

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA

QUÍMICA

**Síntese via reação de combustão de catalisadores
NiFe₂O₄ utilizados nas reações de deslocamento de vapor
d'água (WGRS) e oxidação seletiva (PROX)**

Mestranda: Patrícia Tatiana Araújo dos Santos

Orientadora: Prof^a Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Co-Orientadora: Prof^a Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira

Campina Grande-PB

Fevereiro/2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Síntese via reação de combustão de catalisadores
 NiFe_2O_4 utilizados nas reações de deslocamento de vapor
d'água (WGRS) e oxidação seletiva(PROX)**

Patrícia Tatiana Araújo dos Santos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em materiais não metálicos.

Orientadora: Prof^ª Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Co-Orientadora: Prof^ª Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira

Campina Grande-PB
Fevereiro/2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S237s

2007 Santos, Patrícia Tatiana Araújo dos

Síntese via reação de combustão de catalisadores NiFe_2O_4 utilizados nas reações de deslocamentos de vapor d'água(WGSR) e oxidação seletiva(PROX)/ Patrícia Tatiana Araújo dos Santos. — Campina Grande, 2007.

83f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências

Orientadores: Profª. Drª. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa e Profª. Drª. Lucianna da Gama Fernandes Vieira.

1. Catálise 2. Catalisador 3. Reação de Combustão 4. Nanopartículas
I. Título.

CDU – 544.47

UFCG - BIBLIOTECA - CAMPUS I	
2247	09.10.07

PARECER FINAL DO JUGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DO MESTRADO

PATRÍCIA TATIANA ARAÚJO DOS SANTOS

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE, EM 23 de
Fevereiro de 2007.

Aprovada em 23/02/2007

BANCA EXAMINADORA

PARECER

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa Aprovada
Dr.^a ANA CRISTINA FIGUEIREDO DE MELO COSTA
ORIENTADORA- UAEMa / UFCG

Lucianna da Gama F. Vieira Aprovada
Dr.^a LUCIANNA DA GAMA FERNANDES VIEIRA
ORIENTADORA- UAEMa / UFCG

Normanda Lino de Freitas Aprovada
Dr.^a NORMANDA LINO DE FREITAS
PROFESSOR DCR - UAEMa / UFCG

J. B. Lucena de Oliveira Aprovada
Dr.^o JOÃO BOSCO LUCENA DE OLIVEIRA
PROFESSOR-CCEN/UFPB

Campina Grande – PB
Fevereiro 2007

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força que tem me dado a cada dia.

Aos meus pais Severino Francisco (in memoriam) e Maria das Dores pela educação que me deram durante a minha vida, bem como meus irmãos Luiz Joaquim, Polyana Tarciana pelo carinho, apoio e incentivo.

Ao meu filho Hugo Vinícius pela compreensão das vezes que fiquei ausente.

As Professoras Dras. Ana Cristina F. de Melo Costa e Lucianna da Gama Fernandes Vieira, pela extrema orientação, dedicação amizade, respeito e confiança em mim depositada.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande pela a oportunidade de realizar o curso de mestrado nesta instituição e em especial aos professores da pós-graduação que muito contribuíram para a minha formação ética e profissional.

A professora Dra. Heloysa Martins Carvalho de Andrade, aos alunos de mestrado Adriana Alves de Jesus e Fábio Argolo da Universidade Federal da Bahia, pelos resultados de BET e testes catalíticos.

A profa. Ruth Herta G. Aliaga Kiminami pelos ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A Valmir, Débora e Normanda pela amizade e cumplicidade, pelo o auxílio no laboratório LABSMac e atenção sempre dedicados.

Ao órgão de formento CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa Científica), e as Redes RECAT (Rede de Catálise do Norte/Nordeste) e RENAMI (Rede de Nanotecnologia e Interfaces Nanomolecular) pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram na minha formação pessoal e profissional.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS.....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
NOMENCLATURA.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
CAPÍTULO I	
1.INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II	
2.OBJETIVOS.....	4
2.1. Objetivo Geral	4
2.2. Objetivos Específicos.....	4
CAPÍTULO III	
3. JUSTIFICATIVA.....	5
CAPÍTULO IV	
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
4.1. Breve Histórico.....	7
4.2. Catálise.....	7
4.3. Importância da Catálise.....	9
4.4. Propriedades dos Catalisadores.....	9
4.5. Aplicação do Hidrogênio para Geração de Energia.....	10
4.6 Células Combustíveis.....	12
4.7. Geração de Energia no Brasil.....	13
4.8. Pós Cerâmicos para uso em catalisadores.....	13

4.9. Estrutura do Espinélio.....	15
4.10. Reação de Combustão.....	16
4.11. Diferentes Combustíveis.....	19
4.12. Monóxido de Carbono.....	23
4.13. Reação de Deslocamento de Vapor d'água.....	23
4.14. Reação de Oxidação Seletiva.....	28
CAPÍTULO V	
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
5.1. Materiais.....	31
5.2. Metodologia.....	31
5.2.1. Síntese da NiFe ₂ O ₄	31
5.2.1.1. ETAPA I - Preparação do catalisador NFU.....	32
5.2.1.2. ETAPA II - Preparação do catalisador NFG.....	33
5.2.2. Temperatura e Tempo de Chama.....	33
5.3. Caracterização dos Pós.....	34
5.3.1. Espectroscopia de Infravermelho.....	34
5.3.2. Difração de Raios-X.....	34
5.3.3. Área Superficial.....	35
5.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	38
5.4. Testes Catalíticos.....	39
5.4.1. Reação de Deslocamento de Vapor d'água.....	39
5.4.2. Reação de Oxidação Seletiva.....	39
CAPÍTULO VI	
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
6.1. Temperatura e Tempo de Chama.....	41
6.2. Espectroscopia de Infravermelho.....	42

6.3. Difração de raios-X.....	43
6.4. Parâmetros Estruturais.....	45
6.5. Área Superficial.....	46
6.6. Análise Morfológica.....	51
6.7. Testes Catalíticos.....	53
6.7.1. Reação de Deslocamento de Vapor d'água.....	53
6.7.2. Reação de Oxidação Seletiva.....	56
CAPÍTULO VII	
7. CONCLUSÕES.....	62
CAPÍTULO VIII	
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
CAPÍTULO IX	
9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
CAPÍTULO X	
10. PUBLICAÇÕES.....	80

ÍNDICE DE TABELA

Tabela I	Classificação dos poros segundo seu diâmetro.....	38
Tabela II	Parâmetro da cela unitária, tamanho médio de cristalito, microdeformação média e cristalinidade a partir dos difratogramas de raios-X obtidos a partir de um padrão interno de silício policristalino.....	45
Tabela III	Características dos pós dos catalisadores obtidos por reação de combustão. Área superficial, tamanho de partícula e volume de poros por adsorção para os catalisadores NFG e NFU.....	47
Tabela IV	Características estruturais dos catalisadores obtidos por reação de combustão. Área superficial dos poros por adsorção e dessorção (BJH) e tamanho de poro por adsorção e dessorção pelo método BJH e BET para os catalisadores NFG e NFU.....	48
Tabela V	Valores de conversão CO/CO ₂ (X %) e atividade catalítica α (mmol.g ⁻¹ .h ⁻¹) para os catalisadores NFU e NFG avaliados pela reação de deslocamento de gás d'água (WGSR).....	53
Tabela VI	Conversão dos reagentes H ₂ , O ₂ e CO para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFU.....	57
Tabela VII	Conversão a produtos CO ₂ , CH ₄ e H ₂ O para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFU.....	58
Tabela VIII	Conversão dos reagentes H ₂ , O ₂ e CO para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFG.....	60
Tabela IX	Conversão a produtos CO ₂ , CH ₄ e H ₂ O para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFG.....	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura cristalina do espinélio.....	16
Figura 2	Tipos de isothermas de adsorção na classificação BDDT.....	36
Figura 3	Tipos mais freqüentes de histerese em isothermas de adsorção e a relação com o formato dos poros: P_0 é pressão de saturação e P a pressão de equilíbrio.....	37
Figura 4	Temperatura em função do tempo de reação para o catalisador $NiFe_2O_4$, utilizando uréia (NFU) e glicina (NFG) como combustível.....	41
Figura 5	Espectro vibracional na região do infravermelho para os catalisadores de $NiFe_2O_4$ obtidos por reação de combustão utilizando-se uréia (NFU) e glicina (NFG) como combustíveis obtidos por reação de combustão....	43
Figura 6	Difratogramas de raios-X dos catalisadores NFG e NFU obtidos por reação de combustão.....	44
Figura 7	Distribuição do tamanho dos poros segundo o método BJH (Barret, Joyner e Halenda), para os catalisadores NFG (a) e NFU (b).....	48
Figura 8	Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os catalisadores NFG (a) e NFU (b) obtidos por reação de combustão.....	50
Figura 9	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. (a) referentes ao catalisador NFG escala $2\mu m$, e (b) referente ao catalisador NFU escala $2\mu m$	52
Figura 10	(a) Conversão de CO/CO_2 e (b) atividade catalítica, em função da temperatura para a reação de deslocamento de vapor d'água na etapa HTS para o catalisador NFU.....	54
Figura 11	(a) Conversão de CO/CO_2 e (b) atividade catalítica, em função da temperatura para a reação de deslocamento de vapor d'água na etapa HTS do catalisador NFG.....	55
Figura 12	Conversão dos reagentes H_2 , O_2 e CO em função da temperatura para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFU.....	57

Figura 13	Conversão a produtos CO ₂ , CH ₄ e H ₂ O em função da temperatura para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFU.....	59
Figura 14	Conversão dos reagentes H ₂ , O ₂ e CO em função da temperatura para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFG.....	60
Figura 15	Conversão a produtos CO ₂ , CH ₄ e H ₂ O em função da temperatura para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFG.....	62

NOMENCLATURAS

PROX – reação de oxidação seletiva ou oxidação preferencial

WGSR – Water as shift reaction

HTS – High temperature shift

LTS – Low temperature shift
CO/CO₂ – Conversão de CO a CO₂
NFU – Catalisador preparado com o combustível uréia
NFG – Catalisador preparado com o combustível glicina
OB- Balanço de oxigênio
MME – Ministério das Minas e Energia
OIE – Oferta de energia interna
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos
UFMG – Universidade Federal de Campina Grande
UFBA – Universidade Federal da Bahia
UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
BET – Braunauer, Emmet e Teller, técnica de caracterização de parâmetros como área superficial e tamanho de partícula.
BJH – Banet, Joyner e Halenda, técnica de caracterização para determinar o tamanho do poro área superficial do poro.
RECAT – Rede de Catálise do Norte e Nordeste
RENAMI – Rede de Nanotecnologia e Interfaces Nanomolecular
CNPq - Conselho Nacional de Pesquisa Científica

RESUMO

O hidrogênio é uma fonte alternativa para geração de energia elétrica utilizando sistemas de células combustíveis. O hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes reações como: deslocamento de vapor d'água e oxidação seletiva. Assim, o objetivo

deste trabalho de pesquisa envolve o desenvolvimento (preparar, caracterizar e avaliar) do catalisador NiFe_2O_4 via método de reação de combustão, utilizando dois combustíveis: uréia e glicina visando sua aplicação nas reações de deslocamento de vapor d'água (WGS) e oxidação seletiva (PROX), promovendo a purificação do hidrogênio pela eliminação do monóxido de carbono. Os pós foram preparados por reação de combustão de acordo com a química dos propelentes utilizando como recipiente um cadinho de sílica vítrea; a temperatura de chama máxima e o tempo de chama médio foram verificados durante as sínteses. Os pós foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, (FTIR), área superficial e isothermas de adsorção/dessorção por meio do método de adsorção de nitrogênio (BET), distribuição de poros (BJH), microscopia eletrônica de varredura e testes catalíticos. Os resultados mostram que, os catalisadores apresentaram fase majoritária cristalina do espinélio inverso e traços de Ni metálico para o catalisador NFG. Ambos os catalisadores apresentaram bandas características do espinélio inverso. O catalisador NFG apresentou menor área superficial, conseqüentemente maior tamanho de partícula e aglomerados moles característicos de ferritas. O catalisador NFG apresentou isoterma tipo III, porém o catalisador NFU apresentou isoterma tipo II, ambos os catalisadores apresentaram histerese H3. O catalisador NFU apresentou melhor desempenho catalítico para a WGS e melhor conversão de reagentes a baixa temperatura para a PROX.

ABSTRACT

The hydrogen is an alternative source for electric power generation using systems of combustible cells. The hydrogen can be produced starting from different reactions as: water gas shift reaction and selective oxidation. This way, the goal of this research work involves the development (prepare, to characterize and to evaluate) of the NiFe_2O_4

catalyst by combustion reaction method, using two fuels: urea and glycine aiming your application in the water gas shift reaction (WGS) and selective oxidation (PROX), promoting the purification of the hydrogen by the elimination of the carbon monoxide. The powders were obtained by combustion reaction according to the chemistry of propellants using as container a silica crucible vitreous; the maximum flame temperature and average flame time were verified during the synthesis. The resulting powders were characterized by X-ray diffraction, spectroscopy of infrared, (FTIR), superficial area and isothermal of adsorption/desorption by means adsorption of nitrogen the method (BET), pore distribution (BJH), scanning electronic microscopy and catalytic measures. The results show that, the catalysts present crystalline majority phase of inverse spinel and metallic Ni traces for the catalyst NFG. Both catalysts introduced of inverse spinel characteristic bands. The NFG catalyst presents smaller superficial area, and consequently, the larger size ferrites particle and characteristic soft agglomerates. The catalyst NFG introduced kind III isothermal, however the NFU catalyst presents kind II isothermal. But both catalyst present H3 hysteresis. The NFU catalyst introduced better catalytic performance for WGS and better reagents conversions to the lower temperature for PROX.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A importância da energia como fator determinante do desenvolvimento econômico e a crise energética delineada de forma aguda devido ao esgotamento das fontes energéticas tradicionais, frente ao aumento da população mundial e da população industrial, são constatações suficientemente fortes para justificar a urgência de pesquisas e desenvolvimentos dessa área. Com o previsível esgotamento do petróleo nas próximas décadas, torna-se urgente a busca por fontes energéticas alternativas, capazes de assegurar ao mesmo tempo o suprimento diante de uma demanda mundial crescente e a devida proteção ao meio ambiente. Sabe-se que os países em desenvolvimento, ao contrário dos países desenvolvidos, ainda não atingiram seu ápice na demanda por energia, o que constitui um bom motivo para que este desenvolvimento ocorra de forma sustentável (SOUZA, 2004). Desenvolvimento sustentável, segundo a *Brundland Commission* (Comissão Mundial para o Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável), é aquele “capaz de satisfazer as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das futuras gerações de satisfazerem as suas próprias necessidades” (SONG, 2002).

Em momentos de escassez de recursos energéticos, como o atual, é extremamente necessário o desenvolvimento de formas alternativas para a obtenção de energia. Uma dessas formas é a utilização de hidrogênio para a geração de energia elétrica através de células combustíveis, devido ao alto rendimento energético e à baixa emissão de poluentes ambientais. Existem vários processos de produção de hidrogênio. Um processo promissor envolve a reforma a vapor de álcoois como o metanol (FISHTIK et al., 2000). A produção de hidrogênio através da reação de deslocamento de vapor d'água pode favorecer o uso deste gás como uma alternativa aos atuais combustíveis de origem fóssil além de remover a dificuldade de estocagem e distribuição dos mesmos (TAKESAWA & IWASA, 1997).

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 e hidrogênio (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 disso, esse procedimento pode aumentar a vida útil do catalisador, 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).

O desenvolvimento da catálise como ciência autônoma passou por diversas fases, desde que Berzelius, em 1836 criou o termo catálise, para descrever processos que eram ativados por pequenas quantidades de substâncias, dando origem a transformações de matérias-primas, que em um determinado processo químico, fossem rápidas. Estas substâncias foram denominadas catalisadores. Como definição geral tem-se que o catalisador aumenta a velocidade de uma reação sem ser consumido no processo (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987).

Nos últimos anos, o desenvolvimento de materiais nanoestruturados para uso em catálise tem ganhado grande impulso. Isso porque a catálise é um processo que acontece na superfície e neste sentido, as altas áreas superficiais, apresentadas por um conjunto de partículas nanométricas em relação ao seu volume, vem a ser de crucial importância para o processo catalítico heterogêneo. 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. Em processos catalíticos, a forma de obtenção deve ser capaz, também de gerar uma porosidade nas matrizes hospedeiras que permitam o acesso dos reagentes aos centros hospedeiros (COSTA et al., 2006).

Dentre os vários tipos de métodos de síntese existentes, a síntese por reação de combustão é um método que tem se apresentado eficaz na produção de partículas nanométricas, mas ainda é pouco estudado para aplicação em catálise. Este método consiste em uma reação química muito rápida e exotérmica para formar o 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).

Como agente redutor, nesta síntese, pode ser utilizada a uréia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ e glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) entre outros combustíveis. Para a realização da reação de combustão, a proporção da mistura inicial é calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1, usando-se os conceitos da química dos propelentes (JAIN et al., 1981).

CAPÍTULO II

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho de pesquisa envolve o desenvolvimento (preparar, caracterizar e avaliar) do catalisador NiFe_2O_4 via método de reação de combustão, utilizando dois combustíveis: uréia e glicina, com o intuito de se obter pós com alta área superficial, com alta pureza, grande homogeneidade química em sistemas multicomponentes e que apresentem tamanhos de partículas controlados e consistentes para uma maior adsorção dos gases. Esses produtos catalíticos serão utilizados na reação de deslocamento de vapor d'água para a obtenção de hidrogênio e/ou gás de síntese, na reação de oxidação seletiva com o intuito de obter uma maior conversão de reagentes e produtos, purificando assim o hidrogênio.

2.2. Objetivos Específicos

1. Sintetização dos pós por reação de combustão utilizando os combustíveis uréia e glicina.
2. Determinação dos parâmetros de síntese: temperatura e tempo da chama de combustão.
3. Caracterização morfológica por diferentes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV) – para observação da morfologia (tamanho e forma das partículas e aglomerados) e BET – para determinação da área superficial, tamanho de partícula e curvas de adsorção/dessorção, tamanho e distribuição dos poros.
4. Caracterização estrutural por difração de raios-X – para identificação de fase, determinação do tamanho de cristalito e parâmetro de rede.
5. Testes catalíticos exploratórios em escala de bancada para reação de deslocamento do gás de vapor d'água em alta temperatura (WGS ou HTS).
6. Testes catalíticos dos catalisadores na reação de oxidação seletiva.

CAPÍTULO III

3. JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento de materiais, particularmente na última década, tem produzido uma grande variedade de sólidos porosos e estruturados que tem encontrado aplicações importantes na catálise nas indústrias de petróleo. Devido à eminência de falta do petróleo num futuro próximo, tem havido um grande crescimento nos últimos tempos no desenvolvimento de novos materiais para a aplicação em sistemas catalíticos para a conversão de gás natural. Com a crise do petróleo e entre as matérias-primas com grande potencial de aplicação, o gás natural aparece como sendo o mais promissor (SOUZA-AGUIAR et al., 2005). O hidrogênio é um combustível limpo, renovável e eficiente e a sua utilização vem se expandindo nos últimos tempos, seja para geração de energia (em processos como o da célula a combustível), ou para a produção de gás de síntese (FONTES et al., 2004). Nestes últimos casos, a reação de deslocamento de vapor d'água é a alternativa mais promissora nos dias de hoje, de modo que a obtenção de uma formulação de um catalisador mais estável, mais ativo e mais seletivo é de grande importância. Por ser a catálise um processo que ocorre na superfície, o advento da tecnologia da produção de pós nanométricos, com altas áreas superficiais se tornou de crucial importância para essa área. Muitos métodos de síntese têm sido desenvolvidos para a produção de catalisadores que possuam partículas nanométricas, com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho de partícula. Além disso, a forma de obtenção destes pós deve ser capaz de permitir a existência de porosidade nas matrizes hospedeiras que facilitem o acesso dos reagentes aos centros hospedeiros. O método de síntese por reação de combustão é um método que tem se apresentado eficaz na produção de partículas nanométricas, mas ainda é pouco estudado para aplicação em catálise.

Com base nos aspectos acima citados, a motivação para o desenvolvimento desta pesquisa foi impulsionada por dois fatores: 1) a necessidade do desenvolvimento de novas pesquisas sobre a preparação de novos suportes catalíticos por métodos de síntese por reação de combustão com elevada área superficial e eficiência catalítica para reação de deslocamento de vapor d'água (WGRS – Water Gas Shift Reaction) visando à produção de hidrogênio e gás de síntese, e para a reação de oxidação seletiva (PROX - Oxidation Preferential) com o intuito de se obter hidrogênio com menor concentração

de CO. 2) a inexistência de estudos sistemáticos que envolvam de forma detalhada a preparação desses catalisadores utilizando o método de síntese química via reação de combustão. Desta forma, as Universidades Federais de Campina Grande e da Bahia através de seus pesquisadores vem desenvolvendo trabalhos em parceria desde 2002 sobre preparação de suportes catalíticos voltados para problemas ambientais gerados pela indústria do petróleo.

O problema delineado justificaria, em si, a relevância do projeto de pesquisa proposto. Esta justificativa é corroborada pelos resultados encorajadores arrolados, aliados ao crescimento dos problemas ambientais gerados pela indústria do petróleo e a necessidade de desenvolvimento de novos materiais que solucionem esses problemas em caráter emergencial, devido às suas repercussões sócio-econômicas e ambientais.

CAPÍTULO IV

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Breve Histórico

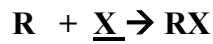
A preparação de catalisadores foi durante muitos anos considerada uma arte restrita aos alquimistas. Contudo, a partir do século passado, as bases teóricas da preparação dos catalisadores têm sido estudadas e desenvolvidas, podendo-se afirmar que a preparação de catalisadores é hoje um ramo da ciência. Dois exemplos podem ilustrar essa afirmação: a síntese das zeólitas de estruturas cristalinas com poros com dimensões inferiores a 5 nm e a dispersão de baixos teores de metais em escala atômica em suportes cerâmicos (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987).

Os esforços realizados nas pesquisas na área de catálise buscam em sua maioria a simplificação dos processos ou mudanças de sistemas, no qual a seletividade ou o rendimento é baixo ou o gasto de energia é muito elevado. Portanto, o desenvolvimento de processos que possibilitem as operações em menores temperaturas e pressões é atraente e compensador. O desenvolvimento que apresente bons resultados num dado processo industrial requer um elevado investimento, sendo na maioria das vezes, o estágio exploratório, conduzido nas instituições de ensino, as quais preparam e testam os catalisadores em micro escala depois de definida a reação química (CHAPEY, 1999).

4.2. Catálise

É muito importante saber o que significa "catálise". Entendemos por catálise a ação de uma substância auxiliando a ocorrência de uma determinada reação química. O termo "auxiliando" muitas vezes significa que sem o uso de catalisadores, a reação química em questão nunca ocorreria ou seria muito lenta ou teria um rendimento muito pequeno. Os catalisadores fazem parte da reação, mas não é consumido ou degradado na mesma, sendo recuperado no final.

Seja a reação $R \rightarrow P$, cuja velocidade é pequena ou desprezível. Em presença da substância X pode tornar-se possível um novo mecanismo reacional, envolvendo o intermediário RX:



Se o processo é agora significativamente mais rápido, X é um catalisador. A reação catalítica é pois uma sequência fechada de etapas elementares, análogas à propagação numa reação em cadeia. O catalisador intervém no mecanismo, mas regenerado no fim de cada ciclo reacional. A introdução do catalisador no sistema proporciona portanto, um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que leva a uma diminuição da energia de ativação com o conseqüente aumento de velocidade (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987).

O catalisador pode sofrer várias formas de desativação, contudo, o tempo de vida do catalisador ativo é sempre muito maior que a duração do ciclo reacional. Um dos maiores problemas na utilização de catalisadores é que as impurezas que porventura estejam presentes nos reagentes químicos podem danificar o catalisador. Este fenômeno é conhecido como "envenenamento". A catálise é uma das mais importantes tecnologias do mundo moderno. Dependemos dela para produzir materiais como os plásticos, o combustível para os carros, remédios e para remover os gases poluentes emitidos pelos motores de explosão. Até mesmo o nosso organismo utiliza processos catalíticos para que possamos crescer e viver. Os catalisadores são utilizados em grande escala na maioria dos processos químicos. Muitas vezes a utilização de um determinado catalisador faz com que o rendimento da reação seja muito otimizado. O que proporciona a obtenção de produtos mais baratos. Fica clara a importância econômica desta classe de materiais. Os países desenvolvidos investem uma grande quantidade de dinheiro em pesquisas de catálise e lucram vendendo esta tecnologia para os outros países. A pesquisa dos processos de catálise é muito ativa no mundo inteiro. Como a área superficial dos catalisadores é um fator determinante em sua eficiência, atualmente procura-se fazer com que as partículas do catalisador sejam as menores possíveis, para que se tenha uma maior área superficial por unidade de massa. Essa área de pesquisa do "muito pequeno" é chamada de nanotecnologia e espera-se que os frutos desta tecnologia emergente revolucionem o mundo (SITE UFSCar, 2005).

4.3. Importância da catálise

A atmosfera pode ser considerada um local, onde permanentemente, ocorrem diversas reações químicas. Ela absorve uma grande variedade de sólidos, gases e líquidos provenientes de fontes naturais ou industriais, que podem dispersar, reagir entre si ou com outras substâncias já presentes na atmosfera. Diante do problema ocasionado pelas reações químicas geradas na atmosfera, vêm-se buscando de forma incansável o desenvolvimento de materiais que possam apresentar aplicabilidade na área de catálise, visando à diminuição da poluição presente na atmosfera, melhorando dessa forma, a qualidade do ar.

Os catalisadores são largamente utilizados na natureza (enzimas), na indústria e em laboratórios de pesquisa. Mais de 90% de todas as moléculas de combustíveis comuns e aproximadamente 80% de todos os produtos químicos são manufacturados com o auxílio de catalisadores (FORZATTI, 1994). Esses catalisadores são utilizados principalmente pelo fator econômico, ou seja, com o uso de catalisadores espera-se diminuição de tempo, energia e reagente e, também, a diminuição em concentração de poluentes advindos da queima de combustíveis fósseis.

A combustão de combustíveis fósseis produz gases tóxicos como CO₂, SO₂, NO_x e outros poluentes. Esses gases causam o efeito estufa, levando a sérios problemas como: aquecimento global e chuva ácida. O aquecimento global pode provocar o derretimento de grandes massas de gelo e o conseqüente alagamento de cidades abaixo do nível do mar. Diante de toda esta problemática, a utilização de catalisadores se torna necessária para a diminuição em concentração destes poluentes.

4.4. Propriedades dos Catalisadores

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). Essas propriedades dependem, principalmente, da seleção entre os diversos materiais e dos métodos de preparação. Por exemplo, na preparação de um catalisador de níquel suportado, para a hidrogenação do benzeno, podem ser selecionados diferentes materiais de partida de níquel. Este catalisador pode envolver nitratos, cloretos, óxidos, entre outros, e para suporte da fase metálica (Ni) podem ser

usados, sílica, alumina, óxido de magnésio, óxido de titânio, zeólitas e demais 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 fracamente definida. Como resultado, os mecanismos catalíticos são entendidos somente a nível macroscópico, e o progresso da eficiência da catálise não tem sido cientificamente alcançado para a maioria dos sistemas a 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 química e superfícies estruturalmente controladas, também podem contribuir para elucidar os mecanismos catalíticos envolvendo mudanças dinâmicas dos sítios ativos numa escala molecular (ICHIKUMI & SHIRAI, 1996).

4.5. Aplicação do Hidrogênio para Geração de Energia

A importância da energia como fator determinante do desenvolvimento econômico e a crise energética delineada de forma aguda devido ao escasseamento das fontes energéticas tradicionais frente ao aumento da população mundial e da população industrial são constatações suficientemente fortes para justificar a urgência de pesquisas e desenvolvimento dessa área. Com o previsível esgotamento do petróleo nas próximas décadas, torna-se urgente à busca por fontes energéticas alternativas, capazes de assegurar ao mesmo tempo o suprimento diante de uma demanda mundial crescente e a devida proteção ao meio ambiente. Uma fonte alternativa que podemos citar é a utilização de hidrogênio para a geração de energia elétrica através de células combustíveis, devido ao alto rendimento energético e à baixa emissão de poluentes ambientais.

O hidrogênio representa um papel importante para as refinarias de petróleo, como resultado do crescente hidrocrackeamento de frações de diesel, da exigência de teores mais baixos de aromáticos nas gasolinas reformuladas e da necessidade crescente

de adubos hidrogenados, tais como a uréia, em países com vocação agrícola. Além do fator econômico, o hidrogênio representa um papel relevante do ponto de vista social, relacionado à qualidade de vida da população por ser uma fonte de energia que não causa danos ao meio ambiente (ROSTRUP-NIELSEN, 1994 & ARMOR, 1999).

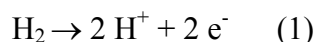
O hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes fontes, divididas em três classes principais: combustíveis fósseis, fontes renováveis e eletrólise da água (CONTE et al., 2001). Quanto aos combustíveis fósseis, o gás natural responde por 48% da produção mundial de H₂, o petróleo por 30% e o carvão por 18% (ARMOR, 1999). É importante ressaltar que, quando se utilizam combustíveis fósseis para a produção de hidrogênio, o CO₂ é um importante subproduto e quanto maior o hidrocarboneto, maior é a produção relativa de CO₂, que é o principal causador do efeito estufa. Portanto, entre os combustíveis fósseis, o gás natural é o mais adequado à produção de H₂, devido ao seu maior conteúdo relativo de hidrogênio e também porque as reservas mundiais comprovadas de gás natural já excedem as de petróleo. A utilização do gás natural para a geração de hidrogênio constitui o primeiro passo para a chamada “Economia do Hidrogênio” devido à ampla infra-estrutura de armazenamento e distribuição já existente, além da tecnologia de conversão economicamente e tecnicamente viável (LUNSFORD, 2000). Entre os processos típicos de geração de H₂ inclui-se a reforma a vapor ou a oxidação parcial de combustíveis como o metanol ou a gasolina. Em escala industrial, a produção de hidrogênio ocorre em duas etapas; 1) pela reforma de vapor de hidrocarbonetos; 2) pela reação de deslocamento (elimina a maior parte do CO produzindo mais hidrogênio) (MANASILP & GULARI, 2002 e ARANDA et al., 1991).

A purificação do hidrogênio, onde a concentração de CO é reduzida para níveis de ppm, pode ser feita por métodos como purificação com membrana, metanação catalítica e oxidação seletiva catalítica. O processo de membrana de separação de H₂ baseado na difusão de hidrogênio a alta ou baixa temperatura é caro e exige alta pressão (ARANDA et al., 2003). Entre esses métodos, a oxidação seletiva de CO é o processo mais promissor, pois é um método simples e de custo baixo (RAU, 2003, MANASILP & GULARI, 2002, AVGOUROPOULOS et al., 2002).

4.6. Células Combustíveis

As células combustíveis são equipamentos capazes de converter a energia química de certos combustíveis em energia elétrica, sem a necessidade de combustão, com alta eficiência, confiabilidade e menores emissões de poluentes que os equipamentos atuais a partir de um processo eletroquímico. O produto de reação é a H₂O, tornando este processo bastante interessante por ser uma tecnologia limpa. Esta energia pode ser utilizada tanto para mover automóveis como em aplicações estacionárias (baterias recarregáveis). O melhor combustível para as células combustíveis é o hidrogênio, que tem sido apontado como a maior fonte de energia do futuro, devido a sua disponibilidade, flexibilidade de produção (pode ser obtido a partir de diferentes matérias-primas e processos de produção) e versatilidade de utilização (geração de eletricidade, portador de energia em fontes móveis e estacionárias), além de ser não-tóxico, não-poluente e possuir baixa densidade de energia por unidade de massa (SOUZA, 2004).

Assim, hidrogênio é oxidado a prótons em um eletrodo de difusão gasosa, liberando elétrons, segundo a reação:



Entretanto, não se utiliza hidrogênio puro, mas sim uma mistura gasosa, que contém além de hidrogênio, um pouco de vapor d'água, CO₂ e CO. Este gás é chamado de gás de reforma e provém da transformação catalítica heterogênea (reforma) de gás natural; hidrocarbonetos ou de também metanol, com vapor d'água. Atualmente as células combustíveis são classificadas em dois grupos (WENDT et al., 2002):

As células de baixa temperatura de operação:

- Células alcalinas (AFC), KOH a 80 °C;
- Células a membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC), atualmente membrana Nafion* a 80 °C;
- Célula a ácido fosfórico (PAFC), 103% em massa de H₃PO₄ a 200 °C;

As células de alta temperatura de operação:

- Célula a carbonatos fundidos (MCFC), $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ - eutético a 700 °C;
- Células cerâmicas (SOFC), ZrO_2 estabilizadas com Y_2O_3 a 900 °C.

4.7. Geração de Energia no Brasil

No Brasil, cerca de 41% da oferta interna de energia (OIE) é originada de fontes renováveis, sendo que a geração de energia hidráulica corresponde a 14% da OIE e 27% obtém-se através da biomassa. O restante (59%) é oriundo de combustíveis fósseis (MME, 2004).

O gás natural, no Brasil, tem tido uma participação discreta na matriz energética. Em 1998, sua produção foi de 32 milhões de m^3/dia , representando menos de 3% do consumo total de energia primária. Desse total, cerca de 40% era reinjetado nos poços das reservas associadas para aumentar a extração de petróleo e outra grande parte queimada na boca-do-poço por falta de mercado (TURDERA et al., 1997). Este cenário está mudando e o aquecimento do mercado de gás natural é visível, principalmente após a inauguração do gasoduto Brasil-Bolívia em dezembro de 1998. Além disso, as reservas brasileiras de gás natural cresceram na última década a uma taxa média de 10% ao ano, passando de 26 milhões de m^3 em 1975 para 225 bilhões em 1998, com destaque para as reservas da bacia de Campos (Rio de Janeiro) e na área de Urucu (região amazônica). O relatório da comissão do Gás Natural, do MME, publicado em 1992, previu que a participação do gás natural na matriz de oferta de energia deveria chegar a 12% em 2010 (BAJAY & RODRIGUES, 1996).

4.8. Pós cerâmicos para uso em catalisadores

Desde 1980, atenção tem sido voltada para a preparação de pós na forma de óxidos monodispersos sub-micrométricos. Estes pós encontram aplicações na cerâmica industrial devido à elevada performance e requinte. O tempo e a temperatura de sinterização podem ser significativamente reduzidos em pós que apresentem uma estreita distribuição e pequeno tamanho de partícula (CHEN et al., 2002).

Nos últimos anos, o desenvolvimento de materiais nanoestruturados para uso em catálise tem ganhado grande impulso. Isso porque a catálise é um processo que acontece na superfície. As altas áreas superficiais, produzidas por um conjunto de partículas

nanométricas em relação ao seu volume, vêm a ser de crucial importância. 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. Em processos catalíticos, a forma de obtenção deve ser capaz, também de gerar uma porosidade nas matrizes hospedeiras que permitam o acesso dos reagentes aos centros hospedeiros (COSTA et al., 2006). De um modo geral, 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 aos centros reativos, o que pode ser alcançado por uma área superficial específica elevada e mesoporosidade; b) assegurar a acessibilidade dos centros ativos metálicos com microporosidade (BOURY & CORRIU, 2000). Ciola, 1981 *apud* 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, níquel, cálcio e zinco (CHEN et al., 2002, AREÁN et al., 2001, WRZYSZEZ et al. 2001, MIMANI, 2001 e FUMO et al., 1996). Eles são interessantes como catalisadores bem como transportadores para metais nobres substituindo alguns sistemas convencionais. A atividade dos catalisadores de óxidos de metal de transição, segundo Haruta et al. (1989), melhora notavelmente com a combinação de dois ou mais óxidos para formar uma fase estável. Um exemplo dessa combinação é o catalisador do tipo espinélio inverso NiFe_2O_4 (combinação dos óxidos de níquel e ferro), o qual foi desenvolvido recentemente e vem sendo utilizado em aplicações na área de catálise (LARESE et al., 2002, CASTILLO et al., 2001 e COSTA et al., 2006), devido ao fato do mesmo exibir uma melhoria nas propriedades catalíticas quando comparadas com os catalisadores suportados de NiO e Fe_2O_3 . Costa et al. (2006) estudando o sistema NiFe_2O_4 pelo método de reação de combustão utilizando uréia como combustível observaram que, o pó obtido era um espinélio inverso de partículas nanométricas e atuava como catalisador ativo para a reação de deslocamento de vapor d'água.

Visando a obtenção de materiais com elevada área superficial vários métodos de síntese química vêm sendo utilizados em escala de laboratório. Entre os vários métodos

de síntese, podemos citar: síntese hidrotérmica (WRZYSZEZ et al., 2002, TOLEDO et al., 2000, TOLEDO et al., 2002 e CHEN et al., 2002), coprecipitação (VALENZUELA et al., 1992 e VALENZUELA et al., 1997), processo sol-gel (CHEN & HE, 2001, VALENZUELA et al., 1992 e VALENZUELA et al., 1997) entre outros. Recentemente, o método de síntese de materiais cerâmicos, baseado em reações exotérmicas auto-propagantes (método de combustão) (MORENO, 1996, COSTA et al., 2001, COSTA et al., 2006 e COSTA et al., 2004), tem sido aplicado com sucesso na obtenção de materiais com propriedades texturais e estabilidades térmicas promissoras para aplicações catalíticas.

A síntese por reação de combustão, também conhecida como síntese auto propagante, tem sido usada para preparar vários materiais óxidos e não óxidos. O método de combustão é simples e utiliza uma reação química muito rápida e exotérmica para formar o material. A característica chave do processo é que o calor necessário para conduzir a reação é fornecido pela própria reação e não a partir de uma fonte externa. Por isso, o método de combustão é auto-sustentável após o início da reação e atinge altas temperaturas (480°C a 1000°C), que garantem a cristalização e formação de pós em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam (COSTA et al., 2003, COSTA et al., 2006, JAIN et al., 1981, ZHANG & STANGLE, 1994 e KIMINAMI et al., 2000). Sendo assim considerado simples, não envolve muitas etapas e produz pós com elevado grau de pureza, homogeneidade química e quase sempre partículas com tamanho em escala nanométrica (MIMANI, 2001, COSTA et al., 2001).

4.9. Estrutura do Espinélio

Os óxidos mistos tipo do espinélio (AB_2O_4) são sistemas interessantes devido sua natureza peculiar da distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos. Estes óxidos contendo ferro são conhecidos como ferroespinélios. Baseado na distribuição dos cátions, os espinélios podem ser normal $(M^{2+})_{Tet}[Fe^{3+} Fe^{3+}]_{Oct}.O_4$ ou inverso com metade dos íons trivalentes na posição tetraédrica e a outra metade dos íons trivalentes na posição octaédrica, $(M^{2+}Fe^{3+})_{Tet}[Fe^{3+}]_{Oct}.O_4$. A energia de estabilização do campo do cristal, a constante de Mandelung e o tamanho do cátion são os principais fatores que decidem a estrutura do sistema (TAKADA et al., 1971 e SREEKUMAR et al., 2000).

A Figura 1 mostra a representação da estrutura cristalina do espinélio. Há 96 interstícios entre os ânions em uma célula unitária cúbica: 64 interstícios tetraédricos e 32 interstícios octaédricos. Entretanto, somente 24 desses interstícios são ocupados por cátions na estrutura do espinélio, sendo 8 na posição tetraédrica e 16 na octaédrica (SICKAFUS et al., 1999, GOTER, 1954 e SREEKUMAR et al., 2000), cujo grupo espacial é de simetria $Fd3m$ (KITTEL, 1976). Dessa forma, permanecem 56 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos vazios no espaço intersticial da estrutura que, conceitualmente, poderiam conter um cátion (MOZZI & PALADINO, 1963). No entanto, todos os sítios tetraédricos e octaédricos vazios na célula unitária interseccionam-se, em pelo menos duas faces, com um sítio tetraédrico A ou um sítio octaédrico B. A ocupação simultânea de sítios intersticiais e sítios A ou B não é permitida devido às distâncias curtas e às interações coulômbicas entre íons hóspedes em um sítio intersticial e íons em sítios A ou B (TRACKERAY, 1999 e VERWEY & HEILMANN, 1947).

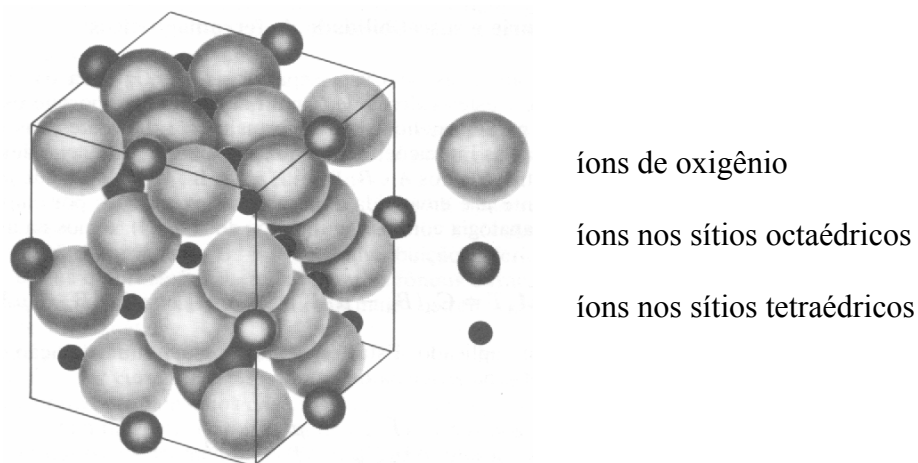


Figura 1 - Estrutura cristalina do espinélio.

Fonte: Introdução à física do estado sólido. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S. A., 1976 (KITTEL, 1976).

4.10. Reação de Combustão

Dentre os vários tipos de métodos de síntese existentes, a síntese por reação de combustão é um método que tem se apresentado eficaz na produção de partículas nanométricas, mas ainda é pouco estudado para aplicação em catálise. Este método

também é conhecido como síntese auto-propagante, e é uma técnica de processamento através da qual reações exotérmicas são usadas para produzir uma variedade de pós cerâmicos. O processo é baseado no princípio de que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e resultando em um produto final (óxido), dentro de um curto período de tempo (JAIN et al., 1981). A técnica é uma maneira fácil, segura e rápida de produzir pós cerâmicos, e suas principais vantagens são que ela requer menos energia que os processos de síntese de materiais cerâmicos convencionais e, que o tempo de processamento é reduzido para poucos minutos (FUMO, et al., 1996 e MANOHARAN & PATIL, 1993). Além do mais, o método é bastante simples (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), custo relativamente baixo, e normalmente leva a produtos com estrutura e composição desejadas, devido a elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água (KIMINAMI et al., 2000).

A síntese por reação de combustão, também conhecida como síntese auto propagante (ARUNA & PATIL, 1996), tem sido usada para preparar vários materiais óxidos e não óxidos (FUMO, et al., 1996, HONG et al., 1994, RAVINDRANATHAN et al., 1981, KINGSLEY & PATIL, 1988, MANOHARAN & PATIL, 1993, SURESH & KUMAR, 1991 e BHADURI et al., 1998). O processo de reação por combustão vem sendo empregado também para preparar pós com partículas finas e com elevada área superficial. Inicialmente, as pesquisas sobre esse processo foram realizadas a partir da combustão do precursor metálico “carboxilato de hidrazina”. Como este precursor apresenta elevado teor de combustível, em atmosfera de oxigênio, a reação ocorre rapidamente. Porém, a própria preparação deste precursor, por ser complexa, desmotivou a sua utilização na produção de óxidos a partir da combustão do precursor metálico “carboxilato de hidrazina”.

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. Sendo assim considerado simples, não envolve muitas etapas e produz pós com a composição e

estrutura cristalina desejada. As propriedades dos pós preparados pela combustão de misturas redutoras vão depender, entretanto, do combustível usado e da chama de combustão (ROSE & COOPER, 1997).

Os limites de inflamabilidade dependem da direção da 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 maiores a temperatura ou a pressão. Estes dois parâmetros influenciam consideravelmente no caráter reativo da reação de combustão. 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, embora os gases formados apresentem ligação forte, os mesmos tendem a absorver o calor e reduzir a temperatura, 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 utilizando a reação de combustão deriva de conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes. Através das valências dos elementos presentes nos reagentes oxidantes e/ou redutores. No campo de propelentes e explosivos, existem alguns métodos simples de cálculos de parâmetros termodinâmicos. A mistura de combustão é composta por um combustível (reductor) 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), propuseram um método de cálculo mais 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;

$$\Phi_e = \frac{\sum \text{coeficiente dos elementos oxidantes na forma específica de valência} \cdot p}{n(-1) \sum \text{coef. do elemento reductor} \cdot r} \quad (2)$$

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 (JAIN et al., 1981).

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. 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 (FUMO, 1997).

4.11. Combustíveis

A obtenção de certos materiais óxidos ou não óxidos pelo método via 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, quantidade de agente oxidante e/ou redutor, facilidade de utilização e comercialização.

Neste trabalho utiliza-se como combustíveis: uréia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ e glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), principalmente pelo custo, facilidade de utilização e comercialização.

A glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), é um ácido amino de baixo custo, é um agente complexante, capaz de ligar-se a íons metálicos, sua estrutura é composta de um grupo de ácido carboxílico e um grupo amino. Os ácidos amino apresentam um caráter anfótero, ou seja, reagem tanto com ácidos como com bases formando sais orgânicos. Quando dissolvidos em água dissocia-se ficando em forma de íons. O caráter da molécula da glicina pode efetivamente formar complexos de íons metálicos de diferentes tamanhos. É preciso manter a homogeneidade de seus constituintes para não haver precipitação seletiva. A glicina também serve como combustível durante a reação de combustão, oxidada por íons nitatos (PUROHIT et al., 2001). A uréia por ser um ácido amino de fórmula $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, possui na sua estrutura os mesmos grupos funcionais da glicina.

Entre os combustíveis citados a uréia e a glicina são considerados os combustíveis mais viáveis comercialmente por apresentar vantagens como: não precisa ser sintetizado como os demais combustíveis, disponibilidade comercial, baixo custo e gera altas temperaturas, que são necessárias para a formação das fases desejadas nos produtos finais. Quando comparamos os combustíveis uréia e glicina, a uréia torna-se ainda mais viável em reações de combustão por fornecer a mais baixa redução de pó (valência total +6) e produzir um pequeno volume de gases (4mol/mol de uréia)(SEGADÃES et al., 1998).

Chick et al. (1990), utilizaram a reação de combustão para preparar pós óxidos de cromo e cromatos, e manganatos combinando a glicina com nitratos metálicos em suas razões estequiométricas apropriadas numa solução aquosa. O mesmo observou que os pós obtidos apresentaram áreas superficiais superiores a $20\text{m}^2/\text{g}$. De acordo com Chick a reação de combustão de nitrato e glicina produz N_2 , H_2O e CO_2 . Carbono, hidrogênio e ferro são considerados elementos redutores com valências correspondentes +4, +1 e +3, respectivamente. O oxigênio é considerado um elemento oxidante com valência -2, e a valência do nitrogênio é considerada zero. Segundo os autores, o total das valências calculadas do nitrato-metal pela soma aritmética de valências redutoras e oxidantes é -15. O cálculo da valência de glicina é +9. Os autores afirmam que, na estequiometria a auto ignição acontece a temperaturas elevadas numa faixa de temperatura de 1100 a 1450°C . Os pós obtidos apresentaram valores de área superficial $32\text{m}^2/\text{g}$ e após a calcinação a área superficial diminuiu ($23\text{m}^2/\text{g}$).

A uréia tem sido utilizada por muitos autores , se compararmos as valências da uréia (+6) e do TFTA (tetraformol triazina) (+28), e a quantidade de gases gerados por um mol de combustível atinge 15 mol para o TFTA e apenas 4 mol para uréia. Este aspecto já altera as características do produto da reação. A uréia pode ser considerada mais viável economicamente e comercialmente, pois os demais combustíveis precisam ser sintetizados (SEKAR & PATIL, 1992, MUTHURAMAN et al., 1996 e CHADRAN & PATIL, 1992).

Segundo Fumo et al. (1996), os nitratos metálicos são os sais mais usados por serem solúveis em água, e baixas temperaturas são suficientes para fundi-los garantindo uma excelente homogeneização da solução.

Mannoharan & Patil (1992), observaram a influência do TFTA e da uréia sobre algumas características dos pós. Para estudo foi utilizado, como sal metálico, o nitrato de cromo, para a obtenção de cromatos. A utilização da uréia proporcionou, após a reação, uma menor porosidade, pois esse combustível dissipa menos calor (1 mol de uréia - 4mol de gases), obtendo um pó com aspecto de espuma. Como a porosidade está diretamente relacionada à quantidade de gases que escapam durante a combustão , esses gases dissipam calor impedindo a sinterização dos óxidos. Por outro lado, as misturas contendo TFTA dissipam maior quantidade de calor (1mol de TFTA -15 mol de gases) apresentando assim uma maior porosidade, e o pó resultante não apresenta aspecto de espuma.

Segundo Ramanathan et al. (1997), quando estudaram o sistema de 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 micrometro), com morfologia na forma de agulhas fibrilares alongadas. Por outro lado, pós granulares bem maiores (2-7 micrometro) 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.

Costa et al. (2001), em seus trabalhos mostraram que este comportamento depende do sistema a ser preparado e do tipo de precursores utilizados. Em seus trabalhos sobre a avaliação do teor de uréia na obtenção de ferritas Ni-Zn preparadas por reação de combustão observaram que teores de uréia em excesso, a liberação dos gases foi menor resultando em maior temperatura e tempo de chama de combustão, o que levou a obtenção de pós com partículas maiores, com início de pré-sinterização, o que ocasionou a formação de aglomerados mais densos.

Chandran et al. (1996), quando estudaram pós compósitos de mulita-zircônia obtidos por reação de combustão, usando uréia e diformol hidrazida como combustíveis observaram que, o tipo de reagente redutor e a proporção reagente/oxidante influenciam a reação e as características dos pós obtidos. Este método possibilita a obtenção de pós em uma única etapa apresentando alta homogeneidade, pureza e reatividade, pois os reagentes iniciais são misturados em meio aquoso. Devido a isso, tal método pode propiciar com êxito a obtenção de pós cerâmicos, nos quais os dopantes podem estar mais bem dispersos na composição principal.

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 glicina, hidrazina e ácido cítrico. Os autores observaram 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 tamanho de cristalito maior 34 nm. Para os demais o tamanho de cristalito foi: 22 e 18 nm para o nanocompósito utilizando hidrazina e ácido cítrico, respectivamente. Segundo CHICK et al. (1990) citado por WU et al. (2006) devido à pirólise explosiva rápida e a temperatura alta de chama, o combustível glicina produz partículas com maior tamanho de cristalito e maior cristalinidade, deste modo possui uma intensidade maior que os demais.

A reação de combustão permite a obtenção de pós finos e homogêneos, principalmente quando se processam multicomponentes, garantindo uma excelente

homogeneidade química. Outra vantagem importante deste método está na praticidade e baixo custo envolvido, principalmente quando se usa a uréia como agente redutor (CHANDRAN et al., 1996).

4.12. Monóxido de carbono

Membro da família dos asfixiantes químicos, o CO é um gás perigoso, incolor, inodoro, sem sabor e não irritante. Ele pode deixar uma pessoa inconsciente ou mesmo matar em poucos minutos. A causa da produção de monóxido de carbono é a quantidade limitada de oxigênio disponível para a combustão do combustível que contém carbono, ou seja, não existe oxigênio suficiente para a geração de moléculas de dióxido de carbono.

O monóxido de carbono (CO) é quase inteiramente produzido e emitido na atmosfera como sub-produto da combustão incompleta de combustíveis fósseis. Os automotores são responsáveis pela emissão de cerca de 75% do CO produzido por fontes artificiais, mundialmente.

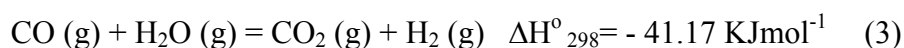
Em algumas reações catalíticas como a reforma de vapor e a reação de deslocamento de vapor d'água, o monóxido de carbono atua como veneno no catalisador, diminuindo a atividade catalítica. Por isso, deve-se manter a concentração de CO bastante baixa, permitindo um teor de até 1% de CO no gás de alimentação anódico 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, MANASILP & GULARI, 2002, OZKARA & AKSOYLU, 2003 AKSOYLU et al., 2000 e TRIMM, 2005).

O envenenamento do catalisador é um dos problemas associados com a sua aplicação industrial, pois 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 (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987).

4.13. Reação de deslocamento de vapor d'água(WGSR)

O atual cenário energético mundial impõe certas medidas econômicas. Economizar energia tornou-se um ícone nas indústrias, que tem demonstrado interesse crescente em diminuir o seu consumo de energia. Em conexão com a produção de amônia, uma das opções disponíveis pode ser conseguida fazendo variar o valor da reação vapor/carbono no processo de produção do gás de síntese para fabricação de amônia (HANSEN et al.,1988 *apud* FIGUEIREDO et al., 2003). Entretanto alguns obstáculos devem ser vencidos., principalmente em algumas unidades específicas industriais tais como o reformador primário e o conversor de CO de baixa e alta temperatura (HANSEN et al., 1981 *apud* FIGUEIREDO et al., 2003). Dentre os obstáculos encontrados podemos citar: o alto risco de deposição de coque e aumento da concentração de CH₄ nas saídas dos reformadores, formação de subprodutos (oxigenados) no conversor de CO a alta temperatura, possibilidades na reversibilidade de venenos no conversor de CO a baixa temperatura e, maiores concentrações de CO nas saídas dos conversores de alta e baixa temperatura.

A reação de deslocamento de vapor d'água (WGSR –Water Gas Shift Reaction), é a conversão de monóxido de carbono e vapor de água para produzir dióxido de carbono e hidrogênio. É utilizada industrialmente para incrementar a concentração de hidrogênio e eliminar o monóxido de carbono da corrente do gás de síntese para produzir amônia. O fluxo de saída de gás do convertedor da WGSR contém 40–75% de H₂, 15 – 20% de CO₂, 0.5–2% de CO, 10% de H₂O e 0–25% de N₂ por volume, este hidrogênio não deve ser alimentado ao sistema antes de ser purificado. A máxima conversão de CO é atingida quando o reator WGSR atinge o equilíbrio químico.



A química e a catálise desta reação têm sido muito estudadas (OKAMOTO et al., 1984 *apud* FIGUEIREDO et al., 2003 e KALCHEV et al., 1995), e o desenvolvimento de catalisadores que apresente uma conversão de monóxido de carbono superior ao catalisador comercial, tem refletido na produção industrial de amônia devido ao interesse econômico em aumentar a produção de hidrogênio. Neste sentido o monóxido de carbono deve ser completamente removido para proteger o catalisador de síntese de amônia.

Como o gás de síntese possui H₂/CO/CO₂ em sua composição, as seguintes reações podem acontecer durante o processo catalítico:



Sendo a reação de deslocamento do gás d'água representada pela reação (4) e a síntese do metanol pelas (5) e (6), uma condição utilizada para selecionar o curso da reação reside na compreensão do mecanismo de adsorção dos reagentes sobre os sítios ativos do catalisador (GHIOTTI & BOCCUZZI, 1987 *apud* FIGUEIREDO et al., 2003). Segundo Campbell & Daube (1987), a dissociação da água é o passo controlador do mecanismo de reação, e um excesso de vapor definirá o curso da reação bloqueando os sítios ativos, evitando a adsorção do hidrogênio.

O interesse para a reação de deslocamento de vapor d'água tem aumentado significativamente durante os últimos anos devido a produção de hidrogênio purificado considerável para sistemas potentes de células combustíveis. Esta reação é usada industrialmente para produção de hidrogênio de alta pureza para diversas finalidades. Por razões cinéticas e termodinâmicas, a reação de shift normalmente é realizada em duas etapas: uma primeira etapa conduzida a altas temperaturas (HTS – High Temperature Shift), na faixa de 340°C a 530°C, catalisadores baseados em Fe₂O₃/Cr₂O₃, os quais pode conter outros elementos como promotores, tais como cobre, cobalto e zinco são os mais utilizados (KAPPEN et al., 2001); e uma segunda etapa conduzida a baixas temperaturas (LTS – Low Temperature Shift), na faixa de temperaturas de 180°C a 230°C, empregando catalisadores CuO/ZnO/Al₂O₃ (MORENO, 1996).

Tabakova et al. (2006), desenvolvendo o catalisador suportado Au/ThO₂ suportado em thoria pelo método de síntese precipitação-deposição com o intuito de produzir hidrogênio puro através de células combustíveis, obtiveram uma alta conversão de CO a 120°C de 84%, quando comparado com o catalisador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃ que nessa mesma temperatura apresentou conversão de CO de 18%. Os autores observaram que o suporte Au/ThO₂ apresentaram maior área superficial (47 m²/g), maior volume de poro 0,0343 (cm³/g) e mesmo tamanho de poro 2,9 (nm) quando comparado com o catalisador de ThO₂, que apresentou valores de 46 m²/g, 0,0336 cm³/g, para a área superficial e volume de poros, respectivamente.

Costa et al. (2002), citado por Tabakova et al. (2006) afirma que é importante para a reação de deslocamento de vapor d'água o uso de thoria na estrutura do ferro, porque o mesmo tem a habilidade de prevenir tanto a sinterização quanto a produção de ferro metálico, que para catálise é um produto indesejável na reação. De acordo com Domka & Wolska (1986) citado por Tabakova et al. (2006), observaram que a adição de thoria ao Fe_2O_3 resultou em um aumento da área superficial e na estabilidade térmica do catalisador.

Nos últimos anos, o desenvolvimento de sistemas em pequenas escalas para a conversão de gás natural ou hidrocarbonetos líquidos para produzir hidrogênio utilizando células combustíveis, têm despertado interesse na catálise principalmente porque diminui a quantidade de monóxido de carbono na corrente do gás via equilíbrio de reação(WGSR).

Hua et al. (2005), estudaram partículas ultrafinas de Ru e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ suportadas em espinélio MgAl_2O_4 para reação de deslocamento de vapor d'água. Os catalisadores baseados em ferro suportados foram preparados por adsorção de partículas coloidais de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em espinélio MgAl_2O_4 , foram promovidos por agrupamentos de óxidos metal de Ru e lantânio. O suporte $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no portador foi reduzido para nano- Fe_3O_4 . O catalisador contendo 14% Fe_2O_3 , 0.4% Ru e 0.7 wt% La_2O_3 mostrou alta atividade catalítica e pode ser utilizado com uma baixa relação vapor/gás ($S/G = 0.6$) e alta velocidade ($SV = 3000 \text{ h}^{-1}$) com boa conversão de CO. A investigação também provou que o catalisador suportado foi mais resistente ao calor quando comparado com o catalisador não suportado. Os autores relacionaram a alta atividade catalítica do catalisador suportado à alta dispersão dos componentes ativos e a existência de óxido de lantânio como um promotor efetivo, que pode promover a atividade catalítica tanto eletronicamente quanto morfológicamente. Com isso, o catalisador mostrou atividade catalítica à temperatura abaixo de 200°C , apresentando um aumento crescente nas temperaturas entre 200°C e 350°C . O catalisador apresentou conversão de CO de 94% a 350°C , com o aumento da temperatura os autores observaram que a atividade do catalisador aumentou. O catalisador suportado apresentou elevada área superficial ($246 \text{ m}^2/\text{g}$) e maior conversão de CO em todas as temperaturas investigadas, quando comparado com o catalisador comercial $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ que apresentou ($24 \text{ m}^2/\text{g}$) e conversão menor nas mesmas condições de temperaturas.

Yahiro et al. (2006), investigaram o efeito de temperatura de calcinação na atividade catalítica para a reação de deslocamento de vapor d'água (WGS) em catalisadores suportados cobre/alumina preparados pelo método convencional de impregnação. Para obter esses catalisadores, os autores utilizaram a γ -alumina como suporte que foi fornecida pela Sociedade Catalítica do Japão(JRC-ALO-8) e uma solução de nitrato de cobre. Os catalisadores foram calcinados a 200, 225 e 250°C, desses catalisadores o catalisador calcinado a temperatura de 250°C apresentou maior conversão (88%) a 800°C e alta atividade para a reação WGS, porém a partir desta os autores observaram uma diminuição de conversão de CO.

Figueiredo et al. (2003), estudaram o efeito da relação vapor/gás de síntese na reação de deslocamento de vapor d'água a baixa temperatura em catalisadores do tipo Cu-ZnO-Al₂O₃, preparados por coprecipitação. Os catalisadores utilizados foram identificados como catalisador CZA, em que Cu²⁺ e Zn²⁺ foram coprecipitados simultaneamente, e posteriormente misturados com a fase Al³⁺ precipitada separadamente e, IND para um catalisador industrial utilizado como referência. Os autores observaram que para baixos valores da relação V/G os dois catalisadores apresentam conversões de CO semelhantes, entretanto à medida que o valor da relação V/G foi aumentado o catalisador IND apresentou maior conversão de CO. Porém acima do valor V/G = 0,7 - 0,8 a conversão de CO não sofreu variação.

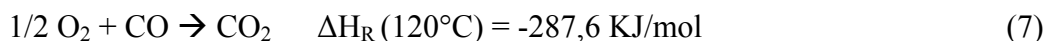
Shishido et al. (2006), estudaram o uso de catalisadores Cu/ZnO e Cu/ZnO/Al₂O₃ para a reação de deslocamento de vapor d'água. Ambos os catalisadores de Cu/ZnO binário e Cu/ZnO/Al₂O₃ ternários foram preparados por precipitação homogênea. Os autores estudaram e compararam a estrutura e a atividade para a reação de deslocamento de vapor d'água destes catalisadores com aqueles preparado por coprecipitação. Os autores encontraram uma atividade maior para o catalisador de Cu/ZnO preparado por precipitação homogênea quando comparada com o catalisador de Cu/ZnO preparado por coprecipitação. Logo, a atividade do catalisador de Cu/ZnO/Al₂O₃ preparado por precipitação homogênea foi mais alta quando comparamos com o catalisador de Cu/ZnO/Al₂O₃ preparado por coprecipitação. Os catalisadores binários apresentaram maior atividade quando comparados com os catalisadores ternários. Os autores atribuíram a alta atividade do catalisador preparado por precipitação homogênea, a área de superficial estabelecendo uma relação entre o tamanho de partícula do metal de Cu e a energia de ativação da reação de deslocamento de vapor d'água.

Nagai et al. (2006), investigaram o uso do catalisador Ni-Mo preparados por misturas de óxidos para a reação de deslocamento de vapor d'água a baixa temperatura e, observaram que os catalisadores de Ni-Mo com baixos valores de tamanho de cristallitos, o CO e H₂ invadem o interior da estrutura, desativando o catalisador. Logo as atividades catalíticas são deterioradas devido a sinterização do catalisador. Os autores ainda observaram que, a concentração de níquel na preparação do catalisador influencia na atividade catalítica, pois quando comparam o catalisador com mesma temperatura, variando a concentração de níquel, observa-se que, diminuindo a concentração de níquel há uma redução na atividade catalítica. Segundo os autores, a adição de níquel ao precursor molibidênio causa a desativação do catalisador, consequentemente diminuição da atividade catalítica. Ainda observaram que, para mesma concentração de níquel fazendo variar a temperatura, a área superficial aumenta à medida que a temperatura diminui, ou seja, para a o catalisador Ni_{0,25}Mo_{0,75} encontraram valores de área superficial de 24 e 1 m²/g para as temperaturas de 550°C e 700°C, respectivamente.

Idakiev et al. (2004) estudando catalisadores de Au suportados em mesoporos de titânia preparados pelo método deposição-precipitação para a reação de deslocamento de vapor d'água, observaram que, os mesoporos de titânia apresentou menor área superficial e maior diâmetro de poro. À medida que é introduzido Au no catalisador há um aumento no valor de área superficial e uma diminuição no diâmetro do poro. Os autores ainda observaram isothermas do tipo IV com maior distribuição de poros na faixa de mesoporos. Para os resultados de atividade catalítica, os autores observaram que, o catalisador de mesoporos de titânia apresentou atividade insignificante. O catalisador Au suportado em TiO₂ (2,5wt.%) apresentou maior atividade (91%) a 300°C, os autores afirmam que a adição de Au diminui a atividade desses catalisadores.

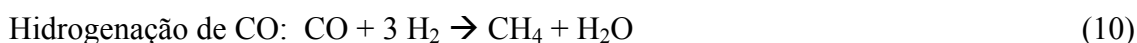
4.14. Reação de oxidação seletiva

A reação de oxidação seletiva, SELOX, também é chamada de oxidação preferencial de CO, PROX. Esta reação é exotérmica, o termo “seletiva” significa que esta reação pode acontecer na presença de H₂, sem que este H₂ seja oxidado à H₂O. Esta reação acontece geralmente em temperaturas abaixo de 150°C (GOERKE et al., 2004).



Testes comparativos realizados com os catalisadores Pt-, Ru- e Pd- foram preparados usando Sibunit (material carbonáceo poroso) como suportes. Os catalisadores foram preparados por agrupamento de adsorção e mostraram que as conversões de CO e de O₂ aumentaram com o aumento da temperatura. Isto aconteceu com reações controladas cineticamente. A conversão de CO chegou a 99,9% para o catalisador Ru/C na faixa de 105-120°C, na faixa de 135-160°C o catalisador Pt/C também apresentou 99,9% de conversão, o catalisador Pd/C apresentou apenas 55% de conversão a 155°C. A elevação da temperatura não causou aumento na conversão de CO. A seletividade para a reação de oxidação seletiva de CO decresceu com o aumento da temperatura para os três catalisadores (SNYTNIKOV et al., 2003).

A oxidação seletiva de CO (PROX) foi denominada como o caminho mais atraente para reduzir a concentração de CO, purificando assim o hidrogênio. Na reação de oxidação seletiva podem ocorrer três tipos de reações:



A terceira reação torna-se uma desvantagem porque sacrifica-se uma porcentagem maior de hidrogênio para converter CO em CH₄ e H₂O, ou seja, é necessário 3 moles de hidrogênio pra converter o CO com o intuito de se obter uma concentração de CO de 10 ppm. Por outro lado, quando se tem a concentração baixa de CO, a reação é viável, necessitando de pouco hidrogênio para a reação ocorrer.

Para que não haja o envenenamento do catalisador, a conversão de CO tem que ser maior que 99,99% a fim de alcançar um nível de CO de 10 ppm. Os requisitos mais importante para catalisadores usados na PROX, que opera em fluxos contendo gás de hidrogênio em excesso são: (i) alta atividade de oxidação de CO em temperaturas baixas, (ii) alta seletividade de oxidação de CO quando comparada com a oxidação do hidrogênio que diminuirá a eficiência de combustível global, (iii) operar em escala de temperaturas relativamente larga para alcançar conversões de CO maiores que a unidade de PROX que é 99%. Esta escala deve ser utilizada entre a temperatura da reação de deslocamento de vapor d'água, a baixa temperatura (200°C) e a temperatura utilizada no sistema de célula combustível PEMFC (Células a membrana polimérica trocadora de prótons)(80°C) (iv) boa resistência a desativação causado pelo H₂ O e CO₂ na alimentação (TRIMM, 2005, PARK et al., 2005 e UYSAL, et al. 2006).

Manasilp & Gulari (2002), quando estudaram o catalisador suportado Pt/Al₂O₃ preparado por método sol gel, afirmaram que a presença de vapor de água na corrente de alimentação aumentou a atividade do catalisador Pt/Al₂O₃ para a reação de oxidação seletiva de CO. O efeito positivo ocorreu devido à redução da energia de ativação, aumentando a taxa de reação. Os autores referenciam esses resultados a participação de grupos hidroxilas formados pela adsorção dissociativa da água na superfície do catalisador. A presença de CO₂ na alimentação diminuiu a atividade devido a reversibilidade da reação de deslocamento, formação de carbonatos no suporte ou ainda pelo incremento da concentração de CO na superfície metálica devido à adsorção dissociativa do CO₂.

Avgouropoulos et al. (2002), estudando o efeito da H₂O e CO₂ nos catalisadores Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ e CuO/CeO₂ preparados pelos métodos: impregnação, co-precipitação e sol-gel., respectivamente, afirmaram que houve uma diminuição na atividade e seletividade com o aumento do teor de CO₂ na alimentação. Na presença de H₂O todos os catalisadores apresentaram redução na atividade, sendo que o catalisador Pt/ γ -Al₂O₃ só diminui para temperaturas maiores que 145°C. Na presença de ambos H₂O e CO₂, a seletividade dos três catalisadores decresceu, sendo que este efeito foi mais acentuado no catalisador Au/ α -Fe₂O₃.

Grisel et al. (2002), quando estudaram o catalisador Au/MgO/ γ -Al₂O₃ preparados por precipitação homogênea, verificaram que a presença de H₂O durante a oxidação seletiva de CO foi benéfico para o catalisador Au/MgO/Al₂O₃. Houve a formação de grupos OH na superfície que foram reativos com o CO. Por outro lado, a presença de H₂O pode envenenar o catalisador Au/MnO_x/Al₂O₃ provavelmente pelo bloqueio do oxigênio adsorvido.

Avgouropoulos et al. (2003) afirmam que o método de preparação dos catalisadores influencia na atividade catalítica. Com isso, realizaram um estudo de comparação no catalisador CuO-CeO₂ utilizando os métodos de síntese de combustão(utilizando uréia como combustível), co-precipitação, citrato-hidrotérmico e impregnação(preparado por citrato-hidrotérmico), e observaram que o catalisador obtido por combustão e citrato- hidrotérmico apresentou maiores áreas superficiais, 38 e 66 m²/g, respectivamente. Por outro lado, o catalisador preparado por co-precipitação e impregnação apresentou menores valores de áreas superficiais 17, 23 m²/g, respectivamente. Para o catalisador preparado por citrato-hidrotérmico temos maior volume de poros (0,21 cm³/g), seguidos de combustão (0,20 cm³/g), co-precipitação

(0,18 cm³/g) e impregnação (0,08 cm³/g). Para o catalisador preparado por combustão temos melhor atividade (97,5%) e seletividade (94%). O catalisador preparado pelo método citrato-hidrotérmico, embora igualmente ativo, apresentou uma seletividade relativamente mais baixa (83%). A mais baixa atividade catalítica foi observada para os métodos co-precipitação e impregnação. Os autores ainda observaram que, o catalisador preparado por combustão apresentou maior resistência a desativação causada pela presença de CO₂ e H₂O na alimentação.

CAPÍTULO V

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais

Neste estudo, os nitratos metálicos foram a fonte de cátions para a formação do óxido metálico que reagiu com o combustível redutor (uréia e glicina), resultando na formação de um óxido. Os materiais utilizados para a mistura foram nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), nitrato de ferro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck), uréia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (SHYNTH) e glicina $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (ALDRICH) todos de elevada pureza.

5.2. Metodologia

5.2.1. Síntese do Catalisador NiFe_2O_4

Os catalisadores foram obtidos pelo processo de síntese por reação de combustão. Todas as reações de combustão foram realizadas em cadinho de sílica vítrea como recipiente. Os reagentes correspondentes à composição desejada NiFe_2O_4 foram misturados no cadinho, formando uma mistura redutora, onde o agente oxidante e fonte de cátions (Ni^{2+} e Fe^{3+}) são os nitratos de níquel e nitratos de ferro, respectivamente, todos de alta pureza. Como combustíveis e agentes redutores foram utilizados a uréia e a glicina. A proporção de cada reagente na mistura obedeceu aos conceitos da química dos propelentes (JAIN et al., 1981, LARSON & DREELE, 2001, PHANI et al., 2001) e foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1 (JAIN et al., 1981), como apresentado a seguir.

Pesos moleculares dos reagentes utilizados:

- Nitrato de Ferro = 404,00 g/mol;
- Nitrato de Níquel = 290,81 g/mol;
- Uréia = 60,06 g/mol;
- Glicina = 75,07 g/mol.

Para obter a composição desejada a estequiometria foi calculada por meio das valências dos componentes e os coeficientes numéricos foram encontrados pelo balanço estequiométrico. A composição utilizada NiFe_2O_4 trata de uma relação estequiométrica. Sendo assim, o coeficiente do níquel em mol será 1 e, para o ferro será 2.

Para não haver desperdícios de reagentes durante a reação de combustão, devido a capacidade do cadinho de sílica vítrea ser de 200 ml, todos os valores encontrados para as quantidades dos reagentes (nitratos e combustíveis) foram divididos por 100, antes de serem misturados no cadinho. Em seguida o cadinho contendo todos os reagentes foi colocado sobre uma placa quente (temperatura máxima 480°C), onde formou-se uma solução devido a desidratação dos nitratos e dos combustíveis. Com o aquecimento ocorreu um aumento da viscosidade, formando bolhas e dando início à volatilização de gases e posteriormente a combustão (ignição). Ao término da reação de combustão, o produto da mesma (flocos porosos) foi mantido na mufla a 500°C por 10 minutos para a eliminação de voláteis remanescentes. Depois, o produto da combustão foi desaglomerado em um almofariz e peneirado em peneira malha #325 (abertura de $45\ \mu\text{m}$), e por fim, os pós foram encaminhados para a caracterização.

5.2.1.1. ETAPA I - Preparação do catalisador NiFe_2O_4 com o combustível uréia (NFU)

A quantidade de uréia empregada na composição estequiométrica foi determinada com base na quantidade (em moles) dos elementos metálicos e na valência total dos nitratos desses elementos. Da seguinte forma,

(1 mol de níquel x valência total do nitrato de níquel) + (2 moles de ferro x valência total do nitrato de ferro) = n6

$$1 [2+(-12)] + 2[3+(-18)] = n6$$

Onde n é a quantidade de uréia que desejamos encontrar e 6 corresponde a valência total da uréia (+6) de acordo com sua fórmula química $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$. Efetuando-se os cálculos, determina-se que $n = 6,666$ moles.

Para determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) da uréia, multiplica-se a quantidade (em moles), da mesma, pelo seu peso molecular.

- Uréia: $6,66\ \text{moles} \times 60,06\ \text{g/mol} = 400,36\text{g}/100 = 4,004\text{g}$

Para determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) dos nitratos, multiplica-se a quantidade (em moles) dos mesmos pelo seu peso molecular.

- Nitrato de Níquel $\rightarrow 1 \text{ mol} \times 290,81 \text{ g/mol} = 290,81\text{g}/100 = 2,908\text{g}$
- Nitrato de Ferro $\rightarrow 2 \text{ moles} \times 404,00 \text{ g/mol} = 808,0\text{g}/100 = 8,080\text{g}$

5.2.1.2. ETAPA II - Preparação do catalisador NiFe_2O_4 com o combustível glicina (NFG)

A quantidade de glicina empregada na composição estequiométrica foi determinada com base na quantidade (em moles) dos elementos metálicos e na valência total dos nitratos desses elementos. Da seguinte forma,

$(1 \text{ mol de níquel} \times \text{valência total do nitrato de níquel}) + (2 \text{ moles de ferro} \times \text{valência total do nitrato de ferro}) = n9$

$$1[2+(-12)] + 2[3+(-18)] = n9$$

Onde n é a quantidade de uréia que desejamos encontrar e 9 corresponde a valência total da glicina (+6) de acordo com sua fórmula química $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]$. Efetuando-se os cálculos, determina-se que $n = 4,444$ moles.

Para determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) da uréia, multiplica-se a quantidade (em moles), da mesma, pelo seu peso molecular.

- Glicina: $4,444 \text{ moles} \times 75,07 \text{ g/mol} = 333,61\text{g}/100 = 3,336\text{g}$

Para determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) dos nitratos, multiplica-se a quantidade (em moles) dos mesmos pelo seu peso molecular.

- Nitrato de Níquel $\rightarrow 1 \text{ mol} \times 290,81 \text{ g/mol} = 290,81\text{g}/100 = 2,908\text{g}$
- Nitrato de Ferro $\rightarrow 2 \text{ moles} \times 404,00 \text{ g/mol} = 808,0\text{g}/100 = 8,080\text{g}$

5.2.2. Temperatura e Tempo de Chama

A temperatura de reação de combustão foi determinada utilizando um pirômetro infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I $\pm 2^\circ\text{C}$). O tempo de combustão foi determinado usando um cronômetro digital, marca StopWatch (Vitese).

A medida da temperatura das reações foi realizada em três intervalos de tempo (três pontos de medida) de aproximadamente $\frac{1}{2}$ minuto entre cada medida. O início da medida da temperatura foi determinada no momento em que a mistura tornou-se líquida e o final da medida da temperatura foi no momento que alcançou a temperatura de

chama máxima de combustão. O intervalo de tempo total desde o início da reação até a temperatura máxima de chama de combustão ocorreu em torno de 3 minutos.

Os produtos finais foram desaglomerados em almofariz, passados em peneira com malha #325 (abertura de 45 μm) e submetidos a caracterização.

5.3. Caracterização dos pós de NiFe_2O_4

5.3.1. Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de FTIR das amostras foram coletadas em pastilhas de KBr a 1%, usando um espectômetro Shimadzu Spectrum BX – Perkin Elmer, entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras do Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características do espinélio inverso. A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para atestar a identidade dos compostos, dando informações estruturais sobre uma molécula. A presença de bandas localizadas na região de um comprimento de onda indica o tipo de ligação presente na estrutura de uma molécula.

5.3.2. Difração de raios-X

Os pós resultantes foram inicialmente caracterizados por difração de raios X para identificação das fases formadas, para o cálculo do tamanho de cristalito médio, cristalinidade, microdeformação média e parâmetro de rede da cela unitária. O equipamento que foi utilizado na difração de raios-X foi LAB X-Ray Diffractometer 6000 da Shimadzu, com radiação monocromática de cobre 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^{-1} e radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) gerada aplicando-se voltagem e corrente de 35KV e 15mA, 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.

O tamanho de cristalito médio foi determinado através da equação de Scherrer (KLUNG & ALEXANDER, 1962). Esta equação relaciona o alargamento do pico da reflexão basal de raios-X (d_{111}), (d_{311}), (d_{222}), (d_{400}), (d_{422}), (d_{511}) picos característicos da fase majoritária e (d_{111}), (d_{200}) picos característicos da fase secundária, por meio da deconvolução do pico de difração secundário do silício policristalino (utilizado como padrão), existente nas linhas de difração com a espessura particular do cristal. Os parâmetros de rede foram obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff (LOUER, 1993).

5.3.3. Área Superficial

Para a determinação da área superficial específica dos catalisadores utilizou-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) através da adsorção de gases em um porosímetro modelo ASAP 2000, marca Micromeritics do Instituto de Química/UFBA. Para a análise dos resultados foi utilizada a teoria desenvolvida por Braunauer, Emmet e Teller, na qual, pela junção destas três iniciais resultou o nome de BET.

A medida de área superficial mais precisa (medida em vários pontos) foram determinadas através da adsorção e de dessorção de gases. Os resultados das análises foram apresentados na forma gráfica ou tabelas de valores do tipo de BET com área superficial específica (m^2/g) bem como a curva de distribuição dos tamanhos de poros. Essas isotermas de adsorção correspondem a N_2 a 77K. As amostras (~200 mg) foram pré-tratadas a 350°C a vácuo (0.005 Torr/min). Foi determinada a área superficial pelo método BET e área superficial dos poros pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda). O tamanho de poros foi determinado pelos métodos BJH e BET. O volume de poros foi determinado pelo método BJH. As medidas de ASAP completo/BET foram realizadas no IQ/UFBA.

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio da partícula (diâmetro esférico equivalente) por meio da seguinte equação(11) (REED, 1938):

$$D_{BET} = \frac{6}{D_t \cdot S_{BET}}$$

onde,

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

D_t = densidade teórica (g/cm^3);

S_{BET} = área superficial (m^2/g).

A adsorção gasosa de N_2 a 77K é rotineiramente usada para caracterizar materiais porosos (FLORY, 1953). Esta técnica possibilitou a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais extraiu-se informações como a área superficial, volume do poro, morfologia e distribuição do tamanho dos poros (GREGG & SING, 1982). Braunauer et al. (1940), propuseram uma classificação BDDT, ilustrada na Figura 2, que associa a forma das isotermas de adsorção às dimensões e características dos poros presentes no sólido (GREGG & SING, 1982 e BRAUNAUER et al., 1940). Para obtenção das curvas foram 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 $\frac{P}{P_0}$ (12)

representa a pressão relativa.

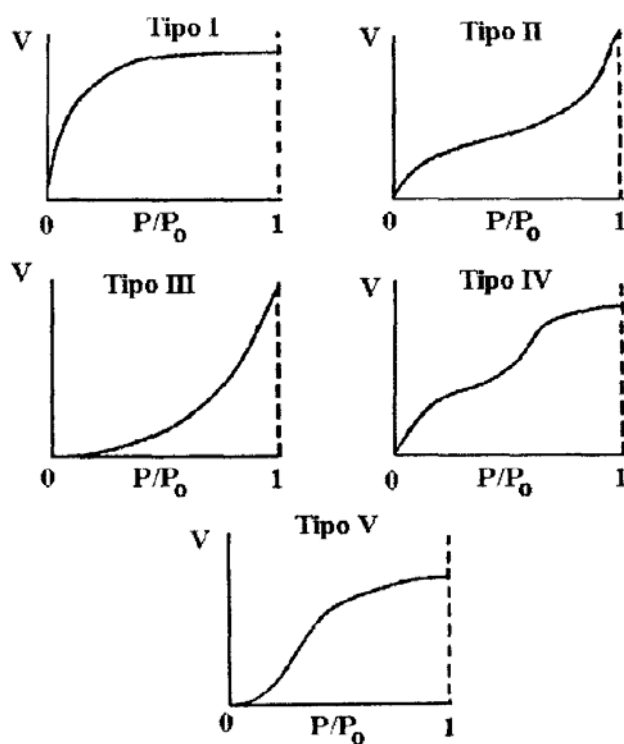


Figura 2 – Tipos de isotermas de adsorção na classificação BDDT. Fonte: (FERNANDES, 2005).

De acordo com essa classificação os tipos de isotermas representam:

Isoterma tipo I: ocorre quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Caracteriza sistemas que apresentam microporos, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente.

Isoterma tipos II e IV: são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrem em sistemas não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos (diâmetro superior a 50 nm). O ponto de inflexão ou “joelho” da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Um brusco aumento do volume de gás adsorvido para pequenos valores de P/P_0 , na isoterma do tipo IV, indica a presença de microporos associados à mesoporos (STORCK et al., 1998).

Isotermas tipos III e V: ocorrem quando o calor de adsorção entre as moléculas adsorventes é menor do que o calor de liquefação. Deste modo, as moléculas do gás adsorvido têm maior afinidade umas com as outras do que com a superfície do sólido, prejudicando a análise de área superficial e da porosidade.

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 (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987). Os tipos mais freqüentes de histereses, observadas nos sólidos podem ser classificados, segundo IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*), em quatro tipos (GREGG & SING, 1982, BRAUNAUER et al., 1940, STORCK et al., 1998, FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987) representados pela Figura 3.

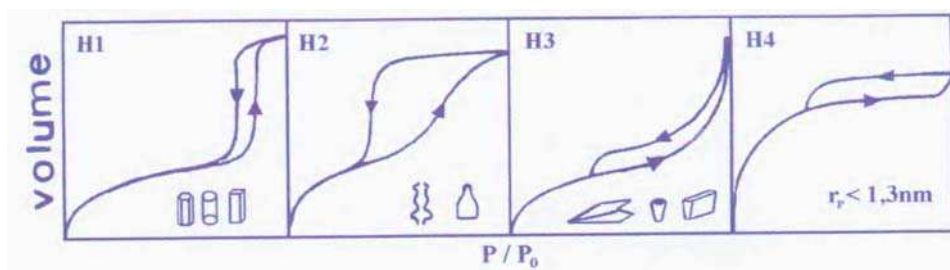


Figura 3. Tipos mais freqüentes de histerese em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros: P_0 é pressão de saturação e P a pressão de equilíbrio. Fonte: (BRAUNAUER et al., 1940).

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 1,3 nm, ou seja, com as dimensões da molécula do adsorbato, a morfologia dos poros não é definida.

Barret et al. (1951) *apud* Claudino (2003) propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição de tamanho de poros. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido, com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção, como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P_0 igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação.

A seguir, a Tabela I 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 I – Classificação dos poros segundo seu diâmetro.

Classificação Diâmetro (Å)	
Microporos	$\phi < 20$
Mesoporos	$20 < \phi < 500$
Macroporos	$\phi > 500$

Fonte: FERNANDES, 2005.

5.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise da morfologia dos pós foi feita através de microscopia eletrônica de varredura. Para a análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Philips, modelo XL30FEG do laboratório de Caracterização Estrutural (LEC) do DEMa/UFSCar. Para serem analisados os pós foram dispersos com ultra-som em acetona e depositados sobre o porta-amostras previamente polido com alumina. Os porta-amostras foi recobertos com uma película de ouro, que atuou como meio condutor.

5.4. Teste Catalíticos

5.4.1. Reação de deslocamento de vapor d'água

Testes catalíticos exploratórios foram realizados em escala de bancada. Os testes foram realizados em um Cromatógrafo a gás detector de condutividade térmica-CG 35 utilizando uma coluna Porapak N (1m). O pré-tratamento foi executado utilizando uma mistura de pré-tratamento: H_2/N_2 (40% mol.mol H_2) com fluxo de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ permanecendo a 450°C por 2h. Foi usado uma mistura CO/N_2 (5% mol.mol de Co) para a reação de fluxo $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, razão molar H_2O/CO igual a 0,3.

Os ensaios foram realizados no IQ/UFBA através da colaboração com a Profa. Dra. Heloysa Martins C. de Andrade coordenadora do sub-projeto da RECAT (rede de Cooperação de Catalise do Norte/Nordeste).

5.4.2. Reação de oxidação seletiva

O teste catalítico foi realizado usando uma massa de catalisador de 100 mg em um reator em forma de U. O catalisador foi pré-tratado a 500°C por 1h em atmosfera inerte. Uma mistura gasosa de composição 1% CO , 1% O_2 , 70% H_2 , 28% He foi utilizada no teste, e a temperatura foi variada de 50 a 500°C . Os efluentes gasosos foram então analisados num cromatógrafo a gás, usando uma coluna Carboxen 1010 com detector de condutividade térmica.

Os ensaios foram realizados no IQ/UFBA através da colaboração com a Profa. Dra. Heloysa Martins C. de Andrade coordenadora do sub-projeto da RECAT (rede de Cooperação de Catalise do Norte/Nordeste).

CAPÍTULO VI

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Temperatura e tempo de chama

Zhang et al. (1994) mostraram que tempo e a temperatura de chama da combustão são parâmetros importantes que controlam a formação da fase durante o processo de síntese e, que a temperatura da chama varia de material para material e é principalmente determinada pela formação de fase intrínseca de cada sistema. A avaliação desses parâmetros é importante visto que uma maior temperatura e um maior tempo da chama de combustão favorecem a formação da fase com alta cristalinidade e sem presença de fases secundárias. Por outro lado, tende a diminuir a área superficial e consequentemente aumenta o tamanho de partícula, visto que a maior temperatura e tempo de chama de combustão fornecem maior força motriz para o crescimento das partículas e o aumento do estado de aglomeração. Estes parâmetros são importantes, pois ambos influenciam diretamente nas características finais dos pós obtidos. Porém estes parâmetros podem ser melhorados por meio de variações nas condições da síntese, tais como tipo de recipiente, tipo de precursor e forma de aquecimento utilizado para as reações de combustão (COSTA et al., 2004).

A Figura 4 mostra a temperatura de reação dos catalisadores em função do tempo de reação medido em um intervalo de 3 minutos.

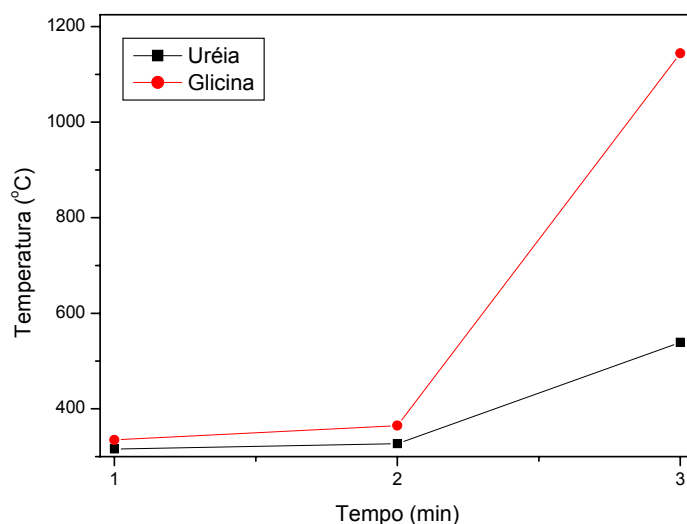


Figura 4 - Temperatura em função do tempo de reação para o catalisador NiFe_2O_4 , utilizando uréia (NFU) e glicina (NFG) como combustível.

Por meio da Figura 4 podemos observar que, para ambos os catalisadores a temperatura da reação cresce com pequenas variações de tempo em um intervalo de tempo de 3 minutos. Experimentalmente observou-se um leve aumento da temperatura no intervalo aproximado de 2 minutos de reação. Até em torno de 2 minutos de reação a temperatura permanece quase inalterada, onde inicia-se a liberação dos gases. Após 2 minutos de reação observou-se uma elevação acentuada da viscosidade para ambos os catalisadores. No final da reação por volta de 3 minutos, temos a temperatura máxima de combustão. O tempo de chama médio e a temperatura máxima de chama de combustão foram de 23 s e 539°C , e 10 s e 1114°C para os catalisadores NFU e NFG, respectivamente. 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 se compararmos a fórmula química dos combustíveis veremos 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, a glicina possua oxigênio necessário para ocorrer a reação sem precisar buscar o oxigênio do meio. Em reações de combustão a quantidade de combustível é calculada pela estequiometria da reação ($\text{OB}=0$). Segundo Hwang et al.(2005b), avaliando 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, observaram que para $\text{OB} = 0$ - mistura estequiométrica, $\psi = 1$, o teor de oxigênio proveniente dos nitratos reage completamente oxidando a quantidade de

glicina equivalente). Para $OB > 0$ - mistura pobre em combustível $\psi < 1$ (a mistura apresenta oxigênio em excesso) de acordo com os conceitos da química dos propelentes. Para $OB < 0$ - mistura rica em combustível, $\psi > 1$, existe deficiência de oxigênio, requer oxigênio da atmosfera para a combustão ocorrer entre a glicina e os nitratos metálicos. De acordo com os autores, quando as ferritas foram preparadas para valor de $OB < 0$, $OB = 0$ e $OB > 0$ a temperatura máxima de combustão foi em torno de 700°C , 1250°C e 995°C , respectivamente. Para a uréia acontece o contrário: quando se tem excesso de combustível temos alta temperatura e conseqüentemente na deficiência de combustível temos menor temperatura. Este comportamento para uréia foi observado por COSTA et al. (2001) quando estudou o excesso de uréia em sistema de ferritas Ni-Zn preparados por reação de combustão e por Freitas et al. (2006) quando avaliaram o efeito do deficiência ou redução de uréia na preparação de pós de Al_2O_3 sintetizados por reação de combustão. Outro fator importante é que essa temperatura de reação pode ser influenciada pela valência do combustível. Assim, a temperatura máxima atingida pelo catalisador utilizando glicina foi maior em relação ao catalisador utilizando uréia, devido a valência da glicina ser +9 que é maior em relação a valência da uréia que é +6. Segundo Segadães et al.(1998), o uso da uréia em relação a outros combustíveis, tais como a glicina, carbohidrazina, ácido oxálico, etc é mais viável visto sua menor valência fornecer menores temperaturas de combustão, o que permite a obtenção de pós menos aglomerados e com menor tamanho de partícula, gerando assim, elevadas áreas superficiais.

6.2. Espectroscopia de Infravermelho

A Figura 5 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho dos pós dos catalisadores de NiFe_2O_4 , utilizando uréia e glicina como combustíveis, obtidos por reação de combustão na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. De acordo com os espectros pode-se observar duas bandas de absorção abaixo de 1000 cm^{-1} que são características de uma ferrita espinélio. A banda de absorção ν_1 localizada na faixa de 860 cm^{-1} é atribuída às vibrações dos sítios tetraédricos e a banda ν_2 localizada na faixa de 410 cm^{-1} correspondem as vibrações dos sítios octaédricos. EL-SAYED et al. (2001), estudando a influência do zinco em algumas propriedades das ferritas Ni-Zn obtida pelo método de

mistura convencional de mistura de óxidos também observou as bandas de absorção ν_1 e ν_2 características da ferrita espinélio abaixo de 1000 cm^{-1} . WALDRON (1995) e HAFNER et al. (1961) atribuíram à banda ν_1 as vibrações intrínsecas dos sítios tetraédricos e a banda ν_2 às dos sítios octaédricos. Para uma terceira banda ν_3 que é observada na faixa abaixo de 400 cm^{-1} , eles associaram com as vibrações do íon metal entre os campos de força dos seus vizinhos octaédricos ou tetraédricos. Essa terceira banda não foi observada no espectro da Figura 5, pois a faixa utilizada no equipamento tem o limite de detecção em 400 cm^{-1} . Podemos observar também uma banda na faixa de 3600 cm^{-1} característico de ligações O-H-O e uma banda em torno de 2400 cm^{-1} o que identifica a presença de CO_2 . A presença de H_2O na amostra se dar porque o KBr utilizado para a preparação da amostra é higroscópico, tem grande facilidade de absorver umidade. A banda característica de CO_2 deve ser proveniente possivelmente do gás liberado durante a síntese.

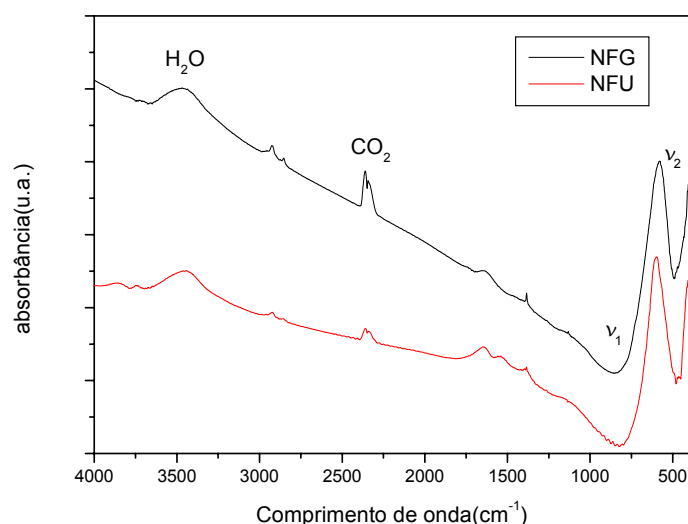


Figura 5 - Espectro vibracional na região do infravermelho para os catalisadores de NiFe_2O_4 obtidos por reação de combustão utilizando-se uréia (NFU) e glicina (NFG) como combustíveis obtidos por reação de combustão.

6.3. Difração de raios-X

A Figura 6 mostra os difratogramas de raios-X dos catalisadores NFG e NFU obtidos por reação de combustão.

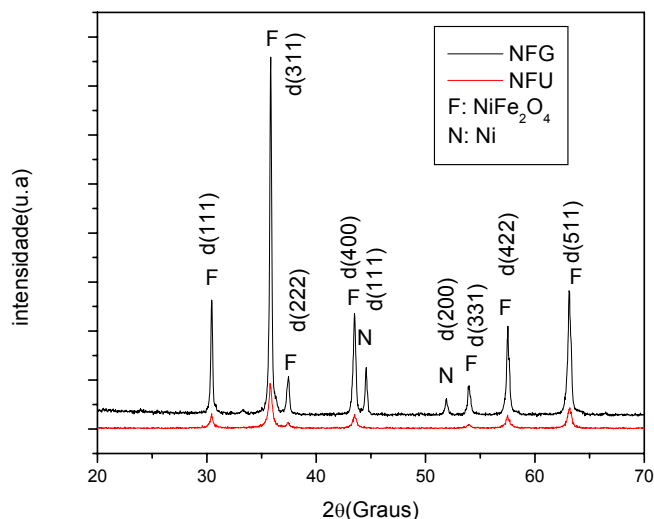


Figura 6 - Difractogramas de raios-X dos catalisadores NFG e NFU obtidos por reação de combustão.

Para ambos os combustíveis, observa-se a formação da fase cristalina majoritária cúbica do espinélio inverso NiFe_2O_4 de acordo com a ficha JCPDF (10-0325), mostrando que a síntese por reação de combustão foi eficaz na preparação destes catalisadores. Por meio dos difratogramas, verificamos também que, para ambos os catalisadores, as linhas do espectro de difração se apresentam alargadas, indicando a característica nanométrica dos catalisadores obtidos. Porém notamos que o catalisador NFG mostra um menor alargamento dos picos de reflexões basais e uma maior intensidade, indicando assim a característica menos nanométrica e uma maior cristalinidade deste catalisador quando comparado com o catalisador NFU. Houve a presença de traços de Ni (JCPDF 04-0850) para o catalisador NFG, isso deve ter se dado, devido à glicina agir como redutor, favorecendo a formação da segunda fase, mesmo tendo alcançada uma maior temperatura máxima de combustão, quando comparado com o catalisador NFU.

Wu et al. (2006), quando estudaram a ferrita Ni-Zn dopada com SiO_2 preparada pelo método sol gel e, em seguida sintetizada por reação de combustão com diferentes agentes complexantes como glicina, hidrazina e ácido cítrico, observaram 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. Comparando os resultados obtidos pelo o autor, com os resultados obtidos para os pós sintetizados por reação de combustão utilizando uréia e glicina observamos que estão

em concordância. Peng et al. (2004) obtiveram pós de ferritas de níquel sintetizados por reação auto propagante a alta temperatura, a ignição foi obtida por calor elétrico sob pressão parcial de oxigênio. Os autores observaram que houve a presença da fase majoritária (d_{311}) e presença de segunda fase NiO, Fe₂O₃, Fe, Ni. Balaji et al. (2005) estudando a influência substituição do Sn⁻⁴ na estrutura do espinélio inverso NiFe₂O₄ preparados por reação de combustão, utilizando a uréia como combustível, atribuiu os picos (d_{311}), (d_{220}), (d_{440}) a formação da fase de NiFe₂O₄ pura com estrutura de espinélio bem definida. Albuquerque et al. (2001) estudaram ferritas de níquel pelo método de co-precipitação e observou a fase majoritária do espinélio (d_{311}).

6.4. Parâmetros Estruturais

A Tabela II mostra os valores dos parâmetros estruturais determinados a partir dos dados de difração de raios-X para os catalisadores avaliados.

Tabela II – Parâmetro da cela unitária, tamanho médio de cristalito, microdeformação média e cristalinidade a partir dos difratogramas de raios-X obtidos a partir de um padrão interno de silício policristalino.

Amostra	NiFe ₂ O ₄ (NFU)	NiFe ₂ O ₄ (NFG)
Parâmetros de Rede (Angstroms)	8,3323	8,3436
Tamanho médio de cristalito (nm)	29	47
Microdeformação média (%)	0,003612	0,002128
Cristalinidade (%)	73,24	92,03

* NiFe₂O₄ (Nickel Iron Oxide) ⇒PCPDF Card Files JPDF N°. 10-0325 (a = b = c = 8,339Å).

Podemos observar que a maior temperatura de combustão obtida para o catalisador NFG levou a um maior tamanho de cristalito, quando comparado com o catalisador NFU, ou seja, maior temperatura e maior tempo de reação induz a um tamanho de cristalito maior. Porém, o catalisador NFG apresentou menor alargamento dos picos, ou seja, menor alargamento indica a característica menos nanométrica do catalisador indicando menor tamanho de cristalito, no entanto obteve-se linhas de espectro de difração com menor alargamento para o catalisador NFG e maior tamanho

de cristalito. Os resultados obtidos estão em concordância com Wu et al. (2006) citado anteriormente, os autores observaram que o nanocompósito utilizado glicina apresentou um menor alargamento dos picos, no entanto, o nanocompósito apresentou tamanho de cristalito maior 34 nm. Para os demais o tamanho de cristalito foi: 22 e 18 nm para o nanocompósito utilizando hidrazina e ácido cítrico, respectivamente. Costa et al. (2006) quando estudaram pós de NiFe_2O_4 preparados por reação de combustão utilizando uréia, observou um tamanho de cristalito de 18 nm para o pico principal (d_{311}). O Parâmetro de rede para ambos os catalisadores preparados com combustíveis diferentes mostram uma leve redução para o catalisador NFU e um aumento discreto para o catalisador NFG. Hwang et al. (2005a), estudando a obtenção de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pelo método de reação de combustão utilizando glicina, observaram valores de parâmetro de rede de 8,3781 Å. Segundo Balaji et. al. (2005) citado anteriormente, afirmaram que a NiFe_2O_4 apresentou valores de parâmetro de rede 8,2340 Å e tamanho de cristalito 25,7 nm. Comparando os resultados obtidos para os catalisadores NFG e NFU observamos que os resultados para parâmetro de rede divergem dos resultados obtidos por Hwang et al. (2005a) e Balaji et. al. (2005).

Para o catalisador NFG temos uma maior temperatura de combustão, conseqüentemente uma maior cristalinidade, quando comparado com o catalisador NFU.

6.5. Área Superficial

A Tabela III mostra as características estruturais dos catalisadores sintetizados por reação de combustão a partir dos dados de BET.

Tabela III - Características dos pós dos catalisadores obtidos por reação de combustão. Área superficial, tamanho de partícula e volume de poros por adsorção para os catalisadores NFG e NFU.

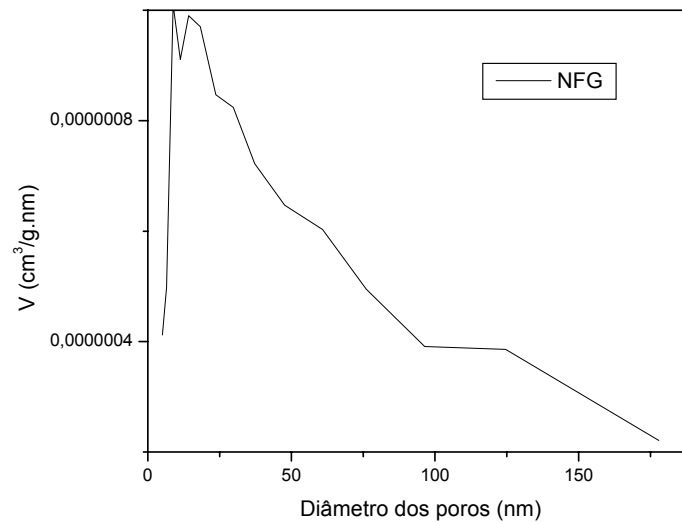
Catalisador	Área superficial (m². g⁻¹)	Tamanho de partículas (nm)	Volume do poro (adsorção) (cm³. g⁻¹)	Volume do poro (dessorção) (cm³. g⁻¹)
NFG	3,1	360,4	0,0112	0,0085
NFU	53	21,1	0,1413	0,1431

De acordo com a Tabela III, podemos observar que o pó obtido para o catalisador NFU apresentou elevado valor de área superficial. O catalisador NFG apresentou menor valor de área superficial, conseqüentemente maior tamanho de partícula calculado pelos dados de BET, quando comparado com o catalisador NFU, que apresenta um valor de área superficial dezessete vezes maior que a área superficial do catalisador NFG. É sabido que temperaturas mais elevadas induzem a uma maior energia de ativação favorecendo a uma maior cristalinidade e conseqüentemente formação de pós com partículas maiores. Costa et al. (2006) quando estudaram pós de NiFe₂O₄ preparados por reação de combustão utilizando uréia, observou uma elevada área superficial (55,21 m²/g), conseqüentemente menor tamanho de partícula (20,20 nm). HWANG et al. (2005b), investigaram a influência do balanço de oxigênio, na preparação dos pós Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ preparados por reação de combustão, utilizando glicina como combustível e observaram que na estequiometria da reação os pó apresentava 30,2 m²/g para o valor de área superficial e 34,5 nm para o tamanho de cristalito obtido através da equação de Scherrer. Para os dados de análise textural do catalisador NFU, podemos observar que o volume de poros por adsorção e dessorção apresenta um aumento bastante elevado em relação ao catalisador NFG. A seguir, a Tabela IV mostra as características estruturais dos poros dos catalisadores sintetizados por reação de combustão a partir dos dados obtidos pelo método de BET e BJH.

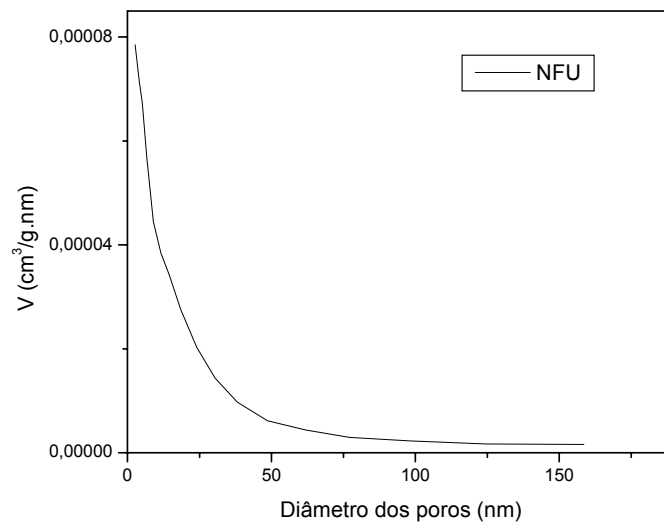
Tabela IV - Características estruturais dos poros dos catalisadores obtidos por reação de combustão. Área superficial dos poros por adsorção e dessorção (BJH) e tamanho de poro por adsorção e dessorção pelo método BJH e BET para os catalisadores NFG e NFU.

Características Estruturais	NiFe₂O₄ (NFG)	NiFe₂O₄ (NFU)
Área superficial de poros (BJH) adsorção (m ² . g ⁻¹)	1,2	55,2
Área superficial de poros (BJH) dessorção (m ² . g ⁻¹)	3,1	64,1
Tamanho de poro adsorção (BJH) (Å)	56,17	10,96
Tamanho de poro dessorção (BJH) (Å)	21,12	9,41
Tamanho de poro adsorção (BET) (Å)	11,05	10,67
Tamanho de poro dessorção (BET) (Å)	14,51	10,81

De acordo com a Tabela IV, podemos observar que o catalisador NFG apresentou uma área superficial de poros de adsorção e dessorção (BJH) menor quando comparado o catalisador NFU e, que o tamanho de poros por adsorção e dessorção (BJH) para o catalisador NFG apresentou um aumento bastante elevado quando comparado com o catalisador NFU, porém para o tamanho de poros por adsorção pelo método BET, o catalisador NFG apresentou um aumento discreto em relação ao catalisador NFU e para o tamanho de poros por dessorção pelo método BET, o catalisador NFG apresentou um aumento elevado em relação ao catalisador NFU . A seguir, as Figuras 7 (a e b) ilustram o diâmetro do poro em função do volume do poro, para os catalisadores NFG e NFU.



(a)



(b)

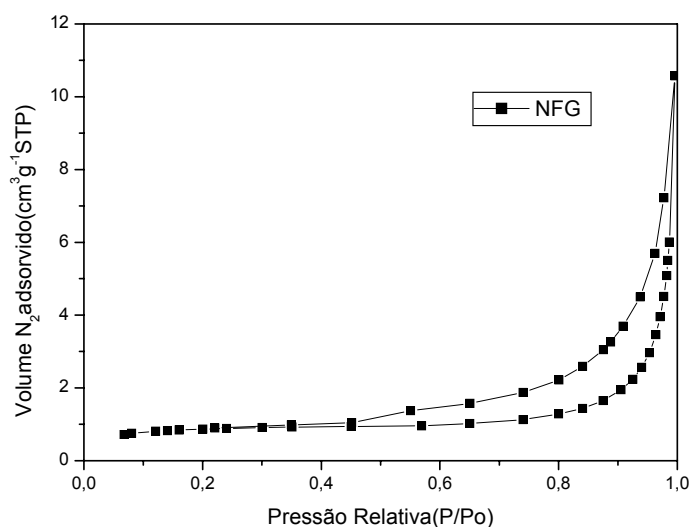
Figura 7 - Distribuição do tamanho dos poros segundo o método BJH (Barret, Joyner e Halenda), para os catalisadores NFG e NFU.

Por meio da Figura 7 (a e b) podemos observar que os catalisadores NFU e NFG são constituídos de mesoporos e macroporos. A maior distribuição de poros para o catalisador NFG foi observada para poros com tamanhos na faixa de 5,0 a 47,6 nm. Podemos observar também, que há uma pequena distribuição de poros para poros com tamanhos na faixa de 60,8 a 177,8 nm. Logo, o catalisador NFG é constituído em sua maioria de mesoporos.

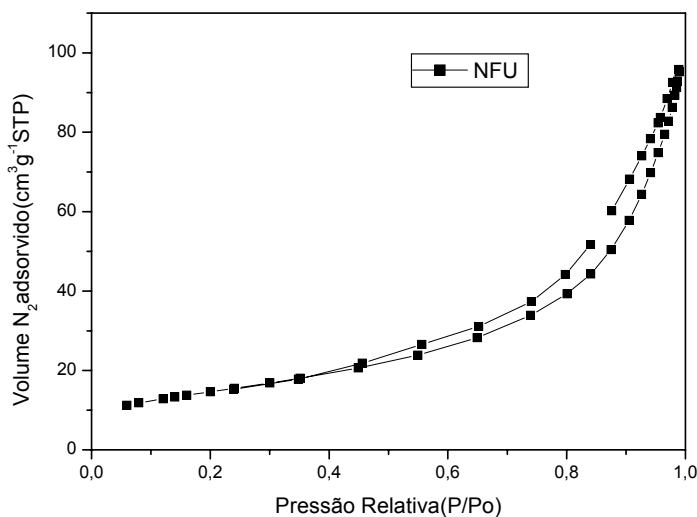
Para o catalisador NFU podemos observar que, a maior distribuição de poros compreende poros com tamanho de 2,6 a 48,6 nm. Há a presença de macroporos na partícula caracterizado por poros maiores que 50, sendo que esta distribuição de poros torna-se pequena quando comparamos com os mesoporos que é bem predominante.

Portanto, quando comparamos a distribuição de poros dos catalisadores observamos que, o catalisador NFG é constituído por um número maior de macroporos em sua estrutura, enquanto que o catalisador NFU apresenta um volume de macroporos praticamente desprezível.

As Figuras 8 (a e b) mostram as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os catalisadores NiFe_2O_4 obtidos por reação de combustão.



(a)



(b)

Figura 8 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os catalisadores NFG (a) e NFU (b) obtidos por reação de combustão.

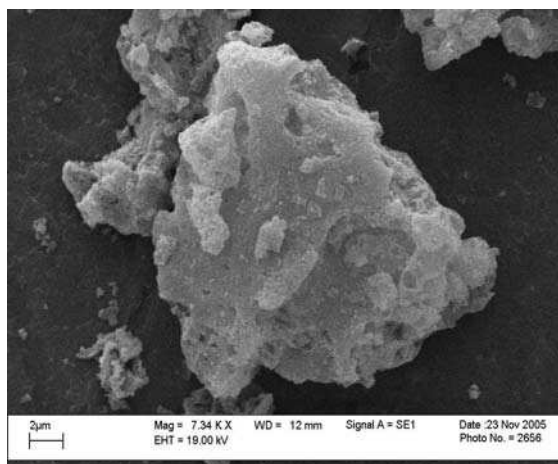
Por meio das Figuras 8 (a e b) podemos observar que, as isotermas de adsorção de nitrogênio para os catalisadores exibem características bem diferentes. Para o catalisador NFG podemos observar uma isoterma tipo III. Segundo Kaneko (1994), a isoterma do tipo III origina-se de superfícies não porosas ou macroporosas que interagem muito fracamente com as moléculas de adsorbente, caracterizadas, principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. JESUS et al., (2005) estudando os aluminatos de níquel preparados por reação de combustão, utilizando uréia e glicina como combustíveis, para ser utilizados como catalisadores na WGS observaram isotermas do tipo III para o NiAl_2O_4 preparado com glicina e tipo IV, para o NiAl_2O_4 preparado com uréia. Os autores observaram ainda que, ambos catalisadores apresentaram loop H3.

O catalisador NFU apresenta uma isoterma do tipo II, característica de sólidos com meso (2-50 nm) e macroporos (>50 nm) com formato irregular tipo fenda ou garrafa (FERNANDES, 2005).

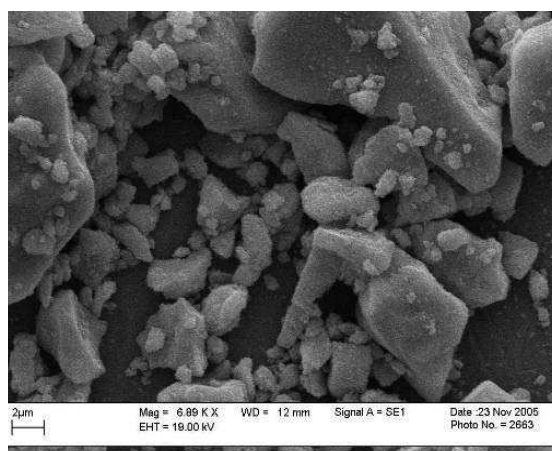
Os tipos de loop de histerese observados exibem características semelhantes. Para ambos os catalisadores, podemos observar um loop de histerese do tipo H3, geralmente associados a poros em fenda originários de agregados de partículas em formas de placas.

6.6. Análise Morfológica

A Figura 9 (a e b) ilustram a morfologia dos pós dos catalisadores NFG e NFU sintetizados por reação de combustão.



(a)



(b)

Figura 9 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. (a) referentes ao catalisador NFG escala 2 μ m, e (b) referente ao catalisador NFU escala 2 μ m.

Por meio das micrografias observadas nas Figuras 9 (a e b), verificamos que os pós dos catalisadores apresentaram a formação de aglomerados com características moles (constituídos por forças fracas de Van der Waals) formados por nanopartículas característicos da morfologia típica de ferritas. Estes aglomerados apresentam aspecto frágil, ou seja, de fácil desaglomeração. Entretanto, observamos que o catalisador NFG que apresentou menor área superficial apresentou aglomerados maiores e menos heterogêneos quando comparado com o catalisador NFU, ou seja, o catalisador NFG (Figura 9a) é formado por aglomerados maiores, fofos, e com uma distribuição menos larga quando comparado ao catalisador NFU (Figura 9b) que é formado por aglomerados pequenos, com formas mais irregulares, porém com uma distribuição menos uniforme no tamanho dos aglomerados. Isto se deve em função da maior

temperatura de combustão alcançada durante a síntese para o catalisador NFG, o que induz a formação de partículas maiores e mais aglomeradas.

6.7. Testes Catalíticos

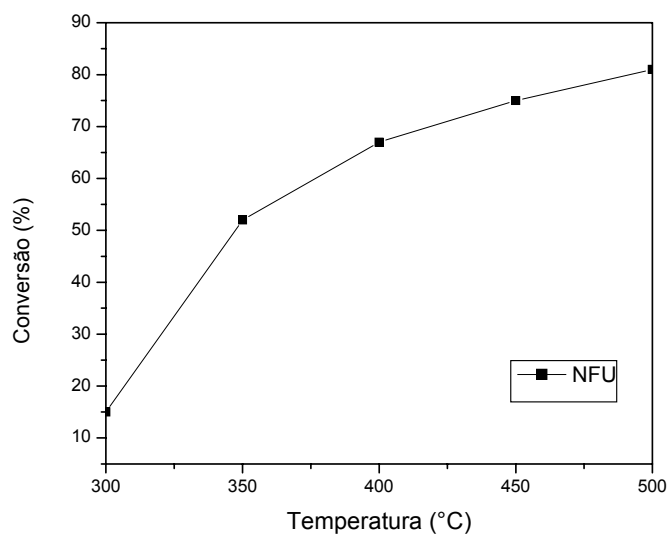
6.7.1. Reação de deslocamento de vapor d'água

A conversão de CO/CO₂ e conseqüentemente a atividade catalítica dos catalisadores preparados usando uréia e glicina como combustíveis foram avaliadas por reação de deslocamento de gás d'água (WGSR) a alta temperatura, numa faixa de temperatura entre 300°C a 500°C. A Tabela V mostra os valores da conversão de CO/CO₂ (X%) e a atividade catalítica para os catalisadores NFU e NFG. A partir desta tabela foram construídos os gráficos das Figuras 10 e 11 a seguir.

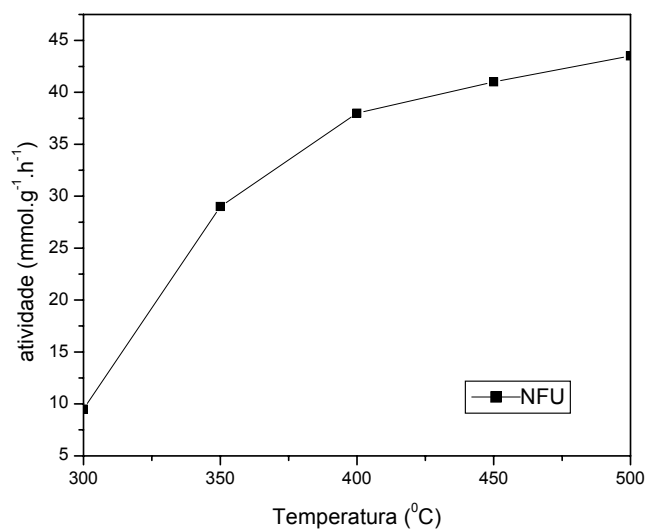
Tabela V – Valores de conversão CO/CO₂ (X%) e atividade catalítica α (mmol.g⁻¹.h⁻¹) para os catalisadores NFU e NFG avaliados pela reação de deslocamento de gás d'água (WGSR).

Temperatura	X%	α	X%	α
	NFU	NFU	NFG	NFG
300	15	9,5	17,3	9,38
350	52	29	48,3	26,2
400	67	38	63,6	34,5
450	75	41	73,4	39,8
500	81	43,5	76,9	41,7

A Figura 10 a ilustra a temperatura em função da conversão de CO/CO₂ e a Figura 10 b ilustra a temperatura em função da atividade do catalisador, ambas para a reação de deslocamento de vapor d'água.

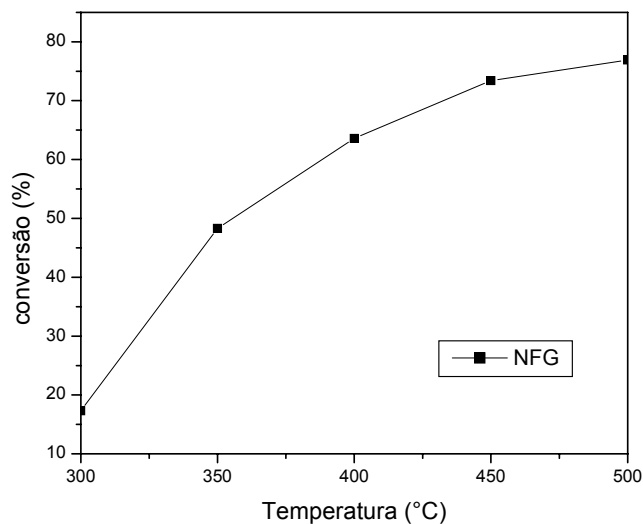


(a)

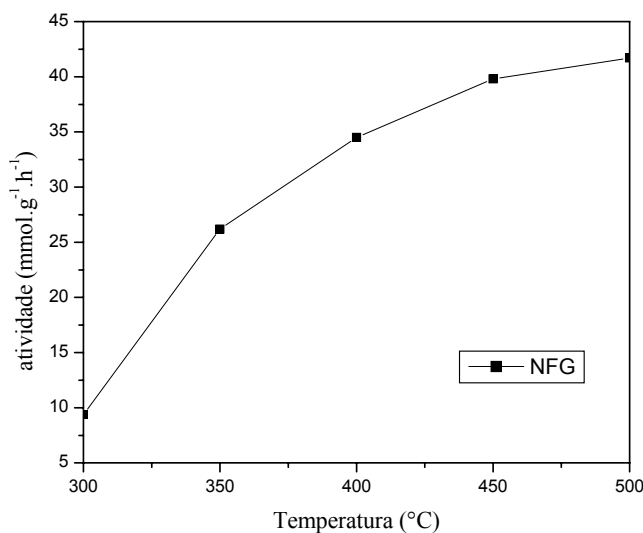


(b)

Figura 10 - (a) Conversão de CO/CO₂ e (b) atividade catalítica, em função da temperatura para a reação de deslocamento de vapor d'água na etapa HTS para o catalisador NFU.



(a)



(b)

Figura 11 - (a) Conversão de CO/CO₂ e (b) atividade catalítica, em função da temperatura para a reação de deslocamento de vapor d'água na etapa HTS do catalisador NFG.

Por meio das Figuras 10 e 11 podemos observar que ambos os catalisadores são ativos a partir da temperatura de 300°C, e nesta mesma temperatura, houve uma conversão de 15% de CO/CO₂ para o catalisador NFU e uma conversão de 17,3% para o catalisador NFG. Por outro lado, a atividade catalítica nesta mesma temperatura não mostra variação considerável para ambos os catalisadores. Na temperatura de 500°C há uma conversão de 81% de CO/CO₂ para o catalisador NFU e uma conversão de 76,9% para o catalisador NFG. Assim, fica evidenciado que um aumento de temperatura favorece a eficiência dos catalisadores. Por outro lado, em 300°C, a atividade catalítica

não mostrou variação considerável para ambos os catalisadores. Para as demais faixas de temperatura o catalisador NFU apresentou uma atividade catalítica sempre superior quando comparado com o catalisador NFG.

Assim pode-se afirmar, que o catalisador NFU foi mais ativo que o catalisador NFG, pois além de promover a conversão de CO/CO₂ mais alta, foi o que apresentou maior atividade catalítica em toda faixa de temperatura.

Comparando os resultados obtidos com os resultados obtidos por Tabakova et al. (2006), observa-se que o catalisador suportado Au/ThO₂ apresentou uma conversão de CO de 81% a 393K, um resultado equivalente a conversão de CO que foi de 81% a 500°C para o catalisador NFU. O autores fazem uma comparação entre o catalisador suportado e o catalisador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃, que nessa mesma temperatura apresentou conversão de CO de 18%. Os resultados de conversões de CO para os catalisadores, apresentaram valores de conversão de CO maiores que o catalisador comercial. Jesus et al. (2005) estudando catalisadores de NiAl₂O₄ para a WGS observaram que, o catalisador utilizando glicina como combustível apresentou maior conversão 93,6% a 500°C, porém o catalisador utilizando uréia apresentou menor conversão (92%) nessa mesma temperatura. Os resultados divergem dos resultados obtidos, pois o catalisador NFU apresentou maior conversão de CO a CO₂.

6.7.2. Reação de Oxidação Seletiva

A conversão dos reagentes H₂, O₂ e CO e conversão a produtos CO₂, CH₄ e H₂O dos catalisadores preparados usando uréia e glicina como combustíveis foram avaliadas por reação de reação de oxidação seletiva, faixa de temperatura entre 50°C a 500°C. A seguir, a Tabela VI mostra os resultados de conversão dos reagentes H₂, O₂ e CO para o catalisador NFU.

Tabela VI - Conversão dos reagentes H₂, O₂ e CO para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFU.

Conversão dos reagentes (%)			
T (°C)	H ₂	O ₂	CO
50	0,9	1,8	0,9
100	1,8	2,0	3,6
150	1,6	2,0	1,2
200	3,0	13,1	8,8
250	7,1	69,0	18,8
300	10,6	88,9	77,5
350	11,3	89,5	88,8
400	12,2	88,9	86,5
450	10,6	88,9	75,1
500	9,8	89,1	63,0

A partir desta tabela foi construído o gráfico da Figura 12, conversão dos reagentes H₂, O₂ e CO em função da temperatura para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFU.

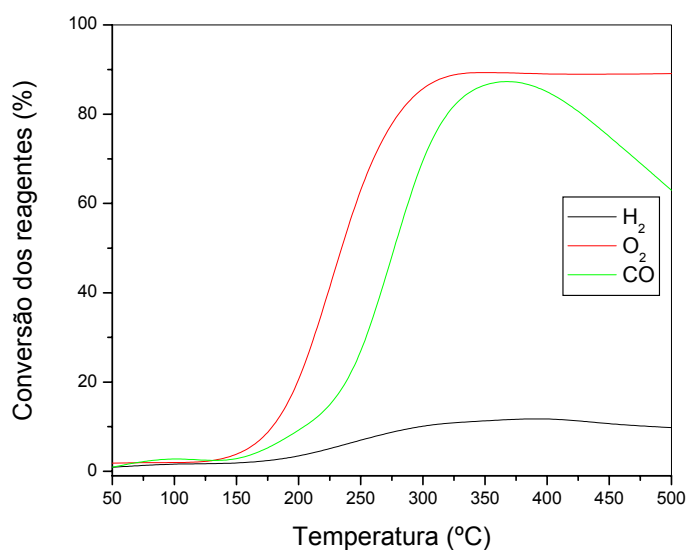


Figura 12 - Conversão dos reagentes H₂, O₂ e CO em função da temperatura para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFU.

Por meio da Figura 12 podemos observar que para o catalisador NFU, até 150°C, praticamente não apresentou conversão dos reagentes H₂, O₂ e CO para a reação de oxidação seletiva, apresentando um aumento desta conversão para todos os reagentes, a partir da temperatura de 150°C. A maior conversão de O₂ foi de 89,5% a 350°C permanecendo esse valor de conversão quase constante até a temperatura de 500°C. Para a conversão de CO observa-se que a 350°C tem-se uma conversão de

88,8%, mas à medida que se aumenta a temperatura observa-se que a conversão diminui.

O hidrogênio foi muito pouco consumido na reação, onde a maior conversão foi de 12,2% a temperatura de 400°C. O oxigênio é o reagente mais consumido na reação em todas as temperaturas investigadas.

A seguir, a Tabela VII mostra os resultados de conversão a produtos CO₂, CH₄ e H₂O para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFU.

Tabela VII – Conversão a produtos CO₂, CH₄ e H₂O para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFU.

T (°C)	Conversão a produtos (%)		
	CO ₂	CH ₄	H ₂ O
50	0	0	0,9
100	0	0	1,8
150	1,8	0	1,6
200	6,6	0	3,0
250	15,9	0	7,1
300	7,5	51,9	9,1
350	4,9	67,4	9,4
400	5,7	69,9	10,1
450	5,4	63,7	8,7
500	5,7	53,9	8,2

A partir desta tabela foi construído o gráfico da Figura 13 que mostra a conversão a produtos CO₂, CH₄ e H₂O em função da temperatura para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFU.

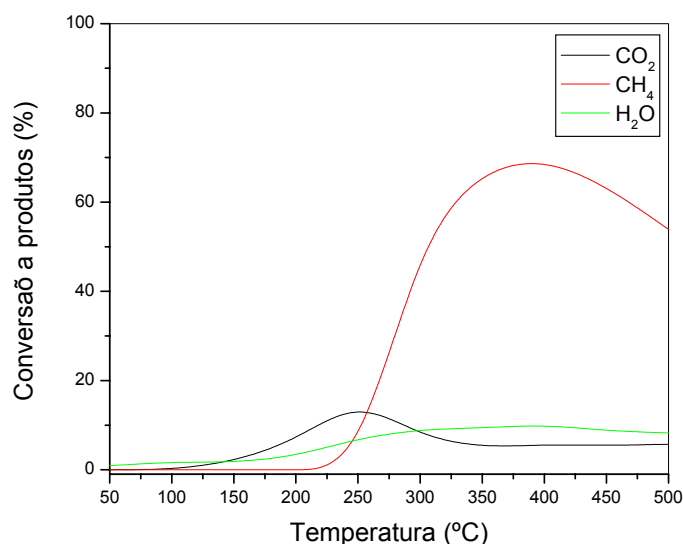


Figura 13 - Conversão a produtos CO₂, CH₄ e H₂O em função da temperatura para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFU.

Por meio da Figura 13, podemos observar que a formação de CO₂ começa a partir de 150°C e aumenta com o aumento da temperatura até um máximo de 15,9% observada na temperatura de 250°C. Acima dessa temperatura a conversão de CO₂ tende a diminuir até em torno da temperatura de 350°C, onde atinge um valor de 4,9%, permanecendo constante até a temperatura de 500°C. Para o CH₄, até 250°C não houve a formação deste produto. A partir daí, a conversão do CH₄ aumenta com o aumento da temperatura atingindo um valor de 69,9% a 400°C, mas decaindo para o valor de 53,9% na temperatura de 500°C. A conversão da H₂O teve início na temperatura de 50°C e na temperatura de 400°C tem-se uma conversão máxima de 10,1% e, que acima desta temperatura a conversão a produtos de H₂O permaneceu praticamente constante. Assim, fica evidenciado que a conversão a produtos de CH₄ foi maior em relação aos produtos CO₂ e H₂O nas temperaturas observadas.

A seguir, a Tabela VIII mostra os resultados de conversão dos reagentes H₂, O₂ e CO para a reação de oxidação seletiva o catalisador NFG.

Tabela VIII - Conversão dos reagentes H₂, O₂ e CO para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFG.

Conversão dos reagentes (%)			
T (°C)	H ₂	O ₂	CO
50	0	0	0
100	0	0	0
150	0	0	0
200	0,2	2,1	4,9
250	1,1	9,1	2,6
300	8,6	98,2	81,6
350	6,1	99,8	75,2
400	7,7	99,9	80,5
450	7,1	100	77,8
500	6,8	100	62,2

A partir desta Tabela foi construído o gráfico da Figura 14, conversão dos reagentes H₂, O₂ e CO em função da temperatura para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFG.

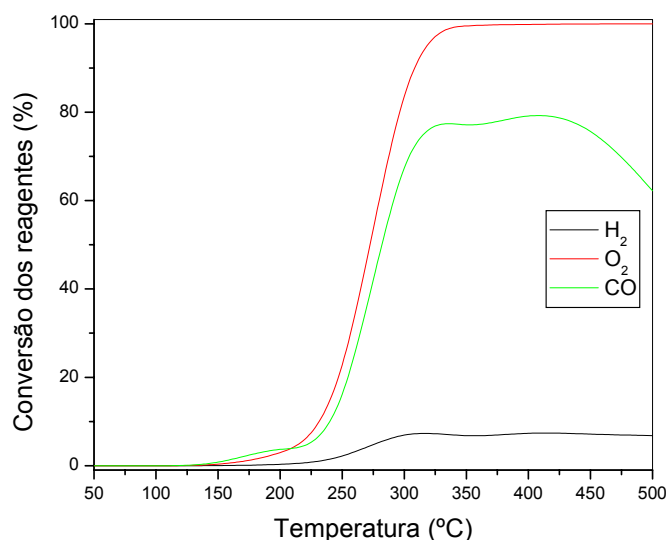


Figura 14 - Conversão dos reagentes H₂, O₂ e CO em função da temperatura para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFG.

Por meio da Figura 14, podemos observar que praticamente não há conversão de reagentes H₂, O₂ e CO nas temperaturas entre 50 e 150°C. Para todos os reagentes podemos observar que, a partir da temperatura de 150°C há um aumento crescente de conversão. entretanto para a conversão de CO esta conversão tende a diminuir em temperaturas acima de 300°C.

A maior conversão de H₂ de 8,6% foi observada na temperatura de 300°C, acima desta dessa temperatura a conversão de H₂ tende a diminuir. Observou-se também que, em todas as temperaturas investigadas houve conversão de O₂, atingindo 100% nas temperaturas de 450°C e 500°C. A maior conversão de CO de 80,5% foi verificada a temperatura de 300°C, mas acima desta temperatura esta conversão tende a diminuir.

A seguir, a Tabela IX mostra os resultados de conversão a produtos CO₂, CH₄ e H₂O para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFG.

Tabela IX - Conversão a produtos CO₂, CH₄ e H₂O para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFG.

T (°C)	Conversão a produtos (%)		
	CO ₂	CH ₄	H ₂ O
50	0	0	0
100	0	0	0
150	0	0	0
200	0	0	0,2
250	0	0	1,1
300	4,6	74,2	6,4
350	7,3	57,5	4,5
400	19,5	61,0	5,9
450	9,0	68,8	5,1
500	9,0	53,2	5,3

A partir desta tabela foi construído o gráfico da Figura 15, conversão a produtos CO₂, CH₄ e H₂O em função da temperatura para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFG.

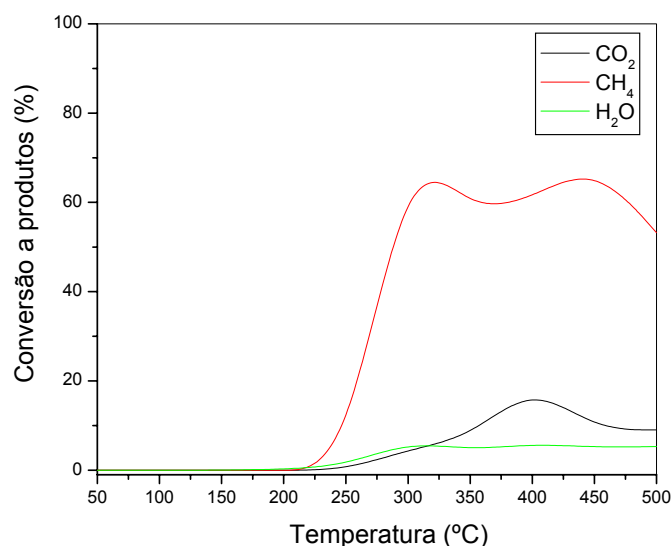


Figura 15 - Conversão a produtos CO₂, CH₄ e H₂O em função da temperatura para a reação de oxidação seletiva do catalisador NFG.

Por meio da Figura 15, podemos observar que não houve formação de CO₂ e CH₄ na reação nas temperaturas entre 50 e 250°C. A partir da temperatura 250°C começa a formação de CO₂ e CH₄, e a 300°C a reação produz 4,6% e 74,2% de CO₂ e CH₄, respectivamente. A H₂O não é produzida nas temperaturas entre 50 e 150°C, a maior conversão a produtos de H₂O de 6,4% foi observada a 300°C. A maior conversão de CO₂ de 19,5% foi observada na temperatura de 400°C, acima dessa temperatura a conversão de CO₂ tende a diminuir.

A conversão a produtos de CH₄ foi maior em relação aos produtos CO₂ e H₂O, atingindo 74% a 300°C, acima desta temperatura esta conversão tende a diminuir.

CAPÍTULO VII

7. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, temos as seguintes conclusões:

- O suporte catalítico NiFe_2O_4 preparado usando a uréia (NFU) resultou em maior tempo e menor temperatura máxima da chama de combustão, quando comparado ao suporte preparado com a glicina (NFG).
- O espectro de infravermelho apresentou bandas características de um espinélio, para ambos os catalisadores.
- Os difratogramas de raios-X revelaram a presença da fase majoritária cúbica do espinélio inverso da ferrita de níquel para ambos os catalisadores. Traços de Ni foi observado para os catalisadores preparados com a glicina.
- O catalisador NFG apresentou maior valor de parâmetro de rede.
- Os difratogramas de raios-X para os catalisadores sintetizados apresentaram alargamento dos picos de reflexões basais, indicando a característica nanométrica destes catalisadores.
- O catalisador NFG apresentou uma maior cristalinidade e uma maior tamanho de cristalitos médio, devido à temperatura máxima atingida na reação de combustão.
- O catalisador NFG apresentou menor valor de área superficial, conseqüentemente maior valor de tamanho de partícula.
- O catalisador NFG apresentou menor valor de área superficial de poros por adsorção e dessorção.
- O catalisador NFU apresentou menores valores de tamanho de poro por adsorção e dessorção pelos métodos BJH e BET.
- O volume de poros por adsorção e dessorção apresentou um maior valor para o catalisador NFU em relação ao catalisador NFG.
- O catalisador NFG é constituído por um número maior de macroporos em sua estrutura.

- As isotermas de adsorção de nitrogênio para os catalisadores exibem características bem diferentes e ambos os catalisadores apresentam mesmo loop de histerese.
- O catalisador NFG resultou em um maior tamanho de aglomerado, mas de aspecto mais frágil quando comparado com o catalisador NFU.
- O catalisador NFU apresentou maior conversão de CO/CO₂ e maior atividade catalítica nas em todas as temperaturas investigadas.
- O catalisador NFG apresentou maior conversão do reagente O₂ e menor conversão dos reagentes CO e H₂.
- O catalisador NFU apresentou maior conversão a produtos CO₂ a menor temperatura, quando comparamos com o catalisador NFG.

CAPÍTULO VIII

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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**, vol.192, p. 29, **2000**.

ALBUQUERQUE , A. S., ARDISSON, J. D., MACEDO, W. A. A., LÓPEZ, J. L., PANIAGO, R., PERSIANO, A. I. C. Structure and magnetic properties of nanostructured Ni-ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic**, vol. 226-230, 1379-1381, **2001**.

ARANDA, D. A. G., MARQUES, P., NOVA, G. D., RODRIGUES, A. C. C., SOUZA, M. M. V. M., LOPES, I. S. E. e PASSOS, F. B. Catalisadores à base de platina para a oxidação seletiva de CO, In: 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Instituto Brasileiro de Petróleo, **2003**.

ARANDA, D. A., PASSOS, F. B., FRETU, R., SCHMAL, M. “Estudos das propriedades do catalisador Pt-Sn/Al₂O₃”, In: **6º Seminário Brasileiro de Catálise**, **1991**.

AREÁN, C. O., 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**, vol.180, pp.253-258, **2001**.

ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂, **Applied Catalysis A: General**, vol.176, p.159, **1999**.

ARUNA, S. T., PATIL, K. C. Synthesis and properties of nanosize titania. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, vol. 4, p. 175-179, **1996**.

AVGOUROPOULOS, G., IOANNIDES, T. "Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method", **Applied Catalysis**, vol. 244 p.155-167, **2003**.

AVGOUROPOULOS, G., IONANNIDES, T., PAPADOPOULOU, C., BATISTA, J., HOCEVAR, S., MATRALIS, H.K. "A comparative study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalyst for the select oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen", **Catalysis Today**, vol.75, p.157-167, **2002**.

BAJAY, S. V.; RODRIGUES, M. G. Diagnósticos e perspectivas do setor de gás natural no Brasil, **Revista Brasileira de Energia**, vol. 5, p. 24, **1996**.

BALAJI, S., SELVAN, R. K., BERCHMANS, L. J., ANGAPPAN, S., SUBRAMANIAN, K., AUGUSTIN, C.O. Combustion synthesis and characterization of Sn⁴⁺ substituted nanocrystalline NiFe₂O₄. **Materials Science & Engineering B**, vol. 119, p.119-124, **2005**.

BHADURI, S., BHADURI, S. B., ZHOU, E. Auto-ignition synthesis and consolidation of Al₂O₃-ZrO₂ nano/nano composite powders. **Journal of Materials Research**, vol. 13, p.156-165, **1998**.

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

BRAUNAUER, S.; DEMIS, L. S.; DEMING, W. S.; TELLER, E. **Journal American Chemical Society**, vol. 62, p.1723, **1940**.

CAMPBELL, C. T. and DAUBE, K. A. A surface science investigation of the water-gas shift reaction on Cu (111). **Journal of Catalysis**, vol.104, p.109, **1987**.

CASTILLO, S., MORAN-PINEDA, M., GÓMEZ, R. Reduction of NO by CO under oxidizing conditions over Pt and Rh supported on Al₂O₃-ZrO₂ binary oxides. **Catalysis Communications**, vol. 2, p. 295, **2001**.

CHADRAN, R. G., CHANDRASHEKAR, B. K., PATIL, K. C. Combustion synthesis and properties of mullite – zirconia composites. **Journal of Materials Science**, vol.31, p. 5773-5779, 1996.

CHANDRAN, R. G., PATIL, K.C. Combustion synthesis of rare earth cuprates. **Materials Research Bulletin**, vol. 27, p.147-154, 1992.

CHEN, D - H., HE, X - R. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method **Materials Research Bulletin**, vol. 36, p.1369, 2001.

CHEN, Z., SHI, E., ZHENG, Y. LI, W., WU, N. and ZHONG W. Synthesis of mono dispersed $ZnAl_2O_4$ powders under hydrothermal conditions **Materials Letters**, vol. 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**, vol.10, p. 6, **1990**.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes, Dissertação de Mestrado-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2003**.

CONTE, M.; LACOBAZZI, A.; ROCHETTI, M.; VELLONE, R. Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the art and technological perspectives, **Journal Power Sources**, vol.100, p.171, **2001**.

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**, vol.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**, vol. 9, p.347, **2001**.

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

COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrites **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 256, p.174-182, 2003.

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

DOMKA, F., WOLSKA, I. Porous structure of an iron (III) oxide-thoria catalyst for the water gas shift conversion. **Surface and Coatings Technology**, vol. 28, p.187-200, 1986.

EL-SAYED, A.M. Influence of zinc content on some properties of Ni-Zn ferrites. **Ceramics International**, vol. 28, p. 363-367, 2002.

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

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

FIGUEIREDO, R. T., JÚNIOR, C. A. R. M., RAMOS, A. L. D., ANDRADE, H. M. C., FIERRO, J. L. G. Efeito da relação vapor/gás de síntese na reação de deslocamento de vapor d'água baixa temperatura. **Anais do Seminário de Pesquisa da FAP-SE**, 2003.

FISHTIK, I.; ALEXANDER, A.; DATTA, R.; GEANNA, D. A. Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions; **International Journal of Hydrogen**, vol. 25, p.31-45, 2000.

FLORY, P. J., “Principles of Polymer Chemistry” - **Cornell University Press: Ithaca, NY**, Chapter IX; **1953**.

FONTES, C. H. O.; GRACILIANO, E. C.; ALCÂNTARA, A.; PEREIRA FILHO, J. G. Desenvolvimento de Modelo para Otimização do Processo de Reforma a Vapor a partir do Gás Natural, **Anais do 5º ENCAT**, Recife, PE, **2004**.

FORZATTI, P. Catalytic Process from Laboratory to the Industrial Plant, **3rd Seminar of Catalysis**, Rimini, **1994**.

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

FUMO, D. A. **Cimentos em betões refratários LCC e ULCC: síntese e mecanismo de hidratação e interação com os microenchedores**. Aveiro, Portugal, 1997. 157p. Dissertação (Doutorado em Ciências e Engenharia Cerâmica) – Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro.

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

GATES, B. C.; JARNES, R., KATZER and SCHUIT, G. C. A. Chemistry of Catalytic Processes, **Chemical Engineering Science**, vol.35, p. 767, **1980**.

GOERKE, O., PFEIFER, P. and SCHUBERT, K. “Water gas shift and selective oxidation of CO in microreactors”, **Applied Catalysis A: General**, vol. 263, p.11-18, **2004**.

GOTER, E. W. Saturation magnetization and crystal chemistry of ferromagnetic oxides. **Philips Research Report**, vol.9, p. 295-320, **1954**.

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

GRISEL, R. J. H., WESTSTRATE, C. J., GOOSSENS, A., CRAJÉ, M. W. J., KRAAN, A. M., NIEUWENHUYNS, B. E. "Oxidation of CO over Au/MO_x/Al₂O₃ multicomponent catalysis in a hydrogen-rich environment", **Catalysis Today**, vol. 72, p. 123-132, **2002**.

HAFNER, S. The absorption of some metal oxides with spinel structure, **Zeitschrift für Kristallographie**, vol.115, p.331-358, **1961**.

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**, vol. 115, p.301, **1989**.

HONG, C. S., RAVINDRANATHAN, P., AGRAWAL, D.K., ROY, R. Synthesis and sintering of mullite powders by the decomposition/combustion of aluminium nitrate amorphous fumed silica- urea mixtures. **Journal of Materials Science Letters**, vol.13, p.1072-1075, **1994**.

HUA, N., WANG, H., DU, Y., SHEN, M., YANG, P. Ultrafine Ru and γ -Fe₂O₃ particles supported on MgAl₂O₄ spinel for water-gas shift reaction. **Catalysis Communications**, vol.6, p. 491-496, **2005**.

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**, vol. 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**, vol. 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**, vol.111, p. 49–56, 2004.

ICHIKUMI, N.; SHIRAI, M. Surface structures and catalytic properties of supported niobium oxides **Catalysis Today**, vol. 28, p. 49, 1996.

IDAKIEV, V., TABAKOVA, T., YUAN, Z.-Y., SU, B.-L. Gold catalysts supported on mesoporous titania for low temperature water-gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, vol. 270, p. 135-141, 2004.

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

JESUS, A. A., LULA, R. P. T., COSTA, A. C. F. M., ANDRADE, H. M. C., MASCARENHAS, A. J. S. Alumunatos de níquel nanoestruturados preparados pelo método de combustão para a reação HTS. In: **6º Encontro de Catálise/ Escola de Catálise CAJUCAT**, 2005.

KALCHEV, M. G., ANDREEV, A. A. and ZOTOV, N. S. **Kinetics and Catalysis**, vol.36, p. 821, 1995.

KANEKO.K. Determination of pore size and pore distribution 1 – Adsorbents and Catalysis, **Journal Membrane Science**, vol. 96, p. 59-89, 1994.

KAPPEN, P., GRUNWALDT, J.-D., HAMMERSHOI, B.S., TRÖGER, T., CLAUSEN, B. S. The State of Cu Promoter Atoms in High-Temperature Shift Catalysts—An *in Situ* Fluorescence XAFS Study. **Journal of Catalysis**, vol. 98, p. 56-65, 2001.

KIMINAMI, R. H. G. A., FOLZ, D. C.; CLARK, D. E. Microwave synthesis of alumina powders. **Ceramic Bulletin**, vol. 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**, vol. 6, p. 427-432, **1988**.

KITTEL, C. Introdução à física do estado sólido. Rio de Janeiro: **Editora Guanabara Dois S. A.**, **1976**.

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

LARESE, C., CAMPOS-MARTINS, J. M., CALVINO, J., BLANCO, G., FIERRO, J. L. G., KANG, Z. C. Alumina- and Alumina–Zirconia-Supported Pt Sn Bimetallics: Microstructure and Performance for the *n*-Butane ODH Reaction. **Journal of Catalysis**, vol. 208, p. 467, 2002.

LARSON, A. C. and DREELE, R. B. V. Los Alamos National Laboratory. Los Alamos, EUA. Copyright, 1985-2001. The Regents of the University of California, **2001**.

LOUER, D. DICVOL91 For Windows, Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, **1993**.

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

MANASILP, A. and GULARI, E. “Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysis for fuel cell applications”, **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 37, p. 17-25, 2002.

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

MANOHARAN, S. S., PATIL, K. C. Combustion synthesis of metal chromite powders. **Journal of American Ceramic Society**, vol. 75, p. 1012-1015, 1992.

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**, vol. 11, p. 1552, **1996**.

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

MME (Ministério das Minas e Energia), **Plano de longo Prazo Projeção da Matriz – 2022**, Sumário Executivo, dezembro de 2002, p. 47-76. Disponível em: www.mme.gov.br, Acessado em: 01 agosto 2004.

MORENO, E. L. Propriedades de Catalisadores de Cobre Suportados em Aluminato de Zinco sob a Reação de Shift. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal da Bahia, **1996**.

MOZZI, R.L., PALADINO, A.E. Cations distributions in nonstoichiometric magnesium ferrite, **Journal of Chemical Physics**, vol. 39, p. 2, 1963.

MUTHURAMAN, M., DHAS, N. A., PATIL, K. C. Preparacion de zirconia- based color pigments by the combustion route. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, vol. 4, p. 115-120, **1996**.

NAGAI, M., ZAHIDUL, A.M., MATSUDA, K. Nano-structured nickel–molybdenum carbide catalyst for low-temperature water-gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, vol. 313, p. 137-145, **2006**.

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**, vol. 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**, vol.135, p. 177, **2004**.

PARK, J. W., JEONG, J. H., YOON, W. L., KIM, C. S., LEE, D. K., PARK, Y. K., HEE, Y. W. Selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream over Cu–Ce catalyst promoted with transition metals. **International Journal Hydrogen Energy**, vol. 30, p. 209, **2005**.

PENG, C. P., HWANG, C. C., HONG, C - K., CHEN, S – Y. A self – propagating high-temperature synthesis method for Ni-ferrite powder synthesis. **Materials Science Engineering B**, vol.107, p. 295-300, **2004**.

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

PUROHIT, R. D., SHARMA, B. P., PILLAI, K.T., TYAGI, A. K. Peptide inhibition of cytokine-stimulated aromatase activity in breast tissue fibroblasts. **Materials Research Bulletin**, vol. 36, p. 2711, **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 conditios on characteristics. **Ceramics Internacional**, vol. 23, p. 43-45, **1997**.

RAU G. H. Possible use of Fe/CO₂ fuel cells for CO₂ mitigation plus H₂ ad electricity production , **Energy Conversion and Management**, vol. 45, p. 13-14, 2003.

RAVINDRANATHAN, P., SKOMARNENI, S. ROY, R. Synthesis of lithium aluminate, mullite and coloured zirconia by a combustion process. **Journal of Materials Science Letters**, vol. 20, p. 71-79, **1981**.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing** 2^a ed., p.127, **1938**.

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 CO₂ Reforming of Methane, in Natural Gas Conversion II, Curry-Hyde, H.E; Howe, R. F., **Elsevier**, p.25, **1994**.

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

SEKAR, M. M. A., PATIL, K. C. Synthesis and properties of fine particles dielectric oxides materials. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 2, p.739-743, 1992.

SHISHIDO, T., YAMAMOTO, M., LI, D., TIAN, Y., MORIOKA, K., HONDA, M. SANO, T., TAKEHIRA, K. Water-gas shift reaction over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation. **Applied Catalysis A: General**, vol. 303, p. 62-71, **2006**.

SICKAFUS, K.E., WILLS, J.M., GRIMES, N.W. Structure of spinel, **Journal American Ceramic Society**, vol. 82, p. 3279, 1999.

SITE UFSCar, 2005 <http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/catalise>; acessado em dezembro de 2005.

SNYTNIKOV, P. V., SOBYANIN, V. A., BELYAEV, V.D. "Selective oxidation of carbon in excess hydrogen over Pt-, Ru- and Pd- supported catalysis", **Applied Catalysis A:General** , vol. 239, p. 149-156, **2003**.

SON, I. H. and LANE, A. M. Promotion of Pt/ γ -Al₂O₃ by Ce for Preferential Oxidation of CO in H₂. **Catalysis Letters**, vol. 76, p. 151, **2001**.

SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high temperature fuel cell. Challenges and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis Today**, vol. 77, p. 17, **2002**.

SOUSA, A. O.; SANTOS, T. S. M.; RANGEL, M. C. **XV Simpósio Iberoamericano de Catálise, 1996**.

SOUSA, E. C.; PORTO, M. G. C.; COSTA, A. C. F. M.; MASCARENHAS, A. J., ANDRADE, S. H. M. C. **Anais do 5º ENCAT**, Recife – PE, 24-26 de novembro CDROM, p.125-126, **2004**.

SOUZA, M. M. V. M. Geração de Hidrogênio a partir do Gás Natural para Células Combustíveis, **Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia, 2004**.

SOUZA-AGUIAR, E. F., APPEL, L. G.; MOTA, C. Natural gas chemical transformations: The path to refining in the future. **Catalysis Today**, vol.101, p. 3, **2005**.

SREEKUMAR, K.; JYOTHI, T.M.; MATHEW, T.; TALAWAR, M.B.; SUGUNAN, S.; RAO, B. S. Selective N-methylation of aniline with dimethyl carbonate over $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.2, 0.5, 0.8$ and 1.0) type systems. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol.159, p. 327 – 334, **2000**.

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

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

TABAKOVA, T., IDAKIEV, V., TENCHEV, K., BOCCUZZI, F. MANZOLI, M., CHIORINO, A., Pure hydrogen production on a new gold–thoria catalyst for fuel cell applications. **Applied Catalysis B : Environmental**, vol. 63, p. 94-103, **2006**.

TAKADA, T., BANDO, Y., KIYAMA, M., SHINJO, T., HOCINO, Y., LIDA, S., SUGINOO, M. (Eds.), **Proceedings of the International Conference on Ferrites**, Japan, July 1970, University of Tokyo Press, Japan, p. 29 – 31, **1971**.

TAKESAWA, N., IWASA, N. Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals. **Catalysis Today**, vol. 36, p. 36-45, **1997**.

TOLEDO, J. A., NAVA, N., MARTINEZ, M. Correlation between the magnetism of non-stoichiometric zinc ferrites and their catalytic activity for oxidative dehydrogenation of 1-butene. **Applied Catalysis A: General**, vol. 234, p. 137-144, **2002**.

TOLEDO, J. A., VALENZUELA, M. A., BOSCH, P., ARMENDÁRIZ, H., MONTOYA, A. Effect of Al³⁺ introduction into hydrothermally prepared ZnFe₂O₄ **Applied Catalysis A: General**, vol.198, p. 235-245, **2000**.

TRACKERAY, M.M., Spinel electrode for lithium batteries, **Journal American Ceramic Society**, vol. 82, p. 3347, **1999**.

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

TURDERA, E. M. V.; GUERRA, S. M.; ALMEIDA, R. A. Alocação de renda gasífera: uma análise do gasoduto Brasil-Bolívia, **Revista Brasileira de Energia**, vol. 6, p. 57 **1997**.

UYSAL, G., AKÝN, A.N., ONSAN, Z.I., YÝLDÝRÝM, R. Preferential CO oxidation over Pt-SnO₂/Al₂O₃ in hydrogen rich streams containing CO₂ and H₂O (CO removal from H₂ with PROX). **Catalysis Letters**, vol.111, p. 173, **2006**.

VALENZUELA, M. A., AGUILAR, G., BOSCH, P., AMENDARIZ, H., SALES, P., MONTOYA, A. **Catalysis Letters** , vol. 15, p. 179, **1992**.

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 ZnAl₂O₄. **Applied Catalysis A: General**, vol. 148, p. 315-324, **1997**.

VERWEY, E.J.W. and HEILMANN, E.L. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. **Journal of Chemical Physics**, vol. 15, p. 174-180, **1947**.

WALDRON, R. D. Infrared spectra of ferrites. **Physical Review A**, vol. 99, p. 1727-1735, **1955**.

WENDT, H., LINARDI, M., ARICÓ, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, vol. 25, n. 3, **2002**.

WRZYSZEZ, J., ZAWADZKI, M, TRZECIAK, A. M., and ZIÓŁKOWSKI, J. J. Rhodium complexes supported on zinc aluminate spinel as catalysts for hydroformylation and hydrogenation: preparation and activity **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol.189, p. 203-210, **2002**.

WRZYSZEZ, J., ZAWADZKI, M., TRAWAZYNSKI, J. Some catalytic properties of hydrothermally synthesised zinc aluminate spinel. **Applied Catalysis A: General**, vol. 210, 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**, vol. 298, p. 25-32, **2006**.

YAHIRO, H., NAKAYA, K., YAMAMOTO, T., SAIKI, K., YAMAMURA, H. Effect of calcination temperature on the catalytic activity of copper supported on α -alumina for the water-gas-shift reaction. **Catalysis Communications**, vol. 7, p.137-145, **2006**.

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

CAPÍTULO IX

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar os parâmetros da síntese de combustão, tais como, o teor e o tipo de combustível(anilina, ácido cítrico) e o tipo de precursor (acetato).
- Avaliar as condições de aquecimento (microondas, placa, bico de busen).
- Avaliar os catalisadores na WGSR com temperatura programada, observar se o catalisador é ativo com condições diferentes de velocidade e tempo.

CAPÍTULO X

10. PUBLICAÇÕES

A. C. F. M. Costa, D. A. Vieira, R. T. Lula, B. B. Barros, L. Gama, P. T. A. Santos, A. A. de Jesus, H. M. C. Andrade. Catalisadores $ZnFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$ Preparados por Reação de Combustão para Reação de Deslocamento do Gás de Vapor D'água (WGS) **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.1, 2 (2006) 01-08.

A. C. F. M. Costa, D. A. Vieira, R. P. T. Lula, H. M. C. Andrade, E. C. Sousa, L. Gama, P. T.A. Santos. Preparação do Suporte $ZnAl_2O_4$ via Reação de Combustão e sua Caracterização **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.1, 2 (2006) 37-45.

P. T. A. Santos, N. L. Freitas, L. Gama, A. A. de Jesus, H. M. C. Andrade, A. C. F. M. Costa. Síntese via reação de combustão de catalisadores de $NiAl_2O_4$ para a reação de deslocamento de vapor d'água. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.1, 2 (2006) 46-54.

P. T. A. Santos, B. S. Barros, A. C. F. M. Costa, L. Gama, A. A. Jesus, H. M. C. Andrade. EFEITO DO TIPO DE COMBUSTÍVEL NA SÍNTESE DO CATALISADOR $NiFe_2O_4$ PARA REAÇÃO DE DESLOCAMENTO DO GÁS ÁGUA (WGS): In: **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2006.

P. T. A. Santos, A. C. F. M. Costa, H. M.C. Andrade, A. A. Jesus, L. Gama. EVALUATION OF THE CATALYZER $NiAl_{1,0}Fe_{1,0}O_4$ IN THE SHIFT WATER GAS REACTION, **Materials 2007**, Porto April 2007. (trabalho aceito)