2) em processos de redução catalíticos com amônia (SCR- NH_3).

- As amostras analisadas até o momento apresentaram consideráveis percentuais de conversão à reação de SCR-NH₃. Atingindo patamares em torno de 58% em temperaturas acima de 450°C, aumentando bastante a conversão à medida que temperatura se eleva até 500°C.

SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Para maior aprofundamento deste trabalho de doutorado, as seguintes sugestões para pesquisas futuras devem ser consideradas:

- ❖ Tentar avaliar outro método de impregnação do metal molibdênio (Mo) sobre a superfície do suporte de óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. Bem como tentar estabelecer novos parâmetros de calcinação para que se tenha uma máxima dispersão do metal ao longo da superfície do suporte.
- ❖ Otimizar o teor de molibdênio na estrutura do suporte de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ visando sua aplicação na reação de Water Gas Shift (WGRS).
- ❖ Tentar obter pelo método Pechini catalisadores de molibdênio suportados em óxidos misto de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ em associação com um outro elemento dopante. E testá-lo na reação de water Gas Shift (WGRS).

REFERÊNCIAS

- ADAMS, T. A., BARTON, P., “A dynamic two-dimensional heterogeneous model for water gas shift reactors”, **International journal of hydrogen energy**, v. Xx, p. 1-15, 2009.
- AIKEN, J.D.; FINKE, R.G.; “A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis”; **Journal of molecular catalysis A-chemical**, V. 145, P. 1-44, 1999.
- ALBERICI, R.M., CANELA, M.C., EBERLIN, M.N., JARDIM, W.F.; “Catalyst deactivation in the gas phase destruction of nitrogen-containing organic compounds using TiO₂/UV–VIS”; **Applied Catalysis B: Environmental**; v.30, p. 389–397, 2001.
- ALIVISATOS, A. P., HARRIS, A. L., LEVINOS, N. J., STEIGERWALD, M. L., BRUS, L. E., “Electronic states of semiconductor clusters: homogeneous and inhomogeneous broadening of the optical spectrum”, **The Journal of Chemical Physics**., v 89, n. 7, 4001-4011, 1988.
- AMARAL, D., “**Otimização das condições de síntese do método Pechini para preparação de amostras cerâmicas de YBa₂Cu₃O_{7-x}**.” Dissertação de Mestrado Bauru-SP, 2007.
- ANDERSON, H. U., PENNEL, M. J., GUHA, J. P., “Polymeric Synthesis of lead Magnesium Niobate Powder”, **Advanced in Ceramic**, 21:91, 1987.
- ANDREEV, A. A., KAFEDJIYSKY, V. J., EDREVA-KARDIJEVA, R. M., “Active forms for water-gas shift reaction on NiMo-sulfide catalysts”, **Applied Catalysis A: General**, v.179, p. 223-228, 1999.
- ARMOR, J. N., “The multiple roles for catalysis in the production of H₂”, **Applied Catalysis A: General**, v.176, p. 159 -176, 1999.
- ASTRUC, D.; “Transition - metal Nanoparticles in Catalysis: From Historical Background to the State - of - the Art “. **Nanoparticles and Catalysis Wiley-VCH**: Weinheim, 2008.
- AZZAM, K.G., BABICH, I.V., SESHAN, K., LEFFERTS, L., “Single stage water gas shift conversion over Pt/TiO₂—Problem of catalyst deactivation”, **Applied Catalysis A: General**, v.338, p. 66–71, 2008.

BARBE, C.J., ARENDSE, F., COMTE, P., JIROUSEK, M., GRÄTZEL, M., “Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications”, **Journal American Ceramic Society**; v.80, p.3157, 1997.

BATISTA, M.S., ASSAF, E.M., ASSAF, J.M., TICIANELLI, E.A., “Double bed reactor for the simultaneous steam reforming of ethanol and water gas shift reactions.” **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 1204-9, 2006.

BAVYKIN, D. V., WALSH, F. C., “Elongated Titanate Nanostructures and their Applications”, **European Journal Inorganic Chemistry**, v.8, p. 977-997, 2009.

BIELANSKI, A., HABER, J., “in: Oxygen in Catalysis”, **Marcell Dekker**, New York, 1991.

BOUJDAY, S., WUNSCH, F., PORTES, P., BOCQUET, J. F., JUSTIN, C.C., “Photocatalytic and electronic properties of TiO₂ powders elaborated by sol–gel route and supercritical drying, Solar Energy Mater”; **Solar Cells**; v.83, p. 421–433, 2004.

BRAITHWAITE, S. E. R., (Eds.), J. H., “Molybdenum: An Outline of its Chemistry and Uses, Studies in Inorganic Chemistry”, Vol. 19, **Elsevier**, Amsterdam, 1994.

BRANDHORST, M., ZAJAC, J., JONES, D. J., ROZIÉRE, J., WOMES, M., JIMENEZ-LÓPEZ, A., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., “Cobalt-, copper- and iron-containing monolithic aluminosilicate-supported preparations for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures”, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 55, p. 267–276, 2005.

BRAUNAUER, S.; DEMIS, L. S.; DEMING, W. S.; TELLER, E.; “On a theory of the van der Waals adsorption of gases”, **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

BRUS, L., “Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory”, **Journal of Physics Chemistry**, v. 90, n. 12, 2555-2560, 1986.

BRUST, M., KIELY, C. J., “Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review”, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 202, n. 2-3, 175-186, 2002.

BU, S. J., JIN, Z. G., LIU, X. X., YANG, L. R., CHENG, Z. J., “Synthesis of TiO₂ porous thin films by polyethylene glycol templating and chemistry of the process”, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 673–679, 2005.

BURRI, D. R.; CHOI, K. M.; HAN, S. C., BURRI, A., PARK, S. E.; “Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene with CO₂ over TiO₂-ZrO₂ Bifunctional Catalyst”; **Bullet Korean Chemistry Society**, v. 28, p.53-58, 2007.

CÂMARA, M. S. C., “**Síntese e Caracterização a Nível Nanométrico da Fase $\text{Li}_2(\text{M})\text{Ti}_3\text{O}_8$, M = Zn, Co e Ni pelo Método Pechini**”, Tese de Doutorado, Programa de pós-Graduação em Química – UFSCar, São Carlos –SP, 2004.

CANTELLI, M., “**Potencialidade do uso de Solução Alcalina do íon Ferrato (IV) na Oxidação de Óxidos de Nitrogênio (NOx) Presente em Emissões Gasosas**”, Tese de Doutorado em recursos Hídricos, pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS, Porto Alegre – RS, Brasil, 2003.

CARP, O., HUISMAN, C.L., RELLER, A., “Photoinduced reactivity of titanium dioxide”; **Progressin Solid State Chemistry**, V.32, p. 133–177, 2004.

COSTA, A. C. F. M., VILAR, M. A., LIRA, H. L., KIMINAMI, R. H. G. A., GAMA, L., “Synthesis and characterization of TiO_2 nanoparticles”. **Cerâmica**, v. 52, p. 255-259, 2006.

CHANDRADASS, J., YOON, J. H., BAE, D., “Synthesis and characterization of zirconia doped alumina nanopowder by citrate–nitrate process”; **Materials Science and Engineering A**, v.473, p. 360–364, 2008.

CHATTERJEE, D., MAHATA, A., “Photoassisted Detoxification of Organic Pollutants on the Surface Modified TiO_2 Semiconductor Particulate System”. **Catalysis Communication**, v. 2, p. 1-3, 2001.

CHENGHUI, H., BINGHUA, L., HUILIANG, Z., JIANYI, S., “Characterization of TiO_2 – ZrO_2 and Isopropanol Catalytic Conversion”. **Acta Physico-Chimica Sinica**, 22(8): 993-998, 2006.

CHOQUE, V., DE LA PISCINA, P. R., MOLYNEUX, D., HOMS, N., “Ruthenium supported on new TiO_2 – ZrO_2 systems as catalysts for the partial oxidation of methane”, **Catalysis Today**, v.149, p. 248–253, 2010.

CHOW, G. M.; GONSALVES, K. E. Particle synthesis by chemical routes. In: EDELSTEIN, A. S.; CAMMARATA, R. C. **Nanomaterials: synthesis, properties and applications**. Bristol: Institute of Physics Publishing,. cap. 7. p. 55-56 2002.

CHOWDHURY, B. H., “Emission control alternatives for electric utility power plants”, **Energy Sources**, USA, v. 18, p. 393-406, 1996.

CHUAH, G.K., JAENICKE, S., CHEANG, S. A., CHAN, K. S., “The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia”; **Applied Catalysis A**; v.145, p. 267–284, 1996.

DAS, D., MISHRA, H.K., PARIDA, K.M., DALAI, A.K., "Preparation, physico-chemical characterization and catalytic activity of sulphated ZrO₂-TiO₂ mixed oxides", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, V.189, P. 271-282, 2002.

DATURI, M., CREMONA, A., MILELLA, F., BUSCA, G., VOGNA, E., "Characterisation of zirconia-titania powders prepared by coprecipitation"; **Journal of the European Ceramic Society**; v.18, n° 8, p1079-1087, 1998.

DEL GALLO, P., PHAM-HUU, C., YORK, A.P.E., LEDOUX, M.J., "Comparison of the Effects of Nitrogen Poisoning on Molybdenum Oxycarbide and Pt/ β -Zeolite Catalysts in the Isomerization of *n*-Heptane", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.35(10), p. 3302-3310, 1996.

DI PAOLA, A., CUFALO, G., ADDAMO, M., BELLARDITA, M., CAMPOSTRINI, R., ISCHIA, M., CECCATO, R., PALMISANO, L., "Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions", **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, V. 317, P. 366-376, 2008

DUH, L.-G., DAI, H.-T. and HSU, W.-Y., Synthesis and sintering behaviour in CeO₂-ZrO₂ ceramics. **Journal Materials Science**, v.23, p. 2786-2791, 1988.

EASTMAN, D., "Synthesis Gas by Partial Oxidation", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 1118-1122, 1956.

ESCRIBANO, V. S., LÓPEZ, E.F., PENNIZA, M., RESINI, C., AMORES, J.M.G., BUSCA, G., "Characterization of Cubic Ceria-Zirconia Powders by X-ray Diffraction and Vibrational and Electronic Spectroscopy", **Solid State Science**, n° 5, p. 1369-1376, Elsevier, 2003.

FERREIRA, H. S., RANGEL, M. C., "Nanotecnologia: Aspectos Gerais e Potencial de Aplicação em Catálise", **Química Nova**, V. 32, No. 7, 1860-1870, 2009.

FORCE, E. R., "Geology of Titanium-mineral Deposits", **Geological Society of America**, 1991.

FUNG, J.; WANG, I., "The Reaction Mechanism of C₆ Hydrocarbons over Acid-Base Bifunctional Catalysts, TiO₂-ZrO₂"; **Journal of Catalysis**; v.164, p. 166-172, 1996.

FUNG, J., WANG, I., "Dehydration of C₆-C₈ n-paraffins to aromatics over titania-zirconia catalysts"; **Journal of Catalysis**; v.130, p. 577-87, 1991.

GAMA, L. “**Estudo e Caracterização da Síntese do Espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ com Níquel pelo Método Pechini**”, Tese de Doutorado, Programa de pós-Graduação em Química – UFSCar, São Carlos –SP, 2000.

GANGULI, D., CHATTERJEE, M.; **Ceramic Powder Preparation : A Handbook Central Glass and Ceramic Research**, Kluwer Academic Publishers, Calcutá, Índia, 1997.

GARVIE, R. C., Stabilization of the tetragonal structure in the zirconia microcrystals. **Journal Physic Chemistry**, v.82, nº2, p 218-224, 1978.

GLEITER, H., “Nanostructured Materials: Basic Concepts microstructure”, **Acta Materials**, p.1-29, 2000.

GRENOBLE, D. C., ESTADT, M. M., “The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction: 1. The kinetics over supported metal catalysts”, **Journal of Catalysis**, V. 67, P. 90-102, 1981.

GOGUET, A., SHEKHTMAN, S., CAVALLARO, F., HARDACRE, C., MEUNIER, F.C., “Effect of the carburization of MoO_3 -based catalysts on the activity for butane hydroisomerization”, **Applied Catalysis A: General**, v. 344, p. 30–35, 2008.

GROVER, V., SHUKLA, R., TYAGI, A. K., “Facile synthesis of ZrO_2 powders: Control of morphology”, **Scripta Materials**, v. 57, p. 699–702, 2007.

HANNINK, R. H. J., KELLY, P. M., MUDDLE, B. C., “Transformation toughening in zirconia-containing ceramic”; **Journal of the American Ceramic Society**; v.83, p.461-87, 2000.

HANNINK, R. H. J., JOHNSTON, K. A., PASCOE, R. T., GARVIE, R. C., “Microstructural changes during isothermal aging of a calcia partially stabilized zirconia alloy. In *Advances in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia*”, ed. A. H. Heuer and L. W. Hobbs. **The American Ceramic Society**, Columbus, OH, pp. 116-136, 1981.

HANZL, E. R., “**Novas Rotas de Síntese de Óxido de Titânio e Misto Titânio-Zircônio Mesoestruturados via Método Sol-Gel por Template com Sulfactante**”, Dissertação de Mestrado em Química, Instituto de Química de São Paulo – SP, 2009.

HAO, Y., LI, J., YANG, X., WANG, X., LU, L., “Preparation of $ZrO_2-Al_2O_3$ composite membranes by sol-gel process and their characterization”; **Materials Science Engineering A**; v.367, p.243-247, 2004.

HENRY, C. R. Em *Nanocatalysis*; Heiz, U.; Landman, U., eds.; **Springer-Verlag**: Berlim, p. 245, 2007.

HEWER, T. L. R., “**Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**”; Dissertação de Mestrado, São Paulo-SP, 2006.

HIRANO, M., NAKAHARA, C., OTA, K., TANAIKE, O., INAGAKI, M., “Photoactivity and phase stability of ZrO₂-doped anatase-type TiO₂ directly formed as nanometer-sized particles by hydrolysis under hydrothermal conditions”; **Journal of Solid State Chemistry**; v.170, p.39–47, 2003.

HOFFMANN, M.R., MARTIN, S.T., CHOI, W., BAHNEMANN, D.W.; “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis”; **Chemical Reviews**; v.95; n°. 1, p. 69-96, 1995.

HOU, P., MEKKER, D., WISE, H., “Kinetic studies with a sulfur-tolerant water gas shift catalyst”, **Journal of Catalysis**, v. 80, p. 280-285, 1983.

HUANG, Y.; WANG, G.; VALENZUELA, R. X.; CORBERÁN, V. C. The thermal spreading of antimony oxides onto F₂O₃. **Applied Surface Science**, vol. 210, p. 346-352, 2003.

HLA, S. S., DUFFY, G.J., MORPETH, L.D., COUSINS, A., ROBERTS, D.G., HSU, Y., WANG, Y., KO, A., “Effect of Sulfation of Zirconia on Catalytic Performance in the Dehydration of Aliphatic Alcohols”, **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 56, p. 314-322, 2009.

JIANG, N., HAN, D., PARK, S., “Direct synthesis of mesoporous silicalite-1 supported TiO₂–ZrO₂ for the dehydrogenation of EB to styrene with CO₂”, **Catalysis Today**, v.141, p. 344–348, 2009.

KAGRAMANOV, G. G., NAZAROV, V. V., “Ceramic membranes with selective layers bases on SiO₂, TiO₂ and ZrO₂”; **Glass and Ceramics**; v.58, n.5-6, p.166-168, 2001.

KAKIHANA, M., OKUBO, T., ARIMA, M., NAKAMURA, Y., YASHIMA, M., & YOSHIMURA, M., “Polymerized Complex Rout to the Synthesis of Pure SrTiO₃ at Reduced Temperatures: Implication for Formation of Sr-Ti Heterometallic Citric Acid Complex”, **Journal of sol-gel science and technology**, v. 12, n.2, p.95-109, 1998.

KNÖZINGER, H.; TAGLAUER, E. Spreading and wetting. In: ERL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Preparation of solid catalyst**, 1^a ed. Weinhein: Wiley-VCH, 1999, 650.

KETTMAN, V., BALGAVY, P., SOKOL, L., “Characterization of a novel K-Co-Mo/Al₂O₃ water gas shift catalyst: I. Laser Raman and infrared studies of oxidic precursors”, **Journal Catalyst**, v.112, p.93-106, 1988.

KRIVEN, W. M., “Martensitic toughening of ceramics”, **Materials Science and Engineering**, A127(2), p. 249-255, 1990.

KIM, J-Y., KIM, C-S., CHANG, H-K., KIM, T-O., “Effects of ZrO₂ addition on phase stability and photocatalytic activity of ZrO₂/TiO₂ nanoparticles”, **Advanced Powder Technology**, v.21, p. 141–144, 2010.

KIM, E. J., HAHN, S-H., “Microstructural changes of microemulsion-mediated TiO₂ particles during calcination”, **Materials Letters**, v. 49, p. 244–249, 2001.

KISI, H. E., HOWARD, J. C., “Cristal struture of orthohombic zirconia in partially stabilized zirconia”; **Journal of the American Ceramic Society**; v.72, p.1757-1760, 1989.

KOCHLOEFL, K., in: Ertl, et al. (Eds.), Handbook on Heterogeneous Catalysis, Weinheim, Berlin, vol. 4 **VCH**, p.1831–1843, 1997.

KRYLOV, O.V., KISELEV, V.F., “Adsorption and Catalysis on Transition-metals and Their Oxides”, Eds. G. Ertl and R. Gomer **Springer**, New York, 1989.).

KLUG, H., and ALEXANDER, L., “Crystallite-size determination from line broadening. In X-ray Diffraction Procedures”, **John Willey and Sons**, New York, pp. 491-538, 1954.

KUNG, H.K., “Transition-metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis”, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 45, Eds. B. Delmon and J.T. Yates, **Elsevier**, Amsterdam, 1989.

LANIECKI, M., IGNACIK, M., “Water–gas shift reaction over sulfided molybdenum catalysts supported on TiO₂–ZrO₂ mixed oxides Support characterization and catalytic activity”; **Catalysis Today**; v.116, p.400–407, 2006.

LANIECKI, M., MALECKA-GRYCZ, M., DOMKA, F., “Water–gas shift reaction over sulfided molybdenum catalysts I. Alumina, titania and zirconia-supported catalysts”, **Applied Catalysis A: General**, v. 196, p. 293–303, 2000.

LEE, J. D., “**Química Inorgânica Não Tão Concisa**”, tradução da 5^a edição inglesa, 1999, 4^a reimpressão, Ed. Edgard Blücher, São Paulo – SP, Brasil, 2004.

LEITE, E. R.; SOUZA, C. M. G.; LONGO, E.; VARELA, J.A. “Influence of Polymerization on pH Synthesis of SrTiO₃: Part I, Characteristics of the Polymeric

Precursors and Thermal Composition”, **Cerâmica International**, v. 21, p. 143-152, 1995.

LESSING, P. A., “Mixed-cation oxide powders via polymerization precursors”, **Ceramics Bulletin**, p.785, 1989.

LI, Y., SUN, X., LI, H., WANG, S., WEI, Y., “Preparation of anatase TiO₂ nanoparticles with high thermal stability and specific surface area by alcoholthermal method”, **Powder Technology**, V. 194, P. 149–152, 2009.

LIMA, Z. M., “**Nova Rota de Síntese de Nanopartículas de NiMn₂O₄ Usando o Método Sol-Gel Protéico**”, Dissertação de Mestrado, Fortaleza – CE, 2011.

LONE-WEN, T., LESSING, P. A., “Modified resin – intermediate processing of perovskite powder: Part 1. Optimization of polymeric precursors”, **Journal Materials Research**, V. 7(2): 502, 1992.

LOPES, D. G.; “**Análise Técnica e Econômica da Inserção da Tecnologia de Produção de Hidrogênio a partir da Reforma do Etanol para a Geração de Energia Elétrica com Células a Combustível**”, Tese Doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2009.

LUÍS, A.M., NEVES, M.C., MENDONÇA, M.H., MONTEIRO, O.C., “Influence of calcination parameters on the TiO₂ photocatalytic properties”, **Materials Chemistry and Physics**, V.125, P. 20-25, 2010.

LUNSFORD, J.H., “Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century”, **Catalysis Today**, v.63, p.165, 2000.

MAIA, D. F., “**Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas para Separação de Óleo/Água**”, Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande- PB, 2006.

MAIA, A., “Titânio: **Balço Mineral Brasileiro**”. Brasília, p. 1-23, 2001.

MAMANI, J. B. **Estrutura e propriedades de nanopartículas preparadas via sol-gel**. 184p. Tese (Doutorado). Instituto de Física, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2009.

MAO, D.S.; LU, G.Z.; CHEN, Q.L.; XIE, Z.K.; ZHANG, Y.X.; “Catalytic Performance of B₂O₃/TiO₂–ZrO₂ for Vapor-Phase Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime: The Effect of Boria Loading “, **Catalysis Letters**, v.77, n 1-3, p. 119-124, 2001.

MARCOS, P. J. B., GOUVÊA, D., “Efeito da segregação e solubilização do MgO na morfologia de pós de ZrO₂ durante a síntese pelo método Pechini”; **Cerâmica**; v.50, p.38-42, 2004.

MAHSHID, S., ASKARI, M., GHAMSARI, M. S., “Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution”; **Journal of Materials Processing Technology**; v.189, p.296–300, 2007.

MARTINS, C. A., “**Emissões de NO_x em Combustor Pulsante do Tubo de RJKE Operando com Combustível Gasoso**”, Dissertação de Mestrado em Ciência Espacial/ Combustão e Propulsão, pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, São José dos Campos – SP, Brasil, 1998.

MATSUDA, T., KODAMA, H., SAKAGAMI, H., TAKAHASHI, N., “Comparison of the catalytic properties of H₂-reduced Pt/MoO₃ and of Pt/zeolites for the conversions of pentane and heptane”, **Applied Catalysis A: General**, v. 248, p.269-278, 2003.

MAZALI, I. O., “**Sistemas Químicos Integrados: Óxidos Semicondutores (SnO₂, TiO₂ e Nb₂O₅) Obtidos Pelo Processo MOD nos Poros de Matrizes com Esqueleto Niobofosfato e de Sílica (VYCOR)**”, Tese de Doutorado em Química, Instituto de Química da Universidade estadual de Campinas, São Paulo – SP, 2001.

MISHRA, T., “Anion supported TiO₂–ZrO₂ nanomaterial synthesized by reverse microemulsion technique as an efficient catalyst for solvent free nitration of halobenzene”, **Catalysis Communications**, v. 9, p. 21–26, 2008.

MONTICONE, R., TUFEU, A.V., KANAIEV, SCOLAN, E., SANCHEZ, C., “Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles: does it exist”, **Applied Surface Science**, v.162–163, p. 565–570, 2000.

MOORE, R.B., "Economic Feasibility of Advanced Technology for Hydrogen Production from Fossil Fuels," **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 8, No. 11/12, p. 905-911, 1983.

NAGARAJAN, V. S. and RAO, K. J., Evolution of crystallite zirconia structure in heat-treated ceria stabilized zirconia gels. **Journal Materials Research.**, nº 6, v.12, p 2688-2693, 1991.

NEIVA, L. S., “**Desenvolvimento de Catalisadores de Cu/CeO₂ para utilização na Reação de Oxidação Preferencial de CO (PROX)**”, Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande- PB, 2011.

NEPPOLIAN, B.; WANG, Q.; YAMASHITA, H.; CHOI, H., “Synthesis and characterization of ZrO₂–TiO₂ binary oxide semiconductor nanoparticles: Application

and interparticle electron transfer process”, **Applied Catalysis A: General**, v. 333, p. 264–271, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F., “A Fotocatálise Heterogênea e Sua Aplicação Ambiental”; **Química Nova**, v.21, p.1-4, 1998.

OZIN, G.A., “Nanochemistry - synthesis in diminishing dimensions”, **Advanced Materials**, v. 4, 612, 1992.

PARK, S. S. J. G., JUNG, J. C, B. S-H., KIM, T. J, C. Y-M., OH, S-H., SONG, I. K., “Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen over palladium catalysts supported on TiO₂–ZrO₂ mixed metal oxides”, **Catalysis Communications**, v.10, p. 1762–1765, 2009.

PECHINI, M. P. “Metedology of preparing lead and alkaline: earth, litanates and niobates and coating. Method using the same to for a capacitor”. **US Patent** 3.330.697. July of 1967.

PEREIRA, L. G., ARAÚJO, A. S., SOUZA, M. J.B., PEDROSA, A. M.G., SANTOS, M. R. C., SANTOS, I. M.G., SOLEDADE, L. E.B., SOUZA, A. G., “MoO₃-based HDS catalyst obtained by the polymeric precursor method”, **Materials Letters**, v.60, p. 2638–264, 2006.

PÉREZ-HERNÁNDEZ, R., MENDONZA-ANAYA, D., FERNÁNDEZ, M. E., GÓMES-CORTÉS, A., “Synthesis of mixed ZrO₂–TiO₂ oxides by sol–gel: Microstructural characterization and infrared spectroscopy studies of NO_x”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 281, p.200–206, 2008.

QUORZAL, S., TAMIMI, M., ASSABBANE, A., AIT-ICHOU, Y., **Journal of colloid and Interface Science**, V. 286, P. 621, 2005.

READ, J. S.; “Principles of Ceramics Processing”; **John Wiley & Sons**, New York, 1995.

REDDY, B. M., KHAN, A., “Recent Advances on TiO₂-ZrO₂ Mixed Oxides as Catalysts and Catalyst Supports”, **Catalysis Reviews**, V.47, P.257–296, 2005.

REDDY, B. M., CHOWDHURY, B., REDDY, E.P., FERNÁNDEZ, A., “Characterization of MoO₃/TiO₂–ZrO₂ catalysts by XPS and other techniques”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 162, p. 431–441, 2000.

RIBEIRO, P. C., “Avaliação de Relação de Ácido Cítrico/Cátions Metálicos na Estrutura e Morfologia de Nanopós de TiO₂ Sintetizado Pelo Método Pechini

para Uso como Fotocatalisador”, Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais – UFCG, Campina Grande – PB, 2011.

RIBEIRO, M. A., “**Síntese pelo Método Pechini e Caracterização de Filmes Finos de ZnO dopado com Cobalto**”, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFCG, Campina Grande – PB, 2008.

RINALDI, N., KUBOTA, T., OKAMOTO, Y., “Effect of citric acid addition on the hydrodesulfurization activity of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts”, **Applied Catalysis A: General**, v. 374, p. 228-236, 2010.

RODRIGUES, C. M., “**Desenvolvimento de Materiais Nanoestruturados Baseados em Óxidos Mistos de Metais de Transição (Ti, Zr)**”, Dissertação de Mestrado em Química, Instituto de Química da Universidade estadual de Campinas, São Paulo – SP, 2007.

RUIZ, A. M., SAKAI, G., CORNET, A., SHIMANOE, K., MORANTE, J.R., YAMAZOE, N., “Microstructure control of thermally stable TiO_2 obtained by hydrothermal process for gas sensors”, **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.103, p. 312–317, 2004.

SALARI, M., KHOJE, S. M. M., MARASHI, P., REZAEI, M., “Synthesis of TiO_2 nanoparticles via a novel mechanochemical method”, **Journal of Alloys and Compounds**; v. 469, p. 386–390, 2009.

SALEIRO, G. T., CARDOSO, S. L., TOLEDO, R., HOLANDA, J. N. F., “Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha”, **Cerâmica**, V. 56, P. 162-167, 2010.

SANTOS, J.G., MELO, E. E., CUNHA, J. W. D. E., OGASAWARA, T., “Aspectos e Características da Transição Anatásio e Rutilo”, In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, **Anais: Natal: CBECIMAT**, 2002.

SANTOS, L. R. B., SANTILLI, C. V., LARBOT, A., PERSIN, M., PULCINELLI, S. H., “Influence of membrane-solution interface on the selectivity of SnO_2 ultrafiltration membranes”; **Separation and Purification Technology**; v.22-23, p.17-22, 2001.

SILVA, A. S., “**Avaliação de Catalisadores de NiO e MoO_3 , Suportados em MCM-41, na Obtenção de Biodiesel de Óleo de Algodão**”, Tese de Doutorado em Engenharia de Processo, pela Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande – PB, Brasil, 2011.

SOHN, J. R., LEE, S. H., "Effect of TiO₂-ZrO₂ composition on catalytic activity of supported NiSO₄ for ethylene dimerization", **Applied Catalysis A: General**, v. 321, p. 27-34, 2007.

SOUZA, C. D. C., "**Síntese e Modificação Com Ferro de Zeólita Ferrierita Visando a Redução Catalítica de NOx Com Propano**", Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 2007.

SOUZA, M. M. V. M., "Geração de Hidrogênio a partir do Gás Natural para Células Combustíveis", **Premio MERCOSUR de Ciência e Tecnologia**, Escola de Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

SOUZA, M. M. V. M., "**Reforma do Metano com CO₂ em Catalisadores de Pt/ZrO₂/Al₂O₃**". Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2001.

SCARIOT, M.; "**Desenvolvimento de nanocatalisadores de Cobalto e Rutênio em líquidos iônicos**"; Dissertação de Mestrado, Porto Alegre-RS, 2008.

SCHAEDLER, T. A.; FABRICHNAYA, O.; LEVI, C. G., "Phase equilibria in the TiO₂-YO_{1.5}-ZrO₂ system", **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 2509-2520, 2008.

SHI, J. L., LIN, Z. X., YEN, T. S., Effect of dopants on the crystallite growth of superfine zirconia powder. In Technical Report PB95-247789. **The Institute of Scientific and Technical Information of China**, pp. 1-6, 1994.

SMITH, D. L., "Thin-Film Deposition", **McGraw-Hill**, p.1, 1995.

SUBBARAO, E. C., "Advances in Ceramics, Science and Technology of zirconia"; **The American Ceramic Society**, Vol. 3, p.8, New York 1981.

SUNADA, K., KIKUCHI, Y., HASHIMOTO, K., FUJISHIMA, A.; "Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts"; **Environmental Science and Technology** ; V. 32, P. 726-728, 1998.

TAKAHASHI, K., SHIBAGAKI, M., MATSUSHITA, H., **EP 585053-A, EP 585053- A1, JP6065127-A, US5576467-A**, 1996.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S., "Principais Métodos de caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno", **Química Nova**, Vol. 24, No. 6, p. 808-818, 2001.

TSIGDINOS, G. A., SWANSON, W.W., "High surface area molybdenum catalysts: preparation, characterization, and activity", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 17:3, p. 208-214, 1978.

VIANA, M. M., SOARES, V.F., MOHALLEM, N.D.S., "Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles", **Ceramics International**, v. 36, p. 2047–2053, 2010.

VIANA, K.M.S., LIRA, H.L., COSTA, A.C.F.M., GAMA, L., "Avaliação do Desempenho de Membranas de TiO₂ Para Tratamento de Efluentes em Escala de Bancada", **17º CBECIMat**, 15-19 Novembro, Foz do Iguaçu –PR, 2006.

YAMAMOTO, S., KAKIHANA, M., KATO, S., "A polymer complex solution route to the low-temperature synthesis of tetragonal Zr_{0.88}Ce_{0.12}O₂ with a reduced amount of organic substance", **Journal of Alloys and Compounds**, nº 297, p.81-86, Japan, 2000.

YORK, A.P.E., PHAM-HUU, C., DEL GALLO, P., BLEKKAN, E.A., LEDOUX, M.J., "Comparative effect of organosulfur compounds on catalysts for the n-heptane isomerization reaction at medium pressure: Mo₂C-oxygen-modified, MoO₃-carbon-modified, Pt/?-Al₂O₃ and Pt/β-zeolite." **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35(3), p. 672-682, 1996.

YOSHIDA, S., SAKAKI, S., KOBAYASHI, H., "Electronic Processes in Catalysis", **A Quantum Chemical Approach to Catalysis**, VCH, New York, 1994.

WANG, X., LI, M., LI, S., WANG, H., WANG, S., MA, X., "Hydrogen production by glycerol steam reforming with/without calcium oxide sorbent: A comparative study of thermodynamic and experimental work"; **Fuel Processing Technology**, v 91, p. 1812–1818, 2010.

WANG, J. X., SPENCER, J., BUTLER, J., Cai, Y., "Optimization of CoMo-based Catalysts in the Sour Gas Shift Process", **Süd-Chemie Inc.**, 1600 W. Hill St., Louisville, KY 40210 USA, 2002.

WANG, H., "Removing hydrogen cyanide and carbon oxysulphide from a gás mixture", **European Patent Application**, 90200174.2, 1990.

WANG, Y., HERRON, N., "Chemical effects on the optical properties of semiconductor particles", **Journal of Physics Chemistry**, n. 91, n. 19, 5005-5008, 1987.

WEI-HSIN, C., MU-RONG, L., TSUNG, L. J., MING-HONG, C., "Modeling and simulation of hydrogen generation from hightemperature and low-temperature water

gas shift reactions”, **International Journal of hydrogen energy**, v.33, p. 6644-6656, 2008.

WIDEGREN, J.A.; FINKE, R.G.; “A Review of the Problem of Distinguishing True Homogeneous Catalysis from Soluble or Other Metal-particle Heterogeneous Catalysis under Reducing Conditions”; **Journal of molecular catalysis A-chemical**, V.198, P. 317-341, 2003.

XU, H., QIN, D. H., YANG, Z., LI, H. L., “Fabrication and characterization of highly ordered zirconia nanowire arrays by sol-gel template method”; **Materials Chemistry and Physics**; v.80, p.524-528, 2003.

ZARBIN, A. J. G.; “Química de (Nano) Materiais”; **Química Nova**, Vol. 30, No. 6, 1469-1479, 2007.

ZARBIN, A. J. G., “**Novos nanocompósitos obtidos pelas interações, de compostos organometálicos e polímeros condutores com vidros porosos**”, Tese de Doutorado, IQ-Unicamp, 1997.

ZOU, H.; LIN, Y.S.; “Structural and surface chemical properties of sol-gel derived $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ oxides”; **Applied Catalysis A: General**; v.265, p.35-42, 2004.