



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



DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE NiAl_2O_4 POR
REAÇÃO DE COMBUSTÃO PARA REFORMA A VAPOR DE
METANO

Elvia Leal

Campina Grande – PB
Março/2009

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

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE NiAl_2O_4 POR REAÇÃO DE
COMBUSTÃO PARA REFORMA A VAPOR DE METANO

Elvia Leal

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

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

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Campina Grande – PB
Março/2009



L453d

Leal, Elvia

Desenvolvimento de catalisadores de NiAl₂O₄ por reação de combustão para reforma a vapor de metano / Elvia Leal.- Campina Grande, 2009.

154 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

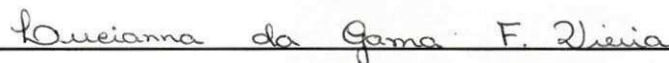
1. Metano como Combustível 2. Níquel 3. Catalisadores 4. Dissertação I. Vieira, Lucianna da Gama Fernandes, Dra. II. Costa, Ana Cristina Figueiredo de Melo, Dra. III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB) IV. Título

CDU 662.767.1(043)

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE NiAl_2O_4 POR REAÇÃO DE
COMBUSTÃO PARA REFORMA A VAPOR DE METANO**

Elvia Leal

Dissertação APROVADA em 05/03/2009 pela banca examinadora constituída
dos seguintes membros:



Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira
Orientadora
UAEMa – UFCG



Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Co-Orientadora
UAEMa – UFCG



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Examinador Interno
UAEP – UFCG



Dr. Artur José Santos Mascarenhas
Examinador Externo
IQ – UFBA

*Aos meus pais, Euclides Cândido Leal e
Teresinha Soares Leal pelo incentivo e exemplo
de vida que me estimularam a seguir adiante
com perseverança e honestidade, reforçando a
idéia de que, se trabalharmos com
determinação, chegaremos ao final de cada
projeto com sucesso.*

Tudo o que acontece, sucede por alguma razão...

VITAE DA CANDIDATA

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2006).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por ter colocado no meu caminho pessoas especiais.

Aos meus pais, Teresinha e Euclides, por toda compreensão, amor, e confiança depositados em mim. Aos meus irmãos pelos conselhos e incentivos recebidos nos momentos difíceis.

Às Professoras Dras. Lucianna da Gama Fernandes Vieira e Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, cujas orientações e experiências foram decisivas para a realização deste trabalho.

Às Professoras Dras. Heloysa Martins C. Andrade (IQ/UFBa) e Ruth Herta G. Aliaga Kiminami (DEMa/UFSCar) pela realização de alguns dos ensaios.

À Dra. Normanda Lino de Freitas pela realização dos ensaios de distribuição granulométrica.

Aos Professores Dr. Hélio de Lucena Lira, Dr. Marcelo Silveira Rabello, Dra. Meiry Gláucia Rodrigues e Dr. Artur Mascarenhas (IQ/UFBa) pelas sugestões e correções realizadas neste trabalho. Bem como às Dras. Divanira Ferreira Maia e Bianca Viana de Sousa.

Às amigas Laédna, Débora, Patrícia e aos amigos Fábio Argolo e Jean Pierre pela colaboração nas discussões dos resultados e na preparação das amostras.

À Agência Nacional do Petróleo (ANP), pelo suporte financeiro para desenvolvimento deste trabalho.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

RESUMO

Esta pesquisa envolve a preparação e caracterização de catalisadores do tipo NiAl_2O_4 por reação de combustão, utilizando uréia e glicina como combustível, visando avaliar o desempenho dos mesmos em reações de reforma a vapor do metano. Os catalisadores foram obtidos de acordo com a química dos propelentes, nas razões $\Phi_e = 1$ (estequiométrica), $\Phi_e < 1$ (excesso de combustível) e $\Phi_e > 1$ (deficiência de combustível), utilizando como recipiente um cadinho de sílica vítrea. Durante a síntese foram medidos os parâmetros tempo e temperatura da chama de combustão. As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR), distribuição granulométrica, picnometria a gás, análise textural (BET/BJH), microscopia eletrônica de varredura (MEV), redução termoprogramada (TPR), e então, avaliadas cataliticamente na reação de reforma a vapor do metano. Observou-se, portanto, que o tipo e o teor de combustível, utilizado na preparação dos catalisadores, interferiram significativamente no comportamento da reação e, conseqüentemente, na estrutura e morfologia dos mesmos. Todos os catalisadores apresentaram a fase majoritária do espinélio NiAl_2O_4 e fases secundárias como, NiO e Ni , além de uma larga distribuição do tamanho mediano de aglomerados. Estruturalmente observou-se que as amostras obtidas com uréia apresentaram um aumento no tamanho de cristalito e cristalinidade com o aumento do teor de combustível, enquanto que nas amostras obtidas com glicina, o comportamento foi quase inverso, pois com o aumento do teor de combustível, menor foi o tamanho de cristalito e a cristalinidade apresentada por estas. Quanto à morfologia, observou-se, a presença de grandes aglomerados com larga distribuição de tamanho para todas as amostras, especialmente para as obtidas com uréia. As amostras obtidas com uréia apresentaram aglomerados com aspecto rígido, constituídos por finas partículas interligadas, e elevada área superficial, enquanto que as amostras obtidas com glicina apresentaram aglomerados de aspecto esponjoso, de fácil desaglomeração e baixa área superficial. Quanto aos testes catalíticos, todas as amostras apresentaram alta conversão do metano em gás de síntese, porém com rápida desativação, devido à grande deposição de coque sobre as superfícies das fases ativas.

ABSTRACT

This research involves the preparation and characterization of NiAl_2O_4 catalysts by combustion reaction, using urea and glycine as fuel, and to evaluate their catalytic performance of them in steam reforming of methane. The catalysts were obtained according to the propellants chemistry, with ratios $\Phi_e = 1$ (stoichiometric), $\Phi_e < 1$ (fuel-rich) and $\Phi_e > 1$ (fuel-deficient), using a vitreous silica crucible. During the synthesis the combustion parameters as flame time and temperature were measured. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), agglomerate size distribution, gas pycnometry, textural analysis (BET/BJH), scanning electronic microscopy (MEV), temperature-programmed reduction (TPR), and then, catalytically evaluated in the methane reforming reaction. It was observed that the type and fuel content, used in the catalysts preparation, interfered significantly in the reaction behavior, and consequently, in their structure and morphology. All the catalysts presented the NiAl_2O_4 spinel as major phase, and NiO and Ni as secondary phases, besides of a large median agglomerates size distribution. Structurally it was observed that the samples obtained with urea presented an increase in the crystallite size and crystallinity with the increasing fuel content. On the other hand, for the samples obtained with glycine, the behavior was almost opposite, because with the increasing fuel content, smaller crystallite size and crystallinity were observed. Regarding morphology, it was observed the presence of large agglomerates with large size distribution for all compositions, especially for those obtained with urea. However, it was also observed that the samples obtained with urea presented rigid agglomerates, constituted of interconnected fine particles and large surface area, whereas for the samples obtained with glycine, foamy and soft agglomerates, and smaller surface area were observed. Regarding the catalytic tests, all the samples presented high methane conversion to synthesis gas, but with rapid deactivation, due to coke deposition on the active phases surfaces.

PUBLICAÇÕES

LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M.; LIMA, J. F.; BARROS, B. S.; GAMA, L., Avaliação da deficiência do combustível uréia na síntese e caracterização estrutural e morfológica do catalisador NiAl_2O_4 . In: 18° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências de Materiais (CBECiMat), Porto de Galinhas-PE, Brasil, 24 a 28 de Novembro de 2008.

LEAL, E.; NEIVA, L. S.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L., Síntese do catalisador NiAl_2O_4 usando glicina como combustível na reação de combustão. In: Anais do XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), Recife-PE, Brasil, 14 a 17 de Setembro de 2008.

LEAL, E.; NEIVA, L. S.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M., Síntese do catalisador NiAl_2O_4 por reação de combustão variando o teor do combustível uréia. In: REMAP, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.3. p. 47-55, 2008.

GAMA L.; COSTA, A. C. F. M.; **LEAL, E.;** FREITAS, N. L.; LIRA, H. L., Evaluated of the structure and morphology of the NiAl_2O_4 catalysts obtained by combustion reaction using glycine as fuel, TMS 2009 138th Annual Meeting and Exhibition, San Francisco, California, February 15-19, 2009.

LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M.; FREITA, N. L.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L., NiAl_2O_4 catalysts prepared by combustion reaction using glycine as fuel, Materials Research Bulletin, 2009. Accepted for publication.

LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M.; NEIVA, L. S.; FREITA, N. L.; GAMA, L., Influência do teor de glicina na estrutura e morfologia do catalisador NiAl_2O_4 . In: Anais do 52° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis-SC, Brasil, junho de 2008.

LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M.; N. L.; LIRA, H. L.; GAMA, L., Influence of the glycine fuel on the structure and morphology of the NiAl_2O_4 catalysts. In: Proceedings of the 2nd International Congress on Ceramics (ICC), Verona, Italy, June– July, 2008.

SANTOS, P. T. A.; NEIVA, L. S.; **LEAL, E.;** COSTA, A. C. F. M.; JESUS, A. A.; ANDRADE, H. M. C. and GAMA, L., $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ catalysts to water gas shift reaction (WGSR) prepared by combustion reaction. In: Proceedings of the 2nd International Congress on Ceramics, Verona, Italy, 2008.

LEAL, E.; SOUSA, J.-P.L. M. L.; ARGOLO, F.; SASAKI, J. M.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L. Avaliação do teor de uréia na síntese por reação de combustão do catalisador NiAl_2O_4 . In: Anais do 52° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Guarujá – SP, Brasil, 2009.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
PUBLICAÇÕES	x
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE FIGURAS.....	xv
LISTA DE ABREVIações	xix
SIMBOLOGIA	xxi
1 INTRODUÇÃO	22
2 OBJETIVOS	25
2.1 Objetivo geral.....	25
2.2 Objetivos específicos	25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1 Pós cerâmicos nanoestruturados para uso em catalisadores	26
3.2 Estrutura cristalina do espinélio	28
3.2.1 Aluminato de níquel ($NiAl_2O_4$)	30
3.3 Reação de combustão	35
3.4 Combustíveis	39
3.4.1 <i>Uréia e glicina</i>	39
3.5 Catalisadores e suas propriedades	47
3.6 Processos de reforma do gás natural	50
3.6.1 <i>Reforma catalítica a vapor do metano</i>	52
4 METODOLOGIA	55
4.1 Reagentes	55
4.2 Métodos	55

4.2.1 Síntese do espinélio $NiAl_2O_4$	55
4.2.2 Medidas de temperatura e tempo	64
4.2.3 Caracterização	65
4.2.3.1 Caracterização estrutural	65
4.2.3.1.1 Difração de raios-X	65
4.2.3.1.2 Espectroscopia de infravermelho	66
4.2.3.2 Caracterização textural	66
4.2.3.2.1 Distribuição granulométrica	66
4.2.3.2.2 Picnometria a gás	66
4.2.3.2.3 Análise textural por adsorção de N_2	67
4.2.3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura	67
4.2.3.2.5 Redução termoprogramada	68
4.2.3.3 Teste catalítico	68
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1 Medidas de temperatura e tempo	69
5.2 Difratomia de raios-X	75
5.3 Espectroscopia de infravermelho	84
5.4 Distribuição granulométrica	87
5.5 Densidade verdadeira	93
5.6 Análise textural	94
5.7 Microscopia eletrônica de varredura	103
5.8 Análise de redução termoprogramada	114
5.9 Teste catalítico	117
6 CONCLUSÕES	122
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	124
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

APÊNDICE B – REDUÇÃO TERMOPROGRAMADA	145
APÊNDICE C – CROMATOGRAFIA GASOSA	147
ANEXO I	150
ANEXO II (cronograma)	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidades estequiométricas (em gramas) dos reagentes utilizados na síntese do NiAl_2O_4	59
Tabela 2: Quantidades (em gramas) dos reagentes (nitratos + uréia) utilizados na preparação das amostras de NiAl_2O_4	59
Tabela 3: Quantidades (em gramas) dos reagentes (nitratos + glicina) utilizados na preparação das amostras de NiAl_2O_4	60
Tabela 4: Resultados do tamanho médio de cristalito e da cristalinidade determinados por DRX para as amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível uréia.	81
Tabela 5: Resultados do tamanho médio de cristalito e da cristalinidade determinados por DRX para as amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível glicina.	82
Tabela 6: Diâmetros medianos dos aglomerados ($D_{50\%}$) referentes a todas as amostras estudadas do NiAl_2O_4	91
Tabela 7: Resultados da área superficial, tamanho de partícula, volume de poro e diâmetro de poros referentes às amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível uréia.	98
Tabela 8: Resultados da área superficial, diâmetro de partícula, volume de poro e diâmetro de poro referentes às amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível glicina.	99

APÊNDICE A

Tabela A: Equações das isotermas de adsorção	140
Tabela B: Classificação dos poros segundo seu diâmetro.	144

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Célula unitária de uma estrutura tipo espinélio (AB_2O_4). Os átomos "A" representam as posições de coordenação tetraédrica e os átomos de "B" representam as posições de coordenação octaédrica.	29
Figura 2: Reação de combustão para o espinélio $NiAl_2O_4$ usando uréia como combustível...	36
Figura 3: Estrutura molecular da uréia: (a) modelo 3D; (b) molécula.	40
Figura 4: Estrutura molecular da glicina: (a) modelo 3D; (b) molécula.	41
Figura 5: Comportamento da reação de combustão durante a síntese do $NiAl_2O_4$ utilizando uréia como combustível.	61
Figura 6: Comportamento da reação de combustão durante a síntese do $NiAl_2O_4$ utilizando glicina como combustível.	62
Figura 7: Produtos finais do espinélio de $NiAl_2O_4$ gerados na síntese via reação de combustão.	63
Figura 8: Fluxograma do processo da síntese por reação de combustão para obtenção dos catalisadores com estrutura do espinélio $NiAl_2O_4$	64
Figura 9: Comportamento da temperatura em função do tempo de reação durante a síntese das amostras de $NiAl_2O_4$ preparadas com a uréia como combustível.	70
Figura 10: Comportamento da temperatura em função do tempo de reação durante a síntese das amostras de $NiAl_2O_4$ preparadas com a glicina como combustível.	71
Figura 11: Representação gráfica do tempo de duração da chama de combustão durante a síntese das amostras de $NiAl_2O_4$ preparadas tanto com uréia quanto com glicina.	73
Figura 12: Representação gráfica da temperatura máxima da chama de combustão alcançada durante a síntese das amostras de $NiAl_2O_4$ preparadas tanto com uréia quanto com glicina.	74
Figura 13: Difratogramas de raios-X das amostras de $NiAl_2O_4$ obtidas com o combustível uréia nas diferentes proporções: 20UE - 20% em excesso; 10UE - 10% em excesso; UES - quantidade estequiométrica; 10UD - 10% em deficiência; e 20UD - 20% em deficiência.	76

Figura 14: Difractogramas de raios-X das amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível glicina nas diferentes proporções: 20GE - 20% em excesso; 10GE - 10% em excesso; GES - quantidade estequiométrica; 10GD - 10% em deficiência; e 20GD - 20% em deficiência. ...	79
Figura 15: Espectros na região do infravermelho referente às amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível uréia nas diferentes proporções: 20% em excesso de uréia (20UE); 10% em excesso de uréia (10UE); uréia na quantidade estequiométrica (UES); 10% em deficiência de uréia (10UD); e 20% em deficiência de uréia (20UD).	85
Figura 16: Espectros na região do infravermelho referente às amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível glicina nas diferentes proporções: 20% em excesso de glicina (20GE); 10% em excesso de glicina (10GE); glicina na quantidade estequiométrica (GES); 10% em deficiência de glicina (10GD); e 20% em deficiência de glicina (20GD).	86
Figura 17: Distribuição granulométrica das amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível uréia em diferentes proporções: 20% em deficiência de uréia (20UD); 10% em deficiência de uréia (10UD); uréia na quantidade estequiométrica (UES); 10% em excesso de uréia (10UE); e, 20% em excesso de uréia (20UE).	89
Figura 18: Distribuição granulométrica das amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível glicina em diferentes proporções: 20% em deficiência de glicina (20GD); 10% em deficiência de glicina (10GD); glicina na quantidade estequiométrica (GES); 10% em excesso de glicina (10GE); e, 20% em excesso de glicina (20GE).	90
Figura 19: Densidade verdadeira das amostras de NiAl_2O_4 em função do teor de combustível uréia utilizado na síntese.	93
Figura 20: Densidade verdadeira das amostras de NiAl_2O_4 em função do teor do combustível glicina utilizado na síntese.	94
Figura 21: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível uréia em diferentes proporções: 20UE - 20% em excesso; 10UE - 10% em excesso; UES - quantidade estequiométrica; 10UD - 10% em deficiência; e 20UD - 20% em deficiência.	95
Figura 22: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível glicina em diferentes proporções: 20GE - 20% em excesso; 10GE - 10% em excesso; GES - quantidade estequiométrica; 10GD - 10% em deficiência; e 20GD - 20% em deficiência.	97
Figura 23: Variação da área superficial e do volume de poro do NiAl_2O_4 em função do teor do combustível uréia utilizado na síntese.	101

Figura 24: Variação da área superficial e do volume de poro do NiAl_2O_4 em função do teor do combustível glicina utilizado na síntese.	102
Figura 25: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl_2O_4 obtida com 20% em deficiência de uréia (20UD): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k.	104
Figura 26: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl_2O_4 obtida com 10% em deficiência de uréia (10UD): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k.	105
Figura 27: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl_2O_4 obtida com uréia na estequiometria (UES): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k.....	106
Figura 28: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl_2O_4 obtida com 10% em excesso de uréia (10UE): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k.....	107
Figura 29: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl_2O_4 obtida com 20% em excesso de uréia (20UE): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k.....	108
Figura 30: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl_2O_4 obtida com 20% em deficiência de glicina (20GD): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k.	109
Figura 31: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl_2O_4 obtida com 10% em deficiência de glicina (10GD): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k.	110
Figura 32: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl_2O_4 obtida com glicina na estequiometria (GES): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k.....	111
Figura 33: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl_2O_4 obtida com 10% em excesso de glicina (10GE): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k... ..	112
Figura 34: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl_2O_4 obtida com 20% em excesso de glicina (20GE): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k... ..	113
Figura 35: Perfis de redução termoprogramada das amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível uréia.	115
Figura 36: Perfis de redução termoprogramada das amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível glicina.	116

Figura 37: Conversão de metano na reação de reforma para as amostras de NiAl_2O_4 . $T = 700^\circ\text{C}$, $\text{GHSV} = 45000 \text{ h}^{-1}$, razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3,0$	118
Figura 38: Razão H_2/CO na reação de reforma de CH_4 . $T = 700^\circ\text{C}$, $\text{GHSV} = 45000 \text{ h}^{-1}$, razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3,0$	119

APÊNDICE A

Figura A: Tipos de isotermas de adsorção na classificação da IUPAC	142
Figura B: Tipos mais frequentes de histerese em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros: P_0 é pressão de saturação e P a pressão de equilíbrio.	144

APÊNDICE C

Figura C: Esquema do aparelho de cromatografia gasosa.	148
--	-----

ANEXO

Figura I: Amostras de NiAl_2O_4 obtidas com uréia antes (direita) e após (esquerda) calcinação a 700°C por 1 hora.	150
Figura II: Amostras de NiAl_2O_4 obtidas com glicina antes (direita) e após (esquerda) calcinação a 700°C por 1 hora.	151
Figura III: Perda de massa apresentada pelas amostras de NiAl_2O_4 após calcinação a 700°C por 1 hora.	152

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

BDDT – Brunauer, Deming, Deming & Teller.

BET – Brunauer, Emmet e Teller, método usado para determinar a área superficial e o tamanho de partícula.

BJH – Brunauer, Joyner, Halenda, método usado para determinar o volume e diâmetro de poro.

CG – Cromatografia Gasosa

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

DCT – Detector de Condutividade Térmica.

DEMa – Departamento de Engenharia de Materiais.

DRX – Difração de Raios-X.

FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier.

GTL – Gas-to-Liquids

HTS – High Temperature Shift.

IQ/UFBA – Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry.

JCPDF – Joint Committee on Powder Diffraction Files

LEC – Laboratório de Caracterização Estrutural

LTS – Low Temperature Shift

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

OB – Balanço de Oxigênio

PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cells

RECAT – Rede de Catálise do Norte e Nordeste

TG/DTA – Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial

TPD – Dessorção termoprogramada

TPR – Redução Termoprogramada

UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

UFBa – Universidade Federal da Bahia

UFCEG – Universidade Federal de Campina Grande

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

WGSR – Water Gas Shift Reaction

SIMBOLOGIA

ϕ – Diâmetro de poro

Φ – Razão equivalente

Φ_e – Coeficiente estequiométrico dos elementos

Φ_m – Razão de mistura (relação combustível/oxidante na mistura)

$D_{50\%}$ – Diâmetro mediano de aglomerados

S_{BET} – Área superficial

D_{BET} – Diâmetro esférico equivalente

D – Densidade verdadeira

ΔG° – Variação de energia livre de Gibbs

ΔH° – Variação de entalpia

ΔS° – Variação de entropia

T – Temperatura

p – Pressão

E – Interação potencial

m – Massa

P/P_0 – Pressão relativa

V – Volume de gás adsorvido

P_0 – Pressão de saturação

1 INTRODUÇÃO

Diante do aumento do consumo mundial do petróleo e de sua iminente escassez, fontes de energia alternativa vêm sendo pesquisadas e avaliadas para que supram de forma eficaz às necessidades energéticas atuais. Logo, uma grande preocupação será o impacto ambiental que estas poderão trazer junto consigo. No entanto, diante da crescente preocupação com o controle da poluição ambiental, grande atenção tem sido dada à utilização de células combustíveis, em virtude do seu alto rendimento energético e de sua baixa emissão de poluentes.

Entre os combustíveis para emprego em células combustíveis, o hidrogênio é o mais eficiente. No entanto, para que se possa utilizar o H_2 como combustível, primeiro é necessário produzi-lo. No setor de gás natural, a reforma a vapor é um dos processos industriais mais empregados na conversão do gás natural, ou da nafta de petróleo, em gás de síntese ($CO + H_2$). Dentre os processos de reforma, a etapa realizada com metano (CH_4) é a mais desenvolvida industrialmente devido à disponibilidade do gás natural, rico em CH_4 (TRIMM, 1997, 1999). Através da reforma a vapor do metano, chega-se a produzir gás de síntese numa razão $H_2/CO = 3$ (ROSTRUP-NIELSEN, 1984).

A utilização de gás natural deve ser ampliada nas próximas décadas, seja para a geração de energia, para a síntese de outros hidrocarbonetos ou para a geração de gás de síntese (ROSTRUP-NIELSEN, 1994 e ARMOR, 1999). Em virtude da demanda por tecnologias cada vez mais flexíveis, que permitam processar cargas de diversas procedências, a diferentes temperaturas, existe o interesse pelo desenvolvimento de catalisadores que possam operar, com eficiência, em diferentes condições de operação. Em particular, é desejável a operação em temperaturas baixas com a finalidade de reduzir os custos de energia, além de aumentar a vida útil dos catalisadores, pela diminuição da severidade da operação (SOUSA et al., 1996).

O desenvolvimento de novos catalisadores é o grande desafio para o processo catalítico de geração de hidrogênio. Procuram-se novos materiais, que apresentem alta atividade, seletividade e estabilidade catalítica, objetivando a formação de fases altamente dispersas e ativas na superfície, com partículas

metálicas de tamanho nanométrico (SOUSA et al., 2004). A escolha adequada do catalisador terá conseqüências diretas nos custos do processo de produção do gás de síntese. Em particular, catalisadores a base de níquel (Ni) têm se destacado como materiais promissores devido a sua alta atividade intrínseca (FIERRO et al., 2005). Para este tipo de catalisador, o níquel metálico age como metal ativo na superfície das partículas e/ou grãos de um óxido, os quais são chamados de suportes ou substratos. A maioria dos estudos mostra que catalisadores à base de níquel normalmente são suportados em substratos de alumina (Al_2O_3) ou de sílica (SiO_2) (DEWAELE & FROMENT, 1999).

Espinélios em geral vem sendo usados como suportes catalíticos desde que sejam considerados estáveis, com elevada resistência a ácidos e álcalis, apresente alto ponto de fusão e elevada área superficial. O aluminato de níquel, NiAl_2O_4 , é um espinélio normal de metal de transição, que normalmente age como um suporte catalítico, podendo prover um efeito de estabilidade enquanto mantém um alto grau de inércia química. Uma maior estabilidade do níquel (Ni) é observada se este estiver suportado no aluminato de níquel que em outros suportes (AL-UBAID & WOLF, 1999). A alta área superficial do NiAl_2O_4 é de grande importância para propósitos catalíticos. Sabendo-se que a alta área superficial está associada com pequenos tamanhos de partículas, então, percebe-se a essencial importância da busca por métodos de síntese que favoreçam a obtenção de nanopartículas de aluminato de níquel.

Nos últimos anos, catalisadores heterogêneos vêm sendo produzidos em escala de laboratório por diferentes métodos químicos, tais como: método cerâmico convencional, microondas, processo sol-gel, co-precipitação química, precipitação hidrotérmica, microemulsão, método Pechini e sonoquímico. Além destes, recentemente, a síntese por reação de combustão tem despertado o interesse de alguns pesquisadores para desenvolvimento de materiais para aplicação em catálise. Este método consiste em uma reação química muito rápida e exotérmica para formação do material. Os nitratos metálicos, fonte de cátions para a formação do óxido metálico, reagem com um combustível redutor de maneira rápida, exotérmica e auto-sustentável. A reação exotérmica entra geralmente em ignição a uma temperatura inferior à temperatura de formação de fase alcançada pelo método de calcinação convencional. O resultado é usualmente um produto seco, cristalino,

de alta pureza, com homogeneidade química e geralmente com aspecto aglomerado poroso altamente friável (flocos porosos) (ZHANG & STANGLE, 1994 e ARUNA & PATIL, 1996). Dependendo do sistema a ser obtido e do tipo de combustível utilizado, estes aglomerados podem apresentar aspectos de esponja com alta porosidade, placas de formatos irregulares com porosidade apenas interpartícula, ou mesmo na forma de flocos de baixa porosidade (COSTA, 2007).

Desta forma, o método de síntese por reação de combustão tem se mostrado interessante para preparar novos catalisadores com características morfológicas e estruturais diferenciadas que permitam seu uso em diferentes processos químicos industriais com boa viabilidade econômica.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Consiste no desenvolvimento (preparação, caracterização e avaliação) de pós do sistema NiAl_2O_4 via método de reação de combustão, utilizando como combustíveis uréia e glicina, para serem avaliados como catalisadores na reforma a vapor de metano.

2.2 Objetivos específicos

Dentre os objetivos específicos temos:

- Sintetizar pós nanométricos de NiAl_2O_4 por reação de combustão utilizando uréia e glicina como combustíveis em diferentes proporções:
 - 20 % em excesso de combustível ($\Phi_e < 1$);
 - 10% em excesso de combustível ($\Phi_e < 1$);
 - composição estequiométrica ($\Phi_e = 1$);
 - 10% em deficiência de combustível ($\Phi_e > 1$);
 - 20% em deficiência de combustível ($\Phi_e > 1$).
- Avaliar como os parâmetros de síntese (temperatura e tempo da chama de combustão) afetam as propriedades estrutural e morfológica dos pós formados.
- Caracterizar pelas seguintes técnicas: difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), distribuição granulométrica, picnometria a gás, análise textural (BET/BJH), e, análise de redução termoprogramada (TPR).
- Realizar testes catalíticos exploratórios em escala de bancada para verificar a eficiência das amostras obtidas no processo de reforma a vapor do metano.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Pós cerâmicos nanoestruturados para uso em catalisadores

Desde 1980, uma atenção especial tem sido dada à preparação de pós na forma de óxidos monodispersos sub-micrométricos. Estes pós encontram aplicações em indústrias cerâmicas quando são requeridos materiais de alta performance, pois podem ter suas propriedades e características controladas em escala nano (CHEN et al., 2002). Estudos têm mostrado que materiais compostos de grãos nanométricos têm normalmente propriedades diferentes e, frequentemente, muito mais úteis, do que materiais com grãos mais grosseiros da mesma composição. Por exemplo, cerâmicas nano-estruturadas são mais resistentes e menos quebradiças do que os equivalentes de grãos maiores, e algumas apresentam escoamento plástico ou propriedades elásticas em temperaturas elevadas. Metais nano-estruturados são significativamente mais duros do que metais de grãos mais grosseiros, e materiais nano-estruturados são frequentemente mais ativos cataliticamente do que seus equivalentes convencionais (SANTOS, 2006).

Nos últimos anos, o desenvolvimento e uso de materiais nanoestruturados como catalisadores vem sendo apontado como um novo ramo de utilização não-convencional/tradicional para materiais cerâmicos. Em especial, a utilização de nanopartículas cerâmicas em catálise heterogênea abre um leque de oportunidades científico-econômicas em função dos diversos problemas em aberto que cercam tal aplicação e dos possíveis ganhos de escala almejados em novos processos industriais que empreguem catalisadores suportados por cerâmicas nanoestruturadas. Da mesma forma, o emprego de nanopartículas cerâmicas como catalisadores ou suporte de catalisadores vem sendo apontado como uma nova frente de desenvolvimento das indústrias cerâmica e química/catalítica, uma vez que o mesmo proporciona estender o limite de aplicações práticas usuais destes materiais (SANTOS, 2006).

Logo, muitos métodos de síntese têm sido desenvolvidos no intuito de se produzir partículas nanométricas, com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de

distribuição de tamanho, de forma a permitir obter poros interpartículas uniformes e de tamanhos controlados. Ou seja, a modelagem dos poros de nanoestruturas com aplicação em processos catalíticos precisa atingir duas metas essenciais: (a) gerar uma porosidade nas matrizes hospedeiras que permita o acesso dos reagentes (por exemplo, metano) aos sítios ativos, o que pode ser alcançado por uma área superficial específica elevada e mesoporosidade; (b) assegurar a acessibilidade dos sítios ativos metálicos com microporosidade (BOURY & CORRIU, 2000). Ciola (1981) citado por Fernandes (2005), afirma que, a acessibilidade da superfície dos materiais porosos aos gases e líquidos é de grande importância em processos de adsorção e também em reações heterogêneas.

Os óxidos metálicos mistos do tipo espinélio são uma importante classe de materiais catalíticos mundialmente investigados em diferentes campos de aplicações. Desta forma, grande interesse tem sido focado em materiais com estrutura do tipo espinélio tais como aluminatos de magnésio, zinco, cálcio e níquel (CHEN et al., 2002; OTERO AREÁN et al., 2001; WRZYSZCZ et al., 2001; MIMANI, 2001; FUMO et al., 1996) ou mesmo ferritas (óxidos do tipo AB_2O_4 composto por 70% de teor de Fe_2O_3) (WU et al., 2006), pois estes são interessantes como catalisadores bem como suportes para metais nobres substituindo alguns sistemas convencionais.

O aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) dopado com ferro, por exemplo, é conhecido por ser um bom catalisador para a redução de gases do tipo buteno, butano e butadieno (WRZYSZCZ et al., 2001; TOLEDO et al., 2000), e também é ativo na síntese do metanol e na redução seletiva do SO_x , especialmente com adição do cobre (WRZYSZCZ et al., 2001), e na desidrogenação de alcanos (VALENZUELA, et al., 1997). Este material é também de grande interesse como suportes para catalisadores bimetálicos de Pt-Sn usados na redução de gases SO_x com baixo peso molecular (WRZYSZCZ et al., 2001).

Os catalisadores de níquel suportado são utilizados em muitos processos que envolvem reações de hidrogenação e desidrogenação, por causa da sua elevada atividade e baixo custo (SUN et al., 2005). Diversas investigações foram conduzidas

utilizando catalisadores à base de níquel suportado em óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de magnésio (MgO) e óxido de lantânio (La_2O_3) na reforma do etanol, variando-se condições de processo como temperatura de reação, razão vapor/etanol e velocidade espacial, e avaliando-se o efeito desses parâmetros na atividade, seletividade e estabilidade do catalisador utilizado (ATHONASISU et al., 2002; GALVITA et al., 2001). Entre esses sistemas, os catalisadores baseados em níquel suportado em óxido de lantânio e em óxido de magnésio apresentaram alta atividade e estabilidade, destacando-se a elevada seletividade na produção de hidrogênio.

3.2 Estrutura cristalina do espinélio

Os óxidos do tipo espinélio são uma classe de compostos isoestruturais como o espinélio mineral MgAl_2O_4 que foi o primeiro a ser descoberto. Estes óxidos têm uma fórmula estrutural geral AB_2O_4 , onde A representa um cátion bivalente e B representa um cátion trivalente. A célula unitária destes óxidos é formada por oito sub-células e contém 32 átomos de oxigênio em uma estrutura cúbica de faces centrada. Dentro desta célula existem 64 posições equivalentes para os cátions de coordenação tetraédrica, que são os sítios A, porém apenas 8 posições são ocupadas; e 32 posições equivalentes para os cátions de coordenação octaédrica, que são os sítios B, com apenas 16 posições ocupadas. Esta estrutura cúbica é cristograficamente representada pelo grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. A fórmula do espinélio pode se desenvolver em ordem distinta dependendo da distribuição dos cátions bi e trivalentes na célula (GOMES, 2003).

Um espinélio chamado “normal” pode ser representado pela fórmula $(\text{A})[\text{B}_2]\text{O}_4$ onde os parênteses e colchetes indicam os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. O espinélio “invertido” acontece quando os íons A (bivalentes) bem como parte dos íons B (trivalentes) ocupam posições octaédricas, e a outra parte dos íons B ocupam a posição tetraédrica, sendo representado pela fórmula $(\text{B})[\text{AB}]\text{O}_4$. Um espinélio normal tem 8 cátions bivalentes nos 8 sítios A e 16 cátions trivalentes nos 16 sítios B; o espinélio invertido tem 8 cátions trivalentes nos sítios A, o restante dos cátions trivalentes e os 8 cátions bivalentes ficam aleatoriamente

orientados nos 16 sítios B (GOMES, 2003). No caso de um espinélio “misto”, a ocupação dos interstícios se dá de forma intermediária entre as estruturas normal e inversa.

A forma cristalográfica que melhor representa estas informações sobre o tipo de espinélio pode ser descrita pela fórmula $(A_{1-x}B_x)[B_{2-x}A_x]O_4$, onde x ($0 \leq x \leq 1$) representa o grau de inversão na estrutura do espinélio (SANTOS, 2005). Para x igual a ‘zero’ ($x = 0$), o espinélio dito “normal”, e para x igual a ‘um’ ($x = 1$), o espinélio é “invertido”. Agora, a altas temperaturas o espinélio tende a uma distribuição aleatória, cuja fórmula $(A_{0,335}B_{0,665})[B_{1,335}A_{0,665}]O_4$ representa o espinélio dito “misto” (ROELOFSEN et al., 1992).

A Figura 1 mostra uma estrutura do tipo espinélio AB_2O_4 , onde se observa uma célula unitária para um espinélio completamente normal, tendo os átomos de oxigênio, os cátions bivalentes (A) e trivalentes (B) posicionados para as coordenações tetraédrica e octaédrica, respectivamente (ANTONIO, 2006).

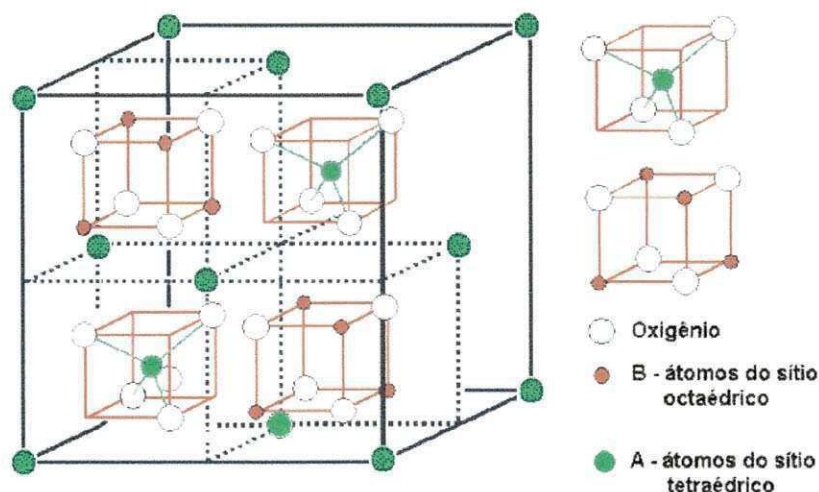


Figura 1: Célula unitária de uma estrutura tipo espinélio (AB_2O_4). Os átomos “A” representam as posições de coordenação tetraédrica e os átomos de “B” representam as posições de coordenação octaédrica.

Fonte: ANTONIO, 2006.

A distribuição dos cátions nos espinélios é função da temperatura, pressão e composição. O balanceamento entre as preferências por posições tetraédricas e octaédricas dos íons na estrutura depende de fatores, tais como: a carga, o raio iônico, os efeitos da energia de estabilização de campo-cristalino, polarização do ânion e variação na composição da solução sólida (RAMANKUTTY & SUGUNAN, 2001).

3.2.1 Aluminato de níquel ($NiAl_2O_4$)

O aluminato de níquel ($NiAl_2O_4$) é um óxido com estrutura típica de um espinélio parcialmente invertido, com fórmula geral $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$, onde $0,8 \leq x \leq 0,9$ (O'NEILL et al., 1991), e com dois sítios cristalograficamente não equivalentes, os sítios tetraédricos representados pelos parênteses "()" e os sítios octaédricos representados pelos colchetes "[]", com A e B representando os íons bivalentes (Ni^{2+}) e trivalentes (Al^{3+}), respectivamente (ROELOFSEN et al., 1992).

O grau de inversão x do aluminato de níquel tem sido amplamente investigado através de experimentos de transmissão ótica e estudos de difração de raios-X, assim como sua cinética de relaxação após resfriamento (BECKER et al., 1987 e RÖTTGER et al., 1997 *apud* LAGUNA-BERCERO et al., 2007). Sabe-se que o grau de inversão do $NiAl_2O_4$ é função da temperatura (PORTA et al., 1978 e O'NEILL et al., 1991), sendo quase invertido ($x \rightarrow 0,9$) a baixas temperaturas e tendendo a uma distribuição aleatória ($x = 2/3$) com o aumento da temperatura (MOCALA & NAVROTSKY, 1989). Estudos prévios comprovam que o $NiAl_2O_4$ se torna menos invertido quando aumenta a temperatura de resfriamento, até valores de grau de inversão próximos a 0,8 a 1200°C. Acima de 1250°C a redistribuição do cátion se torna tão rápida que não é possível resfriar corretamente; abaixo de 800°C a taxa de difusão do cátion se torna tão lenta que um equilíbrio interno completo é praticamente alcançado (LAGUNA-BERCERO et al., 2007). Ou seja, o grau de inversão x diminui com o aumento da temperatura de 800°C a 1200°C, mas permanece constante entre 1200°C e 1500°C (ROELOFSEN et al., 1992).

O aluminato de níquel é um potencial candidato para aplicações como ânodo em eletrólises de alumínio por causa da combinação única entre condutividade elétrica e difusividade química (KOU & SELMAN, 2000 e KURIEN et al., 2006). O aluminato de níquel também tem recebido grande atenção como um suporte catalítico devido a sua estabilidade química, alta resistência a ácidos e a álcalis, além do seu alto ponto de fusão, baixo custo e vida longa (HANSIN et al., 2008 e VIJAYA et al., 2008). A aplicação do aluminato de níquel está baseada nas propriedades ópticas e químicas dos seus metais de transição, fazendo com que tenham grande interesse para aplicações em pigmentos, revestimentos cerâmicos, catalisadores, e assim por diante (PEELAMEDU et al., 2002 e KURIEN et al., 2006).

O aluminato de níquel quando utilizado como suporte catalítico consegue fornecer um efeito de estabilidade enquanto mantém seu alto grau de inércia química. Uma maior estabilidade do níquel é observada se este estiver suportado em aluminato de níquel que em qualquer outro suporte (AL-UBAID & WOLF, 1988). O aluminato de níquel é um dos melhores suportes catalíticos para vários metais e óxidos (HUANG et al., 1988 e RODRIGUEZ et al., 1997). A elevada área superficial do NiAl_2O_4 é de primordial importância para propósitos catalíticos. Em geral, alta área superficial está associada com pequenos tamanhos de partículas. Portanto, sínteses que permitam a obtenção de aluminato de níquel com partículas em tamanho nanométricos serão de valiosa importância (JEEVANANDAM et al., 2002).

Recentemente, este material vem sendo objeto de grande pesquisa, dando relevância ao seu modo de preparo e às suas propriedades. O método convencional de preparação (reação de estado sólido entre óxidos metálicos), por exemplo, precisa de alta temperatura de calcinação e longos períodos de reação (FERNÁNDEZ COLINAS & OTERO AREÁN, 1994), o que resulta no espinélio NiAl_2O_4 com baixa área superficial. Entretanto, os métodos de co-precipitação (CESTEROS et al., 2000), precipitação homogênea (JEEVANANDAM et al., 2002) e sol-gel (OTERO AREÁN et al., 2001) têm sido usados para sintetizar o NiAl_2O_4 com pequeno tamanho de partícula e alta área superficial. O maior problema destes três métodos é a segregação de fases devido a diferente reatividade dos precursores individuais (CUI et al., 2005). Além destes, outros métodos também vêm sendo

utilizados, em especial, o método da síntese por reação de combustão, que recentemente vem se mostrando eficaz na obtenção de nanopartículas do NiAl_2O_4 (SANTOS et al., 2008).

Peelamedu et al. (2002) reportaram a rápida síntese e sinterização do NiAl_2O_4 pela reação direta entre pós de NiO e Al_2O_3 num campo de microondas de 2,45 GHz. A mistura dos pós de $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ quando pré-aquecida se torna um forte absorvedor de microondas, permitindo a formação do espinélio NiAl_2O_4 em questão de minutos. A temperaturas $> 500^\circ\text{C}$, o NiO absorve microondas mais fortemente que o Al_2O_3 , conduzindo assim a condições anisotérmicas na mistura pulverizada. Portanto, ao pré-aquecer a $T > 500^\circ\text{C}$, a mistura $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ atinge temperaturas de aproximadamente 1400°C , e a esta temperatura, a mistura reage para formar um pó compacto e denso de NiAl_2O_4 em apenas 15 minutos. Uma comparação com o método convencional de reação mostra que as reações por microondas são mais rápidas devido ao aumento de difusão das espécies associado com as condições anisotérmicas que existem numa mistura quando exposta a um campo de microondas.

Jeevanandam et al. (2002) sintetizaram nanopartículas de NiAl_2O_4 através do método sonoquímico juntamente com a ajuda da radiação de ultra-som, usada para gerar um efeito cavitacional, aproximando os precursores $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e uréia. A solução foi purgada com argônio durante 15 minutos e submetida a ultra-som de alta intensidade por 4 horas a uma temperatura de 25°C ainda em atmosfera de argônio. Os precursores, sob ação sonoquímica ($T = 80^\circ\text{C}$), e após total precipitação, levaram à formação de um gel de coloração azul claro que em seguida foi encaminhado para centrifugação. O gel foi lavado repetidas vezes com água destilada e, então, submetido a secagem a vácuo. O produto seco foi aquecido a 950°C por 14h rendendo nanopartículas de NiAl_2O_4 com tamanho de partícula de 13 nm e área superficial de $108 \text{ m}^2/\text{g}$, ou seja, dentro da média alcançada pelas demais técnicas mais usuais. Portanto, o uso de ultra-som juntamente com o método sonoquímico ajuda efetivamente na redução do tempo de precipitação e aproximação dos precursores, podendo assim, ajudar na preparação de outros materiais modernos.

Muralidharan et al. (2004) quando estudaram a influência de aluminatos metálicos, como o NiAl_2O_4 , quando dispersos numa matriz vítrea de SiO_2 , na preparação de nanocompósito $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ pelo método sol-gel, utilizando os precursores químicos tetraetilortosilicato (TEOS), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, observaram que o aluminato de níquel (mesmo em pequena quantidade) presente no nanocompósito levou a melhoras significativas nas propriedades do mesmo, como maior estabilidade térmica, maior dureza, etc., que levariam a aplicações tecnológicas bastante interessantes como em ópticas, catalisadores, etc.

Cui et al. (2005) através do método sol-gel, usando como agente gelatinizante o óxido de propileno, conseguiram sintetizar com sucesso nanopartículas esféricas do espinélio NiAl_2O_4 . O passo principal deste processo é que os íons de níquel hidratados precisam ser hidrolisados e condensados na superfície do gel de óxido de alumínio previamente formado. Durante o tratamento térmico, o NiO reage com a superfície das partículas amorfas de alumina para formar uma estrutura de pseudo-espinélio a 700°C , e do espinélio NiAl_2O_4 a 800°C . Os difratogramas de DRX mostraram que o NiO e o NiAl_2O_4 na superfície da alumina retarda a cristalização da alumina amorfa a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 800°C . Portanto, percebeu-se que a mistura de óxidos experimentou uma redução no tamanho de partícula quando passou de 700°C a 800°C , acompanhado pela transformação estrutural de pseudo-espinélio ao espinélio NiAl_2O_4 . Logo, este método de síntese de mistura de óxido foi realmente efetivo na obtenção de nanopartículas de NiAl_2O_4 com estreita distribuição de tamanho e larga área superficial.

Sahli et al. (2006) reportaram a obtenção de uma série de mistura de óxidos próximos ao NiAl_2O_4 (acima, abaixo e na razão estequiométrica $\text{Ni}/\text{Al} = 0,5$) através do método tipo sol-gel, com uso do ácido propiônico como solvente, e posterior calcinação a temperatura de 725°C ou superior. Observou-se que a estrutura do espinélio NiAl_2O_4 é uma estrutura não tolerante a excesso de Ni . Os autores observaram também que: i) se a razão Ni/Al for maior que 0,5, o NiO livre presente no espinélio irá favorecer a redução do níquel a baixas temperaturas; ii) a estrutura estequiométrica do espinélio NiAl_2O_4 parece difícil de ser obtida como fase pura, porém forma facilmente pequenas áreas de óxido de níquel livre; iii) se a razão Ni/Al

for menor que 0,5, a solução sólida de Al_2O_3 e NiAl_2O_4 será formada e maior área superficial será obtida; iv) que para obter boa performance na reforma de metano em gás de síntese com limitada formação de coque, pequenas partículas metálicas deverão ser obtidas; v) que o crescimento das partículas de Ni precisa ser limitado; vi) que as estruturas do espinélio NiAl_2O_4 abaixo da estequiometria apresentam as propriedades necessárias para serem consideradas catalisadores ativos, tais como: estabilidade da estrutura a baixa temperatura, alta dispersão do NiO dentro do espinélio, formação da fase Ni na mesma faixa de temperatura que a apresentada na reação catalítica e presença de óxido de níquel para limitar o crescimento das partículas (provavelmente pela formação da interação entre o níquel metálico fora da estrutura e o óxido de níquel da estrutura).

Shih & Leckie (2007) relataram a formação do espinélio NiAl_2O_4 durante a sinterização da caulinita e do óxido de níquel entre 990°C e 1480°C. A temperaturas mais baixas (990°C), o mecanismo de formação do NiAl_2O_4 foi mais provável pela reação entre o óxido de níquel e o espinélio defeituoso gerado a partir das séries de reações caulinita-mulita. A formação do NiAl_2O_4 pela mistura do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + NiO também foi confirmada neste estudo nas mesmas condições de sinterização. Além da temperatura e do tempo de sinterização, o procedimento da mistura das matérias-primas também tiveram grande influência na eficiência da incorporação do níquel. Após a mistura das matérias-primas num moinho de bolas, observou-se uma maior eficiência de incorporação, atingindo um raio de transformação (TR) maior que 90% para ambas as amostras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + NiO e de caulinita + NiO sinterizadas a 1250°C por 3h. Foram realizados testes prolongados de lixiviação (utilizando um fluido com pH 4,9) sobre amostras de NiO, NiAl_2O_4 , e produtos da sinterização da caulinita + NiO e da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + NiO, para avaliar a estabilidade do produto, e como resultado foi observado uma superioridade dos produtos de espinélio sobre o NiO na estabilização do níquel em relação a ataques ácidos.

Shin et al. (2008) mostraram a fabricação de filmes finos epitaxiais de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e do espinélio NiAl_2O_4 sobre um substrato de SrTiO_3 sob as mesmas condições de crescimento. Em particular, esta foi primeira vez que foi reportada a forma de crescimento epitaxial de filmes finos do espinélio NiAl_2O_4 . Ambos os filmes

apresentaram crescimento epitaxial cubo-sobre-cubo com boa textura no plano e fora do plano, e, além disso, foram considerados potenciais materiais para aplicações como camada protetora de diversos substratos cúbicos, inclusive o SrTiO_3 . O crescimento epitaxial dos filmes se deu através do uso de um sistema único de deposição (a 700°C) a laser multi-alvo que se aproxima de uma deposição sequencial da camada de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ seguida pela camada de NiO . A reação resultante entre o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e o Ni foi, portanto, a formação do filme epitaxial do espinélio NiAl_2O_4 .

3.3 Reação de combustão

O processo de "síntese por combustão", originada da tecnologia dos propelentes e explosivos, consiste em um processo pelo qual reações exotérmicas são usadas para produzir uma variedade de pós cerâmicos. O processo é baseado no princípio que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e resultando em um produto final (óxido), dentro de um curto período de tempo (JAIN et al., 1981).

A técnica de reação de combustão é um método fácil, seguro e rápido de se produzir pós cerâmicos. Dentre as principais vantagens desta técnica, temos que ela requer menos energia quando comparada com os processos de síntese de materiais cerâmicos convencionais, e que também, o tempo de processamento desta é significativamente reduzido para poucos minutos (FUMO, et al., 1996; MANOHARAN & PATIL, 1993). Além do mais, o método é bastante simples (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), o custo é relativamente baixo e normalmente leva a formação de produtos com estrutura e composição desejadas, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água (KIMINAMI et al., 2000).

O processo de reação por combustão vem sendo bastante utilizado na preparação de óxidos obtidos na forma de pós com partículas finas e com elevada área superficial. Inicialmente, as pesquisas sobre esse processo eram realizadas a

partir da combustão do precursor metálico “carboxilato de hidrazina”, conhecido por seu elevado teor de combustível em atmosfera de oxigênio, que favorecia a reação bastante rápida. Porém, a própria preparação deste precursor, considerada complexa, desmotivou a sua utilização na produção de óxidos (ROSE & COOPER, 1997).

Assim, um método alternativo para uso dessa técnica na síntese de pós foi desenvolvido por meio da utilização de reagentes de fácil oxidação (como nitratos) e de combustíveis que atuam como reagente redutor (como a uréia). Esse método é auto-sustentável após o início da reação e atinge altas temperaturas, que garantem a cristalização e formação de óxidos em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que evita a aglomeração das partículas que se formam. Portanto, é um método considerado simples por não envolver muitas etapas, e eficaz por produzir pós com a composição e estrutura cristalina desejada (ROSE & COOPER, 1997). A Figura 2 ilustra a reação de combustão para o espinélio NiAl_2O_4 usando uréia como combustível, onde se observa a chama produzida durante a reação realizada em cadinho de sílica. Cessada a chama formam-se os produtos na forma de “flocos” porosos.



Figura 2: Reação de combustão para o espinélio NiAl_2O_4 usando uréia como combustível.

As propriedades dos pós preparados pela combustão de misturas redutoras vão depender, entretanto, do tipo e teor de combustível, do tipo de precursor (acetatos, nitratos, sulfatos, carbonatos ou outros), do tipo de recipiente (cadinho de

sílica vítrea, porcelana, platina ou mesmo becker tipo pirex) e principalmente da fonte de aquecimento externa utilizada (placa aquecedora, forno mufla, manta aquecedora, forno microondas, etc.), os quais são parâmetros que determinam a temperatura e do tempo da chama de combustão gerada durante a síntese (COSTA et al., 2008a; DINIZ et al., 2004). Além disso, os limites de inflamabilidade dependem da direção de propagação da chama e ocorrem uma vez que a ignição tenha sido iniciada. Na maioria dos sistemas combustíveis, o limite de inflamabilidade torna-se maior quanto maior for a temperatura ou a pressão. Estes dois parâmetros influenciam consideravelmente no caráter reativo da reação de combustão (ROSE & COOPER, 1997).

Misturas contendo gases e vapores com o ar ou oxigênio explodem espontaneamente se a temperatura for suficientemente alta. A explosão só ocorre em elevadas pressões e com baixo teor de combustível, pois altos teores tendem a abaixar a temperatura e, mesmo em altas pressões, não ocorre explosão. Em relação a variação do teor de combustível com a temperatura é preciso que estes estejam na faixa onde há auto-ignição. Pois com o excesso de combustível, há uma grande liberação de gases, os quais tendem a absorver calor, reduzindo assim, a temperatura e impedindo que ocorra a auto-ignição. Por outro lado, com baixo teor de combustível não existe calor suficiente para ocorrer auto-ignição (ROSE & COOPER, 1997).

A base da técnica de síntese de pós via reação de combustão deriva de conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes. A mistura de combustão é composta por um combustível (reduztor) e um oxidante, e costuma ser caracterizada por certos parâmetros, tais como razão de mistura Φ_m (relação combustível/oxidante na mistura), razão equivalente Φ , coeficiente estequiométrico dos elementos Φ_e , entre outros (JAIN et al., 1981).

Jain et al. (1981), propuseram um método de cálculo simples para determinar o coeficiente estequiométrico elementar, aplicando o Φ_e , para sistemas com mais de um componente a fim de determinar rapidamente a estequiometria do sistema. O método se baseia no cálculo da valência total do combustível e do oxidante. Uma

mistura será estequiométrica quando o valor das respectivas valências for igual, isto é:

$$\Phi_e = \frac{\sum \text{coeficiente dos elementos oxidantes na forma específica de valência}}{n(-1) \sum \text{coef. do elemento redutor}} = \frac{p}{r} \quad (1)$$

onde, p e r representam a composição total dos elementos oxidantes e redutores, respectivamente, presentes na mistura. Quando $\Phi_e < 1$, a mistura apresenta excesso de combustível; por outro lado, quando $\Phi_e > 1$, a mistura é considerada deficiente em combustível, e $\Phi_e = 1$ a mistura é considerada estequiométrica.

Para o cálculo acima, os elementos são considerados com as valências que apresentam nos produtos gasosos da reação de combustão, que são CO_2 , H_2O e N_2 . Os elementos C e H são considerados como elementos redutores com valências correspondentes +4 e +1, respectivamente. O oxigênio é considerado um elemento oxidante com valência -2, e o nitrogênio com valência zero por não fazer parte da reação é considerado um elemento inerte (JAIN et al., 1981).

A temperatura da chama produzida pela combustão depende da força redutora disponível e da quantidade de gases que se forma, condições estas que influenciam as características do pó produzido. Temperaturas elevadas favorecem a cristalização e sinterização do pó, e quanto maior a quantidade de gases gerados maior será a dissipação de energia, ou seja, menor será a quantidade de energia disponível para a sinterização e cristalização da fase (FUMO, 1997). Quando se tratando do uso em excesso de combustível durante a síntese de combustão, o oxigênio proveniente dos nitratos se torna deficiente na oxidação de todo o combustível presente, necessitando assim, buscar oxigênio do meio para que a combustão aconteça (HWANG et al., 2005b). Este processo de captura de oxigênio, no entanto, faz com que a energia dissipada pelos gases seja menos significativa, porém não impede que haja a formação de segunda fase. Pois, parte do calor que deveria ser utilizado para formação da fase desejada foi perdida para as vizinhanças através da liberação dos gases. Assim, a característica físico-química do combustível utilizado para a reação de combustão determina a característica de

geração de gases, a temperatura da combustão, e conseqüentemente, a formação das fases.

3.4 Combustíveis

A obtenção de certos materiais óxidos ou não óxidos pelo método da reação de combustão requer a utilização de combustível para que haja a auto-ignição. Existem vários combustíveis que podem ser utilizados na reação de combustão, podemos citar, por exemplo: carbohidrazida ($\text{CO}(\text{N}_2\text{H}_3)_2$) (MCMILLIN et al., 1996), ácido cítrico (HWANG et al., 2004), a hidrazina na forma de hidrazina maléica ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$) (ZHANG & STANGLE, 1994), anilina (HWANG et al., 2005a), uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) (COSTA et al., 2002) e glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) (CHICK et al., 1990 e HWANG et al., 2005a). A escolha do combustível ideal para a preparação de um pó cerâmico, depende principalmente do custo, mas outros pontos são também importantes tais como a valência, tamanho da cadeia orgânica (massa molecular), quantidade de agente oxidante e/ou redutor, facilidade de utilização e comercialização (COSTA et al., 2008a).

Neste trabalho, por sua vez, utiliza-se como combustíveis: a uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) e a glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), principalmente devido ao baixo custo, facilidade de utilização e comercialização.

3.4.1 *Uréia e glicina*

A uréia possui baixa força redutora, pois possui apenas 1 átomo de carbono, 1 átomo de oxigênio, 2 átomos de nitrogênio e 2 átomos de hidrogênio, apresentando, assim, a valência total +6, o que leva a produzir menor volume de gases durante as reações de combustão (SANTOS et al., 2006). As vantagens de se usar a uréia são: disponibilidade comercial, baixo custo, e o fato de gerar temperaturas altas, as quais são necessárias para a formação das fases desejadas

nos produtos, com baixo estado de aglomeração e partículas finas, na maioria dos sistemas em escala nanométrica (SEGADÃES et al., 1998, COSTA et al., 2008a).

A uréia, também chamada de carbamida ou carbonildiamida, é um composto cristalino, de fórmula $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (ou $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), branco ou incolor, com um ponto de fusão de $132,7^\circ\text{C}$ e peso molecular $60,06 \text{ g/mol}$. É solúvel em água, mas insolúvel em determinados solventes orgânicos. A uréia é sintetizada industrialmente a partir de amônia e de dióxido de carbono para ser usada em resinas uréia-formaldeído e em produtos farmacêuticos. A uréia pode ser produzida na forma de grânulos, flocos, pellets, cristais, e soluções (CICILLINI, 2006; COSTA, 2002; SEGADÃES et al., 1998; KIMINAMI et al., 2000). As Figuras 3a e 3b mostram a representação da estrutura molecular da uréia.



Figura 3: Estrutura molecular da uréia: (a) modelo 3D; (b) molécula.

Fonte: BARROS, 2008.

Segundo Segadães (1998) e Kiminami (2000), a utilização do teor de uréia em excesso na reação leva a uma maior liberação de gases, com maior dissipação de energia, ou seja, menor será a quantidade de energia disponível para a sinterização e para a cristalização evitando-se a formação de aglomerados duros e/ou crescimento das partículas.

Costa et al. (2001) avaliaram o efeito do excesso de uréia na preparação de ferritas Ni-Zn por reação de combustão. Observaram que o emprego de teores de uréia em excesso, favoreceu a um maior volume de gases liberados, porém com baixa taxa volume/tempo, o que possivelmente explica a baixa dissipação de energia para o meio, e a uma maior temperatura e maior tempo de chama de combustão

alcançados. Estes parâmetros de tempo e temperatura favoreceram a obtenção de pós com partículas maiores, com início de pré-sinterização e formação de aglomerados mais densos. Os autores concluíram que além da quantidade de combustível, outros fatores influenciam a temperatura e o tempo de chama, por exemplo, o tipo e pureza dos precursores utilizados, a diluição dos reagentes, e também o tipo de sistema preparado. Pois, segundo os autores, o comportamento de um dado combustível na síntese por reação de combustão é dependente também das características intrínsecas do sistema.

A glicina é outro combustível que vem sendo bastante utilizado nas reações de combustão. Também chamada de ácido aminoacético, ácido aminoetanóico ou glicocol, é encontrado na forma de um cristal branco ou pó cristalino, sem odor e de sabor adocicado, e prontamente solúvel em água e em ácido fórmico, porém, praticamente insolúvel em etanol. Possui fórmula molecular $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), ponto de fusão 233°C (decomposição) e peso molecular $75,07 \text{ g/mol}$ (PUROHIT et al., 2001). Sua escolha como combustível foi devido ao seu baixo custo e, também, por seu maior ponto de fusão, devido aos grupos laterais carboxílicos e amina, e por seu calor de combustão (ΔH) ser mais negativo quando comparado com uréia (HWANG et al., 2005), o que leva a uma maior força redutora. As Figuras 4a e 4b mostram a representação da fórmula estrutural da glicina.



Figura 4: Estrutura molecular da glicina: (a) modelo 3D; (b) molécula.

Fonte: BARROS, 2008.

Devido às características diferenciadas destes dois combustíveis, a seguir será apresentado um pequeno resumo de alguns trabalhos que reportam o uso de alguns

combustíveis na síntese por reação de combustão de diferentes sistemas cerâmicos, com o intuito de entender, principalmente, o comportamento do combustível uréia e glicina na síntese de reação de combustão e sua influência nas características físico-químicas do espinélio NiAl_2O_4 .

Ramanathan et al. (1997), quando estudaram o sistema da alumina a partir do nitrato e sulfato de alumínio e da uréia, observaram a influência da uréia sobre o tamanho das partículas dos pós obtidos. Os pós de alumina, obtidos com a utilização de sais de nitratos, deram origem a um precipitado gelatinoso, havendo necessidade de maior tempo e pH para a obtenção de pós. Os pós apresentaram tamanho submicron (0,3 - 0,8 micrômetro), com morfologia na forma de agulhas fibrilares alongadas. Por outro lado, pós granulares bem maiores (2-7 micrômetros) foram obtidas diretamente, quando se utilizou o sulfato. Estes pós inicialmente apresentaram a forma de esfera aglomeradas e após a cristalização subsequente, ocorrem o crescimento da boemita na superfície. Segundo os autores quanto menor o teor de uréia em excesso, maior o tamanho das partículas, pois quanto maior o teor da uréia, maior a liberação de gases e menor será a temperatura alcançada com a reação, e, portanto, menor o crescimento de partículas.

Mimani (2001) reportou a preparação e caracterização de aluminatos metálicos nanocristalinos MAl_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}$ e Zn) por reação de combustão utilizando como precursores nitratos metálicos, nitrato de amônio e diferentes combustíveis (uréia, carbohidrazina, dihidrazina oxálica, hexametilenotretamina (HMT) e glicina). A amostra do pó estequiométrica da mistura redox foi calculada baseada nas valências dos nitratos e combustíveis, com relação oxidantes/combustível igual à unidade. Os espinélios obtidos foram óxidos nanométricos (10-80 nm) com área superficial variando de 40 a 180 m^2/g dependendo do tipo de combustível utilizado. O tipo de combustível demonstrou um papel significativo na morfologia das amostras dos pós. Os autores observaram que os aluminatos preparados com uréia apresentaram partículas em forma de barras triangulares e plaquetas. Os aluminatos produzidos com HMT foram observados na forma de blocos hexagonais. Com a dihidrazina oxálica houve formação de aglomerados. Mas, nos espinélios com glicina e carbohidrazina observou-se formação de estrutura porosa. A morfologia porosa dos aglomerados observados

com o uso de glicina e carbohidrazina foi, segundo os autores, devido à reação ser mais exotérmica, mais explosiva e com maior liberação de gases, o que favorece facilmente a porosidade. Os resultados de MET mostraram tamanho de partícula variando de 15 a 65 nm dependendo do tipo de combustível utilizado. Os autores observaram ainda que, em comparação com os outros combustíveis, o uso da uréia resultou em maior área superficial e menor tamanho de partícula, o que foi atribuído à natureza do combustível (menor valência, menor cadeia orgânica, etc.) e a menor liberação de gases durante a reação.

Gomes et al. (2002) prepararam o luminóforo azul Sr_2CeO_4 a partir dos precursores nitratos de estrôncio e de cério (III) pelo método de reação de combustão. Os autores avaliaram a utilização do ácido cítrico e glicina como combustível na síntese. Todos os reagentes utilizados foram de grau de pureza analítica, com exceção do nitrato de cério (III), o qual foi preparado a partir da purificação de uma solução de terras-raras. As soluções foram aquecidas em cápsula de porcelana eliminando primeiramente a água, e posteriormente, os gases formados, até ignição seguida da combustão. Após a combustão, as amostras na forma de pó, de granulação fina foram aquecidas em mufla a 950°C por 4 horas, necessário para formação completa da fase Sr_2CeO_4 . Os autores reportaram que as amostras dos pós preparados a partir da combustão com ácido cítrico apresentaram a formação da mistura de quatro fases (Sr_2CeO_4 , SrCeO_3 , CeO_2 , e SrCO_3), com picos de reflexão mais intensos das fases Sr_2CeO_4 e SrCeO_3 . Enquanto, que as amostras dos pós preparados com glicina levaram a formação da fase predominante do óxido de cério, CeO_2 , com traços discretos da fase secundária Sr_2CeO_4 . Portanto, os autores atribuíram que o ácido cítrico favorece a uma combustão mais eficiente para a formação das fases Sr_2CeO_4 e SrCeO_3 . Após o tratamento térmico a 950°C as amostras dos pós apresentaram padrões de difração idênticos, característicos da mistura das quatro fases (Sr_2CeO_4 , SrCeO_3 , CeO_2 , e SrCO_3) com predominância da fase majoritária Sr_2CeO_4 . A emissão de luz branca azulada foi somente observada nas amostras após tratamento térmico, e seus espectros de excitação e de emissão foram idênticos e característicos da fase luminescente Sr_2CeO_4 . Assim, os autores concluíram que o método de combustão foi apropriado para preparação de luminóforos azuis, requerendo apenas um estudo mais sistemático na temperatura de formação da fase luminescente para evitar o aparecimento das fases

secundárias. Com relação aos combustíveis, os autores concluíram que a utilização do ácido cítrico e da glicina como combustível levou à formação de amostras com diferentes fases. Para as amostras produzidas com ácido cítrico percebeu-se a formação de pós com fases secundárias em menor predominância, as quais após tratamento térmico a 950°C, converteram-se em um material com predominância da fase Sr_2CeO_4 .

Aruna e Rajam (2004) estudaram o nanocompósito ZTA $((1 - x)\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{ZrO}_2$; $(x = 0,2)$) pela rota da combustão em solução empregando como combustível, a uréia, acetato de amônio e glicina. O ZTA (alumina reforçada com zircônia) foi preparado usando uréia e a mistura de combustíveis (uréia, acetato de amônio e glicina, com estequiometria relacionada ao peso de Al_2O_3 e de ZrO_2), onde: a composição definida ZTA-1 foi proveniente do aquecimento de uma mistura estequiométrica entre o nitrato alumínio, nitrato de zircônio e uréia (combustível); e a composição definida ZTA-2 foi preparada usando mistura dos combustíveis como segue: uréia e acetato de amônio com quantidades correspondentes em peso de Al_2O_3 ; e glicina correspondente em peso de ZrO_2 . Alumina e zircônia nanocristalinas foram observadas por MET e DRX. Em ambos os nanocompósitos de ZTA, a alumina e ZrO_2 exibiram a fase α e a fase tetragonal, respectivamente. ZTA-1 preparado usando uréia como combustível teve um tamanho de partícula de 37 nm e área superficial de 2,6 m^2/g . Entretanto, ZTA-2 preparado usando a mistura dos combustíveis teve maior área superficial (7,7 m^2/g) e menor tamanho de partícula (9 nm). Segundo os autores, a diferença de tamanho de partícula observada, está relacionada com o número de moles de gases liberados durante a reação. A diferença pronunciada na área de superfície foi atribuída à escolha do combustível, que altera a energia da reação de combustão e eventualmente as propriedades do produto de combustão. A uréia rendeu óxidos com baixa área de superfície, por causa da formação de compostos poliméricos estáveis que diminuem a dissipação de calor, e assim, a sinterização dos óxidos durante a combustão. Os autores concluíram que usando a mistura dos combustíveis foi possível, não só reduzir a exotermicidade da reação da combustão, como também reduzir o tamanho de partícula.

Hwang et al. (2005b) quando estudaram a influência do balanço de oxigênio (OB) na preparação de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por reação de combustão utilizando glicina como combustível (agente redutor), amônia e nitratos metálicos (como agentes oxidantes), observaram que para $\text{OB} = 0$ (mistura estequiométrica, $\Phi_e = 1$), o teor de oxigênio proveniente dos nitratos reage completamente oxidando a quantidade de glicina equivalente de acordo com os conceitos da química dos propelentes. Para $\text{OB} > 0$ (mistura pobre em combustível, $\Phi_e > 1$) a mistura apresenta oxigênio em excesso proveniente dos nitratos. Para $\text{OB} < 0$ (mistura rica em combustível, $\Phi_e < 1$), existe deficiência de oxigênio, visto o combustível ter característica redutora, logo requer oxigênio da atmosfera para que a combustão aconteça entre a glicina e os nitratos metálicos. De acordo com os autores, quando as ferritas foram preparadas para valor de $\text{OB} < 0$, $\text{OB} = 0$ e $\text{OB} > 0$, a temperatura máxima da combustão foi em torno de 700°C , 1250°C , 995°C , resultando em valores de tamanho de cristalito, área superficial e teor de carbono de 27,8 nm, $39,1 \text{ m}^2/\text{g}$, 9,25 wt%; 34,5 nm, $30,2 \text{ m}^2/\text{g}$ e 1,53 wt%; e 25,3 nm, $44,5 \text{ m}^2/\text{g}$ e 2,15 wt%, respectivamente. O tamanho de partícula determinado por MET foi de 20-25 nm e 35-40 nm para $\text{OB} > 0$ e $\text{OB} = 0$, respectivamente. Os autores observaram que uso da glicina com combustível propiciou a obtenção de pós nanométricos, com boa área superficial, bom tamanho de cristalito e com magnetização elevada.

Wu et al. (2006) investigaram nanocompósitos de ferrita de Ni-Zn dopada com a sílica gel obtidos pelo processo sol-gel, em seguida foram sintetizados por reação de combustão com diferentes agentes complexantes como a glicina, a hidrazina e o ácido cítrico. Os autores observaram por DRX que todos os combustíveis apresentaram a fase majoritária do espinélio (d_{311}), sendo que o nanocompósito utilizando glicina apresentou uma maior intensidade, porém um menor alargamento dos picos quando comparados com os demais combustíveis utilizados. Maior alargamento indica a característica mais nanométrica do nanocompósito, no entanto o nanocompósito utilizando glicina apresentou o maior tamanho de cristalito, cujo valor foi de 34 nm. Para as demais amostras o tamanho de cristalito foi de 22 e 18 nm para os nanocompósitos utilizando hidrazina e ácido cítrico, respectivamente. Segundo Chick et al. (1990) citado por Wu et al. (2006) devido à rápida pirólise explosiva e a alta temperatura de chama, o combustível glicina produz partículas com maior tamanho de cristalito e maior cristalinidade.

Ianos et al. (2008) avaliaram o efeito dos combustíveis uréia, glicina, β -alanina e a mistura dos mesmos na síntese por combustão do MgAl_2O_4 . As caracterizações realizadas foram por DRX e análise termogravimétrica. Os autores, inicialmente, obtiveram aluminatos preparados com os combustíveis uréia, glicina e β -alanina e observaram que os precursores $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ exibem comportamento diferente com relação a cada combustível. A uréia provou ser o combustível mais adequado para o precursor $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, enquanto β -alanina mostrou ser o combustível mais apropriado para o nitrato $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Os autores, considerando a preferência do nitrato metálico com relação aos combustíveis, resolveram utilizar misturas de uréia e β -alanina, e de uréia e glicina como combustíveis de modo que obtivessem melhores resultados. A estequiometria foi utilizada de acordo com as relações molares dos nitratos e dos combustíveis, buscando-se obter 0,07 mol de espinélio. O uso de misturas de combustível permitiu a formação do MgAl_2O_4 puro e nanocristalino diretamente da reação de combustão, sem qualquer passo de calcinação subsequente. O uso da uréia, glicina ou β -alanina, separadamente, conduziu à formação de pó amorfo necessitando de etapas de calcinação para alcançar a formação de MgAl_2O_4 cristalino. Os autores concluíram que, para se fazer uso de uma mistura de combustíveis visando obter melhores resultados, é necessário considerar a afinidade de cada nitrato metálico a um determinado combustível.

Mangalaraja et al. (2008) prepararam pós de óxido de ítrio nanométrico e dopado com itérbio pelas técnicas de reação de combustão e citratos precursores, utilizando glicina, uréia e ácido cítrico como combustíveis, respectivamente. As relações molares usadas para obtenção dos pós de óxido de ítrio nanométrico e dopado com itérbio foram: Y_2O_3 :uréia (1:5); $(\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.75})_2\text{O}_3$:uréia (1:5); Y_2O_3 :ácido cítrico (1:1.667); $(\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.75})_2\text{O}_3$: ácido cítrico (1:1.667); Y_2O_3 :glicina (1:3.33) e $(\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.75})_2\text{O}_3$:glicina (1:3.33). Os pós obtidos foram sinterizados a 1100°C por 4h e caracterizados DRX, BET, MEV, MET, DSC e análise termogravimétrica. As análises térmicas junto com resultados de difração de raios-X demonstram a eficácia do processo da combustão para a síntese de pós puros de fase nanocristalina. As áreas específicas obtidas foram 10,1; 20,6; 45,7; 11,3; 19,5 e 46,3 m^2/g para os pós de óxido de ítrio nanométrico e dopado com itérbio pelas técnicas de reação de combustão e citratos precursores, utilizando, uréia, ácido cítrico e glicina como

combustíveis, respectivamente. O tamanho de cristalito para as amostras com uréia e glicina foram 5; 6; 9 e 10 nm. As amostras com ácido cítrico foram amorfas. O tamanho de cristalito para as amostras calcinadas a 1100°C foram 148, 135, 111, 105, 101 e 106 nm. Os resultados de MEV mostraram que, antes da calcinação as amostras apresentaram aglomerados em forma de plaquetas, esponjas e escamas com finas plaquetas, independente da dopagem, para uréia, ácido cítrico e glicina, respectivamente. Após a calcinação, foram observadas partículas individuais que ocorreram com o crescimento da fase cristalina durante tratamento térmico. Com temperatura alta, a estrutura escamosa e em plaquetas converteram-se em partículas nanométricas esféricas. Os autores concluíram que, os pós preparados usando glicina como combustível apresentaram melhores resultados, devido a característica mais redutora da glicina propiciada pela alta liberação de gases durante a combustão.

De acordo com os relatos descritos acima, sobre o uso de diferentes combustíveis na síntese por reação de combustão de diferentes sistemas cerâmicos pode-se observar que os combustíveis são parâmetros importantes, que influenciam diretamente a temperatura de chama de combustão, a qual determina as características estruturais, morfológicas e físico-químicas dos pós resultantes. Com relação ao uso, especificamente, dos combustíveis uréia e glicina na reação de combustão, os quais são um dos objetivos de nossa pesquisa, verifica-se que os mesmos apresentam comportamento bastante diferenciado, levando a obtenção de pós com características distintas.

3.5 Catalisadores e suas propriedades

As principais propriedades dos catalisadores são: atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica. Estas propriedades estão intimamente relacionadas à sua composição e tecnologia de preparação (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987).

Por exemplo, na preparação de um catalisador de níquel suportado, para a hidrogenação do benzeno, podem ser selecionados diferentes materiais de partida de níquel, tais como, nitratos, cloretos, óxidos, entre outros, e como suportes da fase

metálica (Ni) podem ser utilizados sílica, alumina, óxido de magnésio, óxido de titânio, zeólitas e outros materiais refratários (GATES et al., 1979).

Muitos catalisadores usados em processos industriais são sólidos inorgânicos robustos, usualmente óxidos de metais ou estruturas suportadas, os quais têm sido preparados por impregnação úmida, método desenvolvido em 1920 (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987). Este processo, porém, não permite o controle dos sítios metálicos em geral, obtendo-se assim catalisadores com superfície não uniforme. Este fato dificulta a caracterização destes catalisadores, e na maioria dos casos, a análise da relação entre a estrutura e desempenho é comprometida. Como resultado, os mecanismos catalíticos são entendidos somente em nível macroscópico, e o progresso da eficiência da catálise não tem sido cientificamente alcançado para a maioria dos sistemas em nível molecular. Contudo, catalisadores contendo metais preparados por diferentes tipos de reações envolvendo complexos orgânicos e inorgânicos e superfícies de óxidos inorgânicos, os quais possuem superfícies estruturalmente controladas, também podem contribuir para elucidar os mecanismos catalíticos envolvendo mudanças dinâmicas dos sítios ativos numa escala molecular (ICHIKUNI et al., 1996).

A atividade catalítica é uma medida da eficiência do catalisador empregado e muitas vezes utilizada como medida da produtividade da reação. A atividade catalítica de um catalisador vai decrescendo de uma maneira geral ao longo do tempo, quer por razões químicas, quer por razões físicas, quer por combinação de ambas. A perda da atividade catalítica é denominada por "envenenamento" do catalisador. O envenenamento químico de um catalisador de platina, por exemplo, usado para a hidrogenação do ácido crotônico (2-butenóico), é provocado pela presença de compostos de enxofre. As substâncias responsáveis pelo envenenamento são adsorvidas na superfície metálica e levam a uma redução dos sítios catalíticos ativos, impedindo a adsorção do reagente. Substâncias como o H_2S , NH_3 , CO e compostos orgânicos heterocíclicos contendo azoto ou enxofre, geralmente, envenenam este tipo de catalisadores (GOMES, 2000).

A seletividade catalítica, no entanto, refere-se à capacidade de um catalisador em selecionar uma rota específica entre várias reações químicas possíveis, e assim, obter o(s) produto(s) desejado(s). Um catalisador seletivo produz uma proporção

elevada do produto desejado com uma quantidade mínima de produtos secundários. No entanto, o uso de diferentes catalisadores pode levar à formação de produtos diferentes (THOMAS & THOMAS, 1997). Existem substâncias que melhoram a atividade e/ou seletividade de um catalisador, as quais se designam por promotores. Na conversão do etileno catalisado por prata, por exemplo, pequenas quantidades de cloro adsorvido, melhoram a seletividade na obtenção de óxido de etileno em lugar da oxidação completa a CO_2 (GOMES, 2000).

O envenenamento físico de um catalisador pode ser causado pela deposição de carbono, como por exemplo, durante o craqueamento catalítico do petróleo. Este fenômeno é chamado coqueamento (formação de coque). O envenenamento pode ser mais rápido se, além de formação de carbono, ocorrer também a formação de monóxido de carbono através da reação $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$, sendo este um exemplo de envenenamento físico e químico (GOMES, 2000).

Entende-se por coque todo um conjunto de substâncias de estruturas diversas que contém carbono, que vão desde as mais cristalinas (grafite) às praticamente amorfas, dependendo do modo como são originadas, podendo ter sua origem catalítica ou pirolítica. A acumulação de coque aumenta a queda de pressão nos reatores, fator este, que determina em muitos casos a interrupção da reação em curso. Outra possível consequência da formação de coque é a desintegração dos grãos do catalisador, isto é, o enfraquecimento da resistência dos grãos, como frequentemente acontece nos catalisadores à base de níquel destinados à reforma a vapor (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987).

Figueiredo & Ribeiro (1987) afirmam que o envenenamento do catalisador é um dos problemas associados com a sua aplicação industrial. Isso, porque, muitas vezes existem impurezas na alimentação tecnicamente e/ou economicamente impossíveis de remover e que se podem adsorver de modo irreversível nos centros ativos em competição com as espécies reagentes, diminuindo assim a atividade do catalisador que pode levar a possível substituição do catalisador.

A estabilidade do catalisador é uma propriedade que apresenta valores diretamente proporcionais a sua vida útil, isto é, a estabilidade do catalisador é determinada pela sua resistência aos diversos processos de desativação do mesmo,

dentre os quais os mais comuns são a formação de coque e a sinterização (agregação ou coalescência das partículas do metal ativo). A melhor forma de impedir a sinterização do catalisador com a consequente diminuição da atividade catalítica é suportar o metal ativo sobre um material inerte termicamente, como por exemplo, a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (GOMES, 2000).

Os catalisadores devem também possuir uma boa resistência mecânica, para que assim, possa dificultar a formação de veios finos por abrasão das partículas do catalisador, o que causaria um aumento da perda de carga no reator. E ainda, uma boa resistência térmica, para que, em princípio, não sofra mudanças de fase (especialmente no caso de sofrer amplitudes térmicas elevadas) e/ou sinterização (formação de partículas de maiores dimensões, por aglomeração de partículas menores, com correspondente perda de área específica - área por unidade de massa), pois normalmente, corresponderia a uma diminuição da sua atividade e/ou seletividade (GOMES, 2000).

3.6 Processos de reforma do gás natural

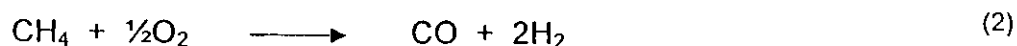
O gás natural é encontrado em reservas de gás natural ou associado ao petróleo, sendo utilizado como combustível ou reinjetado nos poços de petróleo. Ele é constituído por mistura de hidrocarbonetos, na maior parte no estado gasoso, cujo principal componente é o metano (PEÑA et al., 1996). A utilização do metano, para a obtenção de produtos de maior valor agregado, vem sendo cada vez mais explorada. O principal uso do gás natural na indústria petroquímica é na produção de gás de síntese, o qual é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono ($\text{H}_2 + \text{CO}$). O gás de síntese, por sua vez, é a principal matéria-prima para a produção de metanol, para síntese de hidrocarbonetos via processos de Fischer-Tropsch (QUINCOCES et al., 2001) e na produção de H_2 de alta pureza através da reação de deslocamento de vapor d'água (WGSR – *water gas shift reaction*), o qual será destinado à produção de NH_3 .

O procedimento mais empregado industrialmente para a produção do gás de síntese é a reforma do metano, por ser o metano o principal constituinte do gás

natural, associado com vapor d'água (RICHARDSON et al., 1994). A geração de gás de síntese através da reforma a vapor do metano é responsável pela maior parte dos custos operacionais de uma planta de metanol ou de amônia. Isso, porque, apresenta uma elevada demanda energética (endotermicidade da reação) e elevada inércia térmica, o que torna as operações de partida (*start-up*) e desligamento (*shut-down*) das células ainda mais lentas (PINO et al., 2002). Desta forma, os processos como a síntese de Fischer-Tropsch, que utilizam o H₂ e o CO como matéria-prima, dependem de rotas mais eficientes e mais viáveis economicamente para a obtenção do gás de síntese (FRENI et al., 2000).

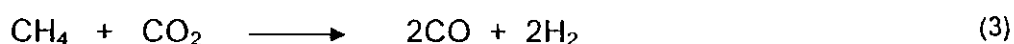
Hegarty et al. (1998) indicam que rotas alternativas para a produção do gás de síntese têm sido estudadas, tais como:

- Oxidação parcial catalítica do metano:



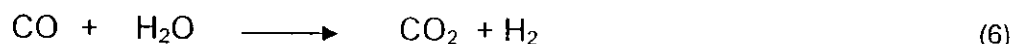
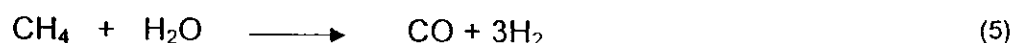
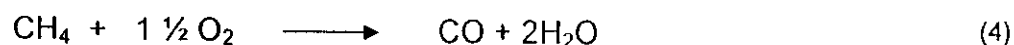
O processo de oxidação parcial do metano é o ideal para a tecnologia GTL (*gas-to-liquids*) no que se refere à produção de gás de síntese, uma vez que fornece uma razão H₂/CO = 2, perfeita para os catalisadores atuais da síntese de Fischer-Tropsch (VASCONCELOS, 2006).

- Reforma do metano com dióxido de carbono:



A substituição do vapor de água por dióxido de carbono (CO₂), denominada reforma a seco do metano, é energeticamente mais favorável e produz uma razão CO/H₂ mais adequada para o uso na síntese de Fischer-Tropsch ou produção de hidrocarbonetos líquidos a partir do gás de síntese. Além disso, como o CO₂ é um gás que contribui para o aumento do efeito estufa, através desse processo poderia ser reduzida a emissão deste gás para atmosfera.

- Reforma autotérmica:

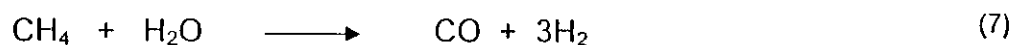


A reforma autotérmica foi desenvolvida pela empresa Helder Topsoe no final dos anos 50 e consiste em uma combinação entre a oxidação parcial (equação 4) e a reforma a vapor (equação 5), na qual a reforma do metano com vapor é realizada em presença de oxigênio (PEÑA et al., 1996).

A principal vantagem desse tipo de reforma consiste no fato de se realizar ao mesmo tempo uma reação exotérmica (oxidação parcial do metano) e uma reação endotérmica (reforma a vapor do metano) otimizando assim os custos energéticos da unidade industrial (AYABE et al., 2003).

3.6.1 Reforma catalítica a vapor do metano

A reforma a vapor do metano produz uma razão $\text{H}_2/\text{CO} = 3$ (equação 7) e normalmente utiliza como catalisador o Ni suportado em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, muitas vezes combinado com CaO ou MgO e contendo outros promotores (RICHARDSON et al., 1994).



Portanto, a reação de remoção de monóxido de carbono com vapor d'água para produzir dióxido de carbono e hidrogênio, ou reação de WGS (*Water Gas Shift*) (equação 6), é uma etapa importante (vem após a reforma a vapor de metano) em processos industriais de produção de hidrogênio de alta pureza. Para garantir a viabilidade econômica, essa reação é conduzida em duas etapas em plantas industriais. Na primeira delas, conduzida na faixa de 320-450°C (*High Temperature Shift*, HTS), onde a reação ocorre sob condições cinéticas favoráveis, e, na etapa seguinte, onde o monóxido de carbono é removido em condições termodinamicamente favoráveis a 200-250°C (*Low Temperature Shift*, LTS). Os

catalisadores empregados na reação LTS são sólidos a base de cobre, zinco e alumínio, que possuem elevada tendência à sinterização e baixa resistência ao envenenamento, gerando a necessidade de se desenvolver sólidos alternativos (TWIGG et al., 1989).

Tanto na reforma catalítica a vapor como na reação de deslocamento de vapor d'água, o monóxido de carbono atua como veneno para o desempenho do catalisador convencional de Pt/C usado no ânodo das PEMFC (células a combustível de membrana de troca protônica). Por isso, deve-se manter a concentração de CO bastante baixa, permitindo um teor de até 1% de CO no gás de alimentação anódica a 200°C, pois acima desta concentração o monóxido de carbono envenena o eletrocatalisador, desativando a célula combustível (PANZERA et al., 2004; SON & LANE, 2001; OZKARA & AKSOYLU, 2003; AKSOYLU et al., 2000; TRIMM, 2005).

Durante o processo de reforma do metano ocorrem reações indesejáveis, entre as quais pode ser citada a deposição de coque, que resulta do craqueamento do metano e do desproporcionamento do CO. O coque depositado na superfície do catalisador diminui sua atividade, levando à desativação, além de produzir uma elevação gradativa na pressão de trabalho do reator, conduzindo à interrupção do processo (LOPEZ et al., 2004).

Desta forma, o desenvolvimento de catalisadores que apresentem elevada resistência ao depósito de coque é, então, fator importante para aumentar a vida útil do catalisador, contribuindo, na atualidade, para um grande número de pesquisas na área. As estruturas carbonáceas formadas por reações na fase gasosa, que incluem alcatrões e fuligens, podem, depois de passarem por uma etapa de difusão, sofrer precipitação sobre a superfície dos catalisadores metálicos (geralmente Ni, Fe e Co suportados), podendo, assim, ocasionar a formação de filamentos (tubos de carbono) que embora não obstruam de imediato a superfície metálica, provocam a fratura dos grãos do catalisador com a posterior possibilidade de encapsulamento. Este processo ocasiona o aumento da perda de carga nos reatores, seguida pela desativação dos catalisadores (TSANG et al., 1995 e ITO et al., 1999).

Diferentes processos têm sido usados para minimizar o depósito de materiais carbonosos. Recentemente, Ito et al. (1999) mostraram métodos alternativos para suprimir o encapsulamento do sítio metálico e a formação dos nanotubos de carbono. Por intermédio de reativações consecutivas do catalisador (Ni suportado em alumina) com atmosfera rica em CO_2 , foi possível eliminar o carbono remanescente do processo catalítico, por oxidação do mesmo, com formação de CO .

Leite et al. (2002) afirmam que os catalisadores preparados pelo método clássico (impregnação úmida) propiciam a deposição do carbono sobre o cristal de Ni exposto na superfície do catalisador impregnado, reduzindo a estabilidade catalítica e guiando a uma rápida desativação do catalisador.

O acoplamento da reforma do metano com a oxidação parcial, como dito anteriormente, apresenta-se como uma alternativa vantajosa do ponto de vista técnico e econômico: redução da quantidade de energia requerida pelo processo devido à contribuição exotérmica da oxidação do metano (o processo é assim denominado autotérmico), menor consumo específico de reagentes e produção de gás de síntese com diferentes razões H_2/CO (LIU et al., 2000). Com o processo autotérmico é possível obter uma maior flexibilidade na relação H_2/CO através da manipulação das quantidades relativas de O_2 e H_2O presentes na alimentação (WILHELM et al., 2001). Além disso, a combinação das reações de reforma e oxidação permite um melhor controle da temperatura do reator e evita a formação de pontos quentes no catalisador, reduzindo assim a desativação catalítica (AYABE et al., 2003). O processo autotérmico tem sido também apontado como o mais adequado para a geração de hidrogênio para células combustíveis automotivas, devido às maiores capacidades e eficiência energética. Todavia, os avanços tecnológicos desses processos dependem dos avanços científicos que envolvem as reações químicas superficiais e interfaciais e os materiais catalíticos (CHAN & WANG, 2000; AHMED & KRUMPELT, 2001).

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes

Neste estudo, os nitratos metálicos foram utilizados como fonte dos cátions (Ni^{2+} e Al^{3+}), que juntamente com o combustível redutor, uréia ou glicina, reagiram para a formação do óxido metálico NiAl_2O_4 . Todos os reagentes utilizados na síntese de combustão apresentavam pureza de 98%, foram eles:

- Nitrato de níquel – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck);
- Nitrato de alumínio – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich);
- Uréia – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Shynth);
- Glicina – $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (Aldrich).

Os gases empregados nos testes catalíticos foram:

- Hidrogênio – H_2 ;
- Nitrogênio – N_2 ;
- Metano – CH_4 ;
- Argônio – Ar.

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese do espinélio NiAl_2O_4

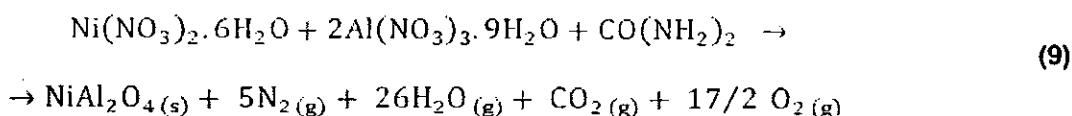
A reação química proposta para síntese do aluminato de níquel (NiAl_2O_4) seguiu a seguinte equação:



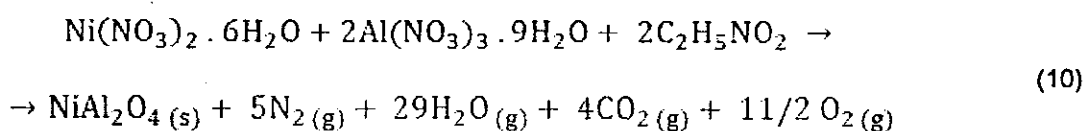
onde, C_1 , C_2 , P_1 , P_2 , são os coeficientes estequiométricos da reação, responsáveis pelo balanceamento molar dos componentes químicos.

A síntese por combustão para a obtenção do espinélio normal NiAl_2O_4 seguiu as seguintes reações:

- Quando se usa uréia como combustível:



- Quando se usa glicina como combustível:



A composição inicial, contendo os nitratos metálicos como agentes oxidantes e fonte de cátions mais o combustível (uréia ou glicina) como agente redutor, foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores usando os conceitos da química dos propelentes, de modo a favorecer a relação estequiométrica oxidante/combustível, $\Phi_e = 1$ (PHANI et al., 2001 e JAIN et al., 1981), como apresentado a seguir.

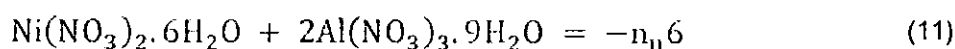
Pesos moleculares dos reagentes utilizados:

- Nitrato de alumínio = 375,13 g/mol;
- Nitrato de níquel = 290,81 g/mol;
- Uréia = 60,06 g/mol;
- Glicina = 75,07 g/mol.

Determinou-se a quantidade estequiométrica (em gramas) dos reagentes, multiplicando-se a quantidade de matéria (em mol), de cada elemento pelo peso molecular do seu respectivo reagente. A fase aluminato de níquel (NiAl_2O_4) é composta de 2 mol de Al^{+3} e 1 mol de Ni^{+2} . Assim, temos:

- Nitrato de alumínio: 2 moles x 375,13 g/mol = 750,26 g;
- Nitrato de níquel: 1 mol x 290,81 g/mol = 290,81 g.

A quantidade de uréia empregada na composição estequiométrica foi determinada com base na quantidade de matéria (em mol) dos elementos metálicos e na valência total dos nitratos desses elementos. Carbono (+4), hidrogênio (+1), alumínio (+3) e níquel (+2) foram considerados como elementos redutores. O oxigênio foi considerado como elemento oxidante com valência de (-2) e a valência do nitrogênio foi considerada zero, visto o mesmo ser inerte na reação. Então, temos que:



$$\begin{aligned} & (1 \text{ mol de níquel} \times \text{valência total do nitrato de níquel}) + \\ & + (2 \text{ moles de alumínio} \times \text{valência total do nitrato de alumínio}) = -n_u 6 \end{aligned} \quad (12)$$

$$[1 \times (-10)] + [2 \times (-15)] = -n_u 6$$

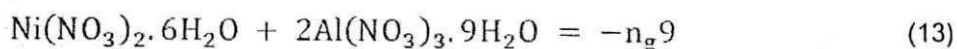
$$n_u = 6,667 \text{ mol}$$

onde, n_u é a quantidade de matéria de uréia (em mol) que desejamos encontrar e 6 corresponde a valência total da uréia de acordo com sua fórmula química $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$. Efetuando-se os cálculos, determinamos que $n_u = 6,667 \text{ mol}$.

Para determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) da uréia, multiplica-se a quantidade de matéria (em mol) da mesma, pelo seu peso molecular. Logo, temos:

- Massa de uréia: $6,667 \text{ mol} \times 60,06 \text{ g/mol} = 400,42 \text{ g}$.

Do mesmo modo, é determinada a quantidade de glicina empregada na composição estequiométrica, como mostra a seguir:



$$\begin{aligned} & (1 \text{ mol de níquel} \times \text{valência total do nitrato de níquel}) + \\ & + (2 \text{ moles de alumínio} \times \text{valência total do nitrato de alumínio}) = -n_g \cdot 9 \end{aligned} \quad (14)$$

$$[1 \times (-10)] + [2 \times (-15)] = -n_g \cdot 9$$

$$n_g = 4,444 \text{ mol}$$

onde, n_g é a quantidade de matéria de glicina (em mol) que desejamos encontrar e 9 corresponde a valência total da glicina de acordo com sua fórmula química $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2]$. Efetuando-se os cálculos, determinamos que $n_g = 4,444 \text{ mol}$.

Para determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) da glicina, multiplica-se a quantidade de matéria (em mol) da mesma, pelo seu peso molecular. Logo, temos que:

- Massa de glicina: $4,444 \text{ mol} \times 75,07 \text{ g/mol} = 333,644 \text{ g}$.

Para não haver desperdícios de reagentes durante a reação de combustão, devido à capacidade do cadinho de sílica vítrea ser de apenas 200 ml, então, todos os valores encontrados para as quantidades estequiométricas (em gramas) dos reagentes (nitrato de níquel, nitrato de alumínio e uréia ou glicina) foram divididos por 70, o que equivale a uma relação de reagentes total de 20,592g e 19,638g, utilizando a uréia e a glicina, respectivamente, antes de serem misturados no cadinho. Na Tabela 1 estão apresentados os valores estequiométricos (em gramas) dos reagentes utilizados.

TABELA 1

Quantidades estequiométricas (em gramas) dos reagentes utilizados na síntese do NiAl_2O_4 .

Reagente	Fórmula Química	Quantidade estequiométrica ($\Phi_e = 1$) (g)
Nitrato de níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,154
Nitrato de alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10,718
Uréia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	5,720
Glicina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	4,766

Além das amostras estequiométricas ($\Phi_e = 1$) calculadas acima, também foram calculadas as amostras com as proporções de 10% e 20% em deficiência de combustível ($\Phi_e > 1$), e de 10% e 20% em excesso de combustível ($\Phi_e < 1$). Nas Tabelas 2 e 3 estão descritas as quantidades (em gramas) dos reagentes (nitratos + combustível) utilizados na preparação das amostras de NiAl_2O_4 e os seus respectivos códigos.

TABELA 2

Quantidades (em gramas) dos reagentes (nitratos + uréia) utilizados na preparação das amostras de NiAl_2O_4 .

Amostras	Descrição	Quantidades dos reagentes (g)		
		Nitrato de níquel	Nitrato de alumínio	Uréia
20UD	20% em deficiência de uréia	4,154	10,718	4,576
10UD	10% em deficiência de uréia	4,154	10,718	5,148
UES	Quantidade estequiométrica	4,154	10,718	5,720
10UE	10% em excesso de uréia	4,154	10,718	6,292
20UE	20% em excesso de uréia	4,154	10,718	6,864

TABELA 3

Quantidades (em gramas) dos reagentes (nitratos + glicina) utilizados na preparação das amostras de NiAl_2O_4 .

Amostras	Descrição	Quantidades dos reagentes (g)		
		Nitrato de níquel	Nitrato de alumínio	Glicina
20GD	20% em deficiência de glicina	4,154	10,718	3,813
10GD	10% em deficiência de glicina	4,154	10,718	4,289
GES	Quantidade estequiométrica	4,154	10,718	4,766
10GE	10% em excesso de glicina	4,154	10,718	5,243
20GE	20% em excesso de glicina	4,154	10,718	5,719

A Figura 5 mostra uma seqüência da síntese do NiAl_2O_4 via reação de combustão utilizando o combustível uréia na quantidade estequiométrica.

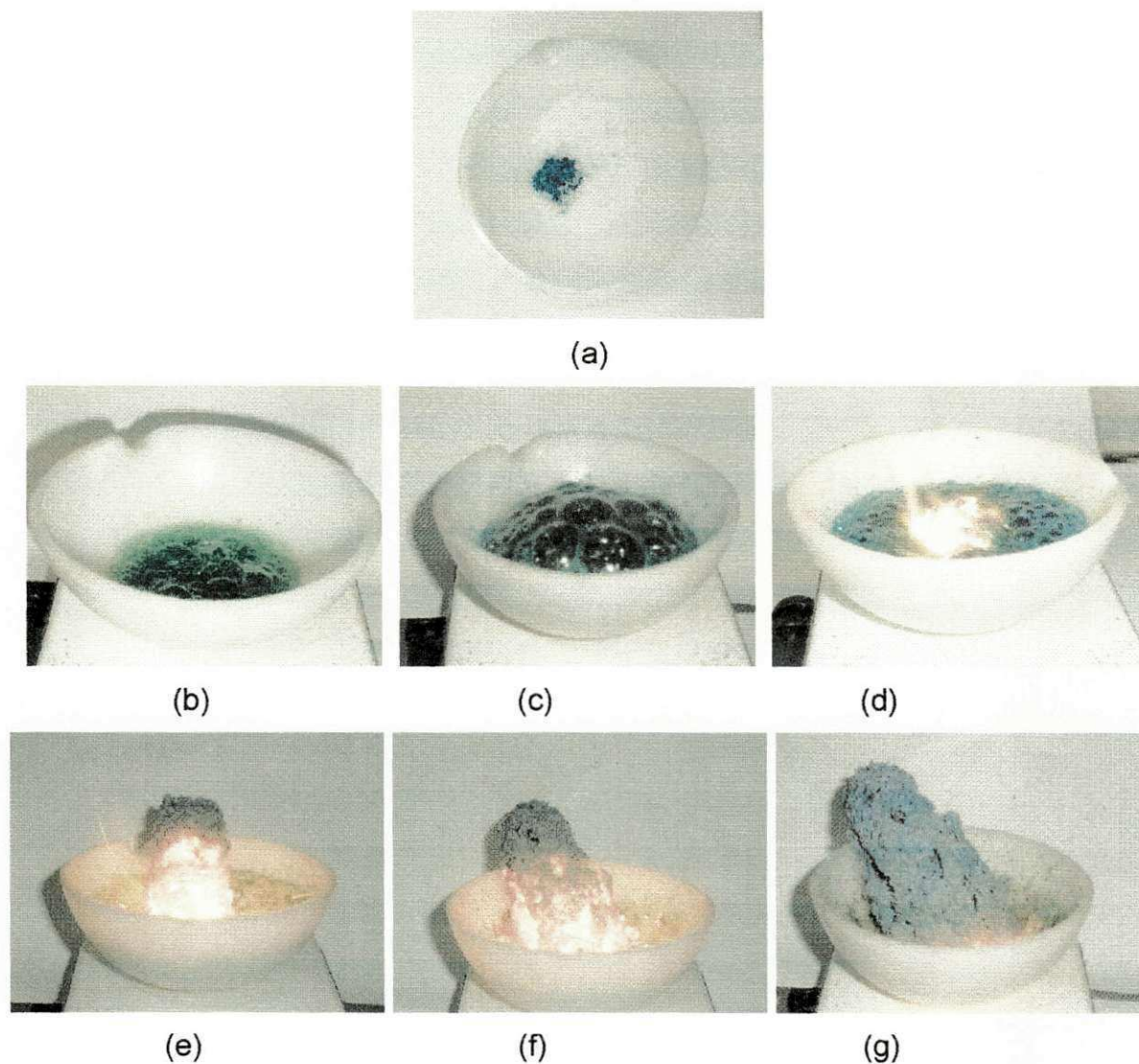


Figura 5: Comportamento da reação de combustão durante a síntese do NiAl_2O_4 utilizando uréia como combustível.

A Figura 6 mostra uma sequência da síntese do NiAl_2O_4 via reação de combustão utilizando o combustível glicina na quantidade estequiométrica.

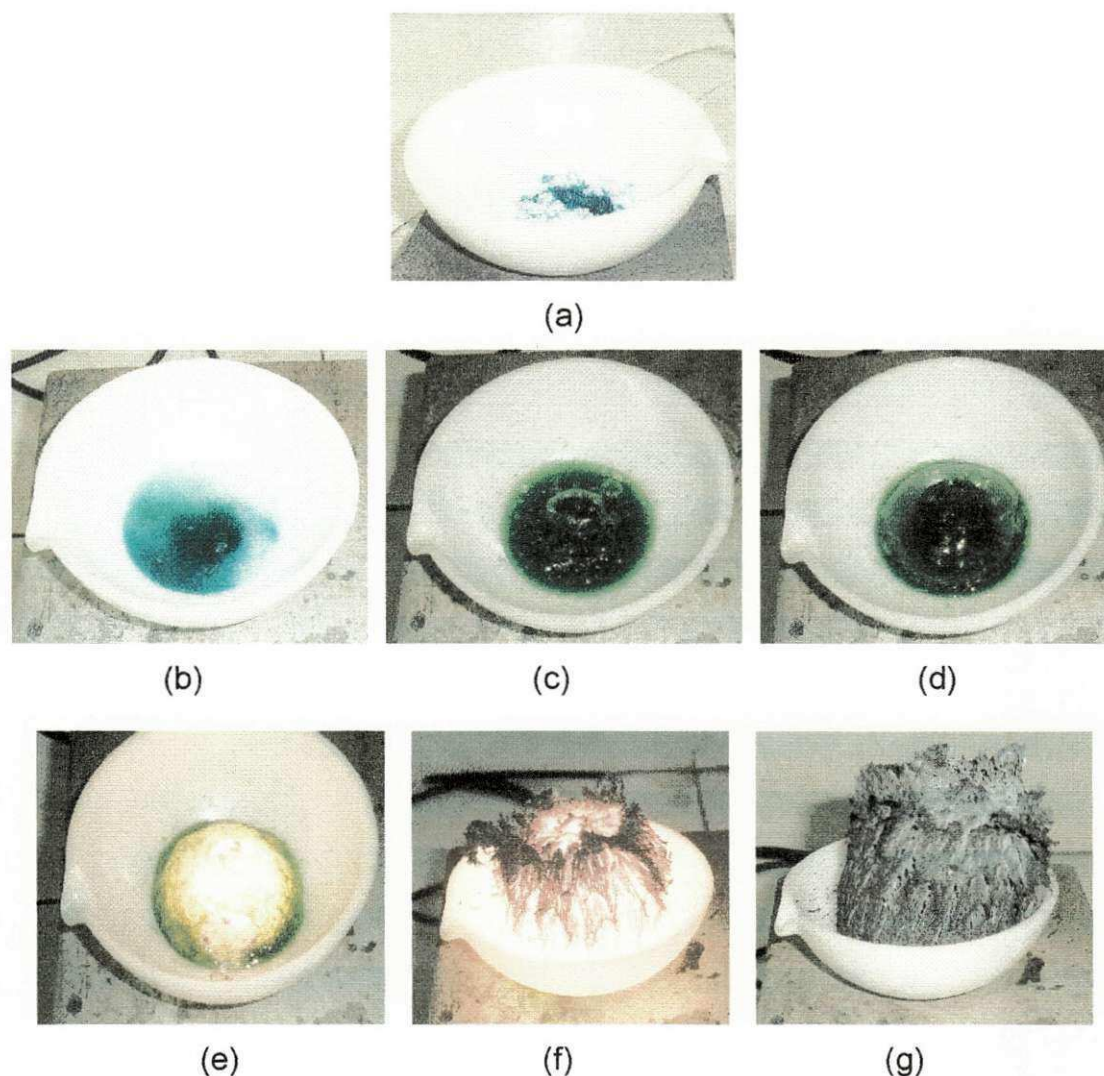


Figura 6: Comportamento da reação de combustão durante a síntese do NiAl_2O_4 utilizando glicina como combustível.

Inicialmente as amostras de NiAl_2O_4 preparadas de acordo com as composições descritas nas Tabelas 2 e 3 tiveram seus reagentes misturados em um cadinho de sílica vítrea (Figuras 5a e 6a). Em seguida, os nitratos metálicos juntos com o combustível (uréia ou glicina) foram colocados sobre uma placa de aquecimento Cole-Parmer (temperatura de 480°C), onde se formou uma solução devido à desidratação dos nitratos e do combustível, dando início à volatilização de gases e ao considerável aumento da viscosidade da solução (Figuras 5b, 5c, 6c e 6d), e posteriormente a sua ignição (combustão) (Figuras 5d e 6e). A chama de combustão logo se torna vigorosa após a ignição (Figuras 5e, 5f e 6f), permanecendo por um curto período de tempo, variando de 12 a 40 segundos, o que

favoreceu a formação do produto final (Figuras 5g e 6g). Os pós finais obtidos foram desaglomerados em almofariz, peneirados a 325 *mesh* (abertura de 44 μm), e por fim, foram encaminhados para a caracterização.

A Figura 7 mostra as amostras dos produtos finais do espinélio de NiAl_2O_4 prontos para serem caracterizados.

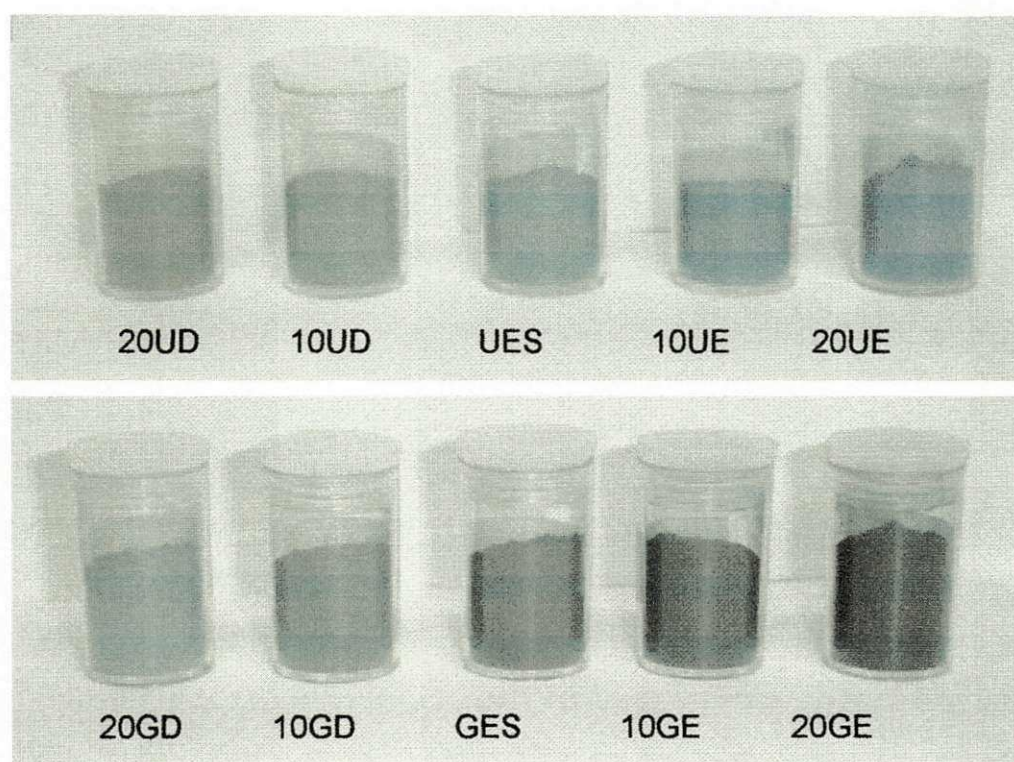


Figura 7: Produtos finais do espinélio de NiAl_2O_4 gerados na síntese via reação de combustão.

A Figura 8, a seguir, apresenta de forma simplificada o fluxograma da metodologia empregada para a obtenção das amostras de NiAl_2O_4 .

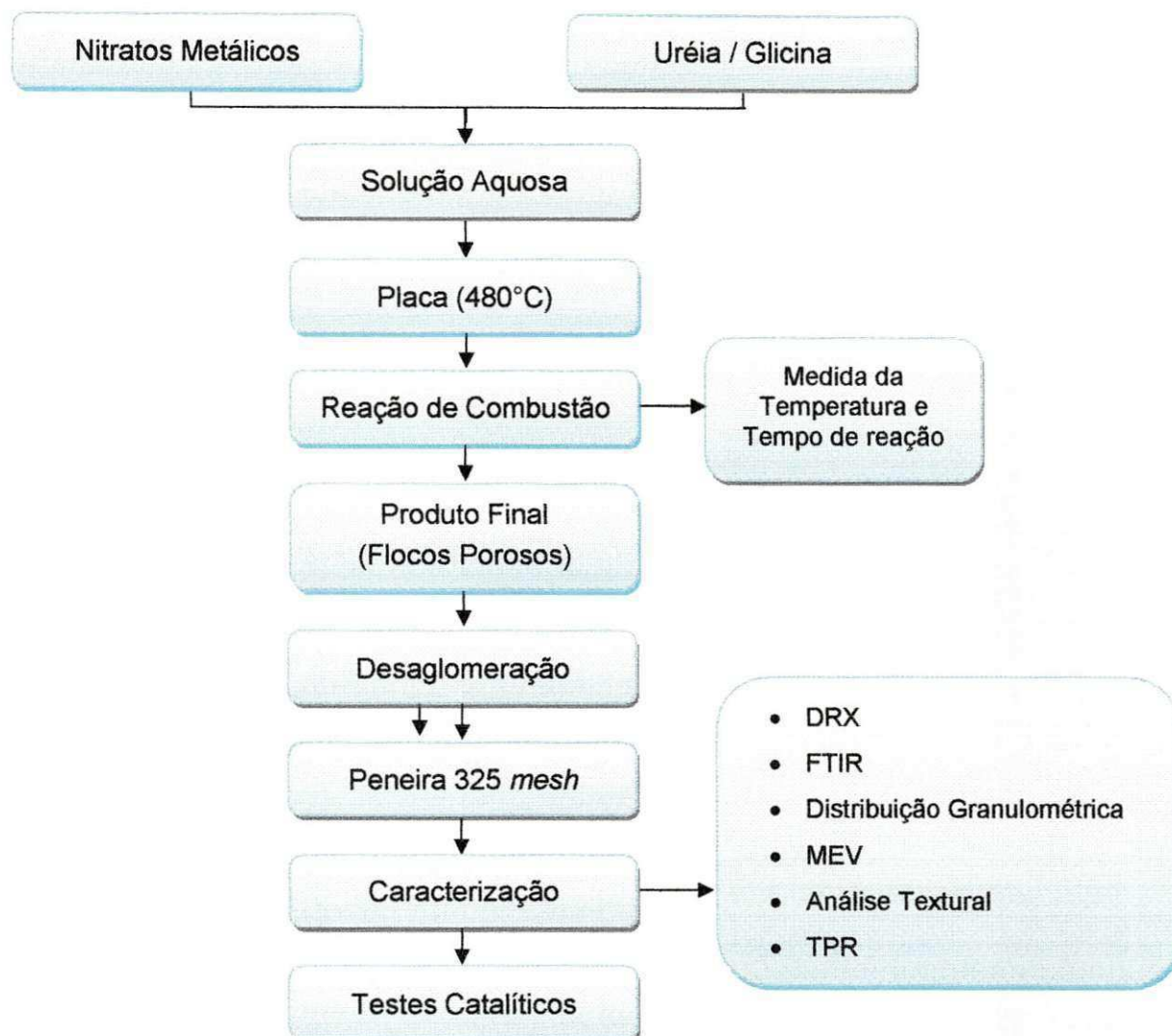


Figura 8: Fluxograma do processo da síntese por reação de combustão para obtenção dos catalisadores com estrutura do espinélio NiAl_2O_4 .

4.2.2 Medidas de temperatura e tempo

Durante a síntese, a temperatura da reação foi acompanhada e medida a cada 30 segundos durante a reação, sendo o início da medida no momento em que a mistura foi colocada sobre a placa de aquecimento, e o final da medida realizada no momento de extinção da chama de combustão. Para isso, foi utilizado um cronômetro digital de marca StopWatch (Vitese) e um pirômetro infravermelho de marca Raytek (RAYR3I $\pm 2^\circ\text{C}$). Foi determinado também a temperatura e o tempo alcançado pela chama de combustão. Para cada amostra estas medidas foram

realizadas em sete reações, eliminado o valor máximo e o valor mínimo, de forma a se obter resultados médios em quintuplicata.

4.2.3 Caracterização

As amostras de NiAl_2O_4 , obtidas de acordo com a forma descrita anteriormente, foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho (FTIR), e, morfologicamente por distribuição e tamanho mediano de aglomerados por análise granulométrica, densidade verdadeira, análise textural (por meio de medidas de área superficial específica e isothermas de adsorção/dessorção por adsorção de nitrogênio), e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), além das análises de redução termoprogramada (TPR). Testes catalíticos em escala de bancada também foram determinados para se avaliar a atividade e conversão catalítica para reação de reforma a vapor do metano.

4.2.3.1 Caracterização estrutural

4.2.3.1.1 Difração de raios-X

As amostras de NiAl_2O_4 foram caracterizadas por difração de raios-X para identificação das fases formadas, para o cálculo do tamanho de cristalito médio e da cristalinidade. O equipamento utilizado foi o LAB X-Ray Diffractometer 6000 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. A varredura foi realizada na região de 10 a 80° 2 θ , usando uma velocidade de 2°/min e uma radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) gerada aplicando-se voltagem e corrente de 40KV e 30mA, respectivamente.

Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu e acessou o banco de dados JCPDF. A cristalinidade foi obtida no programa (Pmgr) da Shimadzu Crystallinity o qual utilizou o coeficiente de correção de Lorentz, onde foi possível calcular a percentagem de fase cristalina.

Os tamanhos de cristalito médio foram calculados a partir do alargamento dos picos de reflexão basal do NiAl_2O_4 (d_{311}), (d_{400}), (d_{440}), (d_{511}), (d_{111}) e (d_{220}) usando a equação de Scherrer (KLUNG & ALEXANDER, 1962).

4.2.3.1.2 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho (FTIR) das amostras de NiAl_2O_4 foram coletados em pastilhas de KBr a 0,2%, usando um espectrômetro Shimadzu Spectrum BX – Perkin Elmer, entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 100 varreduras do Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características do espinélio normal.

4.2.3.2 Caracterização textural

4.2.3.2.1 Distribuição granulométrica

Para a realização deste tipo de caracterização, as amostras de NiAl_2O_4 foram desaglomeradas em malha #325 (abertura de 45 μm), dispersas em água deionizada com ultra-som durante 5 minutos, e, em seguida, foram analisadas em um Granulômetro CILAS modelo 1064 LD do Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

4.2.3.2.2 Picnometria a gás

A densidade verdadeira foi determinada por picnometria gasosa, utilizando um picnômetro Micromeritics Modelo AccuPyc II 1340 que utiliza o hélio como gás de intrusão do Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat) do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (IQ/UFBA).

4.2.3.2.3 Análise textural por adsorção de N₂

A medida de área superficial e as isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas através da adsorção de nitrogênio, utilizando um porosímetro modelo ASAP 2020 Micromeritics. Para a análise dos resultados de área superficial foi utilizada a teoria desenvolvida por Brunauer, Emmet e Teller (BET). A partir desta técnica também foi determinado o tamanho médio da partícula por meio da equação 15 (REED, 1938).

$$D_{BET} = \frac{6}{D \cdot S_{BET}} \quad (15)$$

onde,

D_{BET} = diâmetro esférico equivalente (nm);

D = densidade verdadeira (g/cm³);

S_{BET} = área superficial (m²/g).

O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH).

Os resultados das análises estão apresentados em tabelas e também na forma gráfica (isotermas). Esta análise foi realizada no Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat) do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (IQ/UFBA).

4.2.3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada no estudo da morfologia dos aglomerados de partículas das amostras de NiAl₂O₄, utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo XL30 FEG, marca Philips do Laboratório de Caracterização Estrutural (LEC) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar). Os pós foram dispersos em acetona e desaglomerados por ultra-som. Uma gota da suspensão bem diluída foi depositada sobre o porta-amostras, previamente polido com alumina, o qual foi

recoberto com uma fina película de ouro, que atuou como meio condutor para realização da análise.

4.2.3.2.5 Redução termoprogramada

As análises de redução termoprogramada (TPR) foram realizadas num equipamento ChemiSorb 2720, Pulse Chemisorption System, Micromeritics, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT). Esta análise foi realizada no laboratório de Catálise e Materiais (LabCat) do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (IQ/UFBA).

4.2.3.3 Teste catalítico

O teste catalítico foi realizado utilizando cerca de 200 mg de cada amostra em um micro-reator de leito fixo. O processo de ativação do catalisador foi feito passando uma mistura gasosa de H_2/N_2 40% mol/mol ($40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a 700°C por 1h. Após a ativação, a temperatura foi mantida constante a 700°C , e o metano (CH_4) e o vapor d'água (H_2O) foram injetados no reator. Em seguida, os dados foram coletados em intervalos fixos de tempo (15min). Foi utilizada uma mistura gasosa de composição: 16,7 % de CH_4 balanço em argônio (Ar). O vapor foi introduzido a partir de um saturador operando a 72°C . A razão vapor/metano empregada foi 3,0, e o fluxo total foi $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ o que dava uma velocidade espacial média (GHSV) de 45000 h^{-1} . Os efluentes da reação foram analisados por um cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500, operando com coluna capilar Carboxen 1010 ($0,53\text{mm} \times 30\text{m}$) e detectores de ionização de chama e de condutividade térmica.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat) do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (IQ/UFBA).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados referentes à medição da temperatura em função do tempo de reação durante a síntese do NiAl_2O_4 , medição da temperatura máxima e tempo de chama de combustão, além dos resultados das caracterizações estrutural e textural, e dos testes catalíticos.

5.1 Medição da temperatura e tempo

Durante a reação de combustão, os parâmetros tempo e temperatura de chama são fundamentais na determinação das características estruturais e morfológicas finais das amostras. Como a reação de combustão é exotérmica, a liberação de energia (força motriz) é utilizada para crescimento dos cristais para a formação da fase desejada. Zhang et al. (1994) foram uns dos primeiros pesquisadores a relatarem a influência direta da temperatura e o tempo de chama de combustão na morfologia de suas amostras, tais como forma, tipo, distribuição e tamanho de aglomerados e/ou partículas, bem como a formação da fase desejada. Desde então, estes parâmetros vem sendo avaliados com frequência por outros pesquisadores, tais como Sagadães et al. (1998), Purohit et al. (2001), Toniolo et al. (2005) e Costa et al. (2008b e 2008c).

No entanto, sendo estes parâmetros, temperatura e tempo de combustão, fatores cruciais na síntese por reação de combustão, pode-se desta forma, tentar controlar as características finais estruturais e morfológicas das amostras a serem obtidas, já que estes parâmetros podem ser ajustados por meio de variações nas condições da síntese, tais como tipo de recipiente, tipo e quantidade de combustível, tipo de precursor e forma de aquecimento utilizado para as reações de combustão (COSTA et al., 2004, COSTA et al., 2007).

As Figuras 9 e 10 apresentam o comportamento da temperatura em função do tempo de reação, durante a síntese das reações de combustão das amostras de NiAl_2O_4 obtidas com os combustíveis uréia e glicina, respectivamente.

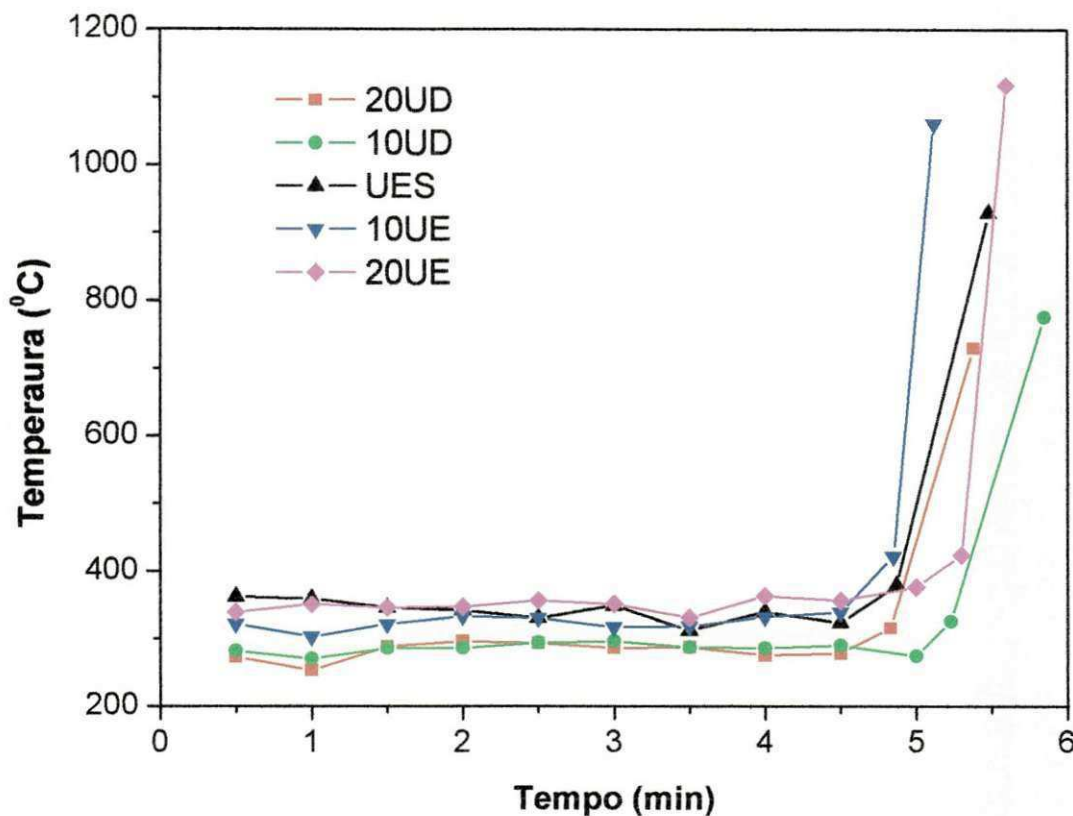


Figura 9: Comportamento da temperatura em função do tempo de reação durante a síntese das amostras de NiAl_2O_4 preparadas com a uréia como combustível.

A partir da Figura 9 pode-se observar que todas as amostras obtidas via reação de combustão, utilizando a uréia como combustível, apresentaram pequenas oscilações de temperatura durante todo o tempo da reação. Gráficamente, observa-se que as amostras com 10% e 20% em deficiência de uréia (10UD e 20UD) apresentaram uma temperatura mais baixa ao longo de toda a reação. Observou-se também, que a amostra com 20% em excesso de uréia (20UE) apresentou o maior valor da temperatura máxima da chama de combustão, e que à medida que se diminui a quantidade de uréia empregada na síntese do NiAl_2O_4 , menor foi essa temperatura. Como esperado, a temperatura da chama de combustão aumenta substancialmente com o aumento da quantidade de combustível (uréia) presente na reação. Também foi possível visualizar que todas as sínteses para obtenção do NiAl_2O_4 utilizando uréia apresentaram um tempo de reação entre 5 e 6 minutos, sendo o maior tempo apresentado pela amostra com 10% em deficiência de uréia

(10UD) e o menor para a amostra com 10% em excesso de uréia (10UE), com valores de 5,2 e 5,8 minutos, respectivamente.

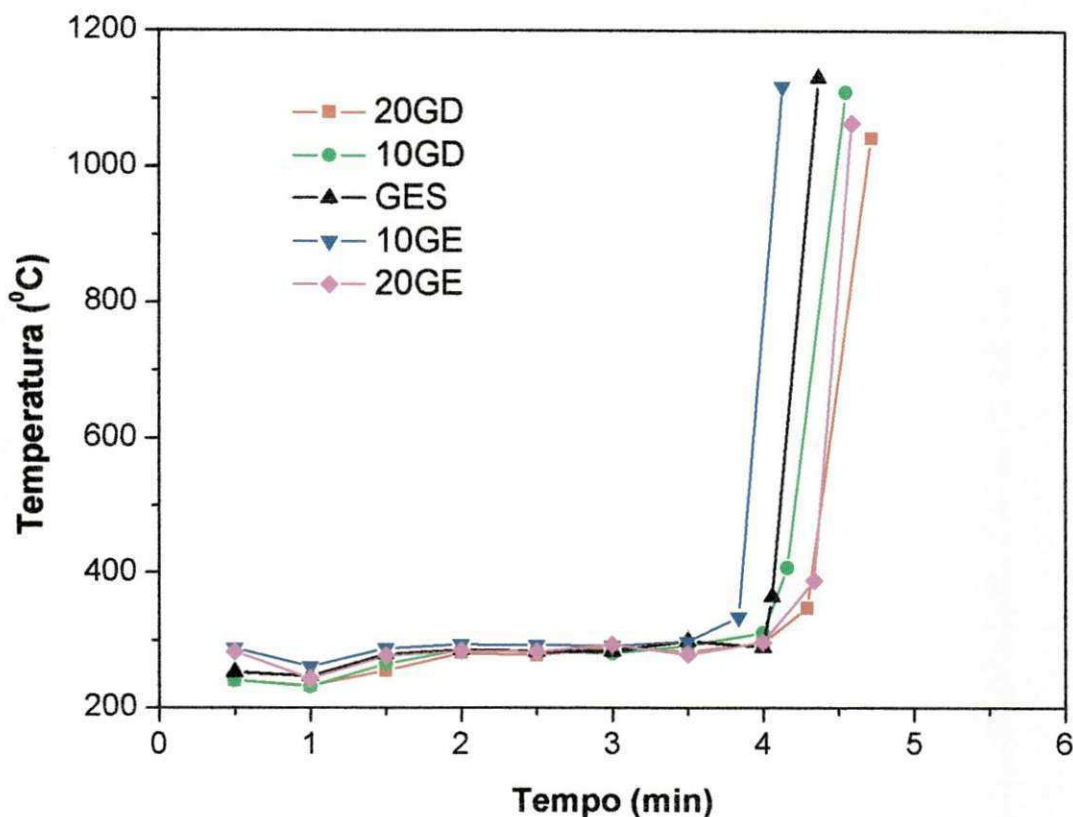


Figura 10: Comportamento da temperatura em função do tempo de reação decorrido durante a síntese das amostras de NiAl_2O_4 preparadas com a glicina como combustível.

De acordo com a Figura 10, foi possível observar que todas as amostras obtidas com o combustível glicina apresentaram um comportamento de temperatura bem semelhante ao longo de toda a reação. Verificou-se que a síntese usando glicina não apresentou um comportamento coerente de tempo de reação com a variação do combustível. Todas as reações apresentaram um tempo de reação num intervalo entre 4 e 5 minutos. Sendo o menor tempo apresentado pela amostra preparada com 10% em excesso de glicina (10GE), cujo valor foi de 4,2 minutos, e o maior tempo de reação pela amostra preparada com 20% em deficiência de glicina (20GD), cujo valor foi de 4,6 minutos.

Experimentalmente, comparando as reações de síntese para obtenção das amostras de NiAl_2O_4 utilizando uréia e glicina como combustível, pode-se dizer que as reações que utilizaram a glicina, aparentemente, geraram uma maior quantidade de gases quando comparadas com as sínteses realizadas com uréia. Além disso, observou-se também que as sínteses utilizando glicina ocorreram em um intervalo de tempo inferior, e ainda, apresentaram um maior volume de pó produzido, em relação às sínteses realizadas com a uréia.

Lenka et al. (2008) ao estudarem a síntese da gadolínio dopada com céria via reação de combustão utilizando os combustíveis uréia e glicina, separadamente, na quantidade estequiométrica, observaram que o combustível glicina fornecia maior temperatura adiabática da chama em relação ao combustível uréia, cujos valores foram de 1248°C e 1103°C , respectivamente. Ou seja, observaram o mesmo comportamento apresentado para a síntese do NiAl_2O_4 em estudo, cuja temperatura de combustão foi de 1131°C e 929°C , para as amostras obtidas com glicina (GES) e uréia (UES) na estequiometria, respectivamente. No entanto, os autores também observaram que a amostra que utilizou uréia como combustível apresentou uma maior evolução de gases em relação à amostra que utilizou glicina, cujos valores foram de 17.50 moles e 15.83 moles, ou seja, um comportamento aparentemente oposto ao observado no presente estudo. Porém, com relação ao volume de pós produzido, o mesmo comportamento foi observado no presente estudo, pois os autores observaram que os pós produzidos com glicina apresentaram-se mais volumosos quando comparados com os pós produzidos com uréia.

A Figura 11 mostra uma representação gráfica para o tempo médio da chama de combustão para cada amostra estudada. O tempo médio de chama representa o intervalo de tempo que vai desde o momento que ocorre a ignição até o momento em que há a extinção da chama. O termo médio se refere à média dos cinco valores medidos para cada amostra.

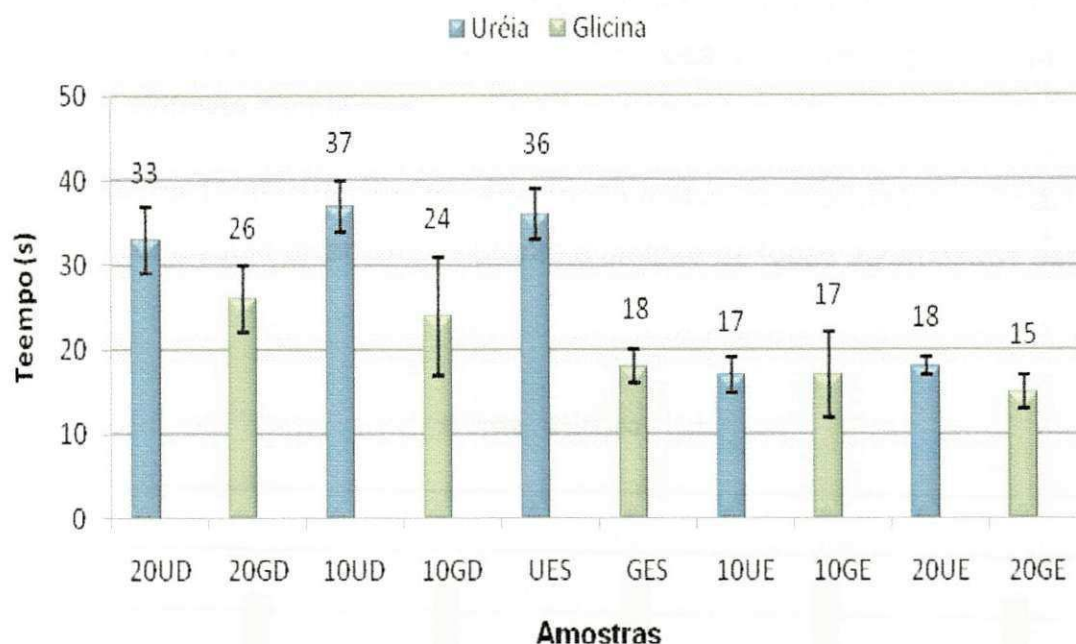


Figura 11: Representação gráfica do tempo de duração da chama de combustão durante a síntese das amostras de NiAl_2O_4 preparadas tanto com uréia quanto com glicina.

De acordo com a Figura 11, observa-se que as amostras obtidas com deficiência de uréia (20UD e 10UD) e com uréia na estequiometria (UES) apresentaram alto tempo de chama, com valores variando de 33, 37 e 36 segundos, respectivamente. Para as amostras com excesso de uréia (10UE e 20UE), há uma acentuada queda neste tempo quando comparado com as condições anteriores. E mesmo quando se aumenta esse excesso de combustível não há grande variação no tempo, denotando que, em excesso, não há influência significativa do combustível no tempo de chama. Comportamento similar foi observado com a glicina. Em deficiência de glicina (20GD e 10GD), os valores de tempo de ignição são maiores acompanhado de uma queda tanto na amostra estequiométrica (GES) como nas amostras em excesso de combustível (10GE e 20GE). De uma forma geral, as amostras com glicina apresentaram menor tempo de ignição quando comparadas às amostras que utilizaram uréia, ou seja, as sínteses que tiveram a glicina como combustível foram sempre mais rápidas (menor tempo de reação) quando comparadas com as sínteses usando a uréia como combustível. Isto se deve provavelmente ao maior vigor apresentado pelas chamas das sínteses que

quantidade estequiométrica (20GD e GES), respectivamente. Observou-se que à medida que utilizou glicina em excesso de 10% (10GE) e 20% (20GE), em comparação com a quantidade estequiométrica (GES), cuja temperatura de combustão foi a máxima alcançada, houve uma gradual diminuição da temperatura máxima. O mesmo foi observado quando se utilizou glicina em deficiência de 10% (10GD) e 20% (20GD) em relação à quantidade estequiométrica (GES).

De acordo com Chick et al. (1990) citado por Wu et al. (2006) quando avaliaram sistemas cerâmicos obtido por reação de combustão, o combustível glicina produz uma rápida e explosiva pirólise, o que leva a alcançar altas temperaturas da chama de combustão. Consequentemente produz amostras com partículas grosseiras de maior tamanho de cristalito e maior cristalinidade. Além do mais, devido a valência da glicina ser +9, maior em relação a valência da uréia que é +6, tende a produzir uma maior força redutora e a uma maior liberação de gases, elevando assim a temperatura da combustão (SEGADÃES et al., 1998). Estudos comprovam que a uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) e a glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) são combustíveis que atuam como agente redutor. Porém ao se comparar a fórmula química dos combustíveis observa-se que a uréia possui um átomo de nitrogênio a mais e deficiência de um átomo de hidrogênio, de um átomo de oxigênio e de um átomo de carbono quando comparado com a glicina. Isto faz com que reações usando a glicina possuam oxigênio a mais do que as reações que usam a uréia comparando ambas na quantidade estequiométrica. Isto é mais um motivo para explicar porque a glicina leva a maiores temperaturas de combustão do que a uréia, além de apresentar maior capacidade redutora. Em outras palavras, o calor que deveria ser consumido para a formação da fase desejada é perdido para as vizinhanças, e como a reação ocorre de forma muito rápida, mesmo sendo geradas elevadas temperaturas de combustão, ainda assim, favorecem à formação de segunda fase, que pode ser confirmada por DRX.

5.2 Difractometria de raios-X

A Figura 13 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras de NiAl_2O_4 obtidas por reação de combustão utilizando a uréia como combustível.

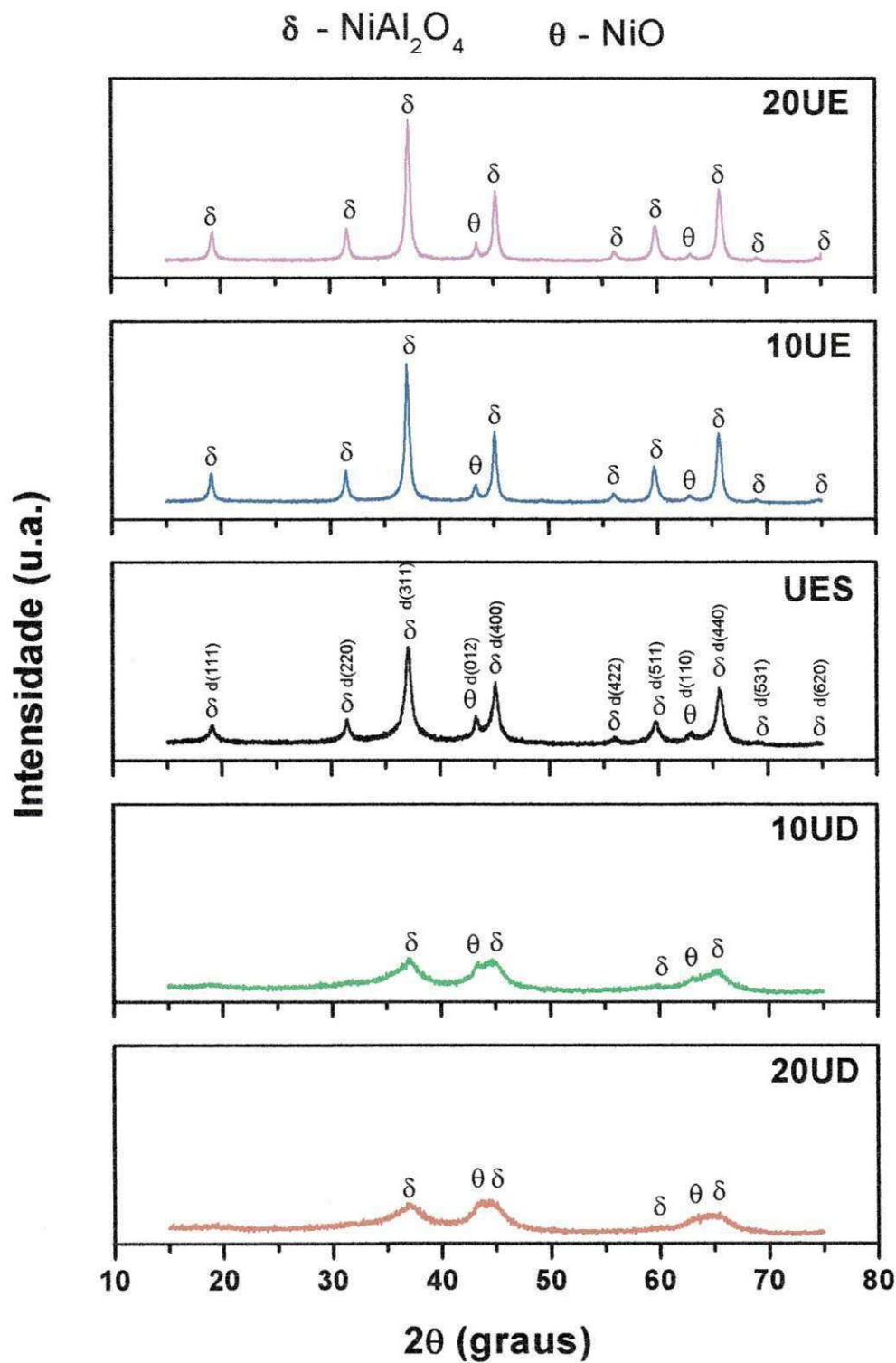


Figura 13: Difratogramas de raios-X das amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível uréia nas diferentes proporções: 20UE - 20% em excesso; 10UE - 10% em excesso; UES - quantidade estequiométrica; 10UD - 10% em deficiência; e 20UD - 20% em deficiência.

De acordo com os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 13, observa-se que as amostras obtidas com o combustível uréia na quantidade estequiométrica (UES) e em excesso de combustível (10UE e 20UE), apresentaram a formação da fase cristalina majoritária cúbica do espinélio NiAl_2O_4 (ficha JCPDF 10-0339), e traços da segunda fase romboédrica NiO (ficha JCPDF 22-1189). Observou-se também que o excesso de uréia empregado na síntese das amostras 10UE e 20UE, quando comparado com a amostra obtida com uréia na quantidade estequiométrica (UES), não exerceu nenhuma influência na formação da fase, uma vez que os perfis dos difratogramas de raios-X destas amostras apresentaram-se praticamente idênticos. Este excesso de uréia pode influenciar outras características, tais como, morfologia, tamanho de partícula e cristalinidade, quando comparado com as mesmas características da amostra obtida na estequiometria (UES). Tais características foram avaliadas nas posteriores caracterizações por adsorção de nitrogênio (BET/BJH), distribuição granulométrica e MEV.

Nos difratogramas de raios-X das amostras obtidas com deficiência de uréia (10UD e 20UD) observou-se apenas o início da formação dos picos principais do NiAl_2O_4 e do NiO indicando um material com característica pouco cristalina. Embora, estas amostras tenham apresentado um tempo médio de duração da chama mais alto (Figura 11), a temperatura de chama não parece ter sido suficiente para promover o crescimento dos cristais.

De modo geral, por meio destes difratogramas de raios-X, verificou-se também que, à medida que se aumentou a quantidade de uréia na síntese do NiAl_2O_4 , menor foi o alargamento apresentado pelos picos de reflexões basais e maiores foram as intensidades, indicando com isso uma característica menos nanométrica e uma maior cristalinidade. O mesmo comportamento foi observado por Tribuzzi (2005) quando sintetizou e caracterizou pós de $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, com $x = 0$; 0.5; 1; 1.5 e 2, via reação de combustão utilizando uréia como combustível, pois notou, nos seus respectivos difratogramas de raios-X, que o aumento na concentração de ferro Fe^{3+} no sistema causou um aumento no alargamento dos picos de reflexões basais com redução de intensidade, confirmando assim a menor cristalinidade apresentada pelo sistema em consequência dos menores tamanhos de partículas.

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras de NiAl_2O_4 obtidos por reação de combustão utilizando a glicina como combustível. De acordo com os difratogramas de raios-X apresentados, percebeu-se que, mesmo variando a quantidade de glicina empregada na síntese destas amostras, todas elas apresentaram a formação da fase majoritária cúbica do espinélio NiAl_2O_4 (ficha JCPDF 10-0339) e traços de fases secundárias. Os difratogramas de raios-X das amostras 20GE, 10GE e GES apresentaram além da fase majoritária NiAl_2O_4 , a presença da segunda fase romboédrica NiO (ficha JCPDF 22-1189), e traços de Ni (ficha JCPDF 04-0850). Na amostra estequiométrica (GES), o pico referente à segunda fase de Ni , (d_{111}), se apresenta com pouca intensidade e sobreposto pelo pico do espinélio (d_{400}).

Nota-se que o excesso de glicina (amostras 20GE e 10GE respectivamente) beneficia a formação das fases secundárias de NiO e de Ni em detrimento da fase desejada de NiAl_2O_4 , pois de maior intensidade se tornam os picos referentes às fases secundárias NiO e Ni , enquanto que os picos da fase majoritária NiAl_2O_4 diminuem de intensidade, quando comparado com a amostra obtida com glicina na quantidade estequiométrica (GES). Porém, isto se torna interessante, visto que o NiO tende a reduzir a Ni , e este agirá como fase ativa do catalisador.

Quando comparada às amostras obtidas com deficiência de glicina (10GD e 20GD) com a amostra obtida com glicina na quantidade estequiométrica (GES), observa-se que os picos referentes às fases secundárias do NiO e do Ni (d_{200}) tendem a desaparecer, enquanto percebe-se o surgimento do pico referente ao Ni (d_{111}).

Estes resultados obtidos com glicina vêm confirmar a característica redutora deste combustível que proporciona a formação de fases secundárias. Características esta, também reportada por Santos et al. (2008), quando afirmaram que a glicina por apresentar valência +9, maior cadeia orgânica e também por conta da sua composição química, apresenta maior capacidade redutora, o que leva a uma dissipação de energia, por conseqüência da elevada quantidade de gases gerados durante a combustão.

A presença da fase secundária do NiO nas amostras de NiAl₂O₄ também foram reportada por outros autores, como por exemplo, Han et al. (2004) quando sintetizaram amostras de NiAl₂O₄ através da reação do estado-sólido para investigar o efeito da temperatura de sinterização, e, observaram que a amostra sinterizada a 1773 K por 2h depois de moída por 25h apresentou os picos característicos do NiAl₂O₄ e da fase NiO nos espectros de DRX. Nogueira et al. (2007) quando sintetizaram nanopartículas de NiAl₂O₄ preparadas por aquecimento (500-1000 °C), obtendo uma resina seca resultante da mistura de soluções aquosas de NiCl₂.6H₂O, AlCl₃.6H₂O e gelatina insípida como precursor orgânico, também observaram por DRX a presença do espinélio cúbico do NiAl₂O₄ e da fase cúbica do NiO. Jeevanandam et al. (2002) quando sintetizaram nanopartículas de NiAl₂O₄, utilizando o método sonoquímico, observaram através do DRX que a mistura de NiO e NiAl₂O₄ apenas estava presente quando utilizada uma temperatura de aquecimento inferior a 950°C.

As Tabelas 4 e 5 a seguir mostram os valores para o tamanho médio de cristalito e a cristalinidade determinados a partir dos dados de DRX para todas as amostras de NiAl₂O₄ avaliadas.

TABELA 4

Resultados do tamanho médio de cristalito e da cristalinidade determinados por DRX para as amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível uréia.

Amostras	Tamanho Médio de Cristalito (nm)	Cristalinidade (%)
20UD	n.d.	20,62
10UD	n.d.	20,87
UES	13	35,51
10UE	21	53,46
20UE	21	61,85

n.d. – não determinado

De acordo com a Tabela 4, pode-se observar que à medida que se aumenta a quantidade de uréia na síntese de reação de combustão para obtenção das amostras de NiAl_2O_4 , maior a cristalinidade alcançada por estas amostras, chegando a uma cristalinidade máxima de 61,85% para a amostra com 20% em excesso de uréia (20UE) e mínima de 20,62% para a amostra com 20% em deficiência de uréia (20UD). As amostras com excesso de uréia (10UE e 20UE) apresentaram um tamanho médio de cristalito de 21 nm, enquanto que para as amostras com 10% e 20% em deficiência de uréia (10UD e 20UD) não foi possível calcular o tamanho de cristalito devido à característica amorfa das amostras (cristalinidade abaixo de 30%). Para a amostra com uréia na quantidade estequiométrica (UES), o tamanho médio de cristalito de 13 nm (menor valor determinado).

Vimos que quanto maior o teor de uréia, maior a temperatura máxima alcançada durante a síntese, e conseqüentemente, maior a energia térmica para favorecer a formação de uma estrutura mais cristalina e com tamanho de cristalito maior.

TABELA 5

Resultados do tamanho médio de cristalito e da cristalinidade determinados por DRX para as amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível glicina.

Amostras	Tamanho Médio de Cristalito (nm)	Cristalinidade (%)
20GD	23	60,15
10GD	25	65,73
GES	22	59,17
10GE	18	49,71
20GE	9	32,13

De acordo com a Tabela 5, percebe-se que com o aumento da quantidade de glicina empregada na síntese de reação de combustão para obtenção das amostras de NiAl_2O_4 , houve uma tendência de menor cristalinidade e de queda do tamanho médio de cristalito alcançado por estas amostras. Os maiores valores de cristalinidade e de tamanho médio de cristalito foram alcançados pela amostra com 10% em deficiência de glicina (10GD), apresentando uma cristalinidade de 65,73% e um tamanho médio de cristalito de 25 nm. A partir deste ponto, o aumento da quantidade de glicina utilizada na síntese do NiAl_2O_4 levou a uma redução na cristalinidade e no tamanho médio de cristalito, cujos valores mínimos de 32,13% e 9 nm, respectivamente, foram alcançados pela amostra com 20% em excesso de glicina (20GE). Exceção foi dada para a amostra com 20% em deficiência de glicina (20GD), que apresentou uma cristalinidade de 60,15% e um tamanho médio de cristalito de 23 nm, fugindo do comportamento “linear” como aconteceu para as amostras obtidas com uréia. Comparando a Tabela 5 com os difratogramas da Figura 14, percebe-se que quanto mais estreito e intenso os picos, menor a característica nanométrica e maior a cristalinidade apresentada pelo material estudado.

De modo geral, comparando as Tabelas 4 e 5, observa-se que há um comportamento praticamente inverso na cristalinidade das amostras com o aumento de combustível. As amostras obtidas com glicina, por apresentarem uma maior temperatura de combustão durante a síntese, também apresentaram maiores valores de cristalinidade quando comparada com as amostras obtidas com uréia. E também, percebe-se uma tendência no aumento no tamanho médio de cristalito com o aumento da cristalinidade.

Jeevanandam et al. (2002) quando sintetizaram nanopartículas de NiAl_2O_4 utilizando o método sonoquímico juntamente com um aquecimento de 950°C por 14h, obtiveram o aluminato de níquel com tamanho de cristalito de 13 nm. Valor este, igual ao obtido para a amostra UES em estudo. Nogueira et al. (2007) também verificaram que ao variar a temperatura de sinterização das amostras de NiAl_2O_4 obtidas via sol-gel, variava também o tamanho de cristalito das mesmas, obtendo valores de 5.9, 5.3, 8.9 e 13.6 nm para as temperaturas de 700, 800, 900 e 1000°C , respectivamente, que de modo geral são valores relativamente inferiores aos apresentados no presente estudo.

Toniolo et al. (2005) quando sintetizaram pós de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando o nitrato de alumínio como oxidante e a glicina como combustível, em níveis de deficiência e excesso, observaram um comportamento exatamente oposto ao reportado neste trabalho referente à glicina. Ou seja, os autores observaram um gradual aumento no tamanho de cristalito à medida que utilizaram uma maior razão glicina-nitrato, e atribuíram este fato ao aumento da temperatura da chama de combustão com o aumento do teor de glicina, favorecendo o crescimento dos cristais. O comportamento da temperatura da chama de combustão também difere do relatado neste trabalho.

Purohit et al. (2001) ao avaliarem a preparação de pós ultrafinos de CeO_2 obtidos pela combustão de nitrato-glicina, e comparando a deficiência e o excesso de combustível com a estequiometria, observaram que o aumento no teor de glicina levou a maiores tamanhos de cristalito e menores áreas superficiais, como consequência das maiores temperaturas de combustão alcançadas durante a síntese. Comportamento este totalmente diferente ao apresentado pelas amostras de NiAl_2O_4 obtidas com glicina no presente estudo, pois observou-se que o aumento

no teor de glicina não levou a um crescente aumento da temperatura como esperado, e ainda, os tamanhos de cristalitos apresentados tiveram tendência a diminuir.

Hwang et al. (2005b) sintetizaram pós de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por reação de combustão utilizando como precursores a glicina (agente redutor), a amônia e os nitratos de níquel, zinco e ferro (como agentes oxidantes), e observaram que o teor de glicina influenciava diretamente na temperatura máxima de combustão alcançada, e conseqüentemente, na estrutura do material formado. De acordo com os autores, quando as ferritas foram preparadas com deficiência de glicina ($\text{OB} > 0$), glicina na estequiometria ($\text{OB} = 0$) e com excesso de glicina ($\text{OB} < 0$), a temperatura máxima da combustão foi em torno de 995°C , 1250°C e 700°C , resultando em valores de tamanho de cristalito de 25,3; 34,5 e 27,8 nm, respectivamente. Em comparação com o presente estudo do NiAl_2O_4 , percebe-se um comportamento semelhante de temperatura máxima de combustão, onde o maior valor de temperatura máxima é alcançado pela amostra obtida com glicina na estequiometria.

5.3 Espectroscopia de infravermelho

A Figura 15 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho, na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, das amostras de NiAl_2O_4 obtidas por reação de combustão usando o combustível uréia.

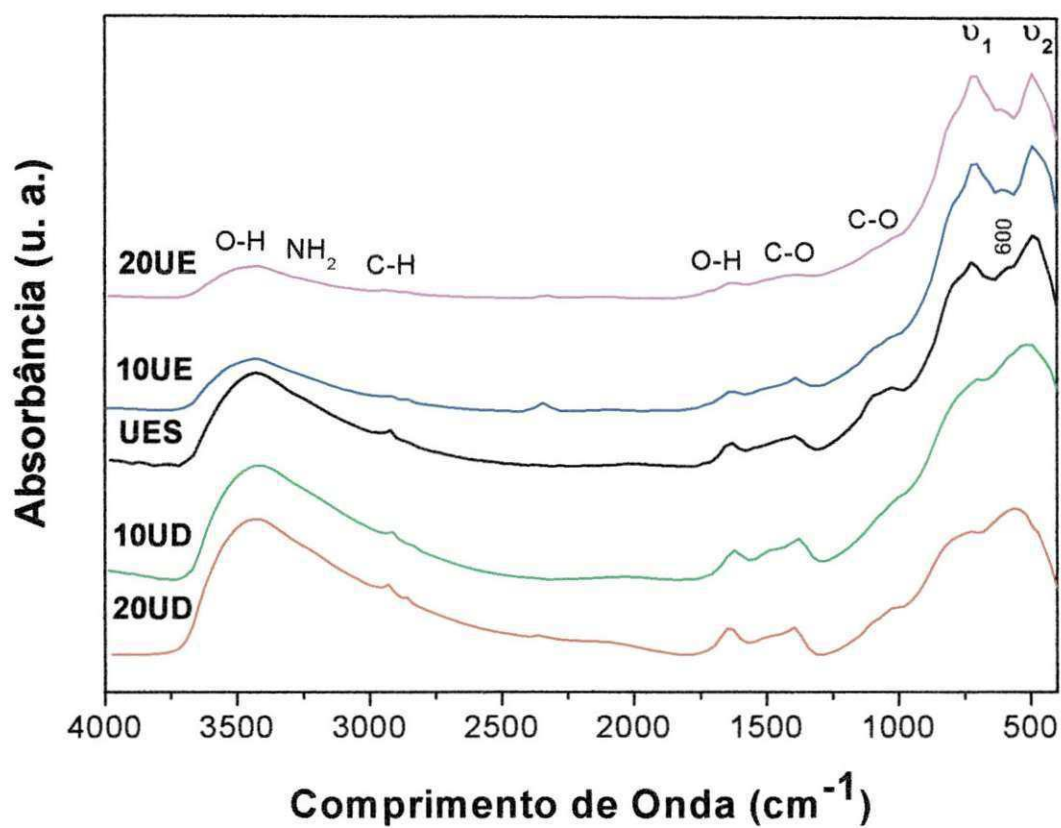


Figura 15: Espectros na região do infravermelho referente às amostras de NiAl₂O₄ obtidas com o combustível uréia nas diferentes proporções: 20% em excesso de uréia (20UE); 10% em excesso de uréia (10UE); uréia na quantidade estequiométrica (UES); 10% em deficiência de uréia (10UD); e 20% em deficiência de uréia (20UD).

A Figura 16 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho, na faixa de 4000 – 400 cm⁻¹, das amostras de NiAl₂O₄ obtidas por reação de combustão usando o combustível glicina.

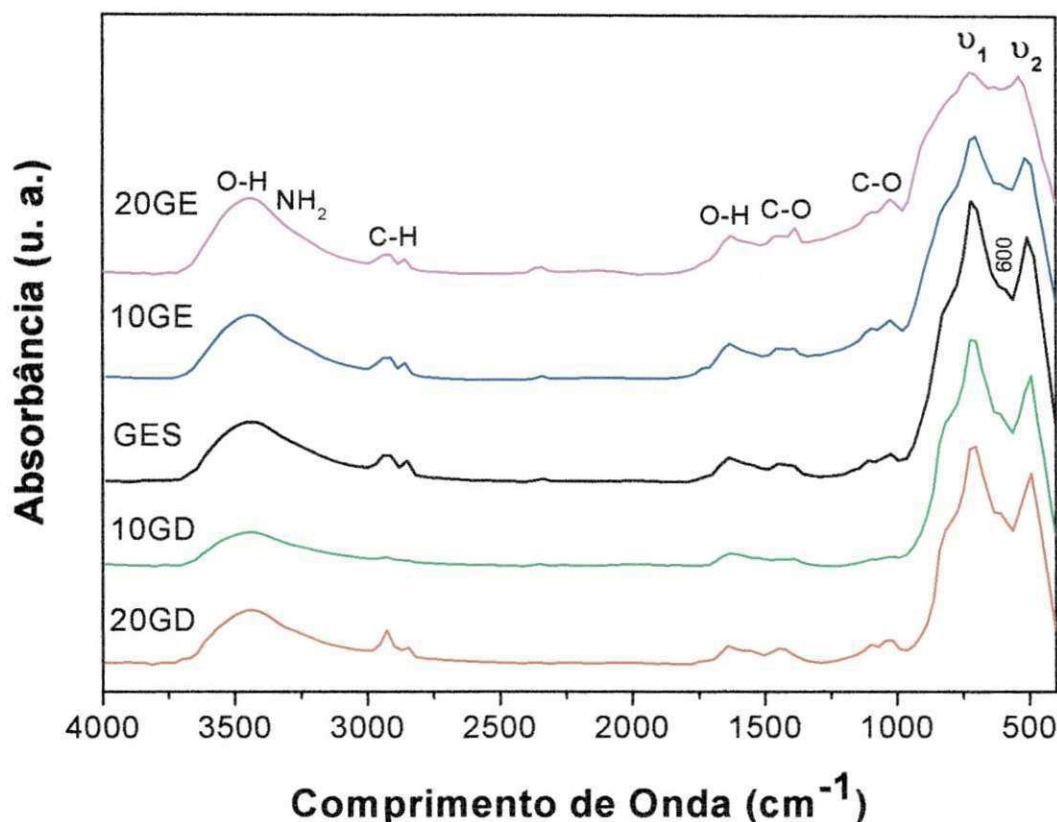


Figura 16: Espectros na região do infravermelho referente às amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível glicina nas diferentes proporções: 20% em excesso de glicina (20GE); 10% em excesso de glicina (10GE); glicina na quantidade estequiométrica (GES); 10% em deficiência de glicina (10GD); e 20% em deficiência de glicina (20GD).

De acordo com os espectros das Figuras 15 e 16 pode-se observar que todos eles apresentam duas bandas principais de absorção (ν_1 e ν_2) abaixo de 1000 cm^{-1} , as quais são características dos aluminatos (PREUDHOMME et al., 1971a *apud* JITIANU et al., 2000). De acordo com Preudhomme et al. (1971a) citado por JITIANU et al. (2000), para a maioria dos compostos já estudados, as duas bandas de alta frequência ν_1 e ν_2 podem se apresentar de forma assimétrica ou então apresentar ombros distintos, como observado nos espectros acima. A banda de absorção ν_1 localizada na faixa de 722 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento do grupo Al–O coordenado tetraedricamente, e a banda ν_2 localizada na faixa de 523 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento do grupo Al–O de coordenação octaédrica (PREUDHOMME et al., 1967 *apud* JITIANU et al., 2000; SANIGER, 1995; RAMANKUTTY et al., 2001; JEEVANANDAM et al., 2002). Todos os espectros

apresentaram um pequeno ombro centrado a 600 cm^{-1} que é característico da estrutura do espinélio NiAl_2O_4 (PREUDHOMME et al., 1967 *apud* JITIANU et al., 2000).

A estrutura invertida do espinélio foi observada devido à presença do pequeno ombro a um comprimento de onda abaixo da banda de absorção ν_2 (ALLEN & PAUL, 1995). Sabe-se que a vibração Ni-O (do octaedro condensado NiO_6) pode ser encontrada a um comprimento de onda por volta de 400 cm^{-1} (PREUDHOMME et al., 1971b *apud* JITIANU et al., 2000). No entanto, pode-se concluir que a posição e a intensidade da banda de absorção ν_2 é fortemente influenciada pela quantidade de Ni e NiO presente nas amostras; logo, pode-se concluir que a banda ν_2 não é devido à uma vibração “independente”, mas sim, à uma vibração “média” das vibrações de estiramento dos octaedros AlO_6 e NiO_6 (JITIANU et al., 2000).

Os espectros de FTIR também mostram bandas próximas a 1440 cm^{-1} e a 1070 cm^{-1} , as quais são atribuídas às vibrações de carbonato (CO_3^{2-}) (MARTINS, 2006 e JEEVANANDAM et al., 2002). Observa-se também uma banda larga próximo a 3420 cm^{-1} , correspondente ao grupo $\gamma(\text{O-H})$, dos grupos hidroxilas livres ou ligados a hidrogênio, resultante da água fisicamente adsorvida nas amostras, e uma banda de absorção típica a 1630 cm^{-1} atribuída à vibração de deformação das moléculas de água interlamelares (DVORANOVA et al., 2002; ZAWRAH, 2004; VIJAYA et al., 2008). De acordo com Freitas et al. (2006), quando estudaram a síntese do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ por reação de combustão, estas bandas podem ser atribuídas à hidratação da amostra antes e/ou durante a análise. Há também a contribuição do grupo $-\text{NH}_2$ para uma banda próxima a 3300 cm^{-1} , a qual esta sobreposta pela banda de vibração de estiramento do grupo O-H (PHAN & JONES, 2006).

5.4 Distribuição granulométrica

As partículas primárias das amostras cerâmicas com tamanho inferior a $1\mu\text{m}$ tendem facilmente a se aglomerarem. Estes aglomerados podem ser classificados como duros (pré-sinterizados formados por ligações fortes entre partículas) quando maiores que $10\mu\text{m}$, ou moles (ligadas fracamente por forças de Van der Waals entre

partículas) de fácil desaglomeração quando inferiores a 5 μm (LANGE, 1989). Porém, o tipo de aglomerado nem sempre é definido pelo seu tamanho médio, pois vai depender do método de síntese utilizado, o qual influencia e determina o tipo de ligação e o tamanho das partículas. Na síntese por reação de combustão, dependendo do tipo de combustível utilizado, a maioria dos aglomerados é considerada como de característica mole, pois é constituída por forças fracas, alta porosidade, não densos e facilmente dispersos, mesmo quando apresentam diâmetro superior a 10 μm (COSTA et al., 2008b e 2008c).

Embora, o fato de partículas muito pequenas (alta tensão de superfície) favorecerem a formação destes aglomerados, a obtenção de partículas nanométricas vem a ser essencial para o controle de microestruturas mais finas e com menor porosidade, pois as mesmas, devido a sua alta reatividade (elevada força motriz em consequência das altas áreas de superfícies), contribuem fortemente para formação de microestruturas homogêneas e livres de defeitos volumétricos, o que é benéfico para a melhoria das propriedades nos materiais (ZHANG & STANGLE, 1994).

A Figura 17 apresenta a curva dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para as amostras de NiAl_2O_4 obtidas por reação de combustão usando o combustível uréia.

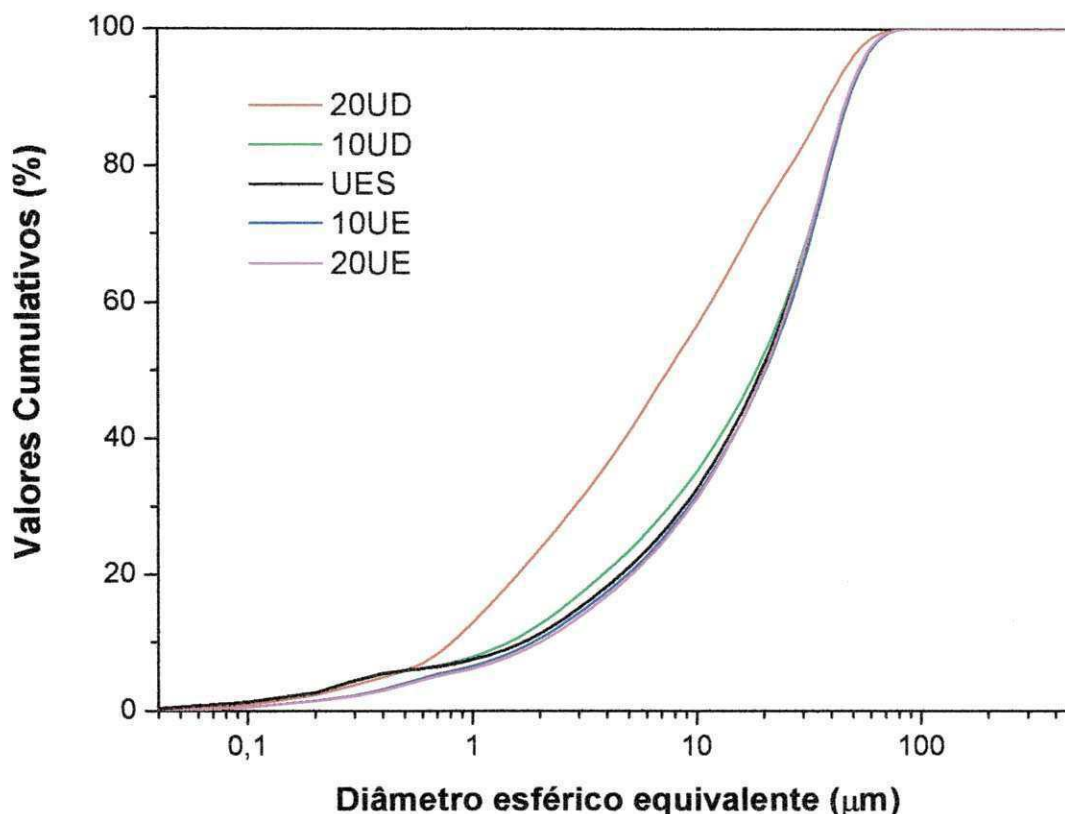


Figura 17: Distribuição granulométrica das amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível uréia nas diferentes proporções: 20% em deficiência de uréia (20UD); 10% em deficiência de uréia (10UD); uréia na quantidade estequiométrica (UES); 10% em excesso de uréia (10UE); e, 20% em excesso de uréia (20UE).

Os valores apresentados na Figura 17 sugerem um comportamento semelhante da formação de aglomerados de partículas para todas as amostras. As curvas das amostras obtidas com o combustível uréia nas diferentes proporções apresentaram uma distribuição larga de tamanho mediano de aglomerados. Porém, percebe-se que a amostras preparada com 20% em deficiência de uréia (20UD) resultou em uma distribuição ainda mais larga quando comparado com o perfil das curvas das demais amostras (10UD, UES, 10UE e 20UE), as quais, no entanto, apresentaram um maior tamanho mediano de aglomerados ($D_{50\%}$) como apresentado na Tabela 8.

A Figura 18 apresenta a curva dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para as amostras de NiAl_2O_4 obtidas por reação de combustão usando o combustível glicina.

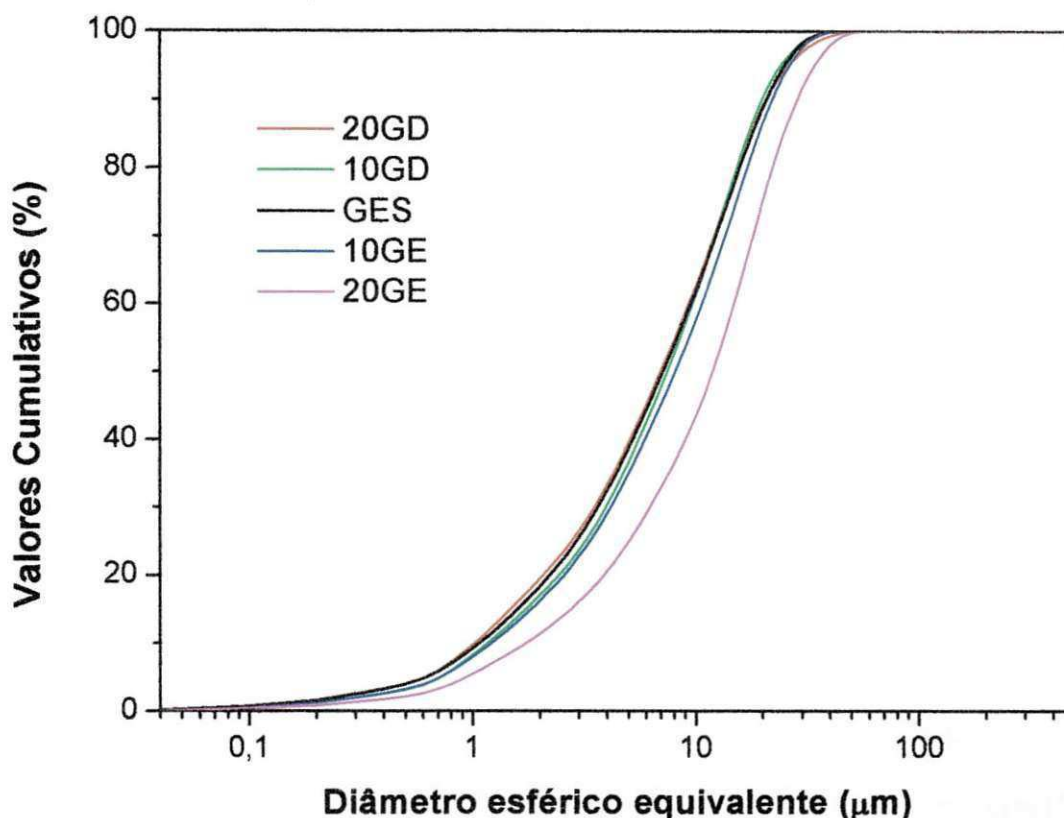


Figura 18: Distribuição granulométrica das amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível glicina nas diferentes proporções: 20% em deficiência de glicina (20GD); 10% em deficiência de glicina (10GD); glicina na quantidade estequiométrica (GES); 10% em excesso de glicina (10GE); e, 20% em excesso de glicina (20GE).

Pode-se observar que o perfil da distribuição granulométrica dos aglomerados das amostras não foi alterado pelo tipo de procedimento empregado para sua obtenção (variação da quantidade de combustível). Ou seja, todas as amostras apresentaram uma distribuição larga de tamanho mediano de aglomerados. No entanto, a amostra com 20% em excesso de glicina (20GE) apresentou um perfil de curva um pouco mais estreito em relação às demais, e com tamanho mediano de aglomerado no valor de 12 μm , como apresentado na Tabela 8.

Na Tabela 6 estão apresentados os valores dos diâmetros medianos dos aglomerados ($D_{50\%}$) referentes às amostras de NiAl_2O_4 obtidas com os combustíveis uréia e glicina nas diferentes proporções estudadas.

TABELA 6

Diâmetros medianos dos aglomerados ($D_{50\%}$) referentes a todas as amostras estudadas do NiAl_2O_4 .

Amostras (Uréia)	Diâmetro Mediano $D_{50\%}$ (μm)	Amostras (Glicina)	Diâmetro Mediano $D_{50\%}$ (μm)
20UD	7,5	20GD	7,0
10UD	18,6	10GD	7,5
UES	19,6	GES	7,2
10UE	20,4	10GE	8,1
20UE	20,2	20GE	12,0

De acordo com a Tabela 6 observou-se que o tamanho mediano do diâmetro de aglomerados ($D_{50\%}$) aumentou à medida que aumentou o teor de combustível empregado na síntese, seja uréia ou glicina. Entre as amostras obtidas com o combustível uréia, observou-se valores relativamente altos variando de 18,6 a 20,4 μm , exceção dada a amostra 20UD, cujo diâmetro de aglomerado foi de 7,5 μm . Para as amostras com glicina, observou-se diâmetros medianos com valores mais baixos, variando de 7,0 a 8,1 μm , exceção dada a amostra 20GE, cujo diâmetro foi de 12,0 μm .

Como foi observado, as sínteses das amostras obtidas com glicina apresentaram temperaturas de combustão mais altas em relação às sínteses que utilizaram uréia. Logo, experimentalmente, também foi observado que as amostras com glicina apresentaram maior liberação de gases, o que deve ter favorecido para a formação de aglomerados com estruturas mais porosas, facilitando assim sua quebra durante a dispersão no ultra-som, e gerando, portanto, aglomerados

menores como mostram os resultados. De modo geral, observou-se que as amostras obtidas com glicina apresentaram um maior estado de aglomeração (partículas fortemente ligadas, com início de pré-sinterização), possivelmente por terem alcançado as maiores temperaturas de combustão. Comportamento semelhante foi observado por Toniolo et al. (2005), quando sintetizaram pós de alumina via reação de combustão utilizando nitrato de alumínio e a glicina como combustível. Os autores observaram que ao aumentar o teor de glicina, maior a temperatura da chama de combustão alcançada na síntese, e também a quantidade de gases liberados. A evolução destes gases estava associada à formação de uma estrutura altamente porosa, e concluíram que o aumento na quantidade de gases liberados fazia com que os aglomerados tendessem facilmente a se partir, formando, portanto, aglomerados menores.

Santos et al. (2006) realizaram um trabalho semelhante quando estudaram o NiAl_2O_4 obtido via reação de combustão, utilizando os combustíveis uréia e glicina separadamente, porém apenas nas composições estequiométricas. Os autores também observaram uma distribuição larga de tamanho de aglomerados para ambas amostras, e com diâmetro mediano ($D_{50\%}$) de 33,3 μm e 10,3 μm para as amostras com uréia e glicina, respectivamente. Os autores afirmaram que o menor tamanho de partícula apresentada pela amostra obtida com uréia, foi em função da menor temperatura de combustão alcançada. Assim, a maior a tensão superficial apresentada pelas partículas mais finas da amostra com uréia, favoreceu, portanto, ao maior o estado de aglomeração. Porém, para ambas amostras, os aglomerados formados foram de características moles (fácil desaglomeração, aglomerados constituídos por força de Van der Waals).

De modo geral, comparando os valores apresentados na Tabela 6 com os valores de área superficial e tamanho de partícula (Tabelas 7 e 8 a seguir) calculado por BET para cada amostra, pode-se notar que as partículas por serem muito finas (nanométricas) tendem a reagirem entre si, diminuindo a alta energia superficial, formando aglomerados médios e grandes de nanopartículas.

5.5 Densidade verdadeira

A Figura 19 mostra a variação da densidade verdadeira em função do teor do combustível uréia utilizado na preparação das amostras de NiAl_2O_4 via reação de combustão.

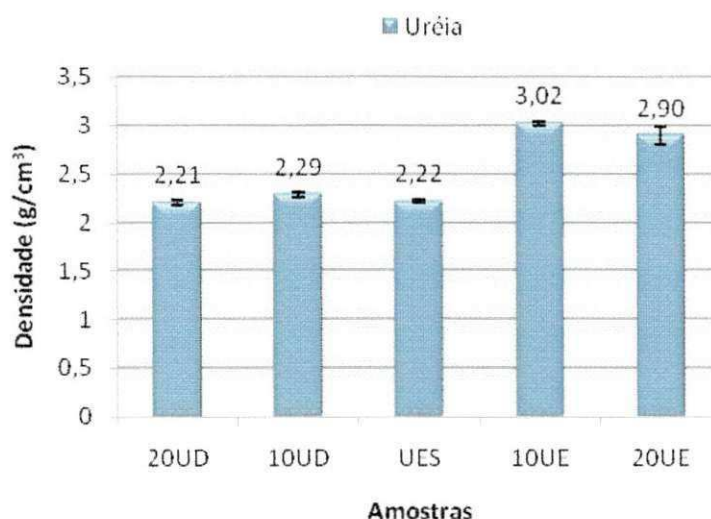


Figura 19: Densidade verdadeira das amostras de NiAl_2O_4 em função do teor do combustível uréia utilizado na síntese.

Para as amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível uréia, observa-se uma tendência nos resultados de que com o aumento do teor de uréia, aumenta-se também a densidade destas amostras. Esta observação pode ser explicada pelo fato de que o aumento no teor de uréia provocou o aumento da temperatura de chama de combustão (Figura 12), resultando assim, em materiais mais coesos e, conseqüentemente, mais densos. Além do fato de terem apresentado menor evolução de gases em relação às sínteses utilizando glicina, o que favoreceu a formação de estruturas menos porosas e, portanto, mais densas.

A Figura 20 mostra a variação da densidade verdadeira em função do teor do combustível glicina utilizado na preparação das amostras de NiAl_2O_4 via reação de combustão.

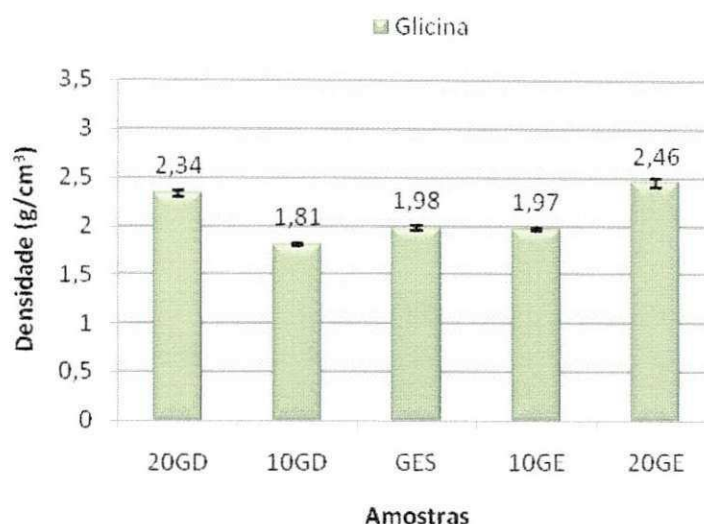


Figura 20: Densidade verdadeira das amostras de NiAl_2O_4 em função do teor do combustível glicina utilizado na síntese.

Para as amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível glicina, observa-se justamente um comportamento inverso ao descrito para as amostras obtidas com uréia, pois as maiores densidades foram apresentadas pelas amostras preparadas com 20% em deficiência e 20% em excesso de glicina (20GD e 20GE), as quais apresentaram as menores temperaturas de chama de combustão (Figura 12). As demais amostras (10GD, GES e 10GE) apresentaram valores muito próximos de densidade, porém inferiores aos valores das demais amostras, sejam estas obtidas com uréia ou com glicina. Isso se deve provavelmente a maior evolução de gases, pois foram estas amostras que apresentaram maior temperatura de chama de combustão. De acordo com Toniolo et al. (2005), quanto maior a quantidade de gases liberados, maior a porosidade do material, e portanto, menor a densidade destes.

5.6 Análise textural

Na Figura 21 a seguir estão representados pelas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 os resultados da caracterização textural das amostras de NiAl_2O_4 obtidas por reação de combustão usando o combustível uréia.

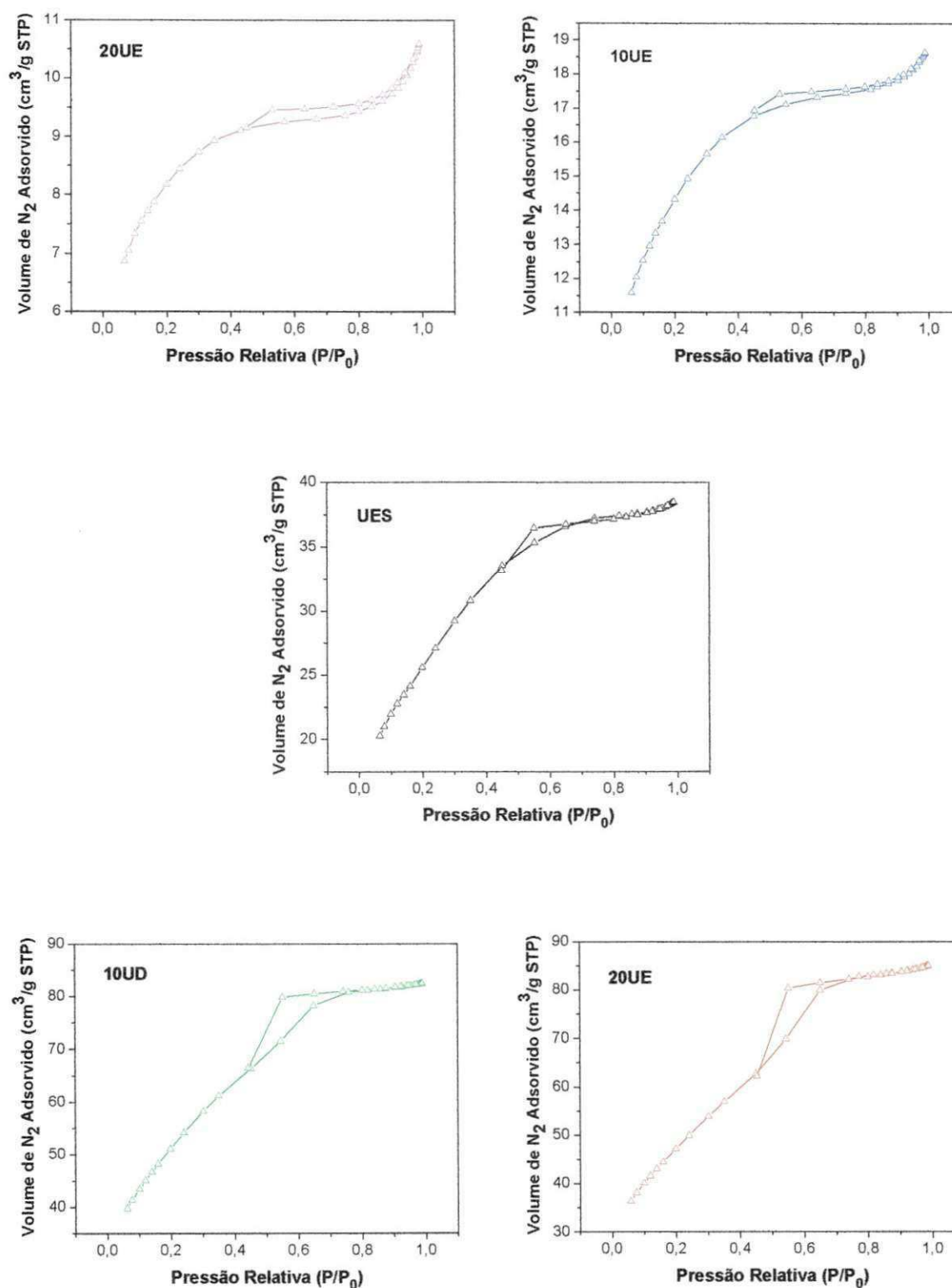


Figura 21: Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível uréia em diferentes proporções: 20UE - 20% em excesso; 10UE - 10% em excesso; UES - quantidade estequiométrica; 10UD - 10% em deficiência; e 20UD - 20% em deficiência.

De acordo com a Figura 21 observa-se, portanto, que todas as amostras obtidas com uréia apresentaram perfis de isotermas do tipo IV que são característicos de materiais mesoporosos (dimensão de poros entre 2 e 50 nm) como pode ser confirmado com a Tabela 7 a seguir. Além disso, observa-se em todas isotermas a presença de uma inflexão, a uma pressão relativa (P/P_0) aproximadamente igual a 0,2, indicando a presença de microporos (dimensão de poros menor que 2 nm). No entanto, apresentaram diferentes "loops" de histerese, segundo a classificação IUPAC, sendo do tipo H2 para as amostras com deficiência de uréia (20UD e 10UD) e com uréia na quantidade estequiométrica (UES), e do tipo H4 para as amostras com excesso de uréia (10UE e 20UE). O "loop" de histerese do tipo H2 está associado aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com gargalo estreito e corpo largo (poros em forma de tinteiro). Já o "loop" de histerese do tipo H4, caracterizado por dois ramos da isotérmica quase horizontais e paralelos durante uma extensa gama de valores da abscissa, que está associado a poros estreitos em forma de fenda (GREGG & SING, 1982; ARAÚJO, 2003). Observa-se, também, que quanto maior o teor de uréia utilizado na síntese das amostras de $NiAl_2O_4$, menor o volume de N_2 adsorvido, logo, pode-se concluir que menor o diâmetro de poros apresentado por estas amostras, como será observado na Tabela 7.

Na Figura 22 a seguir estão representados pelas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 os resultados da caracterização textural das amostras de $NiAl_2O_4$ obtidas por reação de combustão usando o combustível glicina. E observa-se, portanto, que todas as amostras também apresentaram perfis de isoterma do tipo IV e "loop" de histerese do tipo H3, segundo a classificação IUPAC, que é característico de materiais mesoporosos (poros entre 2 - 50 nm), corroborando os resultados que serão apresentados na Tabela 8 a seguir, e com a presença de poros em fenda originários dos agregados de partículas (GREGG & SING, 1982). Também se observa em todas isotermas a presença de uma pequena inflexão, a uma pressão relativa (P/P_0) aproximadamente igual a 0,2, atribuída à presença de microporos (dimensão de poros menor que 2 nm).

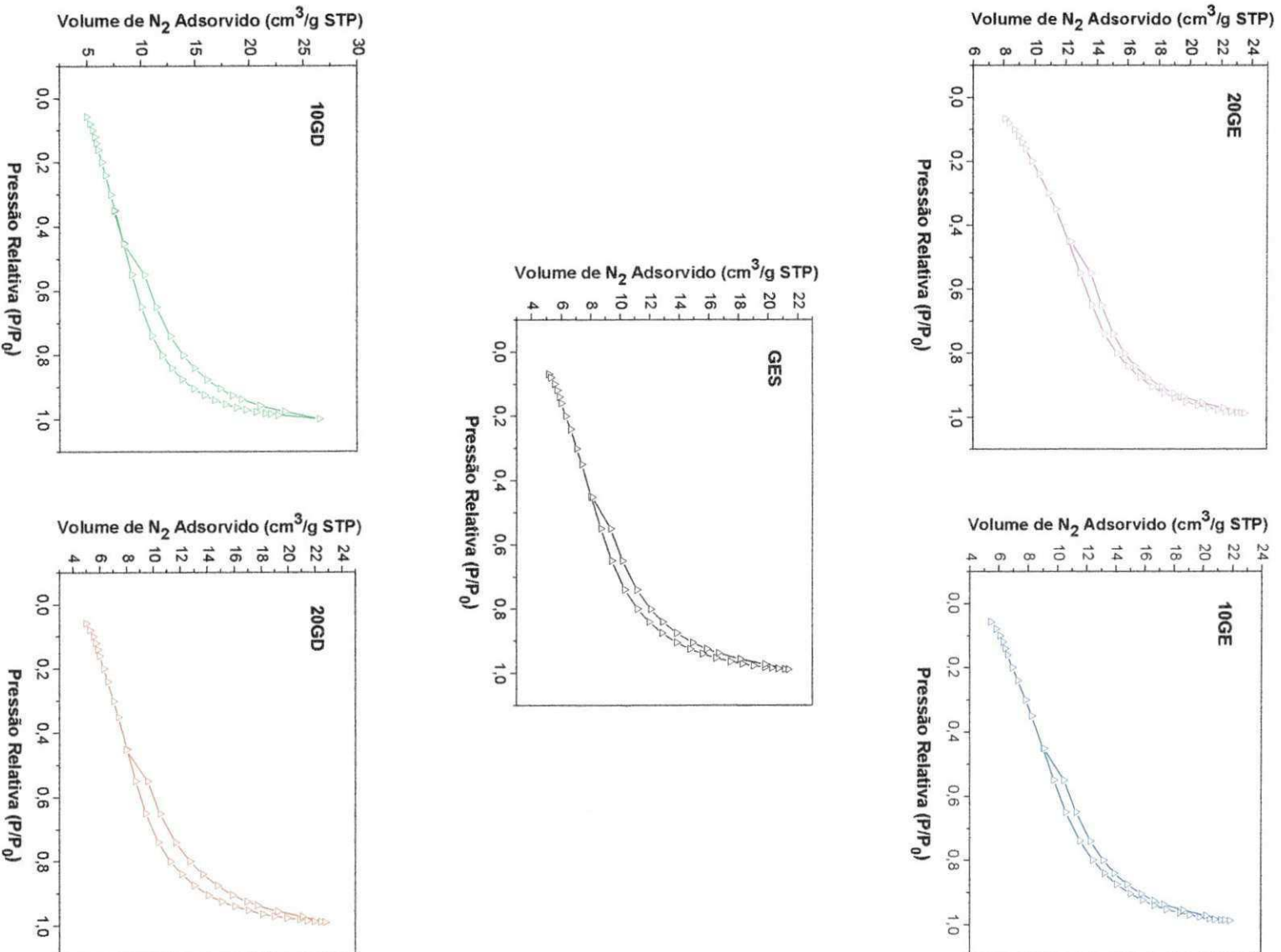


Figura 22: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de $NiAl_2O_4$ obtidas com o combustível glicina em diferentes proporções: 20GE - 20% em excesso; 10GE - 10% em excesso; GES - quantidade estequiométrica; 10GD - 10% em deficiência; e 20GD - 20% em deficiência.

A Tabela 7 a seguir compara os valores de área superficial, tamanho de partícula, volume e diâmetro de poro para as amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível uréia.

TABELA 7

Resultados da área superficial, tamanho de partícula, volume de poro e diâmetro de poros referentes às amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível uréia.

Amostras	20UD	10UD	UES	10UE	20UE
Área Superficial (m^2/g)	291	270	171	52	35
Tamanho de Partícula (nm)	9,3	9,7	15,8	38,1	59,1
Volume de Poro (cm^3/g)	0,200	0,176	0,103	0,030	0,021
Diâmetro de Poro (nm)	2,6	2,5	2,3	2,2	2,2

De acordo com a Tabela 7, observa-se que o aumento de uréia empregado na síntese do NiAl_2O_4 levou a um aumento do tamanho de partícula, que consequentemente, refletiu numa redução significativa da área superficial. Isto já era esperado, visto que à medida que aumentamos a quantidade de uréia empregada na síntese do NiAl_2O_4 , maior a temperatura de combustão alcançada, e, portanto, maior a força motriz fornecida para o crescimento das partículas e/ou aglomerados. Logo, a amostra que apresentou os melhores valores de área superficial e de diâmetro de partícula, foi a amostra com 20% em deficiência de uréia (20UD), cujos valores foram de $291 \text{ m}^2/\text{g}$ e $9,3 \text{ nm}$, respectivamente. Observou-se também, que quanto menor a quantidade de uréia empregada na síntese das amostras de NiAl_2O_4 , maior diâmetro e volume de poro apresentado por estas.

Na Tabela 8 se encontra os valores de área superficial, tamanho de partícula, volume e diâmetro de poro para as amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível glicina.

TABELA 8

Resultados da área superficial, diâmetro de partícula, volume de poro e diâmetro de poro referentes às amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível glicina.

Amostras	20GD	10GD	GES	10GE	20GE
Área Superficial (m^2/g)	28	29	29	31	39
Tamanho de Partícula (nm)	91,6	114,1	104,4	98,2	62,6
Volume de Poro (cm^3/g)	0,069	0,066	0,066	0,063	0,059
Diâmetro de Poro (nm)	9,8	9,1	9,0	8,2	6,1

De acordo com a Tabela 8, observa-se que o aumento da quantidade de glicina empregado na síntese do NiAl_2O_4 levou a uma redução no tamanho de partícula das amostras, e conseqüentemente, a um aumento da área superficial apresentada por estas, exceção dada a amostra 20GD que apresentou tamanho de partícula de 91,6 nm. De forma geral, observou-se que quase não houve mudança significativa na temperatura máxima de combustão alcançada nas sínteses utilizando glicina como combustível (Figura 12). No entanto, observou-se um leve decaimento na temperatura máxima alcançada quando se utilizou excesso de glicina, cujos valores foram 1131°C , 1119°C e 1065°C para as amostras GES, 10GE e 20GE, respectivamente, o que conduziu a uma redução da força motriz fornecida para o crescimento dos cristais e/ou partículas, confirmando, portanto, os resultados apresentados na Tabela 8. Entretanto, a amostra com 10% em deficiência de glicina (10GD) apresentou o maior tamanho de partícula, cujo valor foi de 114,1 nm, como conseqüência do maior tamanho de cristalito apresentado pela mesma, que foi de 25 nm (Tabela 5).

Observa-se, também, na Tabela 8, que o aumento da quantidade de glicina empregado na síntese do NiAl_2O_4 , promoveu uma redução no volume e diâmetro de poro do material, como conseqüência da redução no tamanho das partículas apresentado pelas amostras.

De modo geral, comparando as Tabelas 7 e 8, observa-se que as amostras que utilizaram a uréia como combustível, mais especificamente as amostras com deficiência de combustível (20UD e 10UD) e com combustível na quantidade estequiométrica (UES), foram as que apresentaram as melhores áreas superficiais, com valores de 291, 270 e 171 m²/g, respectivamente. No entanto, também foi observado que foram as amostras com deficiência de uréia (20UD e 10UD) que apresentaram baixa cristalinidade, justificando, portanto, a alta área superficial.

Cui et al. (2005) quando estudaram o efeito da temperatura de sinterização de amostras de NiAl₂O₄ obtidas pelo método sol-gel usando óxido de propileno e uma razão molar dos nitratos Ni/Al igual 0,11, observaram a área superficial (S_{BET}) das amostras aumentando de 192 m²/g a 700 °C para 262 m²/g a 800 °C, e então, diminuindo para 102 m²/g a 900 °C, ou seja, áreas superficiais relativamente próximas às obtidas para as amostras de NiAl₂O₄ obtidas com o combustível uréia em estudo.

Otero Aréan et al. (2001) também reportaram a obtenção de elevadas áreas superficiais para o espinélio de NiAl₂O₄ sintetizado pelo método sol-gel a partir de uma mistura de óxidos metálicos. Os autores observaram através da análise de BET, uma área superficial de 234 m²/g, um volume de poro de 0,35 cm³/g e um diâmetro de poro de 6,4 nm, o qual se encontra dentro da faixa de valores encontrada neste estudo.

Santos et al. (2006) quando sintetizaram o NiAl₂O₄ via reação de combustão, também utilizando os combustíveis uréia e glicina, porém apenas nas quantidades estequiométricas, atingiram temperaturas de combustão de 751°C e 1080°C, respectivamente, e com isso obtiveram os respectivos valores de áreas superficiais e tamanhos de partícula, 88 m²/g e 15,1 nm para as amostras obtidas uréia, e, 24 m²/g e 54,9 nm para as amostras obtidas com glicina. Logo, observou-se que a área superficial apresentada pela amostra obtida com uréia foi quase a metade da obtida no presente estudo para amostra UES, que foi de 171 m²/g, podendo ser justificada pela maior temperatura de combustão alcançada pela amostra UES em estudo (929°C), que deve ter levado a uma maior liberação de gases, deixando a estrutura mais porosa e, portanto, com maior área superficial.

O valor do tamanho de partícula apresentado pela amostra obtida com glicina reportada por Santos et al.(2006), 54,9 nm, foi quase a metade do valor apresentado para a amostra GES em estudo, que foi de 104,4 nm, podendo também ser justificada pela maior temperatura de combustão apresentada na síntese da amostra GES, que foi de 1131°C, que deve ter fornecido maior força motriz para crescimento das partículas.

A Figura 23 mostra a variação da área superficial específica e volume de poro em função do teor de uréia utilizado na síntese do NiAl_2O_4 .

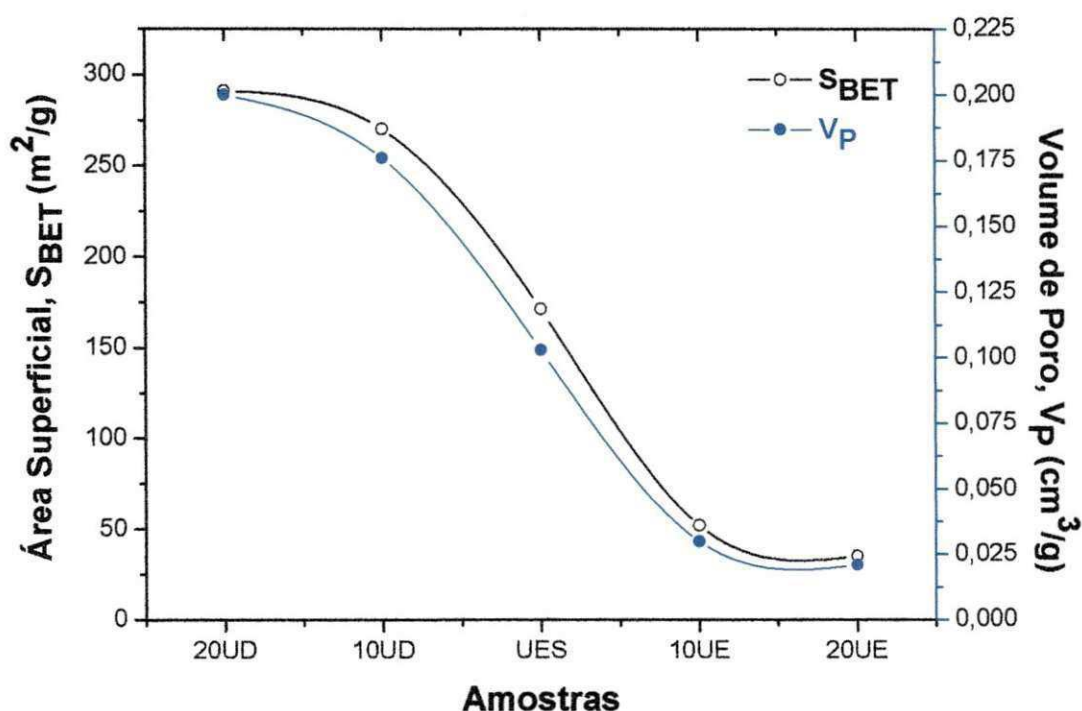


Figura 23: Variação da área superficial e do volume de poro do NiAl_2O_4 em função do teor do combustível uréia utilizado na síntese.

De acordo com a Figura 23, observa-se que quanto maior o teor de uréia utilizado na síntese do NiAl_2O_4 , menor a área superficial e o volume de poro apresentado por estes. Estes resultados corroboram o que foi observado para a densidade real destas amostras, de que altas temperaturas são atingidas com excesso de combustível, resultando em materiais com propriedades superficiais

inferiores, comparadas com as propriedades das amostras preparadas com deficiência de combustível.

A Figura 24 mostra a variação da área superficial específica e volume de poro em função do teor de glicina utilizado na síntese do NiAl_2O_4 .

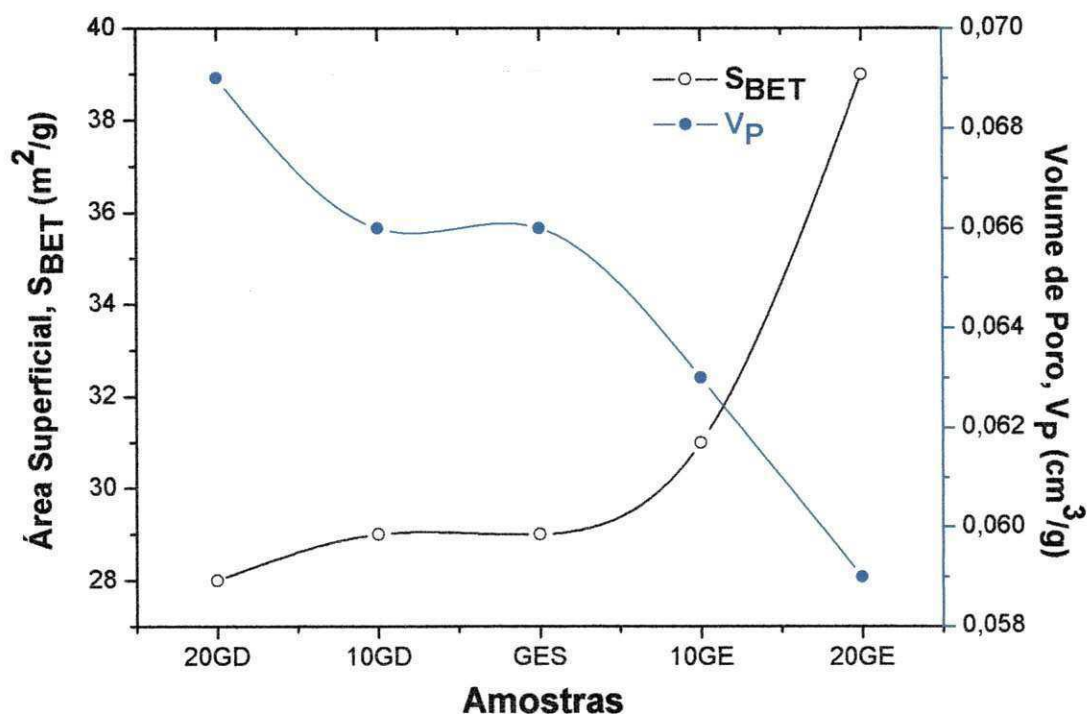
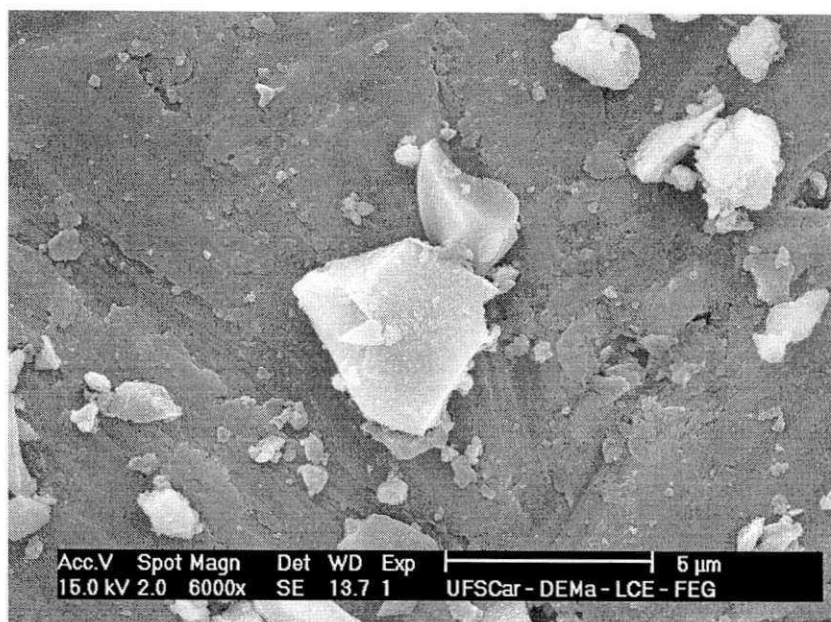


Figura 24: Variação da área superficial e do volume de poro do NiAl_2O_4 em função do teor do combustível glicina utilizado na síntese.

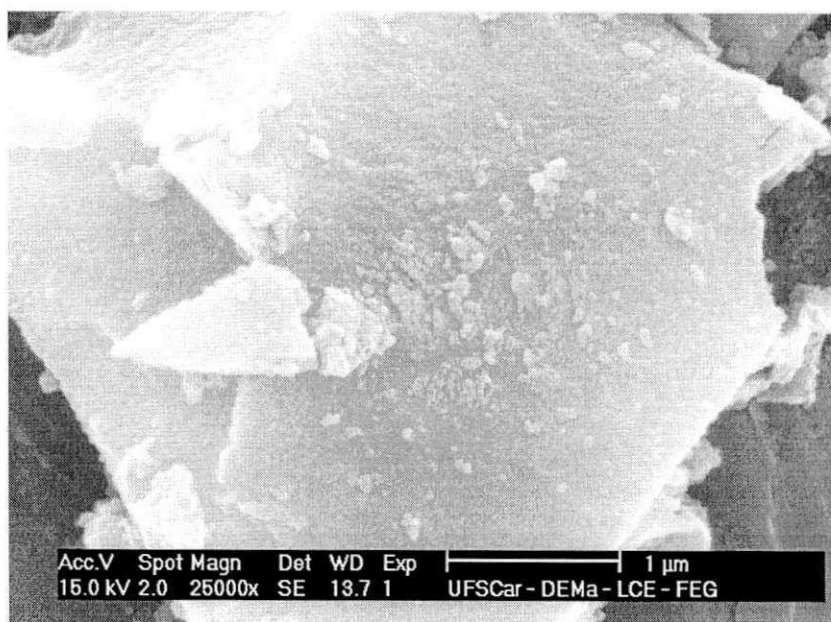
A Figura 24, no entanto, mostra a variação da área superficial específica e volume de poro em função do teor de glicina utilizado na síntese do NiAl_2O_4 , onde se observa um comportamento inverso entre a área superficial e o volume de poro das amostras de NiAl_2O_4 . Observa-se uma tendência de aumento da área superficial com o aumento do teor de glicina utilizado na síntese, obtendo assim, o valor máximo para a amostra preparada com 20% em excesso de glicina (20UE). Com relação ao volume de poro, observa-se um decaimento com o aumento do teor de glicina. Isto pode ser explicado pelo fato de que as amostras obtidas com glicina apresentaram início de pré-sinterização, dificultando a leitura de todos os poros.

5.7 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 25, 26, 27, 28 e 29 apresentam o resultado da caracterização morfológica das amostras de NiAl_2O_4 obtidas por reação de combustão usando o combustível uréia a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estas micrografias mostram que as amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível uréia apresentaram a formação de aglomerados na forma de placas irregulares com aspecto rígido, porém constituídas por partículas finas interligadas, o que justifica a presença de nanoporos nas amostras e seus altos valores de área superficial (Tabela 7). Percebe-se, também, uma larga distribuição de tamanho, com aglomerados maiores e menores que $5 \mu\text{m}$, corroborando ao resultados apresentados na Figura 17. Santos al et. (2006) quando sintetizaram NiAl_2O_4 pela reação de combustão, usando a uréia como combustível na quantidade estequiométrica, observou uma morfologia semelhante a encontrada neste estudo, pois também revelou a presença de aglomerados em formas irregulares, com aspecto rígido, porém de fácil desaglomeração.

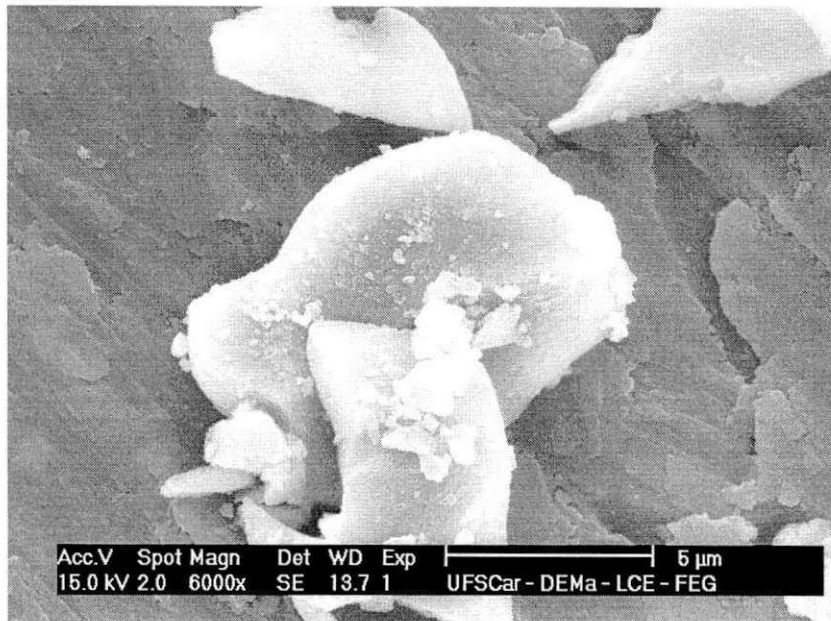


(a)

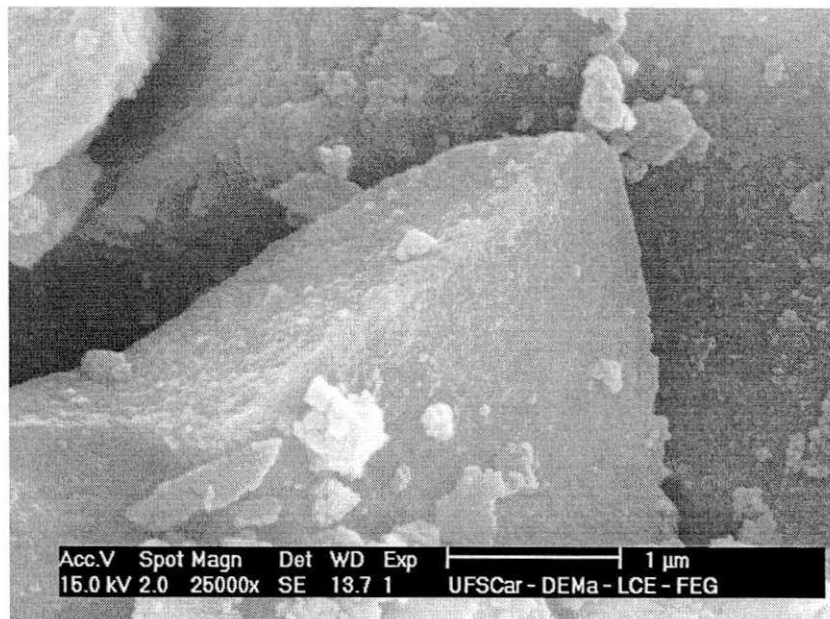


(b)

Figura 25: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl_2O_4 obtida com 20% em deficiência de uréia (20UD): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k.

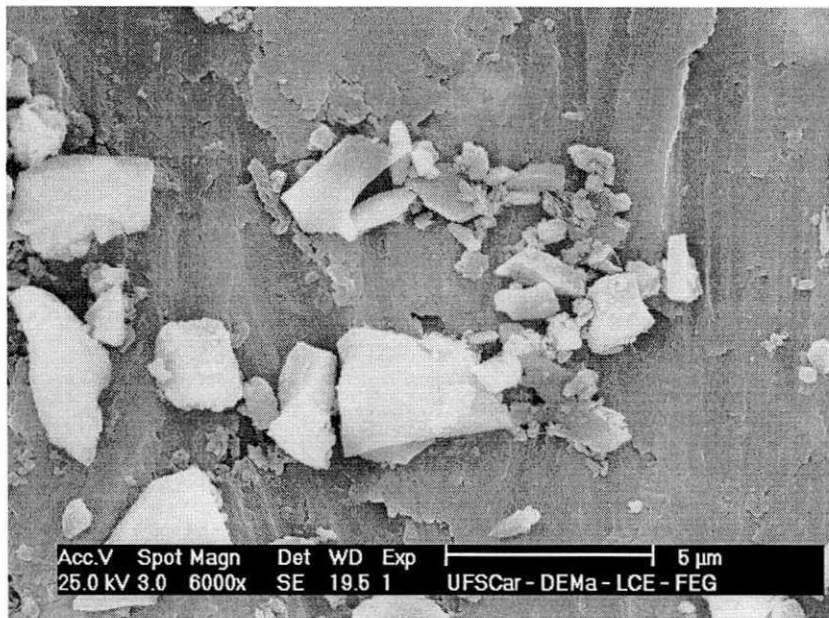


(a)

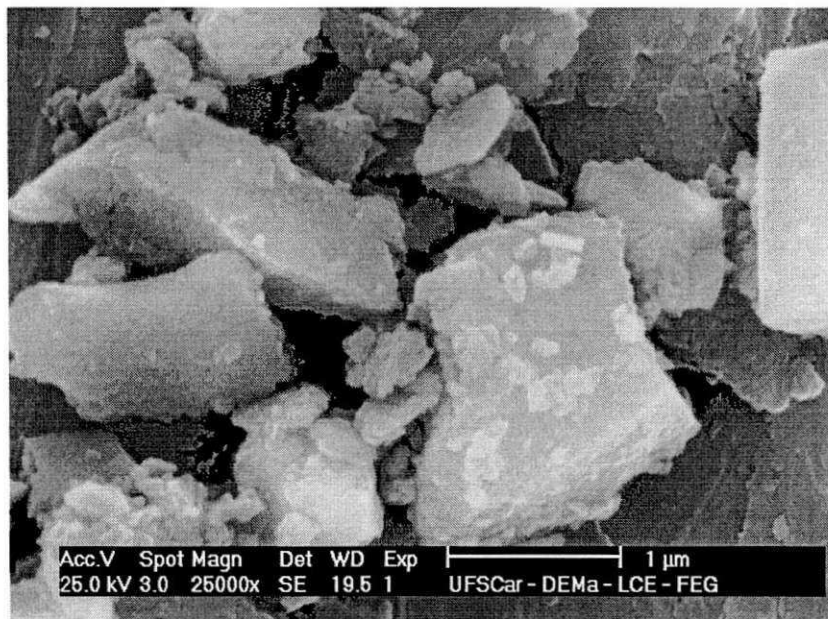


(b)

Figura 26: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl_2O_4 obtida com 10% em deficiência de uréia (10UD): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k.

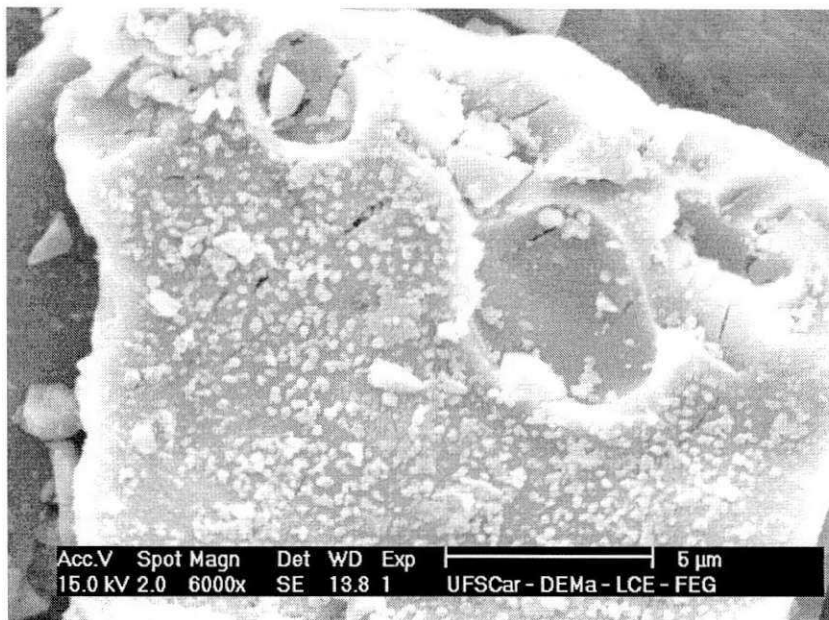


(a)

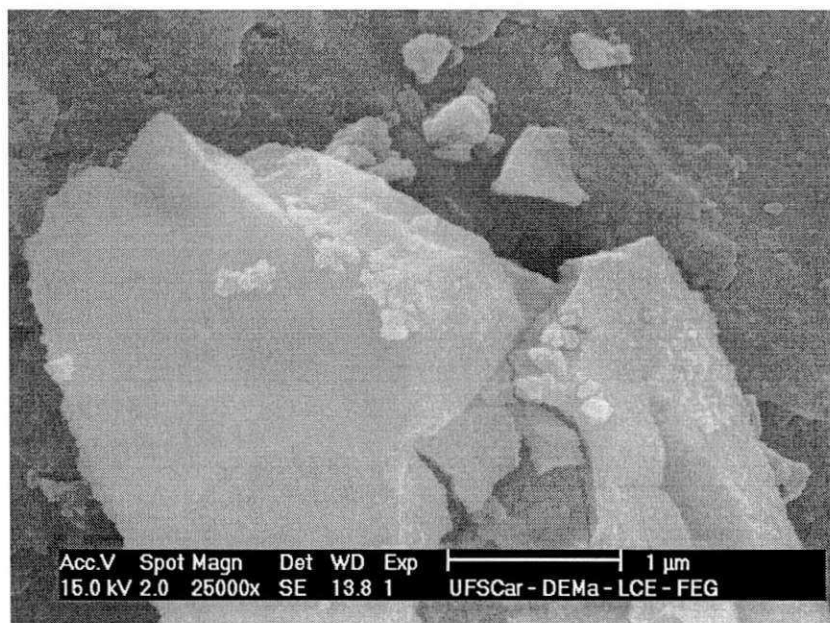


(b)

Figura 27: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl₂O₄ obtida com uréia na estequiometria (UES): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k.

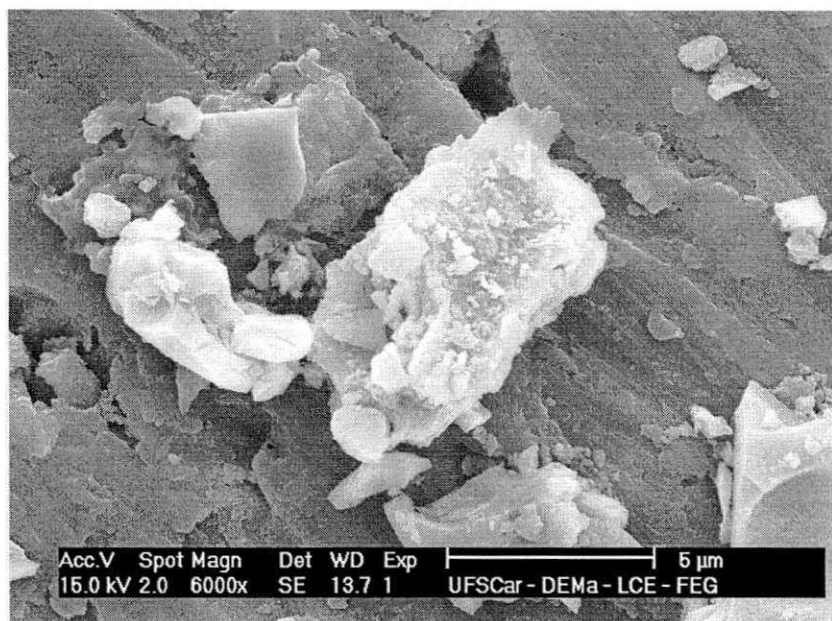


(a)

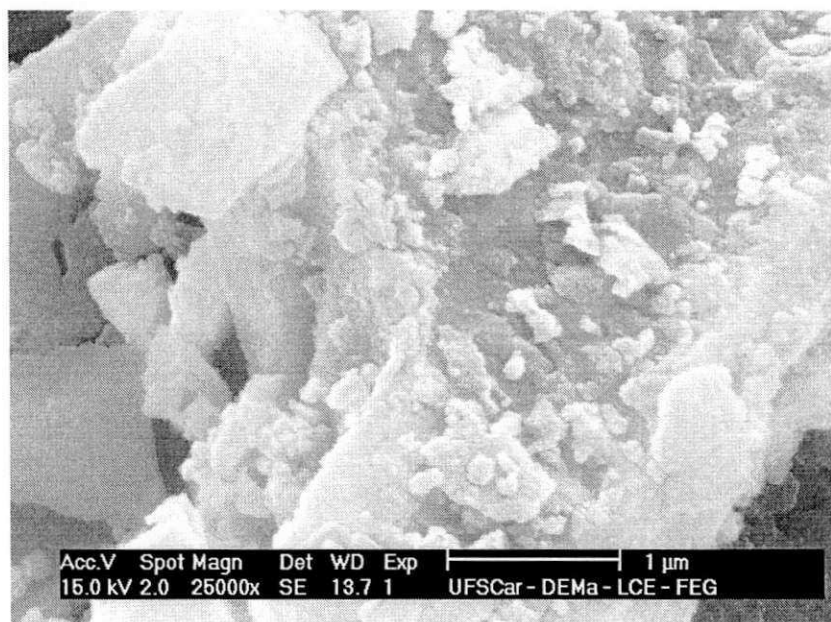


(b)

Figura 28: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl₂O₄ obtida com 10% em excesso de uréia (10UE): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k.



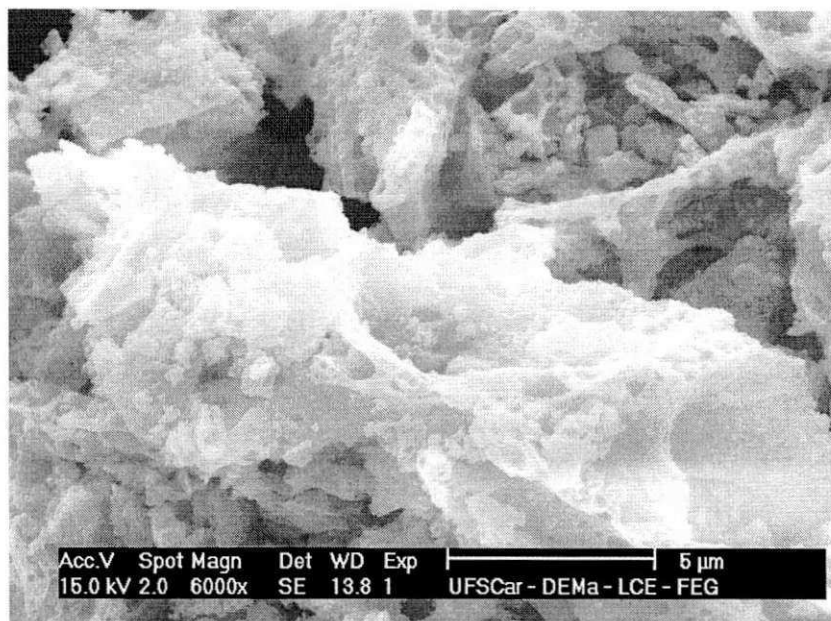
(a)



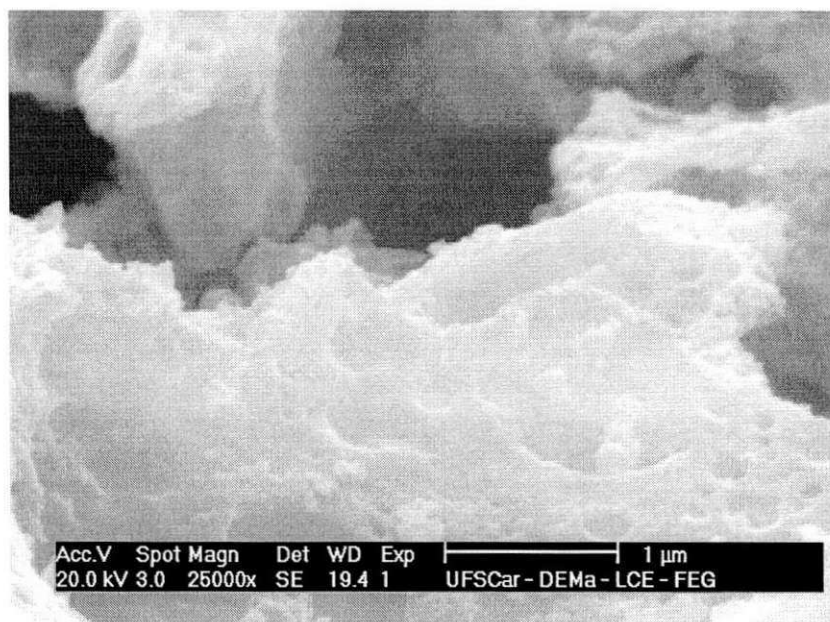
(b)

Figura 29: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl_2O_4 obtida com 20% em excesso de uréia (20UE): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k.

As Figuras 30, 31, 32, 33 e 34 apresenta o resultado da caracterização morfológica das amostras de NiAl_2O_4 obtidas por reação de combustão usando o combustível glicina a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

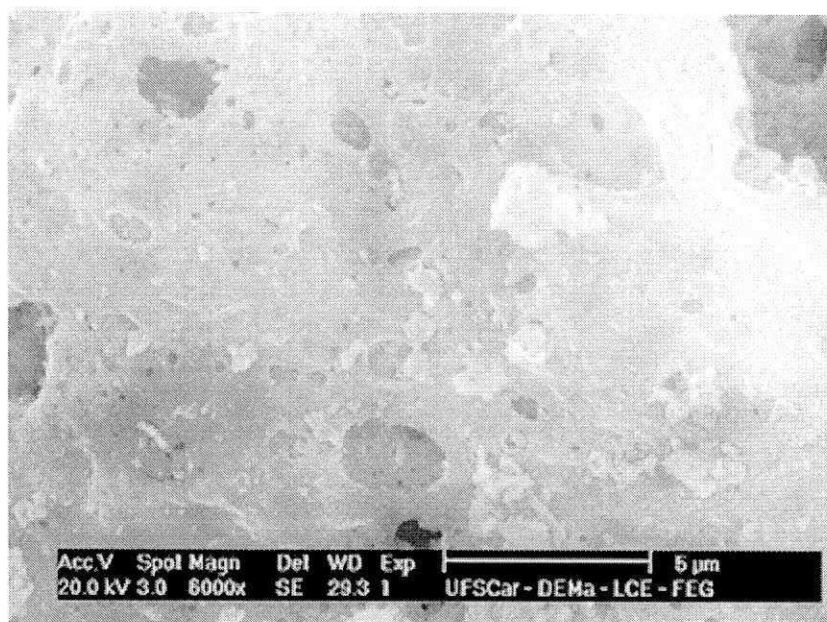


(a)

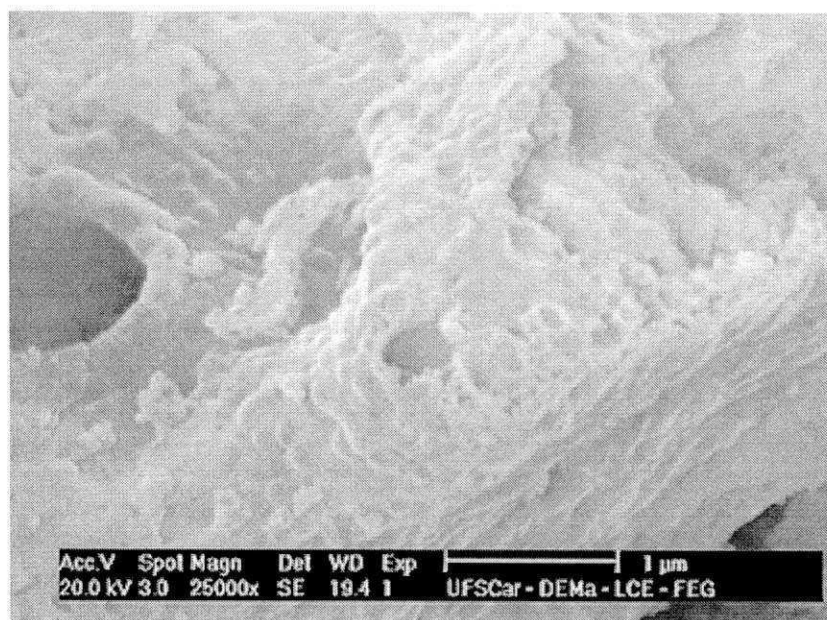


(b)

Figura 30: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl_2O_4 obtida com 20% em deficiência de glicina (20GD): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k.

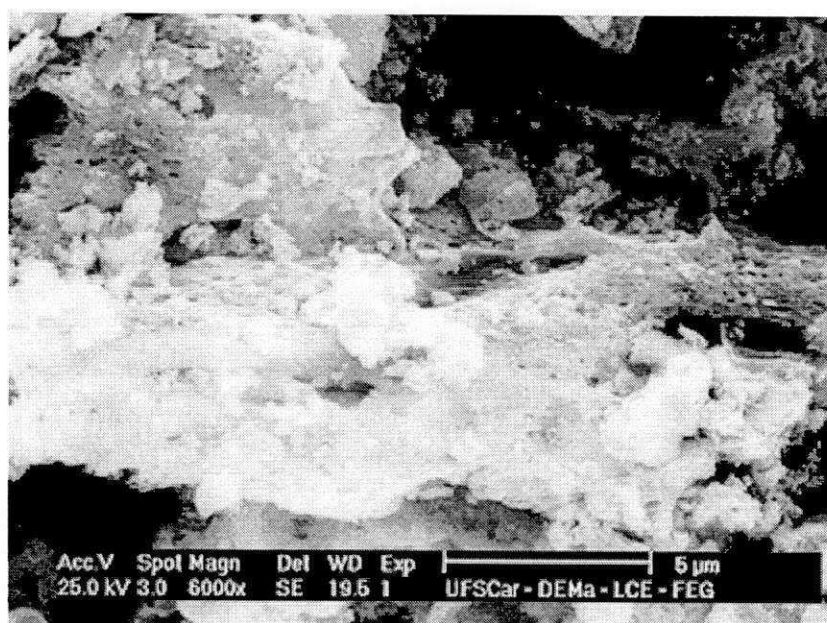


(a)

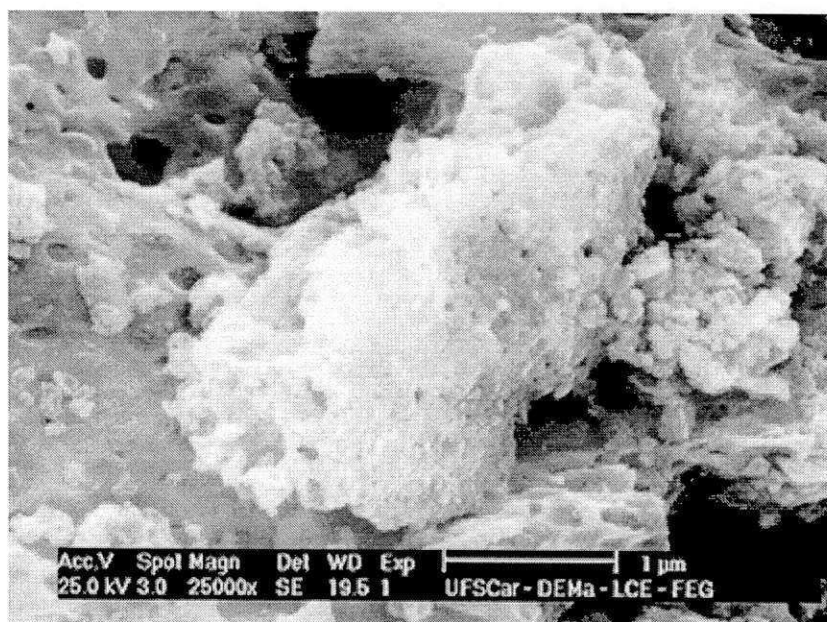


(b)

Figura 31: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl_2O_4 obtida com 10% em deficiência de glicina (10GD): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k.

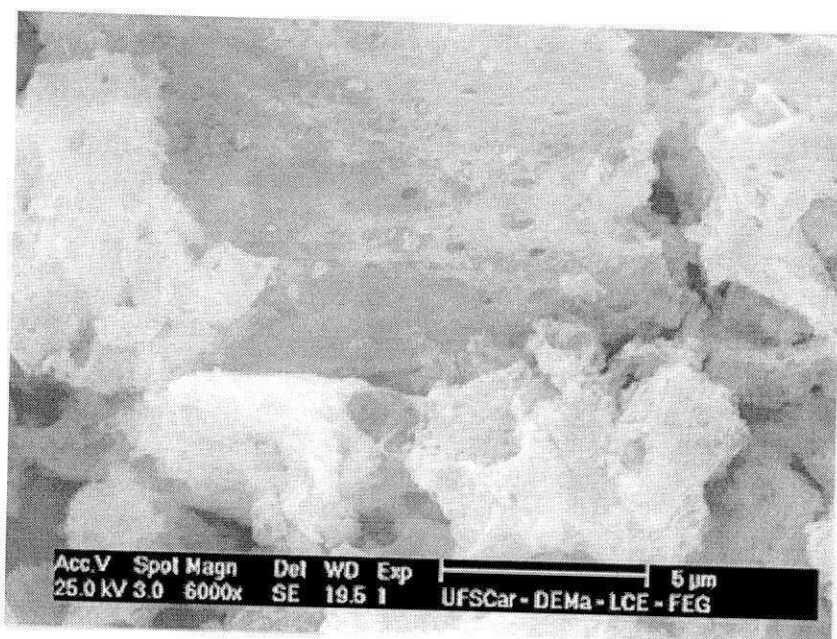


(a)

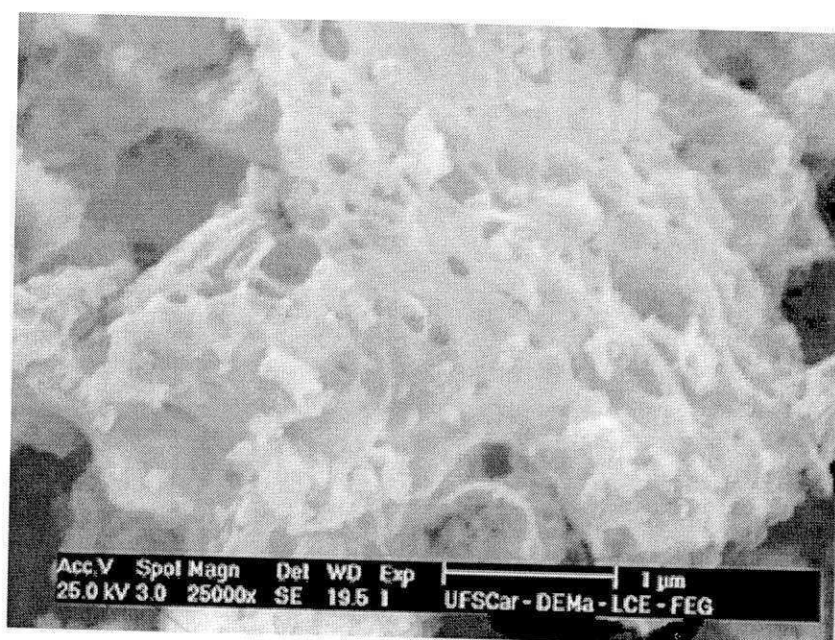


(b)

Figura 32: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl₂O₄ obtida com glicina na estequiometria (GES): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k.

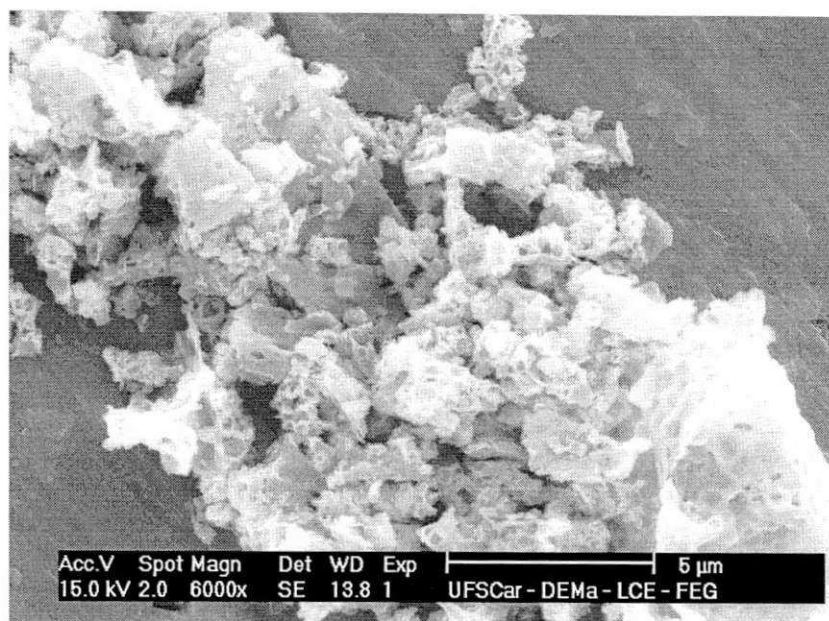


(a)

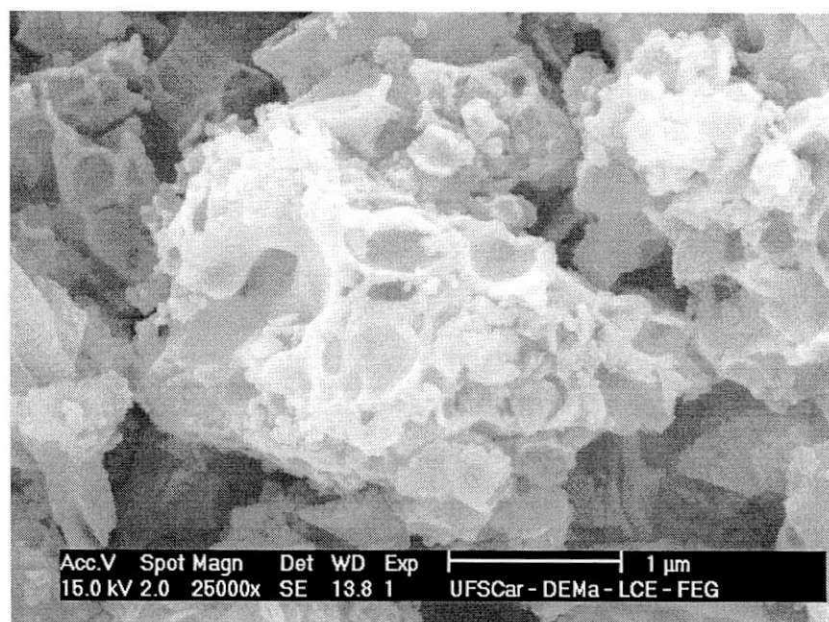


(b)

Figura 33: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl_2O_4 obtida com 10% em excesso de glicina (10GE): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k.



(a)



(b)

Figura 34: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de NiAl_2O_4 obtida com 20% em excesso de glicina (20GE): (a) aumento 6k e (b) aumento 25k.

De acordo com as micrografias apresentadas nas Figuras 30, 31, 32, 33 e 34, verifica-se que as amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível glicina apresentaram a formação de aglomerados grandes (bem maiores que $5\ \mu\text{m}$) com aspecto espumoso, com larga distribuição de tamanho, início de pré-sinterização e presença de macro porosidade. A formação desta morfologia se deve a grande quantidade de gases gerados durante a combustão. Toniolo et al. (2005) quando reportou a síntese de pós de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando o sistema glicina-nitratos através do processo de combustão, usando uma amostra com deficiência de combustível, observou através do MEV uma morfologia similar de aglomerados de partículas com uma larga distribuição de tamanho. Esta morfologia, de acordo com os autores, foi atribuída à grande quantidade de gases liberados durante a síntese.

Sabe-se que o processo de pré-sinterização favorece a formação de poros isolados (fechados), o que explica, portanto, a redução da área superficial (Tabela 8) (SOUSA & HOLANDA, 2007).

5.8 Análise de redução termoprogramada

A Figura 35 mostra os perfis de redução termoprogramada (TPR) para todas as amostras de NiAl_2O_4 obtidas por reação de combustão usando o combustível uréia. Observou-se que as amostras de NiAl_2O_4 obtidas com deficiência de uréia (20UD e 10UD) apresentaram um pico de redução pouco intenso centrado em 350°C referente à redução de espécies de NiO com fraca interação com o suporte, e um pico muito intenso e bastante largo centrado em 650°C que pode ser atribuído a redução do NiO em diversas interações com o suporte a Ni metálico encontrado na superfície destas amostras. Observou-se ainda que esses picos de altas temperaturas não se apresentaram de forma simétrica, indicando assim, que existiam espécies de NiO com diferentes interações com o suporte. A amostra de NiAl_2O_4 com teor de uréia estequiométrico (UES) também apresentou o pico de baixa temperatura em 350°C , também atribuído à redução de espécies de NiO com fraca interação com o suporte. No entanto, o pico de alta temperatura centrado em 680°C apresentou-se bastante largo e com dois ombros, um em 500°C que pode ser

atribuído à redução do NiO a Ni metálico e um outro ombro centrado em 810°C que é referente à redução de níquel presente em NiAl₂O₄ (LEE & LEE, 2002).

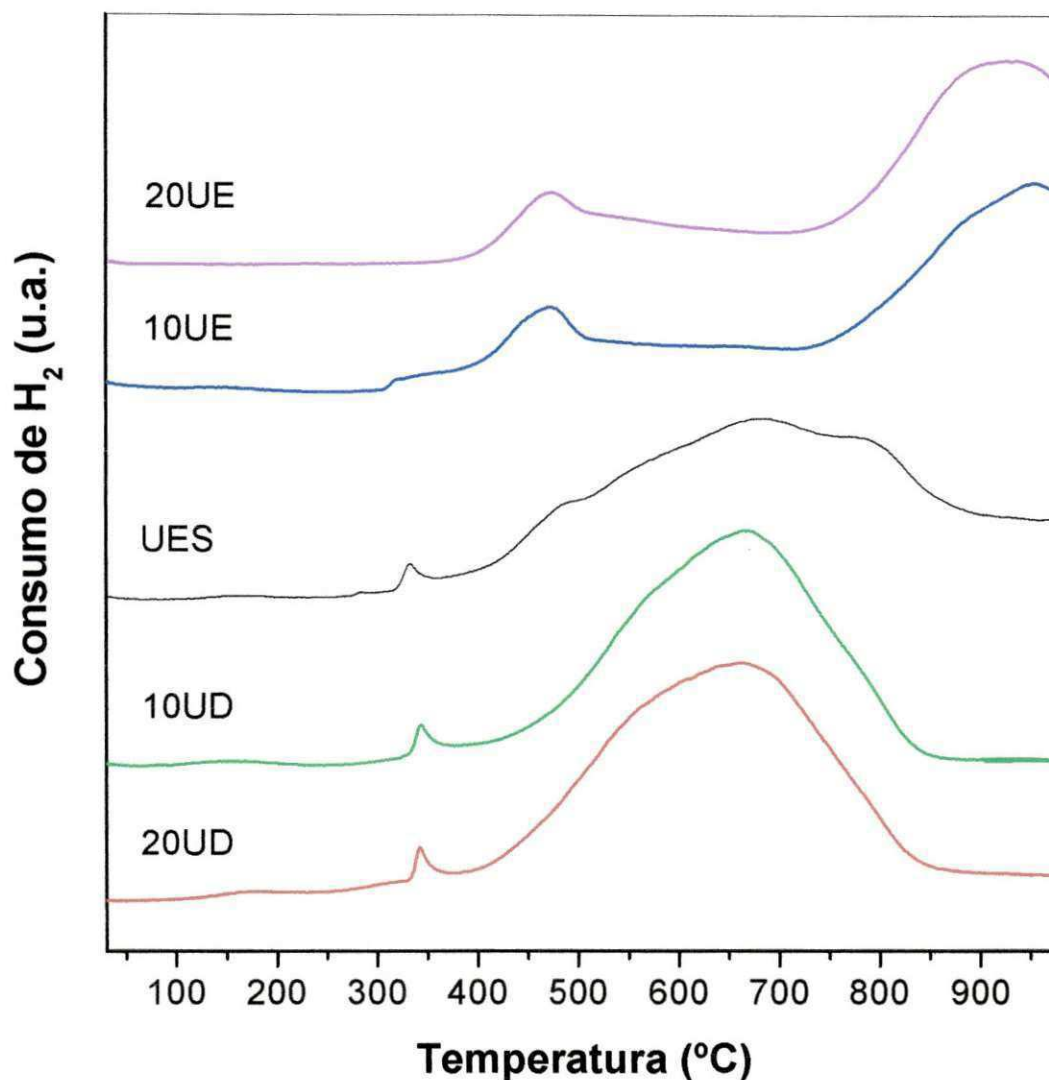


Figura 35: Perfis de redução termoprogramada das amostras de NiAl₂O₄ obtidas com o combustível uréia.

Entretanto, observou-se também, na Figura 35, que as amostras de NiAl₂O₄ com excesso de uréia (10UE e 20UE) não apresentaram mais o pico de baixa temperatura, exceto pelo fato do aparecimento de um pequeno ombro na região de redução de espécies de NiO com fraca interação com o suporte (em torno de 350°C) apresentado pela amostra 10UE. Estas duas amostras com uréia em excesso (10UE e 20UE) também apresentaram um pico de redução em torno de 500°C referente à

redução de NiO disperso na superfície, e um pico bastante intenso centrado em 950°C, que pode ser atribuído à redução de níquel no espinélio NiAl_2O_4 (LEE & LEE, 2002). Este comportamento já era esperado, visto que são necessárias altas temperaturas para que o Ni^{2+} migre para dentro da estrutura do espinélio NiAl_2O_4 . E isto só foi possível nas amostras obtidas com excesso de uréia, justamente porque foram durante as sínteses destas que se atingiram altas temperaturas de chama de combustão.

A Figura 36 mostra os perfis de redução termoprogramada (TPR) para todas as amostras de NiAl_2O_4 obtidas por reação de combustão usando o combustível glicina.

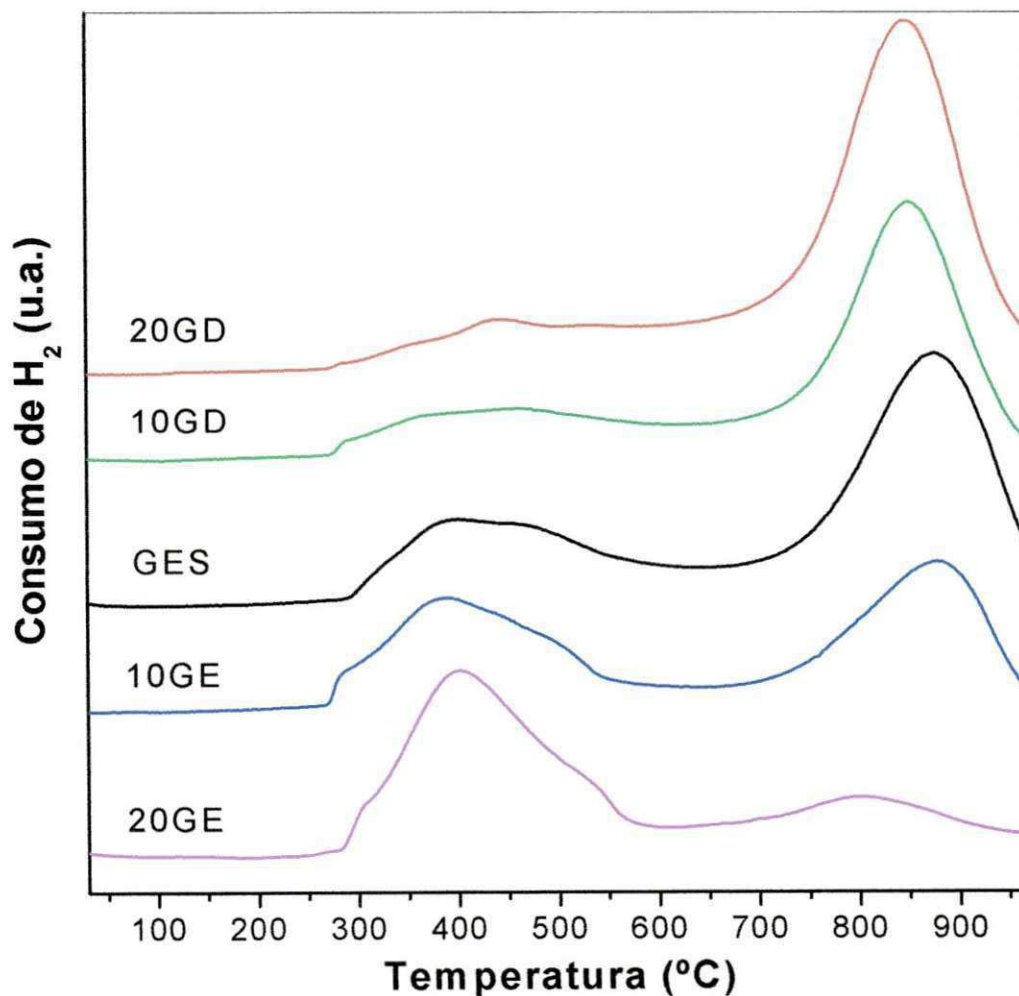


Figura 36: Perfis de redução termoprogramada das amostras de NiAl_2O_4 obtidas com o combustível glicina.

De acordo com a Figura 36, observou-se que todas as amostras de NiAl_2O_4 apresentaram um pico de redução centrado em 400°C referente à redução de espécies de NiO com fraca interação com o suporte. Observou-se ainda que à medida que aumentou a quantidade de glicina empregada na síntese do NiAl_2O_4 , mais intenso se tornou o pico, indicando que o excesso de glicina favoreceu a formação da fase segregada NiO .

As amostras também apresentaram um pico de redução centrado em 870°C , que pode ser atribuído à redução de níquel presente em NiAl_2O_4 (LEE & LEE, 2002). Nota-se que este pico de redução torna-se mais intenso à medida que diminui o teor de combustível, indicando que a deficiência em glicina favoreceu a formação da fase espinélio NiAl_2O_4 , como pode ser observado na Figura 14.

5.9 Teste catalítico

A Figura 37 apresenta o gráfico de conversão de metano das amostras de NiAl_2O_4 preparadas via reação de combustão usando como combustível a uréia e a glicina.

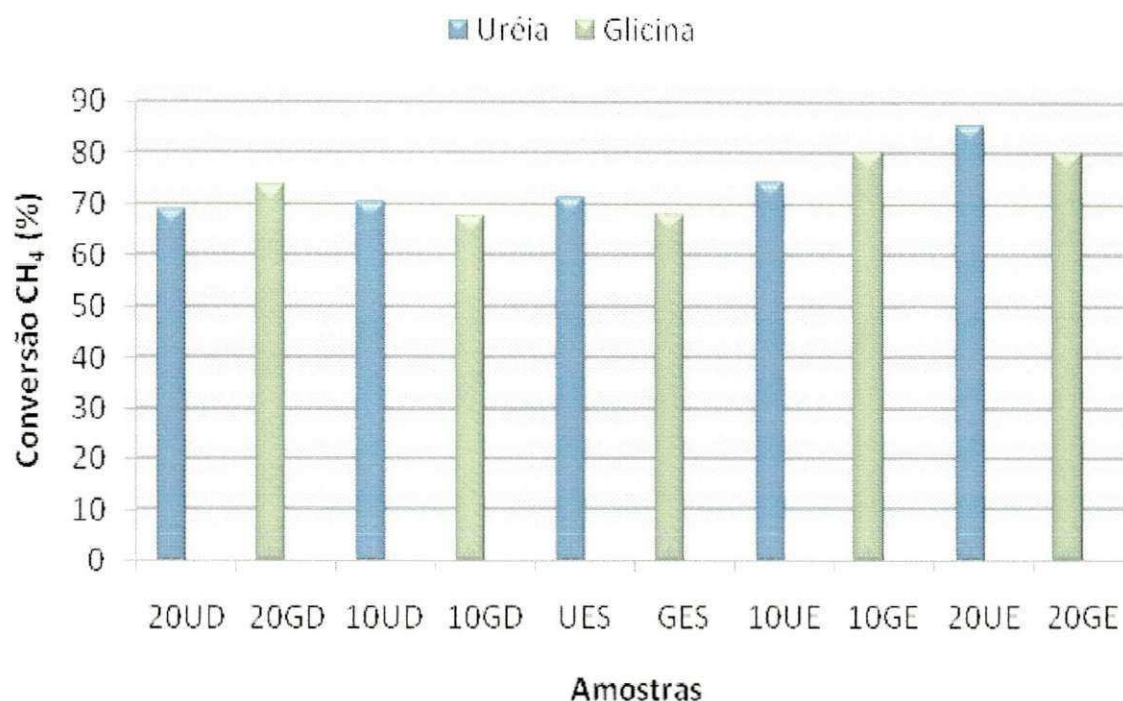


Figura 37: Conversão de metano na reação de reforma para as amostras de NiAl_2O_4 . $T = 700^\circ\text{C}$, $\text{GHSV} = 45000 \text{ h}^{-1}$, razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3,0$.

Ao analisar o gráfico de conversão de metano (Figura 37), observou-se que os maiores valores de conversões na reação de reforma foram alcançados pelas amostras de NiAl_2O_4 produzidas com excesso de combustível, tenha sido este, uréia ou glicina. Porém, ao analisar as amostras de NiAl_2O_4 obtidas com uréia, foi observado um comportamento não esperado, ou seja, as maiores conversões foram alcançadas justamente pelas amostras que apresentaram as menores áreas superficiais, que foram àquelas produzidas com excesso de uréia (20UE e 10UE). Como o esperado era que as amostras com altas áreas superficiais apresentassem as maiores conversões, pois estas teriam mais fase ativa exposta na superfície (Ni metálico), então, a explicação para este fato é que pode ter ocorrido sinterização nas amostras com deficiência de uréia (20UD e 10UD) e com uréia na quantidade estequiométrica (UES), desativando parcialmente esses catalisadores.

Foi observado nos difratogramas de raios-X (Figura 14) que o excesso de glicina beneficiou a formação das fases secundárias NiO e Ni em detrimento da fase NiAl_2O_4 , logo, isso pode ter favorecido a presença de um maior número de fases

ativas (Ni metálico) na superfície do NiAl_2O_4 , contribuindo, portanto, para uma maior conversão de metano na reação de reforma (Figura 37).

A Figura 38 apresenta a razão H_2/CO para as amostras de NiAl_2O_4 estudadas na reação de reforma de metano.

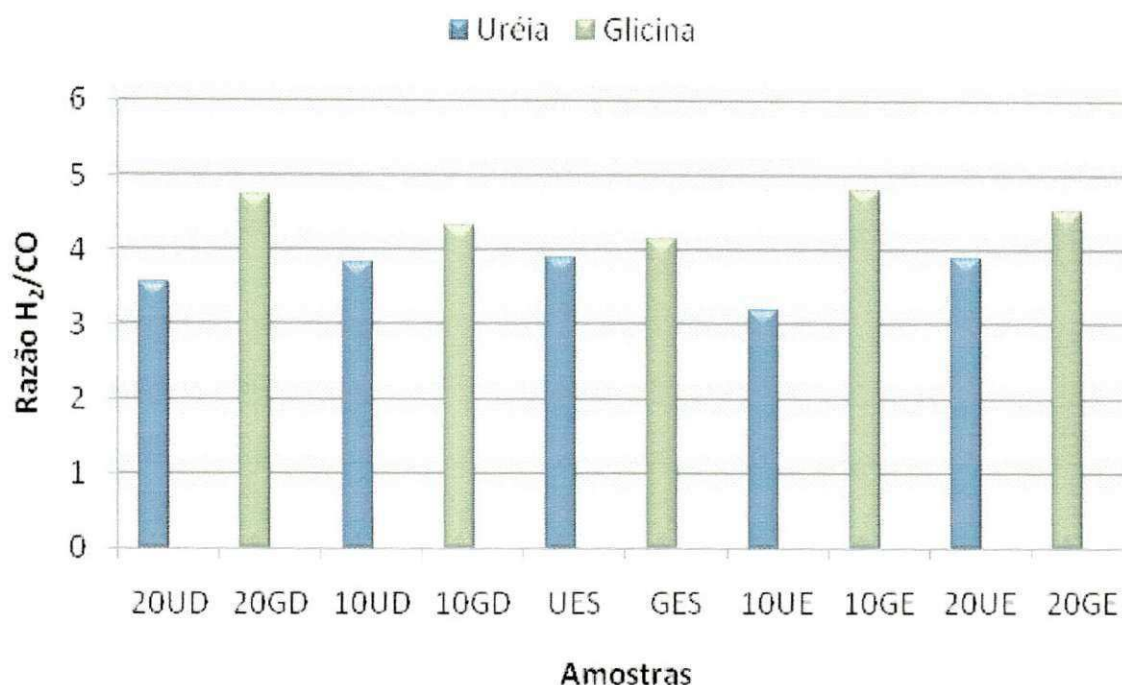


Figura 38: Razão H_2/CO na reação de reforma de CH_4 . $T = 700^\circ\text{C}$, $\text{GHSV} = 45000 \text{ h}^{-1}$, razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3,0$.

Durante a reação de reforma do metano observou-se que apesar da alta conversão apresentada pelas amostras de NiAl_2O_4 , estas também apresentaram rápida desativação, pois após 30 minutos de reação houve a formação e deposição do coque sobre as superfícies das fases ativas das amostras. Pode-se observar, na Figura 38, que todas as amostras apresentaram valores de razão H_2/CO superiores a 3, indicando, portanto, a formação de coque.

O alto teor de coque observado em todas as amostras, em especial nas amostras obtidas com glicina, possivelmente teve a contribuição do carbono residual proveniente dos combustíveis utilizados. Sendo este carbono não identificado nos difratogramas de raios-X (Figuras 13 e 14), este, no entanto, foi identificado pela

perda de massa e visualmente através da coloração apresentada pelas amostras antes e após calcinação a 700 °C/1h (ver Anexo I). Assim, de acordo com as Figuras I, II e III no Anexo I, percebe-se a significativa mudança na coloração dos pós após a calcinação, evidenciando a perda de matéria orgânica (carbono) que, provavelmente, deve ter contribuído para acelerar a deposição de coque sobre as superfícies de fases ativas das amostras. As amostras obtidas com glicina, no entanto, apresentaram menores perdas de massa (Figura III), apesar da visível mudança de cor apresentada pelas amostras obtidas com uréia após calcinação (Figura II), evidenciando ainda mais a presença de carbono residual.

Sabe-se que a formação de coque é uma das mais importantes rotas de desativação do catalisador de reforma a vapor de metano à base de níquel. E que, além da contribuição do carbono residual, há também duas principais reações termodinamicamente favorecidas nas condições de reação de reforma, que são as reações de Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) e da decomposição do metano ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) (HARDIMAN et al., 2004). Estas, no entanto, contribuem de forma significativa para a formação e acumulação de filamentos de carbono sobre a superfície de catalisadores à base de níquel (MING et al., 2002), contribuindo para a degradação do metal ativo, e conseqüentemente, a uma queda progressiva da atividade catalítica.

Uma forma de fazer com que crescimento da formação de coque seja significativamente desacelerado, é usar metais nobres como fase ativa, já que o carbono não consegue se dissolver neles (POMPEO et al., 2007; ROSTRUP-NIELSEN, 1999).

Embora o uso de metais nobres como promotores, tais como Pd, Pt, Ir, Ru, Rh, entre outros, em reações de reforma de hidrocarbonetos venha exibindo alta performance catalítica e baixa sensibilidade ao depósito de coque (RICHARDSON & PARIPATYADAR, 1990; IGARASHI et al., 1991; ROSTRUP-NIELSEN & HANSEN, 1993; QIN, 1994; CRACIUN et al., 1998; WANG & GORTE, 2001), estes por outro lado, são considerados inviáveis quando se trata de processos em larga-escala (SAHLI et al., 2006). Logo, o baixo custo e a vida longa dos catalisadores a base de Ni quando sujeitos a elevadas temperaturas, ainda concorrem a esforços de otimização para que sejam aplicados em processos de reforma a vapor de

hidrocarbonetos, especialmente a do metano (ZHANG et al., 2009). Além disso, outro ponto positivo, é que o Ni apresenta maior estabilidade quando suportado em aluminato de níquel que em qualquer outro suporte (AL-UBAID & WOLF, 1988).

A interação metal-suporte é outro fenômeno que afeta a deposição de carbono na reforma a vapor. A interação metal-suporte vai depender do tamanho de partícula do Ni, da dispersão do mesmo e de sua morfologia (SLAGTERN et al., 1997). A literatura (HOU & YASHIMA, 2004; KIM et al., 2000; HAYASHI et al., 2001; ZHANG et al., 2009) mostra que quanto menor o tamanho de partícula e maior sua dispersão, menor será a sinterização do Ni quando sujeito a altas temperaturas ou a longos períodos de operação, melhorando assim, sua resistência ao coque, além de conduzir a uma maior estabilidade durante a reforma de hidrocarbonetos.

Como os materiais avaliados não contêm qualquer tipo de promotor, a preparação de materiais que possam gerar fases ativas sem que haja a necessidade de impregnação dos mesmos, pode ser considerada como uma estratégia para a obtenção de materiais catalíticos mais competitivos e inovadores.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- Os pós de NiAl_2O_4 foram obtidos com sucesso via reação de combustão, seja utilizando a uréia ou glicina como combustível, em todas as condições avaliadas. Porém, a presença de traços de fases secundárias, também, foi evidenciada.
- O teor e o tipo de combustível utilizado exerceram forte influência sobre as características estruturais e morfológicas dos pós, as quais foram decorrentes dos diferentes parâmetros de temperatura máxima e tempo de chama alcançados na combustão.
- O uso em excesso de uréia favoreceu ao aumento do tamanho de cristalito e da cristalinidade. No entanto, um comportamento inverso foi observado para o uso em excesso de glicina, ou seja, quanto maior o teor de glicina, menor o tamanho de cristalito e a cristalinidade apresentado pelas amostras.
- O uso de uréia em deficiência levou à obtenção de materiais com características pouco cristalinas, evidenciando apenas o início da formação do NiAl_2O_4 . Enquanto, que o uso em deficiência de glicina, favoreceu para a obtenção de pós com os altos valores de tamanho de cristalito e cristalinidade.
- O uso da uréia como combustível contribuiu para a obtenção de pós com menores tamanhos de partículas e elevada área superficial, além da formação de grandes aglomerados na forma de placas irregulares, com aspecto rígido, porém constituído por finas partículas interligadas, o que favoreceu a obtenção de um grande volume de pequenos poros (nanoporos). Por outro lado, o uso da glicina resultou em pós com maiores tamanhos de partículas e de baixa área superficial, com formação de aglomerados grandes de aspecto espumoso, porém com início de pré-sinterização, a qual favoreceu à redução da área superficial, mesmo tendo apresentando macroporos.

- Todas as amostras apresentaram alta conversão na reação de reforma do metano, porém, os maiores valores de conversões foram alcançados pelas amostras produzidas com excesso de combustível, tenha sido este, uréia ou glicina.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados promissores de alta conversão alcançada pelas amostras de NiAl_2O_4 em estudo, a busca por soluções que venham desacelerar o processo de desativação devido à alta formação e deposição do coque é de grande relevância. Logo, sugere-se:

- Avaliar o efeito da calcinação das amostras estudadas para na redução do coque sobre as superfícies ativas das amostras.
- Avaliar o efeito da interação $\text{Ni}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ na redução e controle da deposição de coque.
- Avaliar o uso de promotores, tais como, La, Mg, K, ou outros, na limitação e controle da deposição de coque.
- Determinar a composição química real dos catalisadores.
- Determinar a área metálica e a dispersão dos catalisadores.
- Caracterizar o coque formado.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, S.; KRUMPELT, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, p. 291-301, 2001.
- AKSOYLU, A.E.; FREITAS, M.M.A.; FIGUEIREDO, J. L. Bimetallic Pt–Sn catalysts supported on activated carbon I. The effects of support modification and impregnation strategy. *Applied Catalysis A: General*, v. 192, p. 29, 2000.
- ALLEN, G. C.; PAUL, M. Chemical characterization of transition metal spinel-type oxides by infrared spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, v. 49, p. 451-458, 1995.
- ALEXANDRE, J. *Análise de matéria-prima e composições de massa utilizada em cerâmicas vermelhas*. Tese de doutorado em Ciências da Engenharia – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, p. 10 - 12, 2000.
- AL-UBAID, A.; WOLF, E. E. Steam reforming of methane on reduced non-stoichiometric nickel aluminate catalysts. *Applied Catalysis*, v. 40, p. 73-85, 1988.
- ANTONIO, S. G. *Aplicação do Método de Rietveld na caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio $Ni_{1.5}Co_5Fe_2O_4$ preparado por reação de combustão*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista – UNESP, 2006.
- ARAÚJO, M. C. *Utilização de hidrotalcitas Mg/Co/Al na conversão de etanol*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química (FEQ), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2003.
- ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. *Applied Catalysis A: General*, v. 176, p. 159, 1999.
- ARUNA, S. T.; PATIL, K. C. Synthesis and properties of nanosize titania. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, v. 4, p. 175-179, 1996.
- ARUNA, S. T.; RAJAM, K. S. Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of Al₂O₃–ZrO₂ nanocomposite. *Materials Research Bulletin*, v. 39, p. 157–167, 2004.
- ATHONASISU, N. F.; DIMITRIUS, I. K.; XENOPHON, E. V. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. *Catalysis Today*, v. 75, p. 145-155, 2002.
- AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R. SASAKI, K.; TERAOKA, Y.; EGUCHI, K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 241, p. 261-269, 2003.
- BARROS, T. S. *Influência do combustível na síntese por reação de combustão de ferritas Ni-Zn*. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2008.

BOURY, B.; CORRIU, R. J. P. Adjusting the Porosity of a Silica-Based Hybrid Material. *Advanced Materials*, v.12, p. 989, 2000.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, 1938.

BRUNAUER, S.; DEMING, 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, n. 7, p. 1723-1732, 1940.

CESTEROS, Y.; SALAGRE, P.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. E. Preparation and characterization of several high-area NiAl_2O_4 spinels. Study of their reducibility. *Chemistry of materials*, v. 12, 2, p. 331-335, 2000.

CHAN, S. H.; WANG, H. M. Thermodynamic analysis of natural-gas fuel processing for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 25, p. 441-449, 2000.

CHEN, Z.; SHI, E.; ZHENG, Y.; LI, W.; WU, N.; ZHONG, W. Synthesis of mono dispersed ZnAl_2O_4 powders under hydrothermal conditions. *Materials Letters*, v. 56, p.601-605, 2002.

CHICK, L. A.; PEDERSON, L. R.; MAUPIN, G. D.; BATES, J. L.; THOMAS, L. E.; EXARHOS, G. J. Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. *Materials Letters*, v.10, p. 6, 1990.

CICILLINI, S. A. *Síntese e caracterização de compostos de terras raras com potencial para aplicação na detecção de radiação ionizante*. Tese de Doutorado em Ciências – Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e letras de Ribeirão Preto, São Paulo, 144f, 2006.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Introdução a métodos cromatográfico*. 5. ed. Campinas: Ed. da Unicamp, 1993.

CORDERO, L. Departamento de Catálisis. Centro de Investigaciones Químicas. Washington. Esg. Churruca, Cerro. Ciudad de Habana, 12000 Cuba. In: **2º CURSO IBEROAMERICANO SOBRE PENEIRAS MOLECULARES – CYTED**, São Carlos – São Paulo, 1995.

COSTA, A. C. F. M. *Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn*. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 221f, 2002.

COSTA, A. C. F. M.; LULA, R. T.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L.F.V.; JESUS, A. A.; ANDRADE, H. M. C. Preparation of nanostructured NiFe_2O_4 catalysts by combustion reaction. *Journal Materials Science*, v.41, p.4871- 4875, 2006.

COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion Synthesis: Effect of urea on the reaction and characteristics of Ni-Zn ferrite powders. *Materials Synthesis and Processing*, v. 9, p.347, 2001.

COSTA, A. C. F. M.; DINIZ, A. P.; GAMA, L.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Morphological Aspects and Magnetic Properties of Samarium-doped Ni-Zn Nanopowders Obtained by Combustion Synthesis. *Journal of Metastable & Nanocrystalline Materials*, v. 20-21, p. 582, 2004.

COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. *Combustion synthesis processing of nanoceramics*. Handbook of nanoceramics and their based nanodevices, ed. American Scientific Publishers, 2008a. No prelo.

COSTA, A. C. F. M.; SILVA, V. J.; CORNEJO, D. R.; M. R. MORELLI; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Magnetic and structural properties of NiFe₂O₄ ferrite nanopowders doped with Zn²⁺. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, p. 370-372, 2008b.

COSTA, A. C. F. M.; SILVA, V. J.; DINIZ, A. P. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; GAMA, L. Study of the magnetic and morphologic characteristics in the Ni-Zn ferrites doped with chromium and samarium. In: **GLOBAL ROADMAP FOR CERAMICS – ICC2 Proceedings**, Verona, June 29 – July 4, 2008c.

COSTA, J. L. R.; MARCHETTI, M.C.; RANGEL, M. C. A thorium-doped catalyst for the high temperature shift reaction. *Catalysis Today*, v. 77, p. 205-213, 2002.

CRACIUN, R., SHERECK, B., GORTE, R. J., Kinetic studies of methane steam reforming on ceria-supported Pd. *Catalysis Letters*, v. 51, p. 149-153, 1998.

CUI, H.; ZAYAT, M.; LEVY, D. A sol-gel route using propylene oxide as a gelation agent to synthesize spherical NiAl₂O₄ nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, 2102-2106, 2005.

DEWAELE, O.; FROMENT, G. F. TAP Study of the mechanism and kinetics of the adsorption and combustion of methane on Ni/Al₂O₃ and NiO/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, v. 184, 2, p. 499-513, 1999.

DEGANI, A. L.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia: um breve ensaio. *Revista Química Nova na Escola*, nº 7, maio de 1998.

DINIZ, A. P. A.; LEITE, A. M. D.; GAMA, L.; MENEZES, R. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Efeito da adição de samário na síntese por reação de combustão e caracterização de pós nanométricos de ferritas Ni-Zn. In: **XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS**, Porto Alegre, 2004. Anais 16 Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais. São Paulo – SP: Associação Brasileira de Metais, Cerâmica e Polímeros, v. 1, p. 605-614, 2004.

DVORANOVA, D.; NREZOVA, V.; MAZUR, M.; MALATI, M.A. Investigations of metal-doped titanium dioxide photo catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 37, p. 91-105, 2002.

FERNÁNDEZ COLINAS, J. M., OTERO AREÁN, C. Kinetics of solid-state spinel formation: effect of cation coordination preference. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 109, 1, p. 43-46, 1994.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. Dissertação de Mestrado-Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

FIERRO V.; AKDIM O.; . PROVENDIER H.; MIRODATOS C. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. *Journal of Power Sources*, v. 145, p. 659-666, 2005.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**, Fundação Colouste Gulbenkian, v.1, p.1-3, 1987.

FREITAS, N. L.; FAGURY-NETO, E.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Combustion Synthesis of α -Al₂O₃ Powders. *Materials Science Forum*, v. 530-531, p. 631-636, 2006.

FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. *Journal of Power Sources*, v. 87, p. 28-38, 2000.

FUMO, D. A. **Cimentos em betões refratários LCC e ULCC: Síntese mecanismos de hidratação e interação com os microenchedores**. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia Cerâmica – Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro, Portugal, p.157, 1997.

FUMO, D. A.; MORELLI, M.R.; SEGADÃES, A. M. Combustion synthesis of calcium aluminates. *Materials Research Bulletin*, v.31, p. 1243-1255, 1996.

GALVITA, V. V.; SEMIN, G. L.; BELYAEV, V. D.; SEMIKOLENOV, V. A.; TSIAKARAS, P.; SOBYANIN, V. A. Synthesis gas production by steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General*, v. 220, 1-2, p. 123-127, 2001.

GATES, B. C.; KATZER, G. C.; SCHUIT, A. **Chemistry of Catalytic Processes**, McGraw-Hill Book Company, New York, 464, p. 276, 1979.

GOMES, J. R. B. **Processos químicos em interfaces**. Tese de Doutorado em Química, Faculdade de Ciências Universidade do Porto (FCUP), Janeiro, 2000.

GOMES, J.; SERRA, O. A.; PIRES, A. M. Luminóforo azul preparado a partir do método de combustão. *Eclética Química*, v. 27, n.1, p. 1-9, 2002.

GOMES, K. Q. **Caracterização estrutural e elétrica de óxidos semicondutores do tipo espinélio**. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, p. 18-20, 2003.

GONÇALVES, G. L. **Cromatografia gasosa e cromatografia de alta eficiência**. Apostilha da disciplina de Análise Orgânica da Faculdade Itabirana de Saúde (FISA), 2006.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface and Porosity**, 2^a Edition, Academic Press, London, 1982.

HAN, Y. S.; LI, J. B.; NING, X. S.; YANG, X. Z.; CHI, B. Study on NiO excess in preparing NiAl₂O₄. *Materials Science and Engineering A*, v. 369, p. 241-244, 2004.

HANSIN, P.; KOONSAENG, N.; LAOBUTHEE, A. Nickel-aluminium complex: a simple and effective precursor for nickel aluminate (NiAl_2O_4) spinel. *Maejo International Journal of Science and Technology*, v. 2 (01), p. 140-149, 2008.

HARDIMAN, K. M.; YING, T. T.; ADESINA, A. A.; KENNEDY, E. M.; DLUGOGORSKI, B. Z. Performance of a Co-Ni catalyst for propane reforming under low steam-to-carbon ratios. *Chemical Engineering Journal*, v. 102, 2, p. 119-130, 2004.

HARUTA, M.; YAMADA, N.; KOBAYASHI, T.; LIJIMA, S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*, v. 115, p.301, 1989.

HAYASHI, H.; MURATA, S.; TAGO, T.; KISHIDA, M.; WAKABAYASHI, K., Methane-Steam Reforming over $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst Prepared Using w/o Microemulsion. *Chemistry Letters*, v. 2001, 1, p.34-35, 2001.

HEGARTY, M. E. S.; O'CONNOR, M., ROSS, J. R. H. Syngas production from natural gas using ZnO_2 - supported metals. *Catalysis Today*, v. 42, p. 225-232, 1998.

HOU, Z.; YASHIMA, T. Meso-porous Ni/Mg/Al catalysts for methane reforming with CO_2 . *Applied Catalysis A: General*, v. 261, 2, p. 205-209, 2004.

HUANG, Y. J.; SCHWARZ, J. A.; DIEHL, J. R.; BALTRUS, J. A. Effect of catalyst preparation on catalytic activity: V. Chemical structures on nickel/alumina catalysts. *Applied Catalysis*, v. 36, p. 163-175, 1988.

HWANG, C.-C.; TSAI, J.-S.; HUANG, T.-H. Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite by using glycine and metal nitrates-investigations of precursor homogeneity, product reproducibility, and reaction mechanism. *Materials Chemistry and Physics*, v. 93, p. 330-336, 2005a.

HWANG, C.-C.; TSAI, J.-S.; HUANG, T.-H.; PENG, C.-H.; CHEN, S.-Y. Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite powder – influence of oxygen balance value. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, p. 382-389, 2005b.

HWANG, C.-C.; WU, T.-Y.; WAN, J.; TSAI, J.-S. Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. *Materials Science and Engineering B*, v.111, p. 49-56, 2004.

IANOȘ, R.; LAZĂU, I.; PĂCURARIU, C.; BARVINSCHI, P. Solution combustion synthesis of MgAl_2O_4 using fuel mixtures. *Materials Research Bulletin*, v. 43, 12, p. 3408-3415, 2008.

ICHIKUNI N.; SHIRAI M.; IWASAWA Y. Surface structures and catalytic properties of supported niobium oxides. *Catalysis Today*, v. 28, p. 49-58, 1996.

IGARASHI, A.; OHTAKA, T.; MOTOKI, S. Low-temperature steam reforming of n-butane over Rh and Ru catalysts supported on ZrO_2 . *Catalysis Letters*, v. 13, 3, p. 189-194, 1991.

ITO, M.; TAGAWA, T.; GOTO, S. Suppression of carbonaceous depositions on nickel catalyst for the carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 177, p. 15-23, 1999.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel – oxidizer mixture. *Combustion and Flame*, v. 40, p. 71-79, 1981.

JEEVANANDAM, P.; KOLTYPIN, Y. U.; GEDANKEN, A. Preparation of nanosized nickel aluminate spinel by a sonochemical method. *Materials Science and Engineering*, v. B90, p. 125-132, 2002.

JESUS, A. A.; LULA, R. P. T.; COSTA, A. C. F. M.; ANDRADE, H. M. C.; MASCARENHAS, A. J. S. Aluminatos de níquel nanoestruturados preparados pelo método de combustão para a reação HTS. In: **6º ENCONTRO DE CATÁLISE/ ESCOLA DE CATÁLISE CAJUCAT**, 2005.

JITIANU, M.; JITIANU, A.; ZAHARESCU, M.; CRISAN, D.; MARCHIDAN, R. IR structural evidence of hydrotalcites derived oxidic forms. *Vibrational Spectroscopy*, v. 22, p. 75-86, 2000.

JONES, A.; MCNICOL, B. D. *Temperature Programmed Reduction for Solid Materials Characterization*, Marcel Decker Inc.: New York, 1986.

KIM, J.-H.; SUH, D. J.; PARK, T.-J.; KIM, K.-L. Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni-alumina aerogel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 197, 2, p. 191-200, 2000.

KIMINAMI, R. H. G. A.; FOLZ, D. C.; CLARK, D. E. Microwave synthesis of alumina powders. *Ceramic Bulletin*, v. 70, p. 63-67, 2000.

KINGSLEY, J. J.; PATIL, K. C. A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials. *Materials Letters*, v. 6, p. 427-432, 1988.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. *X-ray diffraction procedures*, Wiley, New York, EUA, p.491, 1962.

KOU, L.; SELMAN, J. R. Electrical conductivity and chemical diffusivity of NiAl₂O₄ spinel under internal reforming fuel cell conditions. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 30, 12, p. 1433-1437, 2000.

KURIEN, S.; MATHEW, J.; SEBASTIAN, S.; POTTY, S. N.; GEORGE, K. C. Dielectric behavior and ac electrical conductivity of nanocrystalline nickel aluminate. *Materials Chemistry and Physics*, v. 98, 2-3, p. 470-476, 2006.

LAGUNA-BERCERO, M. A.; SANJUÁN, M. L.; MERINO, R. I. Raman spectroscopic study of cation disorder in poly- and single crystals of the nickel aluminate spinel. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 19, 186217 (10pp), 2007.

LANGE, F. F. Sinterability of agglomerated powders. Rockwell International Science Center. *Journal of American Ceramic Society*, v. 67: (2) p. 83-89, 1984.

LEE, K. M.; LEE, W. Y. Partial oxidation of methane to syngas over calcined Ni-Mg/Al layered double hydroxides. *Catalysis Letters*, v. 83, p. 65-70, 2002.

LEITE, E. R.; CARREÑO, N. L. V.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D. Synthesis of Mesoporous Silica with Embedded Nickel Nanoparticles for Catalyst Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 2, p. 89-94, 2002.

LIU, S.; XIONG, G.; DONG, H.; YANG, W., Effect of carbon dioxide on the reaction performance of partial oxidation of methane over a LiLaNiO/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 202, p. 141-146, 2000.

LOPEZ, O. W. P.; SENGER, A.; LANSARIN, M. Reforma do Metano com CO₂ sobre Catalisadores Ni/Mg/Al. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2004.

MALET, P.; CABALLERO, A. The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I*, v. 84, 7, p. 2639, 1988.

MANGALARAJA, R.V.; MOUZON, J.; HEDSTRÖM, P.; KERO, I. RAMAM CARLOS, K.V.S., CAMURRI, P., ODÉN, M., Combustion synthesis of Y₂O₃ and Yb-Y₂O₃: Part I. Nanopowders and their characterization. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 208, 1-3, p. 415-422, 2008.

MANOHARAN, S. S.; PATIL, K. C. Combustion route to fine particle perovskite oxides. *Journal of State Chemistry*, v. 102, p. 267-276, 1993.

MARAFON, C. M., *Análise do pesticida amitraz em gatos por cromatografia gasosa*. Dissertação de Mestrado apresentada a Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade do Oeste Paulista, 2008.

MARTINS, F. M. *Caracterização química e mineralógica de resíduos sólidos industriais minerais do estado do Paraná*. Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, 158f, Curitiba-PR, 2006.

MCMILLIN, B. K.; BISWAS, P.; ZACHARIAH, M. R. In situ characterization of vapor phase growth of iron oxide-silica nanocomposites 1.2-D planar laser-induced fluorescence and mie imaging. *Journal Materials Research*, v. 11, p. 1552, 1996.

MIMANI, T. Instant synthesis of nanoscale spinel aluminates. *Journal of Alloys Compounds*, v. 315, p123-128, 2001.

MING, Q.; HEALEY, T.; ALLEN, L.; IRVING, P. Steam reforming of hydrocarbon fuels. *Catalysis Today*, v. 77, 1-2, p. 51-64, 2002.

MOCALA, K.; NAVROTSKY, A. Structural and thermodynamic variation in nickel aluminate spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 72, p. 826-832, 1989.

MURALIDHARAN, P.; PRAKASH, I.; VENKATESWARLU, M.; SATYANARAYANA, N. *Sol-Gel Synthesis and Structural Characterization of Nano-Composite Powder: NiAl₂O₄:SiO₂*. Livro: Nanotech, cap. 6, v. 3, p. 327 – 329, 2004.

NELE, M.; MORENO, E. L.; ANDRADE, H. M. C. Análise estatística e otimização de perfis de redução termoprogramada (TPR). *Quím. Nova* [online]. ISSN 0100-4042, v. 29, n. 4, p. 641-645, 2006.

NOGUEIRA, N. A. S.; DA SILVA, E. B.; JARDIM, P. M.; SASAKI, J. M. Synthesis and characterization of NiAl₂O₄ nanoparticles obtained through gelatin. *Materials Letters*, v. 61, p. 4743-4746, 2007.

O'NEILL, H. St. C.; DOLLASE, W. A.; ROSS, C. R. II Temperature dependence of the cation distribution in nickel aluminate (NiAl₂O₄) spinel: a powder XRD study. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 18, p. 302–319, 1991.

OTERO AREÁN, C.; MENTRUIT, M. P.; LÓPEZ, A. J.; PARRA, J. B. High surface area nickel aluminate spinels prepared by a sol–gel method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.180, p. 253-258, 2001.

OZKARA, S.; AKSOYLU, A. E. Selective low temperature carbon monoxide oxidation in H₂-rich gas streams over activated carbon supported catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 251, p. 75, 2003.

PANZERA, G.; MODAFFERI, V.; CANDAMANO, S.; DONATO, A.; FRUSTERI, F.; ANTONUCCI, P. L. CO selective oxidation on ceria-supported Au catalysts for fuel cell application. *Journal Power Sources*, v.135, p. 177, 2004.

PEELAMEDU, R. D.; ROY, R.; AGRAWAL, D. K. Microwave-induced reaction sintering of NiAl₂O₄. *Materials Letters*, v. 55, p. 234-240, 2002.

PEÑA, M. A.; GOMEZ, J. P.; FIERRO, J. L. G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, v. 144, p. 7-57, 1996.

PHAN, N. T. S.; JONES, C. W. Highly accessible catalytic sites on recyclable organosilane-functionalized magnetic nanoparticles: An alternative to functionalized porous silica catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 253, p. 123-131, 2006.

PHANI, A. R.; PASSACANTANDO, M.; SANTUCCI, S. Synthesis and characterization of zinc aluminum oxide thin films by sol-gel technique. *Materials Chemistry and Physics*, v. 68, p. 66-71, 2001.

PINO, L.; RECUPERO, V.; BENINATI, S.; SHUKLA, A. K.; HEDGE, M. S.; BERA, P. Catalytic partial-oxidation of methane on a ceria-supported platinum catalyst for application in fuel cell electric vehicles. *Applied Catalysis A: General*, v. 225, p. 63-75, 2002.

POMPEO, F.; NICHIO, N. N.; SOUZA, M. M. V. M.; CESAR, D. V.; FERRETTI, O. A.; SCHMAL, M. Study of Ni and Pt catalysts supported on α -Al₂O₃ and ZrO₂ applied in methane reforming with CO₂. *Applied Catalysis A: General*, v. 316, 2, p. 175-183, 2007.

- PORTA, P.; ANICHINI, A.; BUCCIARELLI, U. Distribution of nickel ions among octahedral and tetrahedral sites in $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ spinel solid solutions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I*, v. 75, p. 1876-1887, 1978.
- PREUDHOMME, J.; TARTE, P. Infrared studies of spinels 111, The normal 11-1x1 spinels. *Spectrochimica Acta*, 27A, p. 1817, 1971a.
- PREUDHOMME, J.; TARTE, P. *Spectrochimica Acta*, 27A, 961, 1971b.
- PREUDHOMME, J.; TARTE, P. *Spectrochimica Acta*, 23A, p. 2127-2143, 1967.
- PUROHIT, R. D.; SHARMA, B. P.; PILLAI, K. T.; TYAGI, A. K. Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion. *Materials Research Bulletin*, v. 36, p. 2711-2721, 2001.
- QIN, D.; LAPSZEWICZ, J. Study of mixed steam and CO_2 reforming of CH_4 to syngas on MgO-supported metals. *Catalysis Today*, v. 21, 2, p. 551-560, 1994.
- QUINCOCES, C. E.; DICUNDO, S.; ALVAREZ, A. M.; GONZALEZ, M. G. Effect of addition of CaO on Ni/ Al_2O_3 catalysts over CO_2 reforming of methane. *Materials Letters*, v. 50, p. 21-27, 2001.
- RAMANATHAN, S.; ROY, S. K.; BHAT, R.; UPADHYAYA, D. D.; BISWAS, A. R. Alumina powders from aluminium nitrate-urea and aluminium sulphate urea reaction: the role of the precursor anion and process conditions on characteristics. *Ceramics Internacional*, v. 23, p. 43-45, 1997.
- RAMANKUTTY, C. G.; SUGUNAN, S. Surface properties and catalytic activity of ferrosinels of nickel, cobalt and copper, prepared by soft chemical methods. *Applied Catalysis A: General*, v. 218, p. 39-51, 2001.
- REED, J. S. *Principles of Ceramics Processing*, 2^a ed., p.127, 1938.
- RICHARDSON, J. T.; PARIPATYADAR, S. A. Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium. *Applied Catalysis A: General*, v. 61, 1, p. 293-309, 1990.
- RICHARDSON, J. T.; LEI, M.; TURK, B.; FOSTER, K.; TWIGG, M. V. Reduction of model steam reforming Catalysts: NiO/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Applied Catalysis A: General*, v. 110, p. 217-237, 1994.
- RODRIGUEZ, J. C.; ROMEO, E.; FIERRO, J. L. G.; SANTAMARIA, J.; MONZON, A. Deactivation by coking and poisoning of spinel-type Ni catalysis. *Catalysis Today*, v. 37, 3, p. 255, 1997.
- ROELOFSEN, J. N.; PETERSON, R. C.; RAUDSEPP, M. Structural variation in nickel aluminate spinel (NiAl_2O_4). *American Mineralogist*, v. 77, p. 522-528, 1992.
- ROSE, J. W.; COOPER, J. R. Fuels. In: *Tecnal Data on Fuels & Ed.* London: British National Committee, vol. 5, p. 246-400, 1997.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. *Aspects of CO_2 Reforming of Methane, in Natural Gas Conversion II*, Curry-Hyde, H.E; Howe, R. F., Elsevier (ed), p. 25, 1994.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; BAK HANSEN, J.H. CO₂ -Reforming of Methane over Transition Metals. *Journal of Catalysis*, v.144, p.38-49, 1993.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Catalytic steam reforming. *Catalysis Science and Technology*, v. 4, p. 11, 1984.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; ALSTRUP, I. Innovation and Science in the. Process Industry: Steam Reforming and Hydrogenolysis. *Catalysis Today*, v. 53, p. 311, 1999.

SAHLI, N.; PETIT, C.; ROGER, A. C.; KIENNEMANN, A.; LIBS, S.; BETTAHAR, M. M. Ni catalysts from NiAl₂O₄ spinel for CO₂ reforming of methane. *Catalysis Today*, v. 113, p. 187-193, 2006.

SANIGER, J. M. Al-O infrared vibrational frequencies of γ -alumina. *Materials Letters*, v. 22, p. 109-113, 1995.

SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Analise da Textura de Materiais Ceramicos A Partir das Isotermas de Adsorção de Gases. *Cerâmica*, v. 39, n. 259, p. 11-16, 1993.

SANTOS, F. E. P. *Propriedades magnéticas de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica à base de ferrita de cobalto*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal de Pernambuco, 2005.

SANTOS, I.A. *Desenvolvimento de nanocatalisadores suportados por materiais cerâmicos nanoestruturados para obtenção de biodiesel*. Projeto CNPq – Programa Nacional de Nanotecnologia, 2006.

SANTOS, P. T. A.; NEIVA, L. S.; LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M.; JESUS, A. A.; ANDRADE, H. M. C.; GAMA, L. NiAl_xFe_{2-x}O₄ catalysts to water gas shift reaction (WGSR) prepared by combustion reaction. In: **2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON CERAMICS, GLOBAL ROADMAP FOR CERAMICS (ICC2 Proceedings)**, Italy, 2008.

SANTOS, P. T. A. *Síntese via reação de combustão de catalisadores NiFe₂O₄ utilizados nas reações de deslocamento de vapor d'água (WGRS) e oxidação seletiva (PROX)*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2007.

SANTOS, P. T. A.; FREITAS, N. L.; GAMA, L.; JESUS, A. A.; ANDRADE, H. M. C.; COSTA, A. C. F. M. Síntese via reação de combustão de catalisadores de NiAl₂O₄ para reação de deslocamento de vapor d'água. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 1, n° 2, p. 46-54, 2006.

SEGADÃES, A. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion synthesis of aluminum titanate. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 8, p. 771-781, 1998.

SHIH, K.; LECKIE, J. O. Nickel aluminate spinel formation during sintering of simulated Ni-laden sludge and kaolinite. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 91-99, 2007.

SHIN, J.; GOYAL, A.; MORE, K.; WEE, S.-H.; Fabrication of epitaxial γ - Al_2O_3 and spinel NiAl_2O_4 films on SrTiO_3 by pulsed laser ablation. *Journal of Crystal Growth*, v. 311, p. 210-213, 2008.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTT, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Applied Chemical*, v. 57, p. 603-619, 1985.

SLAGTERN, A.; SCHUURMAN, Y.; LECLERCQ, C.; VERYKIOS, X.; MIRODATOS, C. Specific Features Concerning the Mechanism of Methane Reforming by Carbon Dioxide over $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ Catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 172, 1, p. 118-126, 1997.

SON, I. H.; LANE, A. M. Promotion of $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ by Ce for Preferential Oxidation of CO in H_2 . *Catalysis Letters*, v. 76, p. 151, 2001.

SOUZA, A. O.; SANTOS, T. S. M.; PINHEIRO, E.; RANGEL, M. C. Efeito Sinérgico do Alumínio e Cobre nas Propriedades dos Catalisadores de HTS. In: **XV SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE CATALISIS**, 1996, Córdoba, Argentina. ACTAS, 1996. p. 269-274, 1996.

SOUZA, E. C.; PORTO, M. G. C.; COSTA, A. C. F. M.; MASCARENHAS, A. J. S.; ANDRADE, H. M. C. Redução de NO por CH_4 em presença de O_2 sobre $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\text{-xZr}_x\text{O}_3\text{/SO}_4$. In: **V ENCONTRO NORTE/NORDESTE DE CATÁLISE (ENCAT)**, Recife-PE, Brasil, 24-26 de Novembro, p. 125-126, 2004.

SOUZA, S. J. G.; HOLANDA, J. N. F. Variação microestrutural durante a sinterização de revestimentos cerâmicos porosos. In: **51º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA (CBC)**, 2007, Salvador – BA, Brasil, 3-6 de junho, p. 1-6, 2007.

STORCK, S.; BRETINGER, H.; MAIER, W. F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Applied Catalysis A: General*, v. 174, p.137-146, 1998.

SUN, J.; QIU, X.-P.; WU, F.; Zhu, W.-T. H_2 from steam reforming of ethanol at low temperature over $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3$, $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ catalysts for fuel-cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, 4, p. 437-455, 2005.

SURESH, K.; KUMAR, N. R. S. A novel combustion synthesis of spinel ferrites, orthoferrites and garnets. *Advanced Materials*, v. 3, p.148-150, 1991.

THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997.

TOLEDO, J. A.; VALENZUELA, M. A.; BOSCH, P.; ARMENDÁRIZ, H.; MONTOYA, A.; NAVA, N.; VÁZQUEZ, A. Effect of Al^{3+} introduction into hydrothermally prepared ZnFe_2O_4 . *Applied Catalysis A: General*, v. 198, 1-2, p. 235-245, 2000.

TONIOLO, J. C.; LIMA, M. D.; TAKIMI, A. S.; BERGMANN, C. P. Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process. *Materials Research Bulletin*, v. 40, p. 561-571, 2005.

TORRES, H. S. S., *Caracterização do Refugo do Esteatito das Oficinas e Indústrias da Região de Congonhas, Conselheiro Lafaiete, Mariana e Ouro Preto*. Dissertação de Mestrado apresentada a Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), 2007.

TRIBUZZI, R.L. *Desenvolvimento de Catalisadores para a redução da emissão de poluentes gasosos de fontes estacionárias da indústria de petróleo*. Monografia do curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, 2005.

TRIMM, D. L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. *Catalysis Today*, v. 49, p. 3-10, 1999.

TRIMM, D. L. Coke formation and minimization during steam reforming reactions. *Catalysis Today*, v. 35, p. 233-238, 1997.

TRIMM, D. L. Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application. *Applied Catalysis A: General*, v. 296, p. 1, 2005.

TSANG, S. C.; CLARIDGE, J. B.; GREEN, M. L. H. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. *Catalysis Today*, v. 23, p. 3-15, 1995.

TWIGG, M. V.; LLOYD, L.; RIDLER, D. E. *Catalyst handbook*, 2nd Edn., ed. M. V. Twigg, Wolfe Publishing, London, 1989.

VALENZUELA, M. A.; JACOBS, J. -P.; BOSCH, P.; REIJNE, S.; ZAPATA, B.; BRONGERSMA, H. H. The influence of the preparation method on the surface structure of $ZnAl_2O_4$. *Applied Catalysis A: General*, v. 148, 2, p. 315-324, 1997.

VASCONCELOS, N. *Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia*. Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.

VIJAYA, J. J.; KENNEDY, L. J.; SEKARAN, G.; JEYARAJ, B.; NAGARAJA, K.S. Utilization of strontium added $NiAl_2O_4$ composites for the detection of methanol vapors. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 767-774, 2008.

WALDRON, R. D. *Infrared Spectra of Ferrites*. Physical Review, v. 99, 6, p. 1-9, 1955.

WANG, X.; GORTE, R.J. Steam reforming of n-butane on Pd/ceria. *Catalysis Letters*, v. 73, p. 15-19, 2001.

WILHELM, D. J.; SIMBECK, D. R.; KARP, A. D.; DICKINSON, R. L. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. *Fuel Processing Technology*, v. 71, p. 139-148, 2001.

WRZYSZCZ, J.; ZAWADZKI, M.; TRAWCZYNSKI, J.; GRABOWSKA, H.; MISTA, W. Some catalytic properties of hydrothermally synthesised zinc aluminate spinel. *Applied Catalysis A: General*, v. 210, 1-2, p. 263-269, 2001.

WU, K.H.; TINGA, T. H.; LIA, M.C.; HOB, W. D. Sol-gel auto-combustion synthesis of SiO₂-doped NiZn ferrite by using various fuels. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 298, p. 25–32, 2006.

YOUNG, R. A. The Rietveld Method, Oxford Science Publications, 1993.

ZAWRAH, M.F. Investigation of lattice constant, sintering and properties of nano Mg–Al spinels. *Materials Science and Engineering A*, v. 382, p. 362–370, 2004.

ZHANG, L.; WANG, X.; TAN, B.; OZKAN, U. S. Effect of preparation method on structural characteristics and propane steam reforming performance of Ni–Al₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 297, p. 26–34, 2009.

ZHANG, Y.; STANGLE, Y, G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. *Journal Materials*, v. 9, p. 1997–2004, 1994.

APÊNDICE A

A - CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL POR ADSORÇÃO DE N₂

Quando uma superfície limpa de um sólido qualquer for exposta a uma mistura de gases, a concentração deles ou de um deles, sobre a superfície do sólido, será muito maior do que no centro da massa gasosa. Essa tendência à acumulação de uma superfície a outra dá-se o nome adsorção. Ela ocorre porque os átomos de qualquer superfície não possuem as forças de atração, perpendiculares sobre o seu plano, balanceadas em relação aos átomos do interior do sólido, e, portanto, possuem certo grau de insaturação (REYNOLDS, 1989 *apud* TORRES, 2007).

A adsorção é um fenômeno espontâneo que ocorre com a diminuição da variação da energia livre superficial (ΔG°), e da desordem do sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, há um decréscimo na variação da entropia, ΔS° . A equação:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (16)$$

onde, ΔG° é a variação de energia livre de Gibbs; ΔH° é a variação da entalpia; ΔS° é a variação da entropia; e, T a temperatura absoluta; mostra que a variação da entalpia (ΔH°) do sistema terá que diminuir, isto é, a adsorção é um processo exotérmico (REYNOLDS, 1989 *apud* TORRES, 2007).

Dependendo da força da adsorção, isto é, da força das interações que ocorrem entre as moléculas adsorvidas e o adsorvente, podemos diferenciar dois tipos principais de adsorção: física e química.

Na adsorção química ocorre a formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, a maioria dos processos necessita de ativação, sendo bem mais vagarosa que uma adsorção física.

A1 - Isotermas de adsorção

A quantidade adsorvida no método da adsorção de gases depende da temperatura (T), pressão (p) e interação potencial (E) entre o gás (adsorbato) e a superfície (adsorvente). Na mesma pressão de equilíbrio, a massa (m) do gás adsorvido em uma unidade de massa e temperatura do adsorvente é:

$$m = f(p, T, E). \quad (17)$$

Usualmente, a quantidade adsorvida é medida à temperatura constante, onde:

$$m = f(p, E). \quad (18)$$

No gráfico da massa (m) versus pressão (p), a temperatura constante chama-se isoterma de adsorção da interface particular gás-sólido. O estudo das isotermas é a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio da adsorção e seu tratamento teórico (BRUNAUER et al., 1938, 1940).

A adsorção de N₂ a 77K é rotineiramente usada para caracterizar materiais porosos com diâmetros de poro entre 2-50nm, classificados como mesoporos, e com diâmetros inferiores a 2nm, denominados de microporos. Esta técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extrai informações como a área superficial, volume do poro, morfologia e distribuição do tamanho dos poros (GREGG & SING, 1982).

A adsorção física envolve o fenômeno de condensação ou atração por força de Van der Waals. O calor liberado durante uma adsorção física, em 1 mol de gás adsorvido, é geralmente em torno de 2 a 6 Kcal/mol, podendo ocorrer até 20 Kcal/mol. A adsorção física é causada por forças de interação molecular, provocando uma espécie de condensação do vapor para formar líquido ou a liquefação de um gás. A adsorção física exhibe características que são apropriadas para determinações de área superficial, e, por isso, existem equipamentos que utilizam este tipo de adsorção para cálculos precisos de área superficial e porosidade. Em relação à especificidade, na adsorção física, por ser efetivamente um processo de condensação do gás, o adsorbato é capaz de produzir uma ou mais camadas sobre o sólido inerte; os poros podem ser preenchidos pelo adsorbato para

medidas de volume de poros. Sendo assim, a adsorção física não é específica, podendo cobrir totalmente a superfície do sólido; é reversível, permitindo que tanto a adsorção como a dessorção sejam estudadas (REYNOLDS, 1989 *apud* TORRES, 2007).

As isotermas obtidas, teórica ou empiricamente, podem frequentemente ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido (V) em função da pressão do gás (p). A Tabela A apresenta uma série de equações de isotermas de adsorção, propostas, por alguns pesquisadores ao longo de seu desenvolvimento histórico (CIOLA, 1981 *apud* TORRES, 2007).

TABELA A
Equações das isotermas de adsorção.

Nome	Equação de isoterma	Aplicação (adsorção)
Langmuir	$\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{pK}{1 + pK}$	Física e Química
Freundlich	$V = kp^n, n \geq 1$	Física e Química
Henry	$V = k'p$	Física e Química
Temkin	$\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{1}{a} \ln C_0 p$	Química
Brunauer, Emmett e Teller (BET)	$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{p}{p_0}$	Física em multicamada

Fonte: CIOLA, 1981.

Nestas equações:

V = volume adsorvido (geralmente expresso em cm^3 e em ml nas condições normais de temperatura e pressão);

V_m = volume requerido para cobrir a superfície do adsorvente com uma camada monomolecular de adsorbato;

θ = fração da monocamada coberta à pressão de equilíbrio p ;

p_0 = pressão de vapor do adsorbaro; sendo todos os outros símbolos constantes.

Brunauer, Deming, Deming & Teller (BDDT), depois de extensiva pesquisa na literatura, concluíram que toda isoterma de adsorção obtida de dados experimentais deve se adequar a um dos 6 (seis) tipos de isotermas, e cada tipo reflete diferentes condições e características das substâncias envolvidas. Na literatura, existem milhares de isotermas de adsorção, medidas em uma larga variedade de sólidos. Entretanto, a maioria dessas isotermas, que resultam de adsorção física, pode convenientemente ser agrupada nos seis tipos mencionados como isotermas BET (BRUNAUER et al., 1938, 1940 e GREGG & SING, 1982) ou simplesmente de classificação Brunauer ou BDDT (Figura A). Para obtenção das curvas são construídos gráficos de V em função de P/P_0 , onde V é o volume do gás adsorvido, P_0 é a pressão de saturação e P/P_0 representa a pressão relativa. As isotermas tipo IV e V possuem histerese, que ocorre devido às diferenças existentes na quantidade de massa adsorvida com a quantidade dessorvida numa mesma pressão relativa. Mas, efeitos de histerese são susceptíveis a aparecer nas isotermas de outros tipos também. Além dos clássicos, há casos de fronteira difíceis de relacionar a um tipo exato de isoterma.

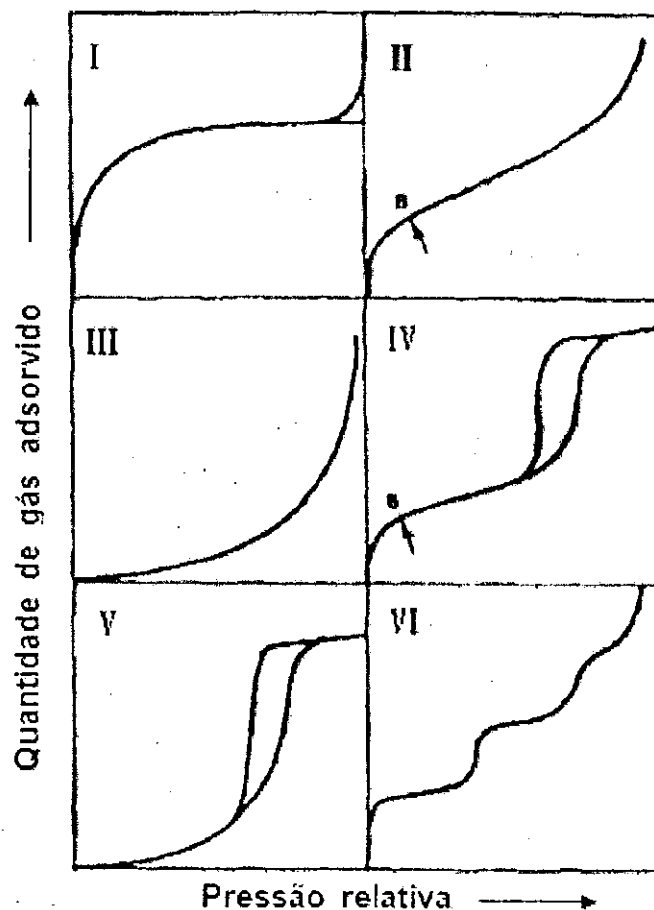


Figura A: Tipos de isothermas de adsorção na classificação IUPAC.

Fonte: GREGG & SING, 1982.

Isothermas I: A adsorção ocorre em poucas camadas moleculares. Esta condição é encontrada também na quimissorção, na qual a aproximação assintótica a uma quantidade limite indica que todos os sítios superficiais foram ocupados. Em adsorção física, ocorre em pós microporosos (menores que 20\AA), e a superfície exposta é quase que exclusivamente dentro dos microporos. A baixas pressões relativas, as moléculas do gás encontram o potencial coincidente com o aumento da quantidade de gás adsorvido. A altas pressões relativas, não ocorre praticamente nenhuma adsorção adicional.

Isothermas II: Ocorre em pós não porosos ou macroporosos. Um ponto de inflexão ocorre geralmente perto do término da primeira monocamada adsorvida e, com o aumento da pressão relativa, as outras são adsorvidas sucessivamente.

Isotermas III: O calor de adsorção do adsorbato é menor que o seu calor de liquefação. Por isso, a adsorção adicional é facilitada porque a interação adsorbaro/camada adsorvida é maior que a interação adsorbato/superfície adsorvente. Essa isoterma é característica de materiais não pososos ou macroporosos.

Isotermas IV: Adsorventes porosos com raio variando de 15 - 1000Å. A inclinação aumenta com a elevação da pressão relativa devido à maior quantidade de adsorbato nos poros. Como no tipo II, o ponto de inflexão ocorre próximo ao término da primeira monocamada.

Isotermas V: Resultam da pequena interação potencial adsorvente/adsorbato, como no tipo III. São características de materiais mesoporosos ou microporosos.

Isotermas VI: Adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme. Trata-se de um novo tipo de isoterma, relativamente rara, de particular interesse teórico.

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada, principalmente, pela geometria dos poros. Tanto o perfil das isotermas, quanto a da histerese fornecem informações a respeito da textura do sólido (SANTILLI & PULCINELLI, 1993). Os tipos mais freqüentes de histereses, observadas nos sólidos podem ser classificados, segundo o IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry), em quatro tipos (BRAUNAUER et al., 1940; SANTILLI & PULCINELLI, 1993; STORCK et al., 1998; GREGG & SING, 1982) representados pela Figura B.

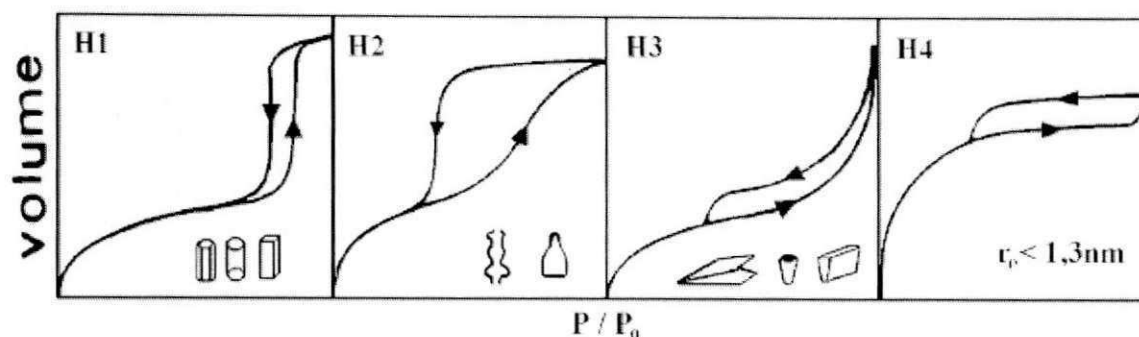


Figura B: Tipos mais freqüentes de histerese em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros: P_0 é pressão de saturação e P a pressão de equilíbrio.

Fonte: BRUNAUER et al., 1940.

A histerese do tipo H1 é encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é formado pela composição de poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na histerese H3 os poros apresentam formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 ocorre em sólidos cujo raio do poro r_p é menor do que 1,3nm, ou seja, com as dimensões da molécula do adsorbato, a morfologia dos poros não é definida.

A seguir, a Tabela B mostra a classificação dos materiais segundo a dimensão dos poros baseado nas propriedades de adsorção, segundo a IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry).

TABELA B

Classificação dos poros segundo seu diâmetro.

Classificação do Diâmetro (nm)	
Microporos	$\phi < 2$
Mesoporos	$2 < \phi < 50$
Macroporos	$\phi > 50$

Fonte: SING et al., 1985.

APÊNDICE B

B - REDUÇÃO TERMOPROGRAMADA

A redução termoprogramada, ou redução à temperatura programada (TPR) é uma técnica de caracterização de materiais que faz parte do conjunto de técnicas conhecidas como termoanalíticas. O perfil de TPR é capaz de fornecer uma impressão digital do material analisado e prover informações sobre a estrutura interna e superficial, a um baixo custo operacional e de montagem do equipamento (JONES & MCNICOL, 1986). Para catálise heterogênea esta técnica apresenta as vantagens adicionais de permitir o estudo da superfície do catalisador em condições próximas às reacionais, sem necessidade de vácuo.

A idéia básica da técnica, pioneiramente utilizada por Robertson (1975) citado por Nele et al. (2006), consiste em um equipamento similar ao desenvolvido por Cvetanovic (1967) citado por Nele et al. (2006), para estudos de TPD (dessorção termoprogramada), cuja função é monitorar a redução de uma amostra sob fluxo de gás redutor (usualmente H_2 ou CO) diluído em gás inerte (N_2 ou Ar), enquanto a temperatura é aumentada linearmente com o tempo, permitindo que seja medido o consumo de gás mediante um detector de condutividade térmica. Evidentemente, outros gases ou suas misturas, tais como hidrocarbonetos ou amônia podem, em casos específicos, ser utilizados como agentes redutores na aplicação da redução à temperatura programada (CORDERO, 1995).

A técnica é altamente sensível à presença de espécies redutíveis e tem sido muito utilizada na caracterização de catalisadores mássicos e suportados, especialmente em problemas como estudo da redução de íons em zeólitas, influência de diferentes suportes em um sistema catalítico (SMSI – Strong Metal-Support Interaction), influência das condições dos pré-tratamentos nas propriedades dos catalisadores, efeito dos íons dos metais de transição na redutibilidade de óxidos metálicos, investigação de formação de ligas em catalisadores multimetálicos e o estado de oxidação do metal no catalisador (NELE et al., 2006).

Apesar da grande importância da interpretação dos perfis de redução em relação às variáveis operacionais (concentração de agente redutor, vazão de gás,

taxa de aquecimento e quantidade de amostra), poucos são os trabalhos na literatura que lidam com a influência das condições experimentais nos perfis de redução (MALET et al., 1988).

Como a grande maioria das técnicas experimentais utilizadas na caracterização de catalisadores e de seus precursores, a TPR pode ser utilizada tanto como uma técnica para o estudo da distribuição de espécies presentes em uma amostra, como para o estudo de seus mecanismos de redução. A distribuição das espécies metálicas pode ser estudada a partir da relação do esquema de redução obtido, com a presença de diferentes espécies redutíveis na amostra.

APÊNDICE C

C - CROMATOGRAFIA GASOSA

A cromatografia é um método físico-químico de separação. Ela está fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária. A grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias a torna uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação (DEGANI et al., 1998).

Gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados utilizando-se a técnica denominada "Cromatografia Gasosa" ou "CG". A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa) (COLLINS et al., 1993).

A Figura C apresenta os principais componentes de um cromatógrafo gasoso, que são: sistema de reservatório de gás e controles de vazão e pressão (1); sistema de injeção (vaporização) da amostra (2); coluna cromatográfica e forno da coluna (3); detector (4); eletrônica de tratamento (amplificação) de sinal (5); e, registro de sinal (registrador ou computador) (6).

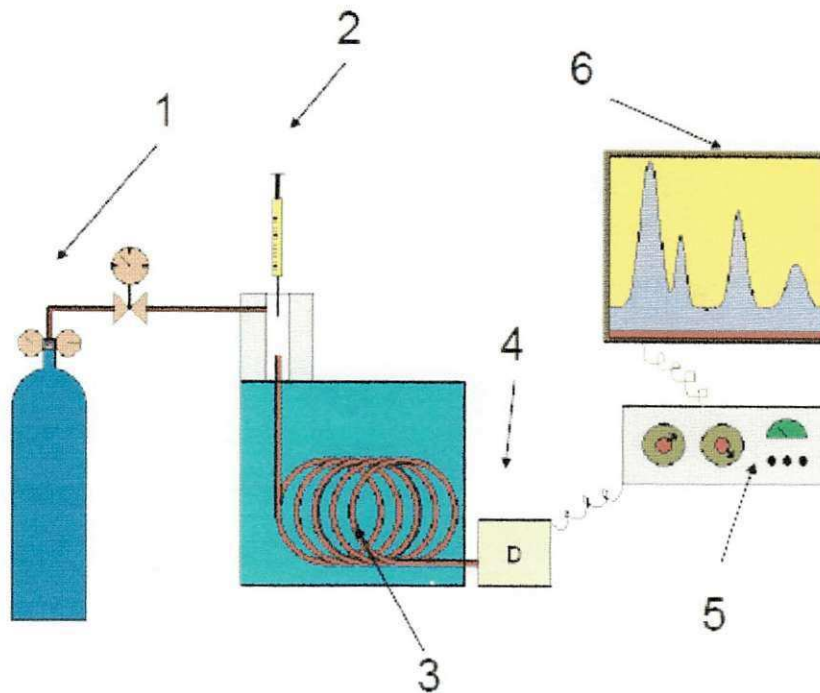


Figura C: Esquema do aparelho de cromatografia gasosa.

Fonte: COLLINS et al., 1993.

A amostra, através de um sistema de injeção, é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização destas substâncias, que de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempos determinados e chegam à saída da coluna em tempos diferentes (GONÇALVES, 2006).

A cromatografia gasosa é uma técnica com um poder de resolução excelente, tornando possível, a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra. Um dos principais motivos que tornam a cromatografia gasosa de uso acentuado é sua sensibilidade. Dependendo do tipo de substância analisada e do detector empregado, consegue-se detectar cerca de 10^{-12} g. Essa sensibilidade faz com que haja necessidade de apenas pequenas quantidades de amostra, o que em certos casos, é um fator crítico e limita a utilização de outras técnicas. A cromatografia gasosa é uma excelente técnica quantitativa, sendo possível a obtenção de

resultados quantitativos em concentrações que variam de picogramas a miligramas (GONÇALVES, 2006).

Esta técnica pode ser empregada na análise de substâncias voláteis e estáveis termicamente. A análise cromatográfica isoladamente é rápida, podendo ser efetuada em minutos (GONÇALVES, 2006).

A técnica de desenvolvimento mais usada em cromatografia gasosa é a eluição. Uma corrente de gás passa continuamente pela coluna e quando a amostra vaporizada é introduzida rapidamente nesta corrente de gás, ela é arrastada através da coluna. As substâncias presentes na amostra, depois de separadas, chegam ao detector, que gera um sinal para o registrador (DEGANI et al., 1998).

Os gases de arraste para cromatógrafos devem ser de alta pureza e quimicamente inertes, como por exemplo, hélio (He), argônio (Ar), nitrogênio (N₂) e hidrogênio (H₂). Existem vários tipos de detectores, que são dispositivos que transformam as variações do gás de arraste em sinais elétricos, fornecendo informações estruturais sobre as substâncias eluídas (MARAFON, 2008).

ANEXO I

A Figura I mostra a coloração das amostras de NiAl_2O_4 obtidas com uréia antes (direita) e após (esquerda) calcinação a 700°C por 1 hora.

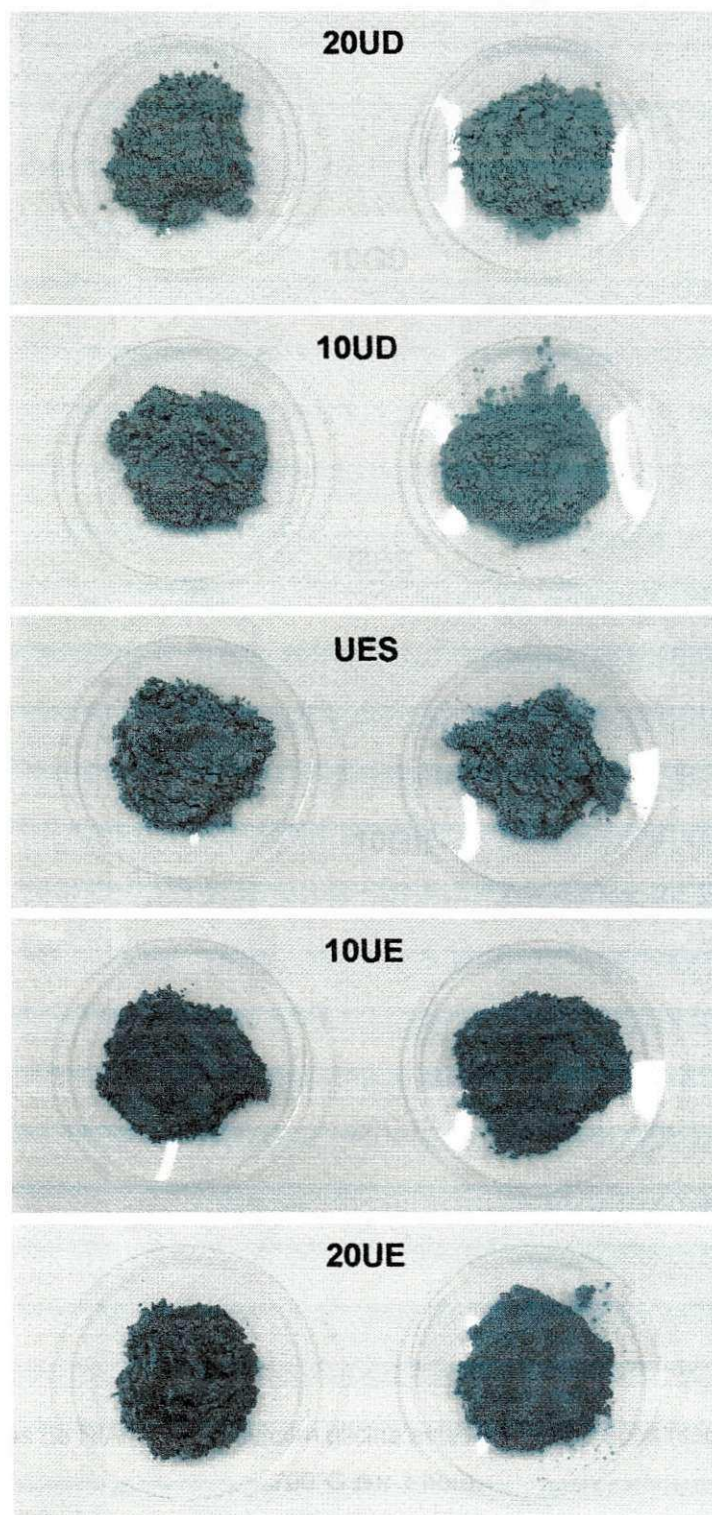


Figura I: Amostras de NiAl_2O_4 obtidas com uréia antes (direita) e após (esquerda) calcinação a 700°C por 1 hora.

A Figura II mostra a coloração das amostras de NiAl_2O_4 obtidas com uréia antes (direita) e após (esquerda) calcinação a 700°C por 1 hora.

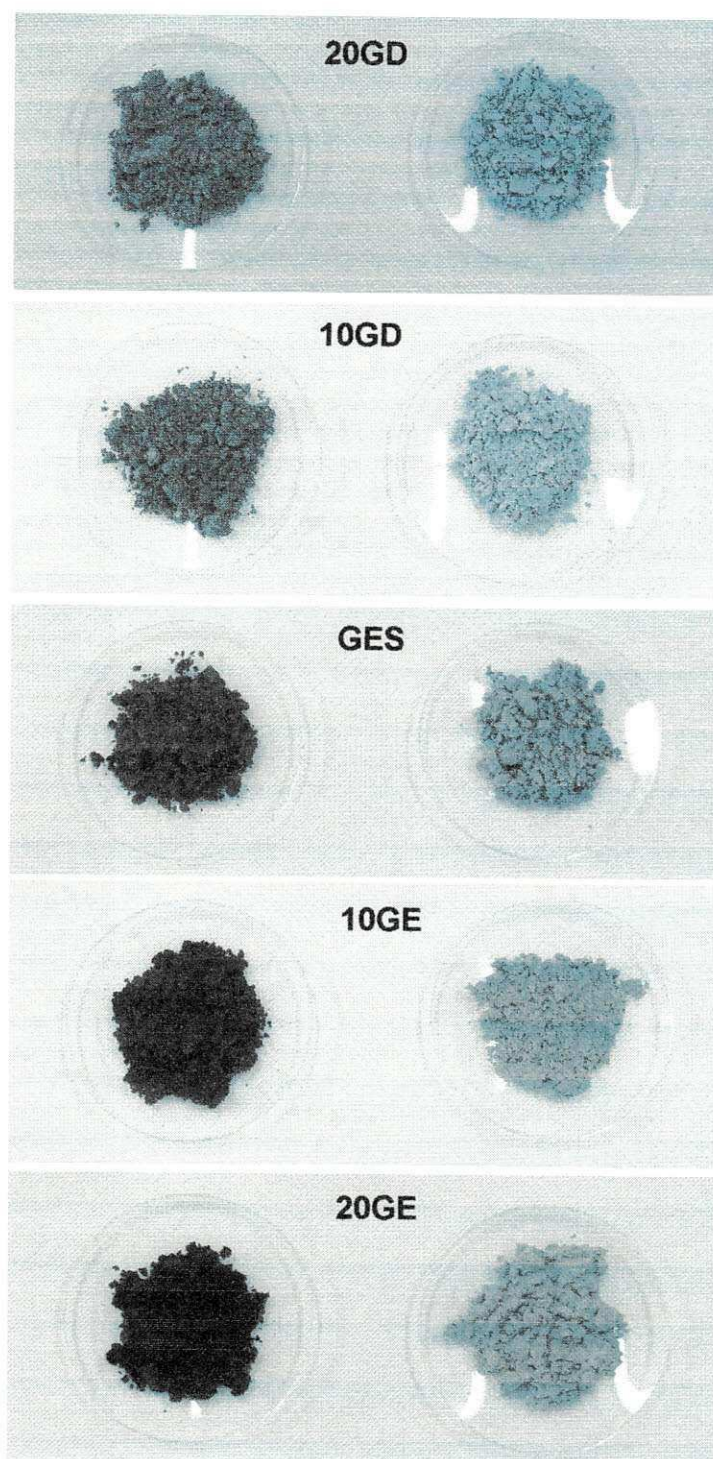


Figura II: Amostras de NiAl_2O_4 obtidas com glicina antes (direita) e após (esquerda) calcinação a 700°C por 1 hora.

As Figuras I e II mostram uma visível alteração nas cores das amostras de NiAl_2O_4 , evidenciando, assim, a presença de matéria orgânica (carbono residual), que provavelmente, deve ter contribuído para a deposição de coque sobre as superfícies de fases ativas das amostras durante a reação de reforma.

A Figura III apresenta a perda de massa das amostras de NiAl_2O_4 , obtidas via reação de combustão utilizando uréia e glicina como combustíveis, após calcinação a 700°C por 1 hora.

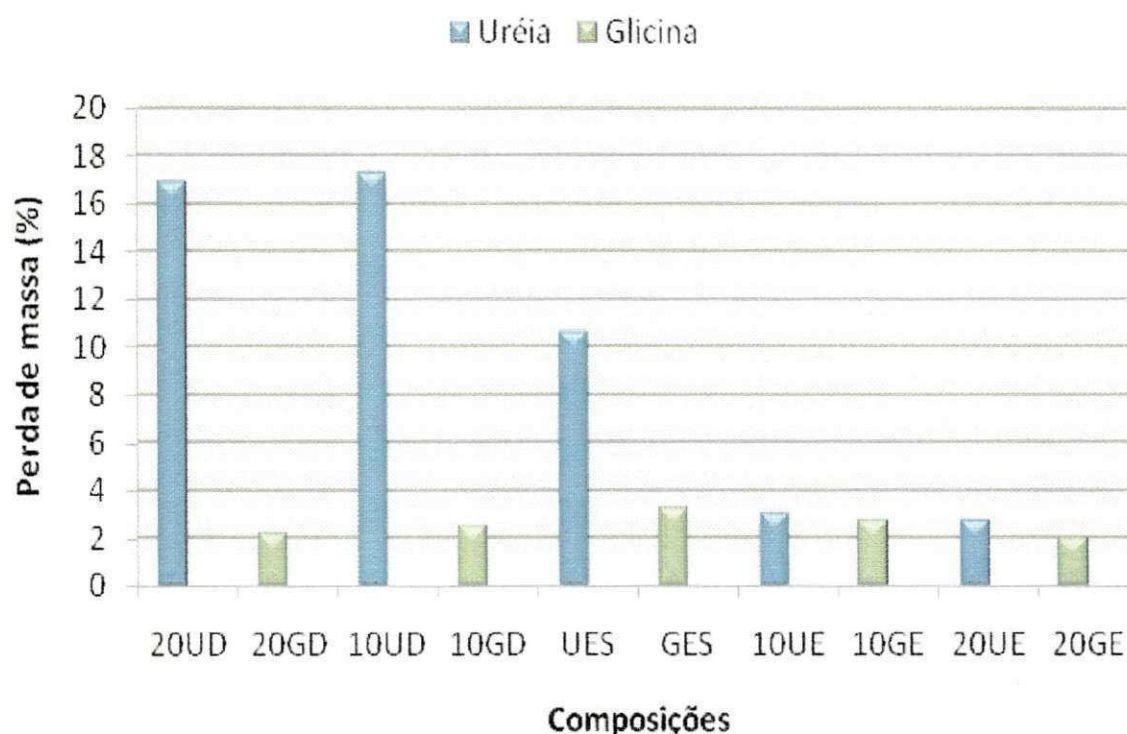


Figura III: Perda de massa apresentada pelas amostras de NiAl_2O_4 após calcinação a 700°C por 1 hora.

De acordo com a Figura III, observa-se uma elevada perda de massa para as amostras de NiAl_2O_4 obtidas com deficiência de uréia (20UD e 10UD) e com uréia na estequiometria (UES), com valores de 16,9%, 17,3% e 10,6%, respectivamente. Isto evidencia a maior quantidade de carbono residual presente nas amostras, que provavelmente, se deve a queima incompleta dos reagentes durante a síntese de combustão. Por outro lado, as demais amostras apresentaram perda de massa

variando entre 2,1% e 3,1%. No entanto, a maior variação de cor foi observada para as amostras obtidas com glicina (Figura II).

