



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



**MUNIQUE SILVA DE LIMA**

***DESENVOLVIMENTO DE NANOFERRITAS DE COBALTO PARA USO COMO  
CATALISADOR NO PROCESSO DE WGSR (WATER GAS SHIFT REACTION)***

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa (UAEMa -UFCG)

Co-Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sazaki (DF-UFC)

CAMPINA GRANDE - PB

Dezembro/2010

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

***DESENVOLVIMENTO DE NANOFERRITAS DE COBALTO PARA USO COMO  
CATALISADOR NO PROCESSO DE WGSR (WATER GAS SHIFT REACTION)***

MunIQUE SILVA de Lima

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

Orientadora: Dra. Ana Cristina F. de Melo Costa

Co-orientador: Dr. José Marcos Sazaki

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande

Dezembro/2010



L732d Lima, Munique Silva de  
Desenvolvimento de nanoferritas de cobalto para uso como catalisador no processo de WGSR (Water Shift Reaction) / Munique Silva de Lima. - Campina Grande, 2010.  
94 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Ciencia e Engenharia de Materiais) - Unversidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias e Tecnologia.

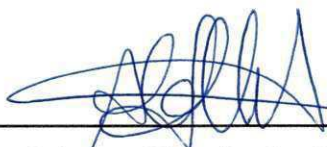
1. Ferrita de Cobalto 2. Reacao de Combustao 3. Fontes de Aquecimento 4. Reacoes de Deslocamento de Vapor d'Agua (WGSR) 5. Dissertacao I. Costa, Ana Cristina Figueiredo de Melo, Dra. II. Sazaki, Jose Marcos, Dr. III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB). IV. Título

CDU 669.112.228'25(043)

**DESENVOLVIMENTO DE NANOFERRITAS DE COBALTO PARA USO COMO  
CATALISADOR PARA PROCESSO DE WGSR (WATER GAS SHIFT  
REACTION.**

**Munique Silva de Lima**

Dissertação Aprovada em 02/12/2010 pela banca examinadora constituída dos  
seguintes membros:



---

Dr<sup>a</sup>. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Orientadora

UAEMa – UFCG




---

Dr<sup>a</sup>. Diane de Fátima Oliveira

Examinadora Externa

DQE - UEPB



---

Dr. Vimário Simões Silva

Examinador Externo

UAEQ-UFCG



Um mestrado envolve coisas que não se limitam apenas a resumos, artigos, livros, pesquisas e experimentos. Envolve a vida de um ser humano, que simplesmente tem que aprender a depender de outras pessoas, mesmo quando não se deseja isso. Amigos são essenciais; família, mesmo distante, é o suporte; dinheiro não é tudo, mas é muito necessário. Orientador não são todos iguais, apesar de que acho que certas atitudes são iguais. Mas acho que seja quem for meu orientador, até eu me adaptar com esta pessoa vou ficar tensa no dia anterior. Meus verdadeiros amigos estão aqui mesmo, sem estar aqui fisicamente. Quando as pessoas lhe enxergam e lhe aceitam sem tantas ilusões, você vai ver, pessoas boas vão estar à sua volta e o melhor, querendo ver você crescer. Apesar de todos os conflitos, de todas as crises existenciais que vivo e ainda vou viver, sei que no fim eu vou ficar bem.

**Munique Lima**

*Aos meus pais CIDA e ADEMIR,  
A minha querida Avó Rita (In Memoriam).*

## **VITAE DO CANDIDATO**

- Técnica em Edificações – IFPB (2008).
- Tecnólogo em Construção de Edifício - IFPB (2008).

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que em todos os momentos de minha vida esteve presente, mesmo quando tudo parecia distante e impossível.

Aos meus pais por serem a minha certeza nos momentos em que esse Universo é tão estranho. E à minha família, que mesmo longe fisicamente sempre esteve presente; em especial a minha bonequinha (Tayná Gabrielly), que teve que aprender, apesar de sua pouca idade, a lidar com a minha ausência parcial.

Aos amigos e companheiros de mestrado e de turma, em especial à Criseulda, Taciana, Flavinha, Jean-Pierre, Josy e Keyla, por me acolherem tão bem aqui em Campina Grande e fazerem da minha estadia aqui uma experiência única.

Aos amigos mais chegados que irmão Daniela Rodrigues “Niela”, Danielle Nascimento “Dani”, Maryelzy Felipe “Mary” e Camila Almeida “Mila”. Enquanto eu respirar vou me lembrar de vocês. Obrigada pelo suporte e apoio, vocês foram mais que amigas, foram irmãs.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC), em especial aos mais próximos (Polyana Tarciana “Poliamida”, Patrícia Costa “Paty”, Débora Vieira “cabeção”, Pollyana Caetano “Poly”, Verônica Cristina “Potência”) que trabalharam no laboratório durante o decorrer da pesquisa.

A Professora Dra. Ana Cristina F. de Melo Costa, pela orientação e confiança em mim depositada.

Ao professor Dr. Marcos Jose Sazaki pela realização do refinamento dos parâmetros estruturais que foi realizado no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará – UFC.

A Professora Dra. Heloysa Martins Carvalho de Andrade, pelos ensaios catalíticos.

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

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Tenho certeza que sem apoio direto e indireto de vocês a realização desta conquista não seria possível, portanto simplesmente OBRIGADA!

## RESUMO

O objetivo deste trabalho envolve a preparação de ferritas de cobalto por reação de combustão. As condições de aquecimento externo: base cerâmica, forno resistivo mufla, e forno microondas foram utilizados com intuito de investigar a influência sobre a estrutura e morfologia das amostras sintetizadas. As amostras foram preparadas por reação de combustão de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos, de forma a estabelecer a estequiometria da fase desejada. Medição da temperatura e do tempo da chama de combustão foi realizada durante as sínteses. As amostras de ferrita assim produzidas foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de fluorescência de raios-X; e morfologicamente por análise textural e microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram testadas e avaliadas o desempenho em reações de deslocamento de vapor d'água (WGRS). Os resultados identificaram que para todas as condições de aquecimento utilizadas houve a formação única da fase do espinélio inverso  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanométricas, com tamanho de cristalito variando entre 38 a 40 nm e anisotropia nos planos de difração. Os espectros de infravermelho apresentaram bandas características de vibrações tetraédricas e octaédricas características das vibrações de coordenação 4 para o cátion ferro III e 6 para os cátions ferro III e cobalto II. A condição do aquecimento na base cerâmica levou a formação de amostras com um tamanho de cristalito 5,26% maior que as demais formas de aquecimento e a maior área superficial ( $4,194 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Todas as amostras apresentaram morfologia constituída de aglomerados irregulares na forma de esponjas com elevada porosidade interpartícula. As amostras apresentaram características mesoporosa com histerese tipo II e loop da histerese H3. A amostra sintetizada no forno mufla apresentou a maior taxa de conversão com 56% e a amostra sintetizada na base cerâmica apresentou maior seletividade com 90,19% para o sistema de WGRS.

## ABSTRACT

The aim of this work was to prepare cobalt ferrites by combustion reaction. The conditions of external heating: ceramic base, resistive muffle furnace, and microwave oven were used in order to investigate the influence on the structure and morphology of the synthesized samples. In order to establish the stoichiometry of the desired phase, samples were prepared according to the theory of propellants and explosives. Temperature of measurement and combustion time flame was performed during the synthesis. The samples of ferrite produced were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, X-ray fluorescence spectroscopy, texture analysis, differential thermal analysis, and thermal gravimetric and scanning electron microscopy. The samples were tested and evaluated the performance in displacement reactions of water vapor (WGRS). The results showed that for every condition of heating used there was the formation of single inverse spinel phase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , with crystallite size ranging between 38 - 40 nm and anisotropy of planes diffraction. The infrared spectrum showed characteristic bands of tetrahedral and octahedral vibration characteristics of the vibrations of the coordination 4 for iron III cations and 4 and 6, for iron III and cobalt II cations, respectively. The condition of the heating on ceramic base led to the formation of samples with a crystallite size 5.26% greater than other forms of heating and higher surface area ( $4.194 \text{ m}^2/\text{g}$ ). All samples showed a morphology consisting of irregular clusters in the form of sponges with high interparticle porosity. The samples showed mesoporous characteristics with hysteresis type II and loop of hysteresis H3. The sample synthesized in a muffle furnace showed the highest conversion rate of 56% and the sample synthesized in the ceramic base showed greater selectivity with 90.19% for the WGRS system.

## PUBLICAÇÕES

M. S. Lima, J.-P.L. M. L. Sousa, D. A. Vieira, H. L. Lira, J. M. Sasaki, A. C. F. M. Costa. Morphologic and Structural Characterization of the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Synthesized by Combustion Reaction. *Materials Science Forum* 660-661 (2010) 904-909.

M. S. Lima; D. A. Vieira; A. C. F. M. Costa; J. M. Sasaki. Síntese de ferritas de cobalto obtidas por reação de combustão usando a glicina. VI Encontro Técnico de Materiais e Química, 2010.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sítio preferencial da energia dos cátions para vários íons metal de transição nos sítios A ou B.	26
Figura 2- Os diferentes tipos de processos de transferência de calor (a) condução, (b) convecção e (c) radiação.	37
Figura 3 - Desenho esquemático da base cerâmica com resistência.	48
Figura 4 - Desenho esquemático do forno mufla.	49
Figura 5 - Desenho Esquemático do forno microondas.	51
Figura 6 – Fluxograma geral da obtenção das amostras de ferritas de cobalto.	58
Figura 7 – Cadinho acoplado a base cerâmica com resistência.	58
Figura 8 - Forno resistivo tipo mufla para obtenção de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .	59
Figura 9 - Forno de microondas usado para obtenção de $\text{Co Fe}_2\text{O}_4$ .	59
Figura 10 - (a) Diluição dos reagentes; (b) liberação de gases durante a reação; (c) reação de combustão.	60
Figura 11 - (a) Reagentes pesados; (b) liberação de gases; (c) reação de combustão.	60
Figura 12 - (a) Reagentes após pesagem; (b) microondas fechado com cadinho no interior e pré-programado para a reação; (c) após a reação.	61
Figura 13 - Temperatura em função do tempo de reação para as amostras ferritas de cobalto obtidas por reação de combustão para as amostras FCG1 e FCG2.	62
Figura 14 – Difractogramas de raios-X das amostras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ para as formas de aquecimento na base cerâmica (FCG1), forno mufla (FCG2) e forno microondas (FCG3).	64
Figura 15 - Espectros vibracionais na região do infravermelho, na faixa de $4000 - 400\text{cm}^{-1}$ , das amostras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .	69
Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura dos suportes FCG1(a) com aumento de 1000 vezes e (b) com aumento de 7000 vezes.	72



- Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura dos suportes FCG2 (a) com aumento de 1000 vezes e (b) com aumento de 7000 vezes. 73
- Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura dos suportes FCG3 (a) com aumento de 1000 vezes e (b) com aumento de 7000 vezes. 74
- Figura 19 - Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  de  $CoFe_2O_4$ . 75
- Figura 20 - Temperatura em função da conversão CO (%). 78
- Figura 21 - Temperatura em função da seletividade  $CO_2$  (%). 79

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa.	24
Tabela 2 - Tipos de chama.	33
Tabela 3 - Reagentes utilizados para a obtenção das amostras de catalisadores de ferritas de cobalto.	46
Tabela 4 - Código das amostras e sua respectiva fonte de aquecimento e a quantidade de reagentes necessários utilizados.	50
Tabela 5- Características da síntese de reação por combustão com relação à cor, tempo e temperatura da chama de combustão.	63
Tabela 6 – Índices de reflexões basais (hkl), ângulo $2\theta$ , tamanho de cristalito para cada reflexão basal para amostra FCG1.	65
Tabela 7 – Índices de reflexões basais (hkl), ângulo $2\theta$ , tamanho de cristalito para cada reflexão basal para amostra FCG2.	65
Tabela 8 – Índices de reflexões basais (hkl), ângulo $2\theta$ , tamanho de cristalito para cada reflexão basal para amostra FCG3.	66
Tabela 9 - Tamanho médio de cristalito e microdeformação e parâmetros de rede das amostras de ferrita de cobalto sintetizadas.	67
Tabela 10 - Porcentagem dos óxidos obtidos por fluorescência de raios-X das amostras de ferritas de cobalto sintetizadas.	69
Tabela 11- Tabela comparativa dos estiramentos vibracionais das amostras $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .	70
Tabela 12 - Valores de área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume de poro ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poros ( $D_p$ ).	76
Tabela 13 - Valores de conversão $\text{CO}$ , seletividade $\text{CO}_2$ e temperatura para as amostras FCG1, FCG2 e FCG3 avaliados na reação de deslocamento de gás d'água (WGSR).	77

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

FCG1 – ferrita preparada por reação de combustão com glicina placa espiral

FCG2 – ferrita preparada por reação de combustão com glicina forno mufla

FCG3 – ferrita preparada por reação de combustão com glicina microondas

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  – ferrita de Cobalto

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  – hematita

$\delta$  - grau de inversão

BPR- ball-to powder weight ratio (peso das bolas)

FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy

MEV – microscopia eletrônica de varredura

BET – Braunauer, Emmet e Teller

BJH – Bannet, Joyner e Halenda

CNPq - Conselho Nacional de Pesquisa Científica

UFMG – Universidade Federal de Campina Grande

UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

UFBA – Universidade Federal da Bahia

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1 OBJETIVOS.....	21
1.1.1 Objetivo Geral .....	21
1.1.2 Objetivos Específicos .....	21
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
2.1 AS FERRITAS.....	23
2.2 FERRITA DE COBALTO.....	26
2.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE FERRITAS DE COBALTO.....	29
2.4 REAÇÃO DE COMBUSTÃO.....	31
2.5 TRANSFERÊNCIA DE CALOR E AS FORMAS DE AQUECIMENTO .....	35
2.6 CATÁLISE.....	37
2.7 REAÇÃO DE DESLOCAMENTO DE VAPOR DE ÁGUA.....	411
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	46
3.1 MATERIAIS.....	46
3.2 SÍNTESES DOS CATALISADORES.....	46
3.2.1 Procedimento I – Base Cerâmica (Figura 3).....	48
3.2.2 Procedimento II – Forno Resistivo Tipo Mufla (Figura 4) .....	48
3.2.3 Procedimento III - Forno Microondas (Figura 5) .....	49
3.3 TEMPERATURA, TEMPO E COR DA CHAMA DE COMBUSTÃO .....	51
3.4 CARACTERIZAÇÕES .....	52
3.4.1 Difração de Raios X - (DRX).....	52
3.4.2 Método Rietveld.....	52
3.4.3 Tamanho de Cristalito.....	54
3.4.4 Análise Química por Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva - (EDS) .....	54
3.4.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	54
3.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
3.4.7 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio .....	55

3.5 TESTES CATALÍTICOS.....	56
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>57</b>
4.1 ETAPA I – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FERRITA DE COBALTO.....	57
4.2 ETAPA II – TESTES CATALÍTICOS.....	76
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>80</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>82</b>
<b>APÊNDICE I.....</b>	<b>94</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Diante do aumento do consumo mundial de petróleo e de sua iminente escassez, fontes de energia alternativa vêm sendo pesquisadas e avaliadas para que supram de forma eficaz as necessidades energéticas atuais. Porém, uma das grandes preocupações que acompanha estas fontes alternativas, é o impacto ambiental que estas trarão junto consigo. Devido à crescente preocupação com o controle da poluição ambiental, tem sido dada grande atenção à utilização de células combustíveis, devido ao alto rendimento energético e à baixa emissão de poluentes ambientais.

Entre os combustíveis para emprego em células combustíveis, o hidrogênio (H<sub>2</sub>) é o mais eficiente. No entanto, para que se possa utilizar o H<sub>2</sub> como combustível, primeiro é necessário produzi-lo. No setor de gás natural, a reforma à vapor é um dos processos industriais mais empregados na conversão do gás natural, ou da nafta de petróleo, em gás de síntese (CO + H<sub>2</sub>). Dentre os processos de reforma, a etapa realizada com vapor de metano (CH<sub>4</sub>) é a mais desenvolvida industrialmente devido à disponibilidade do gás natural, rico em CH<sub>4</sub> (COSTA et al, 2002 ; SRIVASTAVA et al, 1990).

A reforma de hidrocarbonetos, em presença de vapor, é a principal via de obtenção de hidrogênio de alta pureza, para diversas aplicações industriais, tais como síntese de amônia, reações de hidrogenação e reforma catalítica de nafta de petróleo. Mas, como no processo de reforma a vapor para produção de hidrogênio há, inevitavelmente, a formação de CO. A reação de deslocamento de vapor d'água (WGSR - water gas shift reaction) vem sendo aplicada para decrescer a concentração de CO e aumentar a produção de hidrogênio para a maioria das unidades de processamento de H<sub>2</sub>. Esse processo envolve diversas etapas, incluindo a conversão do monóxido a dióxido de carbono com vapor d'água, uma reação reversível e moderadamente exotérmica:  $\text{CO (g) + H}_2\text{O (g) } \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g) + H}_2 \text{ (g)}$  (JACOBS et. al, 1994).

Em plantas industriais, essa reação remove o monóxido de carbono residual, em correntes gasosas provenientes da reforma do gás natural ou da nafta de petróleo, que atua como veneno para o catalisador de síntese de amônia e diversos catalisadores metálicos, usados na hidrogenação (YIN et al, 1995). Além disso, a reação contribui para o aumento da produção de hidrogênio (LIMA et. al, 1998). Nestes processos faz-se uso de um catalisador, substância que realiza a conversão em condições de pressão mais reduzidas.

Nos últimos anos, o desenvolvimento de materiais nanoestruturados para uso em catálise tem ganhado grande impulso. Isto porque a catálise é um processo que acontece na superfície e 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 permita o acesso dos reagentes aos centros hospedeiros.

Historicamente, as ferritas nanométricas do tipo espinélio ( $A^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ ) tem atraído considerável atenção nos últimos anos em aplicações tecnológicas como absorvedores de radiação eletromagnética para frequências na faixa das microondas, ferrofluidos, em sistemas de refrigeração magnética e em especial em catálise (COSTA et. al, 2001; SRIVASTAVA et. al, 1990). Hoje, estas ferritas já apresentam propriedades catalíticas bem estabelecidas para muitas reações, como de hidrogenação oxidativa de hidrocarbonetos, decomposição de alcoóis, oxidação seletiva de monóxido de carbono, decomposição de peróxido de hidrogênio e hidrodesulfurização do petróleo cru. As propriedades catalíticas dos ferro-espinélios vão depender crucialmente da distribuição de cátions entre os sítios octaédricos e tetraédricos na estrutura do espinélio. Ou seja, a atividade catalítica vai depender das posições dos sítios octaédricos, os quais são mais externos que os sítios tetraédricos. Então, os sítios tetraédricos são considerados sítios inativos e que não contribuem para esta atividade (JACOBS et. al, 1994).

O método cerâmico usual de preparação de ferro-espinélios leva a preparação de partículas agregadas e com baixa homogeneidade, que conseqüentemente apresentam baixas áreas superficiais. Porém, várias outras técnicas têm sido desenvolvidas para produzir estes catalisadores à base de ferritas nanométricas, tais como: coprecipitação (YIN et al. 1995), síntese hidrotérmica (LIMA et al. 1998), sol-gel (JACOBS et al. 1994), spray drying (TSUJI et al. 1996), citrato precursor (KOMARMENI et al. 1988) e aerolização (KONISHI et al. 1996). Em particular, a síntese por reação de combustão vem apresentando um grande potencial na preparação das ferritas (CHEN, HE, 2001; YAN et al. 1999), visto que estas vêm apresentando elevada área específica e que são semelhantes àquelas obtidas por outros métodos (sol-gel e reação em estado sólido) com relação ao parâmetro de rede e tamanho de partículas.

O desenvolvimento da ciência dos materiais, particularmente na última década, tem produzido uma grande variedade de sólidos porosos e estruturados que tem encontrado aplicações importantes na catálise em 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, uma vez que, 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).

A reforma do gás natural tem sido realizada na indústria desde a década de 30. A reforma de hidrocarbonetos, em presença de vapor, é o principal processo usado para a produção de hidrogênio de alta pureza e gás de síntese (mistura de  $H_2$  e CO), importantes na produção da amônia e metanol, nos processos de tratamento e craqueamento com hidrogênio e em outros processos da indústria petroquímica. 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), para a síntese de outros hidrocarbonetos ou para a produção de gás de síntese (FONTES et al, 2004).

A reforma a vapor é a alternativa mais promissora na atualidade. Mas no processo de reforma a vapor para produção de hidrogênio há, inevitavelmente, a formação de CO. Por isso a reação de water gás shift tem sido aplicada para decrescer a concentração de CO e aumentar a produção de hidrogênio para a maioria das unidades de processamento de  $H_2$ . A formulação de um catalisador mais estável, mais ativo e mais seletivo e que seja particularmente menos sensível a impurezas contidas nos hidrocarbonetos, com baixo custo, é de grande importância tecnológica atual.

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 citados, a motivação para o desenvolvimento deste trabalho foi impulsionada pelos seguintes fatores:

- ✓ a necessidade do desenvolvimento de novas pesquisas sobre a preparação de novos catalisadores por métodos de síntese por reação de combustão com elevada área superficial e tamanho de poros adequados que possibilite boa eficiência catalítica para reação de deslocamento de vapor d'água (WGRS) visando uma maior produção de hidrogênio com uma menor liberação de CO;
- ✓ a técnica de reação por combustão ter se apresentado eficiência e promissora para obtenção de vários sistemas cerâmicos tanto em escala de laboratório, como em produção em grande escala;
- ✓ a inexistência de estudos sistemáticos que envolvam de forma detalhada a preparação de catalisadores a base de ferrita de cobalto utilizando o método de síntese química via reação de combustão avaliando a influência das formas de aquecimento externo e do tipo de combustível utilizado na síntese por reação de combustão;
- ✓ as propriedades físico-químicas excelentes, como estabilidade térmica e química da ferrita de cobalto, o que possibilita seu uso em diferentes processos químicos.

## *1.1 OBJETIVOS*

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Preparar catalisadores a base de ferritas de cobalto pelo método de síntese por reação de combustão e investigar o efeito dos diferentes meios de aquecimento externo na síntese e nas características estruturais, morfológicas e catalíticas das amostras de ferrita de cobalto.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

- ✓ Sintetizar ferritas de cobalto pelo método de síntese de reação de combustão e avaliar a influência das condições de aquecimento externo utilizadas para reação: base cerâmica com resistência em espiral, forno resistivo tipo mufla e forno microondas;

- ✓ Verificar a medição dos parâmetros temperatura em função do tempo de reação e medição da temperatura máxima e tempo de chama de combustão durante as reações;
- ✓ Caracterizar os catalisadores por difração de raios-X (DRX), infravermelho e espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX) e análise termogravimétrica;
- ✓ Caracterizar morfologicamente os catalisadores por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise textural;
- ✓ Avaliar a eficiência dos catalisadores na reação de deslocamento do gás de vapor d'água em alta temperatura (WGSR), utilizando testes catalíticos exploratórios em escala de bancada.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 AS FERRITAS

As ferritas são materiais ferromagnéticos que exibem magnetização espontânea, ou seja, o somatório de todos os momentos magnéticos não é nulo. As ferritas são estruturas compostas por ânions de oxigênio  $O^{2-}$  (raio atômico 1,3Å) cercado por cátions  $M^{2+}$  (raio atômico 0,7 - 0,8 Å). Cada elétron desemparelhado no spin produz um momento magnético medido como 1 magnéton de Bohr ( $1\mu_B$ ). Esse fenômeno tem origem na chamada interação de super troca entre os orbitais  $3d$  dos íons metálicos e os orbitais  $2p$  dos íons de oxigênio. A forma do orbital  $p$  do íon oxigênio sugere que a interação seja mais forte quando o ângulo de ligação metal-oxigênio for próximo de  $180^\circ$ . A interação de super troca entre os sítios  $A-O-A$  ou  $B-O-B$  são fracas e não resultam no alinhamento dos spins (PEDROZA, 2007).

As ferritas contêm ferro como componente predominante, com estruturas cristalinas e composições químicas variadas. Genericamente, podem ser consideradas como produtos da reação entre hematita ( $Fe_2O_3$ ) e outros óxidos metálicos. A composição química geral pode ser representada pela Equação (1):



onde:  $M$  é um cátion metálico de valência  $k^+$ ;  $m$  e  $n$  são números inteiros (MUSIC, 1997 apud PEDROZA, 2007). Cristalograficamente, as ferritas podem ser divididas em quatro grupos:

- ✓ espinélio tem como fórmula geral  $AB_2O_4$ , tendo sua cela unitária:  $A_8B_{16}O_{32}$ . Nestas estruturas a distribuição dos cátions se dá com 8 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédrico. Os espinélio podem ser classificados em espinélio normais ou em espinélios inversos. Como exemplo ( $MgAl_2O_4$ ).
- ✓ magnetoplumbita (tipo hexagonal), de fórmula geral  $AFe_{12}O_{19}$  ou  $AO.6Fe_2O_3$  onde  $A$  pode ser Ba, Sr, ou Pb. Como exemplo a ferrita de bário ( $BaFe_{12}O_{19}$ ).
- ✓ granadas (garnets), de formula geral  $A_3B_2(SiO_4)_3$  em que  $A = Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}$  ou  $Ca$  e  $B = Al, Fe^{3+}$ , ou  $Cr$ ; cúbico. Grossularia é um exemplo ( $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ ).
- ✓ perovskita que deriva o seu nome do mineral titanato de cálcio ( $CaTiO_3$ ) conhecido como perovskita, são estruturas com fórmula química  $ABO_3$ . Em que  $A = Pb, Ba, Ca, Sr$  e  $B = Ti, Nb, Mg, Ta$ . Geralmente são materiais cerâmicos que combinam

elementos metálicos com não metálicos, freqüentemente oxigênio, possuindo um arranjo atômico particular.

Dentro dos quatro grupos de ferritas, o que tem despertado maior interesse tecnológico é o grupo das ferritas espinélio em razão das suas propriedades magnéticas, ópticas e elétricas, o que resulta em uma grande quantidade de aplicações.

A fórmula geral de uma estrutura espinélio ideal é  $(A)[B]_2O_4$ , sendo A os sítios tetraédricos e B os sítios octaédricos de uma unidade cúbica. Estes sítios são ocupados por cátions metálicos com diferentes valências, de modo que a estrutura final é considerada bastante complexa. O parâmetro de rede destas estruturas é tipicamente da ordem de 8 Å. Existem oito subunidades de fórmula  $(A)[B]_2O_4$  para cada célula unitária, onde cada subunidade é formada por 4 íons de oxigênio num arranjo CFC, constituído de 8 sítios tetraédricos (número de coordenação 4) e 4 sítios octaédricos (número de coordenação 6), totalizando na célula unitária 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos. Porém, para manter a neutralidade de cargas na rede cúbica, apenas uma fração de 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos por cátions di e trivalentes.

Para indicar a distribuição de cátions em relação aos sítios tetraédricos e octaédricos, adota-se uma convenção apresentadas na forma  $[M^{II}]\{M_2^{III}\}O_4$ , em que [ ] representa sítios tetraédricos, { } representa sítios octaédricos e M representa o íon metálico bivalente no sítio tetraédrico e íon metálico trivalente no sítio octaédrico (FAIRWEATHER et al. 1952).

Dependo da estrutura iônica dos cátions podem-se classificar a estrutura espinélio em espinélio normal-  $A(B)_2O_4$  ou  $(A^{2+}) [B^{3+}B^{3+}]O_4$  e, espinélio inverso-  $B(AB)O_4$  ou  $(B^{3+})[A^{2+}B^{3+}]O_4$  (CULLITY, 1972). A Tabela 1 apresenta a distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa (CULLITY, 1972).

Tabela 1 - Distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa.

Tipo de sítio	Número disponível	Número ocupado	Espinélio normal	Espinélio inverso
Tetraédrico (A)	64	8	$8M^{2+}$	$8Fe^{3+}$
Octaédrico (B)	32	16	$16Fe^{3+}$	$8Fe^{3+}$ e $8M^{2+}$

Fonte: (CULLITY, 1972).

Muitos espinélios de ocorrência natural têm distribuição de cátions intermediária entre os tipos normal e invertida. A distribuição iônica pode ocorrer com alguma inversão  $\delta$ , nas ferritas com estrutura do espinélio, onde  $\delta$  é o grau de inversão. Para espinélio normal  $\delta = 0$  e para espinélio invertido  $\delta = 1$ . Quando  $0 < \delta < 1$  é chamado de “parcialmente invertidos” ou “mistos aleatórios”, onde as propriedades desses materiais dependem dos tipos de cátions e do grau de inversão.

Segundo Moura (2008), as ferritas simples, com estrutura espinélio, possuem apenas um cátion divalente nos sítios tetraédricos e íon ferro III nos sítios octaédricos. Entretanto, por substituição iônica (defeitos de rede pontuais) mediante reações de estado sólido têm-se uma maneira de sintetizar ferritas mistas, como exemplo, as ferritas de MnZn, NiZn, MgMn, MgZn além de muitas outras. A distribuição dos íons entre os dois tipos de sítios (octaédricos e tetraédricos) é determinada por um balanço de energia na rede cristalina, sendo que em altas temperaturas esta distribuição é aleatória. Porém, alguns cátions apresentam reconhecidamente certa preferência entre os sítios cristalográficos na temperatura ambiente (BONGERS et al. 1968).

A ocupação original dos sítios normal e inverso é baseada na valência iônica. Outros fatores como o tamanho do cátion, campo cristalino, são de fundamental importância para a seleção dos sítios. A Figura 1 mostra as energias preferenciais dos sítios calculados e observados para alguns cátions na ferrita espinélio. A seqüência dos cátions na abscissa é escolhida simplesmente em termos do aumento preferencial dos sítios octaédricos observado e calculado (ROBERT, 1942).

É importante notar que  $Zn^{2+}$  tem uma preferência mais forte para ocupar o sítio A do que os outros íons. Os dados da Figura 1 podem ser usados para determinar a distribuição de um determinado jogo de íons e metais de transição entre o sítio A e B (ROBERT, 1942).

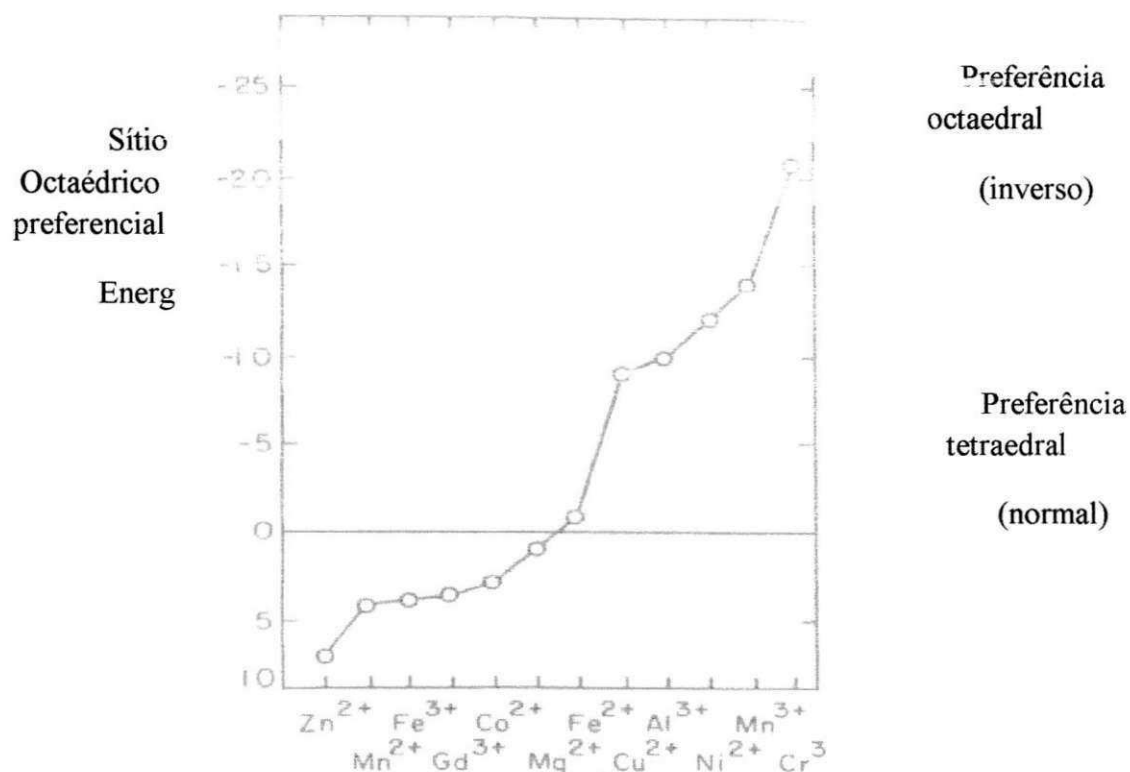


Figura 21 - Sítio preferencial da energia dos cátions para vários íons metal de transição nos sítios A ou B.

Fonte: (ROBERT, 1942).

Desta forma, dependendo do efeito da substituição e da quantidade do íon nos sítios tetraédricos e octaédricos na rede espinélio, pode-se alterar as características elétricas e magnéticas do produto final, tais como resistividade elétrica, magnetização de saturação, permeabilidade magnética, entre outras grandezas (REZLESCU, 2000).

## 2.2 FERRITA DE COBALTO

Ferrita de cobalto são de grande interesse, por causa das suas propriedades magnéticas, tais como: magneto-resistência e magnetoóptica, e das suas aplicações em ferrofluidos, dispositivos de estocagem magnética, carregador de fármacos e imagem por ressonância magnética. A ferrita de cobalto apresenta alta coercividade (5400 Oe no CGS e 430380 A/m no S. I.), magnetização de saturação moderada (cerca de 80 emug<sup>-1</sup> e 80 Am<sup>2</sup>Kg<sup>-1</sup> no S. I.), estabilidade mecânica, necessária para uso como mídia de gravação de alta densidade (Lee et al. 1998).

A  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  é um material ferrimagnético que à temperatura ambiente apresenta estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio inversa. Contudo tem se encontrado que na verdade a estrutura é parcialmente inversa com a fórmula  $(\text{Co}_{\delta}^{+2}\text{Fe}_{1-\delta}^{3+})[\text{Co}_{1-\delta}^{2+}\text{Fe}_{1+\delta}^{3+}]$ , onde o valor de  $\delta$  depende do tratamento térmico. O grau de inversão da ferrita de cobalto depende do método de preparação e do tratamento térmico (SAWATZKV et al. 1968; NA e LEE 1999; SICHU et al. 2000). Este grau de inversão varia de 0,61 a 0,87 para amostras resfriadas lentamente e rapidamente, respectivamente (SHAFI et. al, 1998).

Dentro das diversas possibilidades de aplicações tecnológicas das ferritas de cobalto diante de suas propriedades características, seja ela dielétrica, térmica, magnética, química e mecânica, buscou-se realizar um levantamento na plataforma da Science Direct, usando como palavras-chaves “ $\text{Co}_2\text{FeO}_4$ , reação de combustão, síntese”, limitando o período dos últimos dez anos até o mês de junho de 2010, dos artigos foram considerados os mais relevantes relativo a síntese, caracterização e aplicação das ferritas de cobalto. Uma grande quantidade de trabalhos investiga as propriedades e características do material, em especial as propriedades dielétricas e as propriedades.

Classificando esses trabalhos como *aplicações*, foram nomeadas de: caracterização (22,43%) que são trabalhos que tem seu enfoque direcionado para as características estruturais e morfológicas citando alguns parâmetros como a variação de temperatura, tempo de sinterização, a forma de obtenção e/ou a estequiometria (composição), comparação de métodos de obtenção, mas não especificam o tipo de aplicação a que o material obtido se destina; propriedades (27,1%) referem-se a trabalhos que estudam as propriedades magnéticas (comportamento magnético, curva de histerese permeabilidade, coercividade, entre outras) e propriedades dielétricas das ferritas de cobalto, mas não especifica a aplicação e outras (16,82%), referem-se a aplicações variadas, como exemplo pode-se citar na área de biomedicina (hipertermia).

Identificou-se que, 6,54% dos trabalhos utilizam a ferrita de cobalto como catalisadores. O trabalho de Chang e Liu (2009), o material catalisou a oxidação de anilinas no azobenzeno correspondente de forma eficiente com o peróxido de hidrogênio como oxidante. Foi observado que o catalisador pode ser reciclado sem perder a atividade. Akl et al.(2009), descreveu a preparação de ferrita de cobalto porosa por meio do método sol-gel, investigando suas propriedades catalíticas. Os autores reportaram que a alta porosidade das amostras calcinadas em temperaturas abaixo de  $500^\circ\text{C}$  permitiu a difusão das moléculas no



interior dos poros e seu fácil acesso aos locais de superfície catalítica. Por outro lado, a inatividade catalítica das amostras tratadas em temperaturas superiores a 600°C foi devido à baixa área superficial e o volume de poros pequenos que limitaram o acesso dos sítios catalíticos, além da ausência de grupos OH da superfície. Os autores relataram, que *atividade catalítica* desses materiais foi encontrada por ser essencialmente devido a existência de grupos OH da superfície residual que não sofreram condensação.

A preparação de filmes finos no trabalho de Lee e Kang (2005) possibilita a miniaturização de modernos aparelhos eletrônicos e em aplicações biomédicas. Axelsson et al. (2009), analisou a influência do oxigênio pós-recozimento nos filmes finos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sobre as propriedades magnéticas que mostraram reorganização da estrutura do cristal que ocorre durante o pós-tratamento térmico do processo, os filmes são utilizados em compósitos eletromagnéticos.

Kim et al. (2008) sintetizaram pelo método de coprecitação, obtendo partículas superparamagnéticas de ferritas substituído  $[\text{Fe}_1\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x\text{Fe}_2\text{O}_4]$ , B = Mn, Co] e seus ácidos graxos revestido à base de água ferrofluidos biocompatíveis com sucesso. Os autores observaram que o tamanho das partículas e sua distribuição são importantes para qualquer aplicação na área de biomédica. No processo utilizado neste trabalho foi identificado que, o tamanho das partículas depende da composição da ferrita, temperatura de aquecimento e tempo.

Xiangfeng et al. (2006), obtiveram sensores que foram confeccionados a partir da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanocristalino pelo método de síntese hidrotérmica, com pH entre 8-14.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanocristalinas obtidas em pH de 8-10 exibiram resposta tipo n aos gases a baixas temperaturas e resposta do tipo p para gases em altas temperaturas. A ferrita de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtida em pH de 11-14 apresentaram respostas do tipo p para gases. Verificou-se que o sensor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  preparado a 180 °C durante 48 h (pH 8) apresentou bom desempenho, caracterizado pela alta resposta para diluir  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  e resposta muito baixa para a gasolina,  $\text{C}_6\text{H}_6$  e  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  quando operando a 150 °C. O sensor obtido mostrou ser um candidato promissor para o detector de prático para diluir  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  e trietilamina.

Tong et al. (2009), produziram ferrita de cobalto pelo método de sol-gel autocombustão em cinco diferentes razões molares de Co II:Fe III (1:4,0, 1:2,8, 1:2,0, 1:1,5 e 1:1,1) para uso como catalisador no processo de oxidação de ciclohexano com oxigênio como oxidante. Quando a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pura foi utilizada como catalisador, os autores reportaram alta



atividade catalítica, obtendo excelentes resultados com 92,4% de seletividade para ciclo hexanona e ciclo hexanol sob pressão de 1,6 MPa a 418K após 6,0 h de reação. O catalisador pode ser facilmente separado por um ímã externo e não se observou perda de atividade quando reutilizados em cinco corridas consecutivas.

Aljrouid et al. (2010) sintetizaram ferritas de cobalto por um novo método de síntese não-aquoso simples onde a solução foi agitada por 4 h, vertido em um autoclave, e em seguida aquecida em um forno a 175 °C por 48h. Após o resfriamento, a suspensão foi lavada várias vezes com etanol e dicloro metano, depois sofreu o processo de centrifugação, a fim de remover excesso de solvente. Os autores mostraram que os testes catalíticos com a ferrita de cobalto com composição  $\text{Co}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4$  mostrou que a energia de ativação a maior taxa de conversão na faixa de temperatura de 400 a 500°C.

### *2.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE FERRITAS DE COBALTO*

Diferentes aplicações para as ferritas requerem partículas com propriedades químicas e físicas específicas. Estas propriedades dependem fortemente de características morfológicas e estruturais das partículas, que por sua vez serão determinadas pela síntese e história térmica da amostra (SEIP et al. 1998; ZHANG et al. 1998). Portanto, para estudar e determinar as propriedades ou aplicações de um tipo específico de nanopartículas é fundamental a escolha de um método de síntese que nos permita controlar as características morfológicas das partículas.

A literatura apresenta vários métodos de obtenção de ferritas de cobalto. No levantamento realizado na plataforma da Science Direct nos últimos 10 anos foram encontrados cerca de mais 18 métodos de obtenção de ferritas de cobalto. Assim, a seguir é reportado um resumo de alguns trabalhos que foram identificados para esta pesquisa como os mais relevantes, de forma a entender as características deste material após a síntese.

Hassan et al. (2007), produziram filmes finos de ferrita de cobalto utilizando a técnica de laser pulsado com alvo metálico  $\text{CoFe}_2$  sobre substratos de Si. Os filmes foram depositados a baixa temperatura (300 °C) em atmosferas de  $\text{O}_2/\text{N}_2$  (razão 20:80) e  $\text{O}_2$ . Os autores demonstraram que uma orientação preferencial (111) é obtida por intermédio da pressão de gás  $\text{O}_2/\text{N}_2$  reativa. O grau de orientação é maior para a mistura  $\text{O}_2/\text{N}_2$  que para  $\text{O}_2$  puro. Este comportamento é explicado em termos de energia cinética das espécies

depositadas. Observou-se que a baixa rugosidade superficial e as boas propriedades magnéticas dos filmes elaborados permitiram sua utilização em dispositivos eletrônicos.

Waje et al. (2010), obtiveram partículas nanométricas de ferrita de cobalto mecanicamente. Os autores observaram os efeitos de vários parâmetros de preparação sobre o tamanho dos cristais de ferrita de cobalto, que inclui o tempo de moagem, o peso das bolas e temperatura de sinterização. O tamanho de cristalitos foram de aproximadamente 11 nm à 28 nm. A porosidade diminui linearmente de 15,4% para a amostra moída para 4,48% para a amostra sinterizada a 1000 °C. Outro ponto observado é que a coercividade das amostras moídas sem sinterização foi quase insignificante, indicando a característica superparamagnética do material. No entanto, para as amostras sinterizadas, observou-se o aumento da magnetização de saturação, enquanto coercividade diminui com o aumento da temperatura de queima.

Ding, et al. (2000), prepararam nanopartículas de ferrita de cobalto mediante o método de precipitação, seguido de moagem mecânica e de subsequente o tratamento térmico. Os resultados de DRX mostraram que a fase de ferrita de cobalto foi obtida diretamente durante a moagem mecânica do precipitado de hidróxido / precursor óxido hidróxido. As análises de MET mostraram que as nanopartículas apresentaram estrutura bastante uniforme e um tamanho médio de partícula de aproximadamente 10 nm. Foram obtidas nanopartículas anisotrópicas após o recozimento magnético a 300°C, e o material se apresentou como interessante para aplicações como revestimentos magnéticos e ferrofluidos

Liu et al.(2007), sintetizaram ferrita de cobalto pelo método hidrotermico utilizando moléculas de citrato como controlador, bem como inibidor da aglomeração das partículas. Os autores mostraram que na temperatura de 120°C obtiveram a ferrita com morfologia uniforme e com parâmetro de rede de 4,847 Å. Além disso, o produto resultante apresentou a magnetização de saturação ( $M_s$ ), magnetização remanente ( $M_r$ ), e coercividade ( $H_c$ ) de 85,8; 29,2 emu/g, e 892 Oe, respectivamente a 300 K.

Zhao et al. (2007), prepararam ferrita de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pelo método de síntese hidrotérmica utilizando a razão molar 0,5 e pH 12. Nanopartículas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com diâmetro de cerca de 5 nm foram sintetizados em um reator de batelada.

Xiao et al. (2007), reportaram a preparação da ferrita de cobalto pelo método de autocombustão, usando como combustível o ácido cítrico. Mediante resultados de MET observaram partículas com tamanho médio de 21,3 nm e pelo DRX de 22,7 nm e parâmetro

de rede de 8,318 Å. Mediante análise de TG-DTA observaram-se picos exotérmicos nas temperaturas de 214°C e 441°C e picos endotérmicos na temperatura de 202°C.

Então, verifica-se a existência de uma variedade de métodos empregados na síntese de ferritas de cobalto, e que a produção de sistemas a base de ferritas de cobalto tem sido reportada na última década se aprofundando não só na descoberta de novos métodos de síntese para estes materiais, mais sim, no aperfeiçoamento dos métodos químicos já existentes visando à obtenção de produtos com suas características físico-químicas, térmica e eletromagnético adequadas para uma determinada aplicação tecnológica. Assim a utilização da síntese por reação de combustão tem se mostrada atrativa, visto ser um método simples, não envolve muitas etapas e produz pós com elevado grau de pureza, homogeneidade química e quase sempre partículas com tamanho em escala nanométricas.

#### *2.4 REAÇÃO DE COMBUSTÃO*

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

Alguns pesquisadores observaram que as condições em que a síntese por reação de combustão é realizada, afeta diretamente os parâmetros de tempo e temperatura da chama de combustão, os quais são parâmetros que definem as características finais do pó obtido. Estes parâmetros podem ser influenciados por vários fatores, entre alguns pode citar: aquecimento externo (se é em placa aquecedora, resistência espiral, forno mufla, forno microondas, manta aquecedora, bico de bunsen); tipo de recipiente (se em cadinho de sílica vítrea, cadinho de porcelana, cadinho de platina, cadinho de aço inox, becker pirex); tipo de precursor (nitratos, acetatos, sulfatos, isopropóxidos, carbonatos); e tipo de combustível (uréia, glicina, ácido cítrico, carbohidrazida, dihidrazida oxálica, anilina) (COSTA et al. 2008 e COSTA et al. 2009).

Na verdade, o mecanismo de reação de combustão é bastante complexo, os parâmetros que influenciam as reações são diversos, como citados acima. Em geral, um bom combustível,

na síntese por combustão, reage não violentamente, produz gases não tóxicos e atua como um complexante para cátions metálicos (KINGSLEY e PEDERSON, 1993).

No processo convencional de combustão, por exemplo, “Combustão Forçada”, a ignição ocorre devido à adição da energia local de uma fonte externa tal como eletricidade, uma faísca ou uma chama, etc. (KIMINAMI, 2001; KANARY, 1975). Uma zona de combustão é iniciada perto da fonte de ignição e propagada durante toda mistura. Por outro lado, a combustão espontânea ocorre quando a temperatura de um volume considerável de uma mistura do gás é elevada contendo limites quentes ou sujeitando a compressão adiabática, fazendo com que a taxa da geração exceda a taxa da perda, que conduz por sua vez à ignição espontânea, sendo denominada assim de “Auto Ignição”. Apesar de muitas diferenças, todas as reações de combustão chegam a um denominador comum, isto é, o calor requerido para que ocorra a reação química é fornecido pela própria reação. Os alcanos de cadeia ramificada, os alcenos e os hidrocarbonetos aromáticos têm geralmente excelentes propriedades pelo que respeita a detonação (MORRISON e BOYD, 1981).

De acordo com Munir e Anselmi (1998), durante a reação de síntese por combustão, há quatro temperaturas importantes que podem afetar o processo de reação e propriedades finais do produto:

Temperatura inicial ( $T_0$ ) é a temperatura média da solução reagente medida antes da reação sofrer ignição no modo de propagação;

Temperatura de ignição ( $T_{ig}$ ) representa o ponto em que a reação de combustão é dinamicamente ativada sem um fornecimento adicional de calor externo;

Temperatura de chama adiabática ( $T_{ad}$ ) é a temperatura máxima de combustão alcançada sob condições adiabáticas;

Temperatura de chama máxima ( $T_{máx}$ ) é a temperatura máxima alcançada sob configuração real, isto é, sob condições que não sejam adiabáticas.

O cálculo da temperatura de ignição não é tão simples como o da temperatura de chama adiabática. A temperatura de ignição representa uma quantidade complexa, estritamente relacionada não somente à termodinâmica e à termo física do sistema, mas também aos detalhes do mecanismo de reação. Como regra geral, a ignição do processo é obtida com uma pequena, mas significativa quantidade de solução reagente. Essa solução, que é aquecida rapidamente acima da temperatura, onde a taxa de reação química é alta o

suficiente, obtém uma liberação de calor maior do que a taxa de dissipação desse calor (BENDER e GONZALEZ, 2002).

As temperaturas de chama adiabáticas podem ser calculadas através da capacidade calorífica dos produtos, da temperatura de ignição, e do calor da combustão, assumindo que nenhum calor seja perdido no sistema. As temperaturas de chama medidas são quase sempre muito menores do que os valores adiabáticos calculados. As perdas radiativas, combustão incompleta e o aquecimento do ar contribuem para uma diminuição da temperatura de chama real (KINGSLEY e PEDERSON, 1993).

Os principais parâmetros de combustão, difundidos pela literatura, que têm sido investigados são: tipo de chama, temperatura, gases gerados, atmosfera, razão combustível-oxidante, composição química e pureza dos reagentes precursores (TONIOLO, 2009).

A formação de chama na combustão origina-se através da liberação de calor proveniente da transformação química de queima das substâncias. A combustão gera tipos de chama característicos como ilustrado a seguir na Tabela 2.

A síntese por combustão em solução, em geral, sob condições controladas, gera um tipo de chama incandescente relativamente quente ou uma chama do tipo Smoldering (chama lenta e branda ou sem chama), dependendo do combustível e da razão combustível-oxidante empregados. A chama incandescente pode demorar segundos, ou inclusive, minutos, enquanto que no Smoldering a chama não surge ou se extingue em poucos segundos. O tipo de chama na combustão exerce um papel importante no controle do tamanho de partícula dos pós, como sinterizados (LI et. al, 2003).

Tabela 2 - Tipos de chama.

Tipos de chamas	Temperatura	Taxa de queima
Chama incandescente (fase gasosa)	Temperatura > 1000°C	-
Smoldering (fase sólido-gasosa)	Temperatura < 1000°C	1 – 100 cm/s
Explosiva	Elevada temperatura e pressão	4000 – 8000 m/s

Fonte: (MIMANI, 2000).

Há uma dependência do tipo de chama, vinculado ao combustível empregado. A reatividade na reação de combustão é dependente dos grupos ligantes da molécula de combustível e a razão composicional dos combustíveis e oxidantes (JUNG et al. 1998).

A temperatura da chama produzida pela combustão depende da força redutora do combustível e da quantidade de gases que se forma. Estas condições influenciam as características do pó produzido. Temperaturas elevadas favorecem a cristalização e sinterização das partículas 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 e formação da fase desejada o que requer mais oxigênio da atmosfera para combustão (FUMO, 1997).

A razão composicional do combustível e do oxidante é considerada um dos parâmetros mais importantes na determinação das propriedades dos pós sinterizados obtidos por combustão. As propriedades do produto, tais como tamanho de cristalito, área superficial, morfologia, fase, grau e natureza da aglomeração, são geralmente controladas pelo ajuste da razão combustível-oxidante (WANG et al., 1999).

Na síntese por combustão pode-se utilizar diferentes combustíveis, os quais por apresentarem características como massa molecular, valência, capacidade redutora bastante diferenciada, influência a quantidade de gases gerados, a exotermicidade da reação e conseqüentemente a temperatura e tempo de combustão. Os combustíveis são substâncias que em contacto com um agente oxidante, normalmente oxigênio, sofre uma reação química que libera energia térmica. Embora muitas substâncias possam apresentar esta característica, apenas algumas delas podem ser consideradas na prática como combustíveis com importância comercial e industrial.

Diversos trabalhos envolvendo a obtenção de matérias óxidos pelo método de reação de combustão exigem a utilização de combustíveis para que ocorra a auto-ignição. A escolha deste combustível para a preparação do pó cerâmico está relacionada a alguns fatores como: valência, quantidade de agente oxidante e/ou redutor, facilidade de utilização e comercialização e o custo do mesmo (COSTA et al. 2009).

A forma de aquecimento utilizada na síntese por reação de combustão mais utilizada faz uso de um forno mufla convencional (PAIVA, 2005). Porém nos últimos anos pesquisadores tem relatado a utilização de placa quente e energia microondas como fonte de



aquecimento externo para ativar este processo de forma a produzir a combustão (MENEZES, 2005; BARROS et al. 2006).

Santos et al.(2006), em seu trabalho estudou o tempo de reação medido no intervalo de 1 minuto, para catalisadores de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  produzido com a glicina e a uréia como combustível utilizando como fonte de aquecimento uma placa quente com temperatura aproximada de  $480^\circ\text{C}$ . A temperatura máxima de reação foi de  $1114^\circ\text{C}$  e  $539^\circ\text{C}$ , respectivamente. Os autores justificaram que a temperatura máxima atingida pelo catalisador utilizando a glicina foi maior em relação ao catalisador utilizando uréia, devido a glicina possuir uma maior cadeia orgânica, maior valência e grupos laterais mais fortemente ligados quando comparado com a uréia.

Azêvedo (2010) produziu alumina usando duas diferentes formas de aquecimento (forno mufla e placa cerâmica com resistência espiral) usando a reação de combustão. O autor observou que amostra obtida na placa cerâmica proporcionou um crescimento brusco da temperatura para pequenos intervalos de tempo, enquanto que amostra produzida no forno mufla ocorreu um aumento mais discreto da temperatura em um maior intervalo de tempo. O autor cita ainda que a temperatura de chama obtida na mufla foi de  $645^\circ\text{C}$  e na placa cerâmica foi de  $609^\circ\text{C}$ .

A literatura apresenta várias alternativas para o aquecimento externo da reação. Diante disso, observou-se que as diversas formas de aquecimento atingem temperaturas diferentes e a forma de transferir calor também acontece de forma diferente.

## *2.5 TRANSFERÊNCIA DE CALOR E AS FORMAS DE AQUECIMENTO*

A transferência de calor é fundamentada por mecanismos físicos que permitem quantificar a energia transferida na unidade de tempo. O processo de transferência de calor pode ser definido como a energia em trânsito devido a uma diferença de temperatura.

Resnick et. al (2002), definem calor como a energia que é transferida entre um sistema e o seu ambiente devido a uma diferença de temperatura que existe entre eles.

De acordo com Incropera e Witt (2003), os fenômenos da transferência de calor representam papel importante em muitos problemas industriais e ambientais, citando como exemplo a da conversão da energia. Ressalta-se que os processos de transferências de calor

podem afetar o desempenho de sistemas de propulsão, como os motores de combustão interna e os motores de foguetes.

É necessário o entendimento dos mecanismos físicos que permitem a transferência de calor, de modo a poder quantificar a quantidade de energia transferida na unidade de tempo (taxa ou velocidade de transporte de calor). Os três mecanismos conhecidos para transferência de calor são: condução, convecção e radiação.

A condução pode ser definida como o processo pelo qual a energia é transferida de uma região de alta temperatura para outra de temperatura mais baixa dentro de um meio (sólido, líquido ou gasoso), ou entre meios diferentes em contato direto. Este mecanismo pode ser visualizado como a transferência de energia de partículas mais energéticas para partículas menos energéticas de uma substância devido a interações entre elas (INCROPERA e WITT, 2003).

De forma mais clara a condução ocorre dentro de uma substância ou entre substâncias que estão em contato físico direto. Na condução a energia cinética dos átomos e moléculas é transferida por colisões entre átomos e moléculas vizinhas. O calor flui das temperaturas mais altas para as temperaturas mais baixas. A capacidade das substâncias para conduzir calor varia consideravelmente. Em geral, os sólidos são melhores condutores que líquidos e líquidos são melhores condutores que gases.

A convecção pode ser definida como o processo pelo qual energia é transferida das regiões quentes para as regiões frias de um fluido através da ação combinada de: condução de calor, armazenamento de energia e movimento de mistura (INCROPERA e WITT, 2003).

O processo de convecção ocorre somente em líquidos e gases. Pois, o processo consiste na transferência de calor dentro de um fluido através de movimentos do próprio fluido. Desta forma o calor ganho na camada mais baixa da atmosfera através de radiação ou condução é mais frequentemente transferido por convecção. A convecção ocorre como consequência de diferenças na densidade do ar. Quando o calor é conduzido da superfície relativamente quente para o ar sobrejacente, este ar torna-se mais quente que o ar vizinho. Ar quente é menos denso que o ar frio de modo que o ar frio e denso desce e força o ar mais quente e menos denso a subir. O ar mais frio é então aquecido pela superfície e o repetindo-se o ciclo.

A radiação pode se definida como o processo pelo qual calor é transferido de uma superfície em alta temperatura para uma superfície em temperatura mais baixa quando tais



superfícies estão separadas no espaço, ainda que exista vácuo entre elas. A energia assim transferida é chamada radiação térmica e é feita sob a forma de ondas eletromagnéticas (INCROPERA e WITT, 2003).

A transferência de calor por radiação térmica ocorre através de sólidos, líquidos e gases e no vácuo, exceto nos sólidos e líquidos opacos à radiação térmica. Como, em geral, os gases são pouco absorventes, a contribuição da radiação térmica para o calor total transferido não deve ser descartada nos cálculos de engenharia quando se têm superfícies separadas por gases. A Figura 2 ilustra os diferentes tipos de processos de transferência de calor.

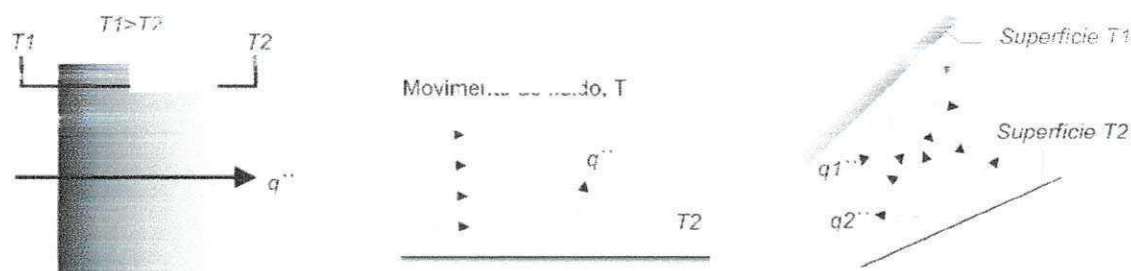


Figura 22- Os diferentes tipos de processos de transferência de calor (a) condução, (b) convecção e (c) radiação.

FONTE: (Adaptado da Incropera e Witt, 2003).

Observa-se que na maioria das situações práticas ocorrem ao mesmo tempo dois ou mais mecanismos de transferência de calor atuando ao mesmo tempo. Nos problemas da engenharia, quando um dos mecanismos domina quantitativamente, soluções aproximadas podem ser obtidas desprezando-se todos, exceto o mecanismo dominante. Entretanto, deve ficar entendido que variações nas condições do problema podem fazer com que um mecanismo desprezado se torne importantes.

## 2.6 CATÁLISE

Os processos químicos consistem na transformação de matérias primas em produtos por meio de reações químicas. Reações com interesse industrial têm que ser rápidas, o que se consegue frequentemente à custa de um catalisador. Por outro lado, a escolha criteriosa do catalisador permite por muitas vezes obter produtos intermediários, menos estáveis termodinamicamente. A utilização de um catalisador pode ser considerada como uma das

variáveis (além da temperatura, pressão, composição e tempo de contacto) que permite controlar a velocidade e direção de uma reação química (FIGUEREDO e RIBEIRO, 1989).

Catálise é o fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena, a ação de um material estranho à estequiometria (o catalisador) aumenta a velocidade de uma reação química em ser consumido no processo (IUPAC, 1976).

Com relação ao catalisador deve-se ressaltar que o mesmo intervém no mecanismo de reação, mas é regenerado no fim de cada ciclo da reação. Contudo, o tempo de vida do catalisador ativo é sempre muito maior que a duração do ciclo da reação. A introdução do catalisador no sistema proporciona, portanto um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação, com o conseqüentemente aumento da velocidade (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

A catálise pode ser dividida em duas grandes áreas: a homogênea e a heterogênea. A catálise homogênea diz respeito a processos nos quais um catalisador está em solução com pelo menos um dos reagentes. Neste caso o catalisador participa efetivamente da reação, mas não é consumido no processo (é regenerado no final). Já a catálise heterogênea, os reagentes, produtos e catalisadores se encontram em uma fase diferente/distintas. A catálise heterogênea envolve mais de uma fase; normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa. Nesse caso, o catalisador fornece uma superfície onde os reagentes irão reagir mais facilmente, e com menor energia de ativação. A grande vantagem da catálise heterogênea frente à homogênea é a reciclagem do catalisador, o que acarreta a diminuição do custo reacional, baixa geração de resíduos e uma eficiente separação dos produtos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Dos catalisadores industriais somente uma minoria é constituída de uma substância pura. A maioria, porém, tem na sua composição outros constituintes, em pequenas concentrações, que conferem ao catalisador maior estabilidade térmica, seletividade ou atividade.

Outros catalisadores são depositados sobre materiais geralmente inertes (suportes) que lhe conferem maior resistência mecânica ou, ainda, permitem uma distribuição homogênea de um componente ativo caro sobre uma grande superfície de um material barato. Em outros casos, o suporte é escolhido devido a suas propriedades como dissipador de calor. A maioria é preparada pelo método de impregnação do sal contendo o metal em um material de grande

área superficial (suporte) que posteriormente sofre calcinação, onde ocorre a fixação de catalisadores sobre a área do suporte (CIOLA, 1981).

A superfície dos catalisadores não é uniforme. As reações ocorrem em locais específicos da superfície, os centros ativos. A reação catalítica envolve a adsorção transitória de um ou mais reagentes na superfície do catalisador, rearranjo das ligações e dissorção dos produtos. As teorias geométricas procuram explicar a catálise com base na correspondência entre a configuração geométrica dos centros ativos e a configuração dos átomos nos reagentes. As teorias eletrônicas procuram relacionar a atividade catalítica com as propriedades eletrônicas dos catalisadores. Com essas interpretações de natureza física, as teorias químicas visualizam o catalisador como um intermediário que forma com os reagentes um complexo de superfície instável e transitório, por decomposição original os produtos e regenera o catalisador (MA et al.2001).

Os catalisadores dentro dos processos industriais podem ser utilizados em diversas aplicações. Como exemplos podem ser citados:

- ✓ a indústria farmacêutica ativa - desenvolvimento, comercialização e distribuição de fármacos;
- ✓ a indústria da química fina - complexo industrial da química fina, a qual cobre uma extensa variedade de produtos químicos que se encontram no mercado;
- ✓ a indústria Biotec - a Biotecnologia é baseada na busca e descoberta de recursos biológicos industrialmente exploráveis. Como por exemplo, enzimas, (que se definem como substâncias orgânicas, produzidas pelas células vivas, que atua como catalisadores em certas transformações químicas) aplicadas na catálise enzimática que é sem dúvida um dos processos mais espantosos, utilizados, por exemplo, na fermentação do vinho;
- ✓ a produção de amoníaco - substância bastante valiosa, utilizada na indústria de fertilizantes, na fabricação de explosivos e em muitas outras aplicações;
- ✓ a produção de ácido nítrico - Um dos mais importantes ácidos, que é utilizado na produção de fertilizantes, corantes, medicamentos e explosivos. Este é produzido industrialmente pela ação de um catalisador a base de platina, que se liga a moléculas de hidrogênio, para formar o ácido nítrico;
- ✓ produção de polímeros - que se encontram essencialmente na forma de fibras têxteis e borracha. Constituem um dos grandes domínios de aplicação da

química orgânica e ocupam um lugar de destaque na nossa vida cotidiana. Como exemplos têm inúmeros objetos e materiais (da caneta esferográfica à carroçaria de um automóvel), tintas e revestimentos diversos, pneus, tecidos entre outros.

Mais de 90% de todas as moléculas de combustíveis comuns, e 80% dos produtos químicos são manufaturados com o auxílio de catalisadores. 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 (FORZATI, 1994).

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 e RIBEIRO, 1987).

Essas propriedades dependem, principalmente, da seleção entre os diversos materiais e dos métodos de preparação. 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 (FIGUEIREDO e 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 a 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).



## 2.7 REAÇÃO DE DESLOCAMENTO DE VAPOR DE ÁGUA

A reação de deslocamento de vapor d'água (WGSR) é uma reação tradicionalmente utilizada para a produção de hidrogênio a partir do gás de síntese, que é também utilizada para a amônia produção na indústria de fertilizantes, refinarias de petróleo para uma variedade de operações e, recentemente, como combustível para geração de energia e transporte. O uso de gaseificação para geração de energia também aumentou o uso de deslocamento de água do gás reatores polivalente. A gravação mais antiga da reação é reportada em 1888 (RHODES et al. 1995), e seu destaque veio com o processo de Haber com a síntese de amoníaco e o desenvolvimento de catalisadores pela Bosch e Wilde, em 1912 (TWIGG, 1989). O catalisador desenvolvido contendo ferro e cromo foi capaz de catalisar a reação a 400<sup>o</sup>C a 500<sup>o</sup>C e reduziu a saída de conteúdo de monóxido de carbono para cerca de 2%.

O atual cenário energético mundial impõe algumas medidas econômicas. Economizar energia tornou-se um ícone nas indústrias, que têm 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 CH<sub>4</sub> 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.

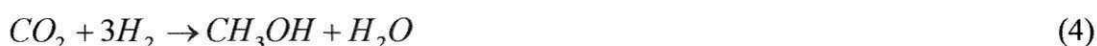
A reação de deslocamento de vapor d'água (WGSR – Water Gas Shift Reaction) é a conversão de monóxido de carbono e vapor de água para produzir dióxido de carbono e hidrogênio. É utilizada industrialmente para incrementar a concentração de hidrogênio e eliminar o monóxido de carbono da corrente do gás de síntese para produzir amônia. O fluxo de saída de gás do conversor da WGSR contém 40–75% de H<sub>2</sub>, 15 – 20% de CO<sub>2</sub>, 0.5–2% de CO, 10% de H<sub>2</sub>O e 0–25% de N<sub>2</sub> 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  $H_2/CO/CO_2$  em sua composição, as seguintes reações podem acontecer durante o processo catalítico:



Sendo a reação de deslocamento do gás d'água representada pela reação (3) e a síntese do metanol pelas (4) e (5), 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 e BOCCUZZI, 1987 apud FIGUEIREDO et al. 2003). Segundo Campbell e 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 à 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  $Fe_2O_3/Cr_2O_3$ , os quais podem 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 temperatura de 180°C a 230°C, empregando catalisadores CuO/ ZnO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MORENO, 1996).

Tabakova et al. (2006), desenvolvendo o catalisador suportado Au/ThO<sub>2</sub> suportado em Tório 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que nessa mesma temperatura apresentou conversão de CO de 18%. Os autores observaram que o suporte Au/ThO<sub>2</sub> apresentou maior área superficial (47 m<sup>2</sup>/g), maior volume de poro 0,0343 (cm<sup>3</sup>/g) e mesmo tamanho de poro 2,9 (nm) quando comparado com o catalisador de ThO<sub>2</sub>, que apresentou valores de 46 m<sup>2</sup>/g para a área superficial e 0,0336 cm<sup>3</sup>/g, para o volume de poros.

Costa et al. (2002), citado por Tabakova et al. (2006), afirmam que é importante para a reação de deslocamento de vapor d'água o uso de Tório (Th) 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 e Wolska (1986) citado por Tabakova et al. (2006), observaram que a adição de Tório ao Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportadas em espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para reação de deslocamento de vapor d'água. Os catalisadores baseados em ferro suportados foram preparados por adsorção de partículas coloidais de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, foram promovidos por agrupamentos de óxidos metal de Ru e La. O catalisador contendo 14% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,4% Ru e 0,7 wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostrou alta atividade catalítica e pode ser utilizado com uma baixa relação vapor/gás (V/G = 0,6) e alta velocidade (SV = 3000 h<sup>-1</sup>) 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. O catalisador suportado apresentou elevada área superficial (246 m<sup>2</sup>/g) e maior conversão de CO em todas as temperaturas investigadas, quando comparado com o catalisador comercial Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que apresentou (24 m<sup>2</sup>/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 (WGSR) em catalisadores suportados cobre/alumina preparados pelo método convencional de impregnação. Para obter esses catalisadores, os autores utilizaram a  $\gamma$ -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 à temperatura de 250°C apresentou maior conversão (88%) a 800°C e alta atividade para a reação WGSR, porém a partir desta temperatura os autores observaram uma diminuição de conversão de CO.

Figueiredo et al. (2003), estudaram o efeito da relação vapor/gás (V/G) de síntese na reação de deslocamento de vapor d'água a baixa temperatura em catalisadores do tipo Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados por coprecipitação. Os catalisadores utilizados foram identificados como catalisador CZA (em que Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> foram coprecipitado simultaneamente, e posteriormente misturados com a fase Al<sup>3+</sup> precipitada separadamente) e catalisador IND (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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reação de deslocamento de vapor d'água. Ambos os catalisadores de Cu/ZnO binário e Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 o preparado por co-precipitação. 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 co-precipitação. Logo, a atividade do catalisador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por precipitação homogênea foi mais alta quando



comparado com o catalisador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por co-precipitação. Os catalisadores binários apresentaram maior atividade quando comparados com os catalisadores ternários. Os autores atribuíram a alta atividade do catalisador preparado por precipitação homogênea, à área 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 cristalitos, o CO e H<sub>2</sub> invadem o interior da estrutura, desativando o catalisador. Logo as atividades catalíticas são deterioradas devido à sinterização do catalisador. Os autores ainda observaram que, a concentração de níquel na preparação do catalisador influencia na atividade catalítica, pois quando compararam o catalisador com mesma temperatura, variando a concentração de níquel, observaram que, diminuindo a concentração de níquel houve uma redução na atividade catalítica. Segundo os autores, a adição de níquel ao precursor molibdênio causou a desativação do catalisador, conseqüentemente a diminuição da atividade catalítica. Ainda observaram que, para mesma concentração de níquel, fazendo variar a temperatura, a área superficial aumentou à medida que a temperatura diminuiu, ou seja, para a o catalisador Ni<sub>0,25</sub>Mo<sub>0,75</sub> encontraram valores de área superficial de 24 e 1 m<sup>2</sup>/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. Os autores observaram que, os mesoporos de titânia apresentaram menor área superficial e maior diâmetro de poro. À medida que é introduzido Au no catalisador, houve um aumento no valor de área superficial e uma diminuição no diâmetro do poro. Os autores ainda observaram isotermas 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 titânio apresentou atividade insignificante. O catalisador Au suportado em TiO<sub>2</sub> apresentou maior atividade (91%) a 300°C, os autores afirmaram que a adição de Au diminuiu a atividade desses catalisadores.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada neste trabalho foi realizada em duas etapas. A primeira etapa refere-se à síntese, caracterização estrutural, morfológica dos pós de ferritas de cobalto obtidos por reação de combustão usando três condições de aquecimento. A segunda etapa envolverá os testes para aplicação da ferrita de cobalto como catalisador no processo de WGRS.

#### 3.1 MATERIAIS

Para a síntese das amostras de catalisadores de ferrita de cobalto foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes utilizados para a obtenção das amostras de catalisadores de ferritas de cobalto.

Reagentes	Fórmula Molecular	Fabricante	Massa Molecular
Nitrato de cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	291,03
Nitrato de ferro nonohidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	404,00
Glicina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	Aldrich	75,07

#### 3.2 SÍNTESES DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram obtidos pelo processo de síntese por reação de combustão usando três fontes de aquecimento externo, para ativar o processo reacional, estabelecendo assim, três procedimentos diferentes: i) procedimento I – base cerâmica com resistência; ii) procedimento II- forno resistivo tipo mufla, modelo EDG 3000, programado a 500°C; e iii) procedimento III forno microondas, modelo inox da marca Brastemp, programado com tempo de exposição de 5 minutos e potência de 700 Watts. As reações de combustão foram realizadas em cadinho de sílica vítrea como recipiente e glicina como combustível.

Para a realização da reação de combustão, a proporção da mistura inicial de cada reagente foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1, ou seja, estabelecer a estequiometria desejada da fase de interesse, a partir dos conceitos da teoria dos propelentes e explosivos (JAIN et. al, 1981) como apresentado a seguir.

Os cálculos apresentados a seguir foram realizados para a obtenção da ferrita de cobalto, cuja fórmula química é  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , com relação molar de 1:2:4 mols de Co:Fe:O. De acordo com a teoria dos propelentes e explosivos, o carbono, hidrogênio, cobalto e ferro são considerados como elementos redutores com as seguintes valências de  $4^+$ ,  $1^+$ ,  $2^+$  e  $3^+$ , respectivamente. O oxigênio é considerado como elemento oxidante com valência de  $2^-$  e a valência do nitrogênio não é considerada na reação, devido o mesmo ser eliminado como gases de combustão e não como produto. A valência da glicina é de  $9^+$ .

Então, tem-se como o cálculo estequiométrico para glicina:

$$1 \text{ [nitrato de cobalto]} + 2 \text{ [nitrato de ferro]} + \text{glicina} = 0$$

$$1 [\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + 2 [\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \text{ n}$$

$$1 [(+2) + (6 \times (-2))] + 2 [(+3) + 9 (-2)] = -n9$$

$$1[-10] + 2[-15] = -n9$$

$$-40 = -n9; n = 4,44 \text{ mols de glicina}$$

Onde  $n$  é a quantidade de glicina em mols que se deseja encontrar e  $9^+$  corresponde a valência total da glicina de acordo com sua fórmula química  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2]$ . Podendo assim, determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) dos reagentes, multiplicando-se a quantidade (em moles), de cada elemento pelo peso molar do seu respectivo reagente, como é apresentando a seguir.

$$\checkmark \text{ Nitrato de ferro: } 2 \times 404,00 = 808,00\text{g}$$

$$\checkmark \text{ Nitrato de cobalto: } 1 \times 291,03 = 291,03\text{g}$$

$$\checkmark \text{ Glicina: } 4,44 \times 75,07 = 333,31\text{g}$$

Os valores obtidos para cada reagente foram divididos por valor numérico de 70, para evitar o desperdício de reagentes durante as reações, devido à capacidade do cadinho de sílica vítrea utilizado ser de 200 mL e a quantidade de reagente total obtido nos cálculos ser de 20,46 g. Desta forma usou-se em torno de 1,43% da quantidade de reagentes total (1432,34 g) utilizados, antes de serem misturados no cadinho.

Em seguida a mistura redox (reagente-oxidante e reagente-redutor na estequiometria) foi transferida para os recipientes e submetida ao aquecimento nos três procedimentos:

### 3.2.1 Procedimento I – Base Cerâmica (Figura 3)

O cadinho contendo todos os reagentes foi colocado sobre uma base cerâmica com resistência embutida (temperatura máxima na resistência em torno de  $600^{\circ}\text{C}$ ), onde se forma uma solução devido à desidratação dos nitratos e do combustível. Com o aquecimento ocorre um aumento da viscosidade, formando bolhas e dando início à volatilização de gases e posteriormente a ignição, seguida da combustão.

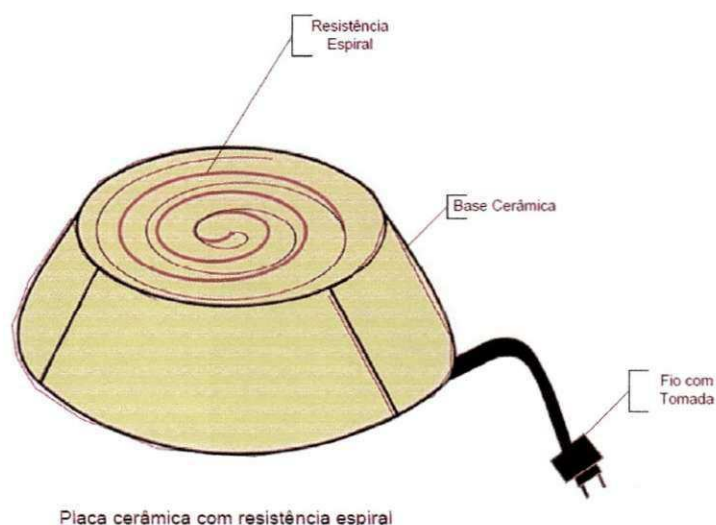


Figura 23 - Desenho esquemático da base cerâmica com resistência embutida.

### 3.2.2 Procedimento II – Forno Resistivo Tipo Mufla (Figura 4)

Neste procedimento, os reagentes no cadinho inicialmente foram aquecidos sobre a resistência em espiral, até o momento em que começou o desprendimento dos gases de combustão, sendo, então, imediatamente inserido em um forno resistivo tipo mufla modelo EDX 3000, previamente aquecido a  $500^{\circ}\text{C}$ , onde ocorreu a ignição (combustão).

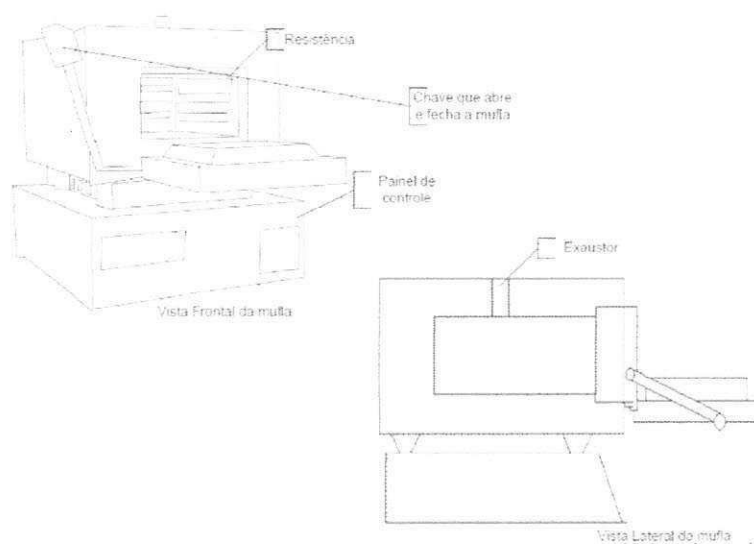


Figura 4 - Desenho esquemático do forno mufla.

### 3.2.3 Procedimento III - Forno Microondas (Figura 5)

Nesta condição, inicialmente seguiu-se a mesma metodologia adotada no procedimento I, sendo, que neste caso, quando iniciada a liberação dos gases, o cadinho foi imediatamente inserido no forno microondas com 70% da potência (900 W) por 5 minutos, onde ocorreu a ignição seguida da combustão.

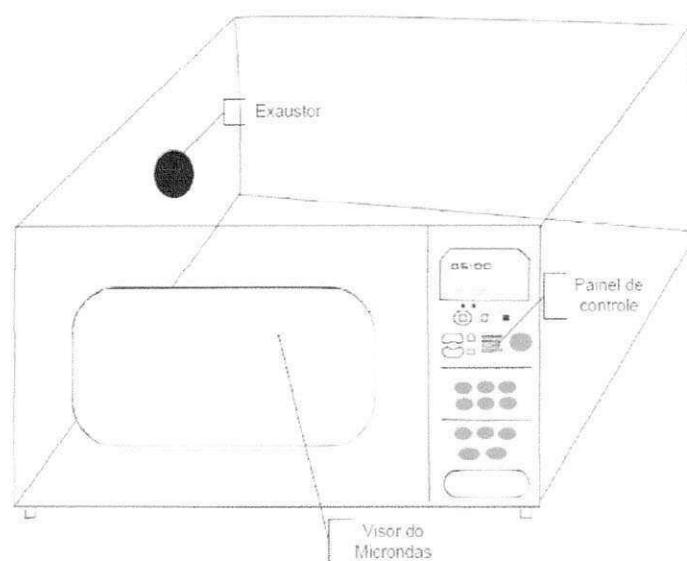


Figura 4 - Desenho Esquemático do forno microondas.



Os produtos (amostras) obtidos da combustão foram desaglomerados em almofariz, peneirado em peneira 325 mesh (44  $\mu\text{m}$ ), e encaminhados para a caracterização.

A Tabela 4 apresenta os códigos das amostras sintetizadas com base no tipo de fonte de aquecimento utilizada e a quantidade em grama dos respectivos reagentes utilizados.

Tabela 4 - Código das amostras e sua respectiva fonte de aquecimento e a quantidade de reagentes necessários utilizados.

Códigos	Fonte de aquecimento	Quantidade (g)
FCG1	Base cerâmica com resistência espiral (Procedimento 1)	Nitrato de ferro: 9,36
FCG2	Forno Mufla (Procedimento 2)	Nitrato de cobalto: 4,16 Glicina: 4,76
FCG3	Forno Microondas (Procedimento 3)	

A Figura 6 apresenta o fluxograma geral de obtenção das amostras de ferritas de cobalto.

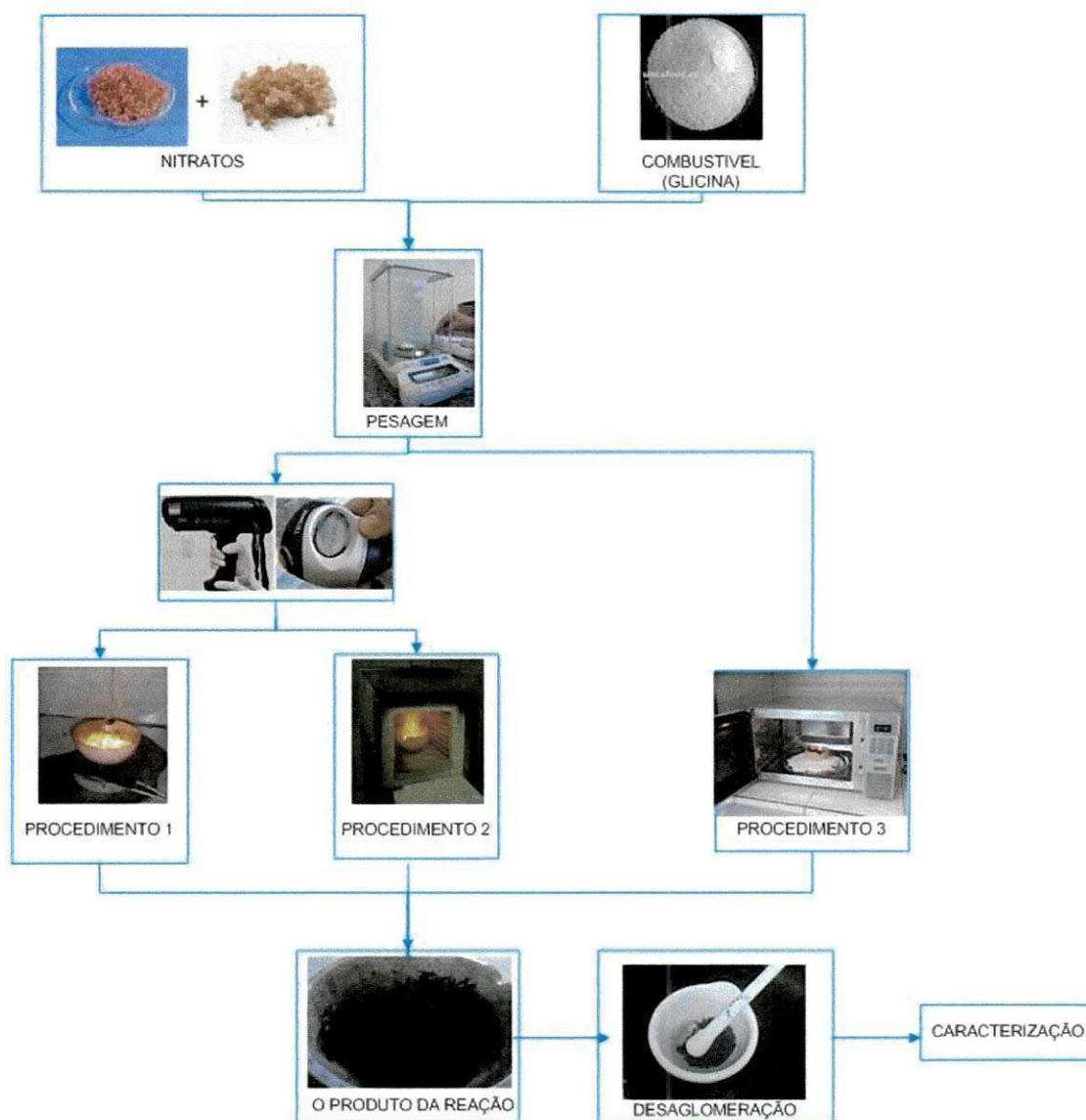


Figura 24 – Fluxograma geral da obtenção das amostras de ferritas de cobalto.

### 3.3 TEMPERATURA, TEMPO E COR DA CHAMA DE COMBUSTÃO

A temperatura da reação de combustão foi obtida por um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ) de forma online. O tempo de combustão foi determinado por um cronômetro digital, marca Technos. A temperatura de reação foi determinada em um intervalo de tempo de 5 em 5 segundos entre cada medida de forma online, usando uma média de quatro reações para cada sistema. O pirômetro possui precisão para medir temperatura no intervalo de  $250^{\circ}\text{C}$  a  $1700^{\circ}\text{C}$  e o mesmo registra automaticamente a temperatura máxima alcançada durante a combustão.

Durante as reações foram utilizados os recursos de filmagem e fotografia digital usando uma máquina digital da marca Olympus Modelo X-785, como forma de capturar as imagens da chama da combustão observada para as diferentes formas de aquecimento utilizadas e para que a partir da cor e a intensidade da chama observada ter um indicativo do calor gerado durante a combustão. A cor azul indica uma chama mais intensa, ou seja, mais quente. Já a cor amarela tendendo para o vermelho implica em uma chama mais fria. Então, uma chama mais quente apresenta um aspecto brilhante e o calor torna-se cada vez mais forte à medida que a cor da chama muda: de uma cor vermelha para laranja, depois para amarelo e, por fim, para azul (MUNDO EDUCAÇÃO, 20).

### 3.4 CARACTERIZAÇÕES

#### 3.4.1 Difração de Raios X - (DRX)

A determinação das fases presentes das amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foi caracterizada por difratometria de raios-X obtidos com o auxílio de um difratômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD 6000) utilizando-se fonte de radiação monocromática Cu-  $K\alpha$  de  $\lambda = 1,5418^\circ$ , com tensão de 40Kv e uma corrente de 30mA. As medidas varreram a faixa entre  $15^\circ$  e  $85^\circ$  ( $2\theta$ ) com fendas 1 (DS): 1 (SS): 0,3 (RS); com passo de  $0,02^\circ(2\theta)$ . Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu e acessou o banco de dados JCPDF. Com os dados obtidos por difração de raios- X das amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foi realizado o uso do método de refinamento de estrutura.

#### 3.4.2 Método Rietveld

O refinamento dos parâmetros estruturais foi realizado pelo método de Rietveld. Este programa é utilizado para fazer a análise Rietveld a partir de dados coletados com um difratômetro de raios-X de forma obter informações sobre: (i) indexação de fases cristalinas, (ii) refinamentos de cela unitária, (iii) determinação de tamanho e microdeformação de rede (microestrutura) .

De posse dos dados de difração de raios-X foi feito o refinamento dos parâmetros estruturais pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1967) usando o programa da serie DBWS-



9807 (YOUNG, 2000), sendo possível assim, determinar a quantidade de cada fase presente na amostra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e o tamanho de cristalito para todos os planos cristalográficos usando a equação de Scherrer (KLUNG e ALEXANDER, 1962).

O padrão de difração de um material policristalino pode ser pensado como uma coletânea de reflexões, cada um tendo uma altura de pico, posição do pico, largura, e a área integrada e proporcional a intensidade de Bragg  $L_K$ , onde K corresponde ao índice de Miller da reflexão (hkl).  $L_K$  é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura,  $|F_K|^2$ . O método Rietveld (RIETVELD, 1967) tem a particularidade de resolver picos sobrepostos e para isso é necessário que se tenha primeiramente um modelo de partida. O método Rietveld, portanto se constitui um refinamento de estrutura.

Tipicamente, muitas reflexões Bragg contribuem para a intensidade observada a qualquer ponto escolhido,  $i$ , no padrão de difração. As intensidades calculadas são feitas a partir dos valores calculados de  $F_K$  a partir de um modelo de estrutura pela soma das contribuições calculadas das reflexões vizinhas Bragg mais o “background”, conforme a Equação 6:

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_1 - 2\theta_k) P_K A S_r E + y_{bi} \quad (5)$$

Onde:

$s$  e o fator de escala;

$K$  representa os índices de Miller, h,k,l, para uma reflexão Bragg,

$L_K$  contem os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade,

$\Phi$  e a função perfil da reflexão,

$P_K$  e a função orientação preferencial,

$A$  e o fator de absorção,

$S_r$  e o fator de rugosidade da superfície,

$E$  e o fator de extinção,

$F_K$  e o fator de estrutura para o K-ésimo reflexão Bragg, e

$Y_{bi}$  e a intensidade do “background” para o i-ésimo ponto.

O refinamento de estrutura está baseado na minimização da soma dos quadrados da diferença entre a intensidade calculada e observada para cada ponto do padrão de difração. Este método necessita previamente da estrutura cristalina para todas as fases envolvidas na mistura. O erro residual a ser minimizado é dado por (Equação 7):

$$Sy = \sum_i w_i (I_{Obs} - I_{Calc})^2 \quad (6)$$

### 3.4.3 Tamanho de Cristalito

A análise do tamanho de cristalito  $D_{hkl}$  para cada direção cristalográfica  $[hkl]$  foi calculado pelo uso da equação de Scherrer (Equação 8) (AZAROFF, 1968).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

onde:  $k$  é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9-1,0),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação a ser utilizada (1,54Å),  $\beta$  é a largura a meia altura do pico (FWHM) e  $\theta$  o ângulo de difração. O parâmetro  $\beta$  foi corrigido e utilizando a Equação 9:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (8)$$

onde:  $\beta_{inst}$  é a largura instrumental extraída de um pó padrão que tenha um tamanho de partícula muito grande ( $\sim 6\mu m$ ), para o nosso propósito usaremos o  $LaB_6$  (NIST), e  $\beta_{exp}$  é a largura experimental da amostras a ser analisada.

### 3.4.4 Análise Química por Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva - (EDS)

O espectrômetro de fluorescência de raios X é um instrumento que determina semi-quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra. Isto é possível através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes raios X emitidos. Os espectros de fluorescência e a análise semi-quantitativa dos elementos presentes nos sistemas de obtidos foram determinados por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

### 3.4.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR das amostras foram coletados em pastilhas de KBr a 1%, usando um espectrômetro Shimadzu Spectrum BX – Perkin Elmer, entre 4000 e 400  $cm^{-1}$ , com resolução de 4 $cm^{-1}$  e 20 varreduras. Esta técnica será utilizada para observar as bandas

características da amostra e a degradação térmica da resina calcinada nas temperaturas de 400°C e 500°C. A espectroscopia de infravermelho na região com transformação de Fourier foi utilizada para testar a identidade dos compostos, dando informações estruturais sobre as bandas dos agrupamentos da molécula. A presença de bandas localizadas na região de um comprimento de onda indica o tipo de ligação presente na estrutura de uma molécula. O ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

### 3.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da morfologia das amostras de ferrita de cobalto resultante da reação de combustão foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura. Para a análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Philips, modelo XL30FEG. Analise Textural por Adsorção de Nitrogênio

A determinação da área superficial das amostras foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Braunauer, Emmet e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica das amostras obtidas da reação de combustão. A partir de isotermas de adsorção de gases sobre amostras é possível obter as características de suas texturas. Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho de partículas por meio da equação (10) considerando as partículas como esferas (REED et al., 1983).

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{S_{\text{BET}} \cdot \rho} \quad (9)$$

Onde,  $D_{\text{BET}}$  é diâmetro médio equivalente (nm),  $S_{\text{BET}}$  é área superficial determinada pelo método BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) e  $\rho$  é densidade teórica da ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 = 5,29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (CAMILO,2006) A densidade teórica utilizada foi obtida a partir da ficha JCPDF 22-1086 do pacote de dados do programa da SHIMADZU. O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Braunauer, Joyner e Halenda (BJH). Foi utilizado um equipamento modelo NOVA 3200 marca Quantachrome do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

### 3.5 TESTES CATALÍTICOS

Testes catalíticos exploratórios foram realizados em escala de bancada. Foi utilizado 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:  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (40% mol.mol  $\text{H}_2$ ) com fluxo de  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  permanecendo a  $450^\circ\text{C}$  por 2h. Foi usado uma mistura  $\text{CO}/\text{N}_2$  (5% mol.mol de CO) para a reação de fluxo  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  igual a 0,3.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As discussões dos resultados, deste trabalho esta descrito em duas etapas:

- I. Refere-se à síntese, caracterização estrutural e morfológica das amostras de ferritas de cobalto obtidos por reação de combustão usando três condições de aquecimento.
- II. A segunda etapa envolve os testes catalíticos para avaliar o desempenho das amostras como catalisador no processo de WGRS.

### 4.1. ETAPA I – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FERRITA DE COBALTO

Baseando-se nas definições dos mecanismos de transporte de calor (Item 2.6) buscou-se descrever os possíveis mecanismos de transporte de calor atuante no processo de reação de combustão utilizando os três tipos de fonte de aquecimento externo proposto neste trabalho, que são: resistência acoplada em uma base cerâmica exposta a atmosfera com um cadinho, forno resistivo do tipo mufla, e forno microondas com um recipiente em inox que servirá como reator.

A Figura 7 apresenta uma representação do cadinho e da base cerâmica usada como fonte de aquecimento. Na base cerâmica, os mecanismos de transporte de calor atuantes são a condução e convecção. Todavia, durante a síntese, o processo está exposto à atmosfera, ou seja, ocorre em um ambiente aberto, sendo, assim o mecanismo de convecção disperso no meio, o que não o torna efetivo para a reação proceder. O mecanismo de condução torna-se predominante, visto que, o transporte térmico é transferido da região quente (resistência), para a região mais fria (cadinho) favorecendo assim, a ativação da reação.

A Figura 8 apresenta um desenho representativo de um forno resistivo tipo mufla usado como fonte de aquecimento para o processo de síntese por de combustão. Neste procedimento o processo de transferência de calor se dá pelos mecanismos de condução e convecção. Neste sistema de aquecimento a reação ocorre no interior do forno pré-aquecido em uma temperatura fixa de 500°C, porém a porta do forno é mantida aberta durante a síntese para entrada de oxigênio e para medir a temperatura de combustão alcançada durante a combustão. Assim, as perdas por convecção também existem, porém são efetivamente

menores que no sistema aquecido na base cerâmica. A *condução* continua sendo o mecanismo predominante, mas tem também uma contribuição da convecção que favorece para a reação ocorra de forma mais acelerada, ou seja, em menor tempo e com temperaturas mais elevadas.

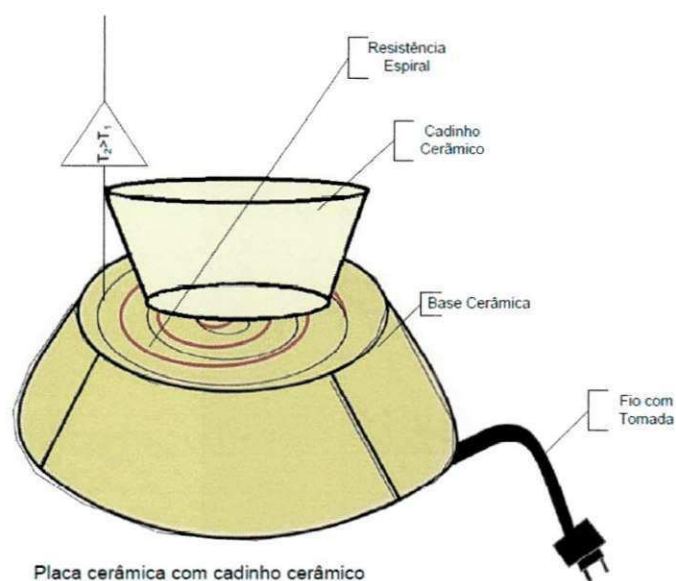


Figura 25 – Cadinho acoplado a base cerâmica com resistência embutida.

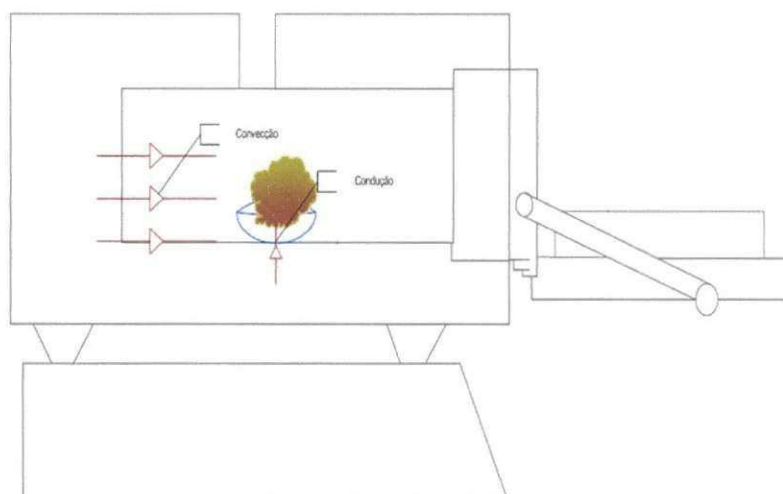


Figura 26 - Forno resistivo tipo mufla para obtenção de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

A Figura 9 apresenta um desenho esquemático do forno microondas utilizado como fonte de aquecimento para síntese de reação de combustão. Para as reações usando como forma de aquecimento o forno microondas ocorrem os mecanismos de convecção e radiação.

Durante a síntese, o material é colocado no interior do forno microondas já na forma líquida e o forno é pré-programado no tempo de exposição a uma radiação com potência fixa. Deve ressaltar que para eliminação dos gases, o forno é adaptado com abertura lateral, para exaustão dos gases de combustão. As perdas por convecção são baixas e o mecanismo predominante neste sistema é a radiação.

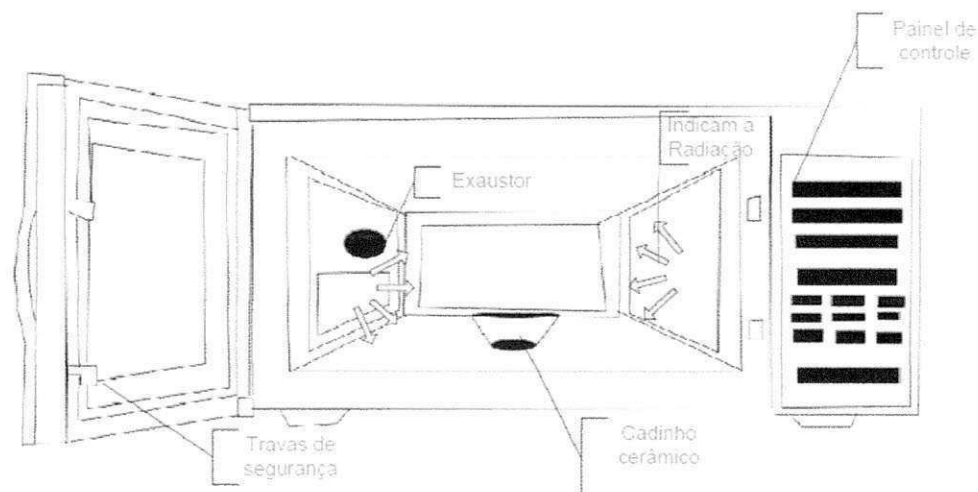


Figura 27 - Forno de microondas usado para obtenção de  $\text{Co Fe}_2\text{O}_4$ .

A Figura 10, 11 e 12c exibem as imagens do procedimento da síntese de combustão capturadas digitalmente durante as reações realizadas com os três tipos de fontes de aquecimento para a obtenção das amostras de ferrita de cobalto.

Verifica-se na Figura 10, que a reação usando o procedimento 1 (FCG1) e a glicina como combustível foi visualizada uma chama de coloração amarela no interior e nas extremidades laranja. Para esta reação, a combustão começa do interior para as bordas do cadinho. O volume de gás visualizado durante a combustão foi alto.

Observando a Figura 11, verifica-se, para a reação usando o procedimento 2 (FCG2) e a glicina como combustível uma chama de coloração amarela clara no interior e nas extremidades laranja intenso. Para esta reação, observa-se que a combustão ocorre de forma semelhante ao procedimento 1 iniciando do interior para as bordas do cadinho. O volume de gás visualizado durante a combustão foi alto.



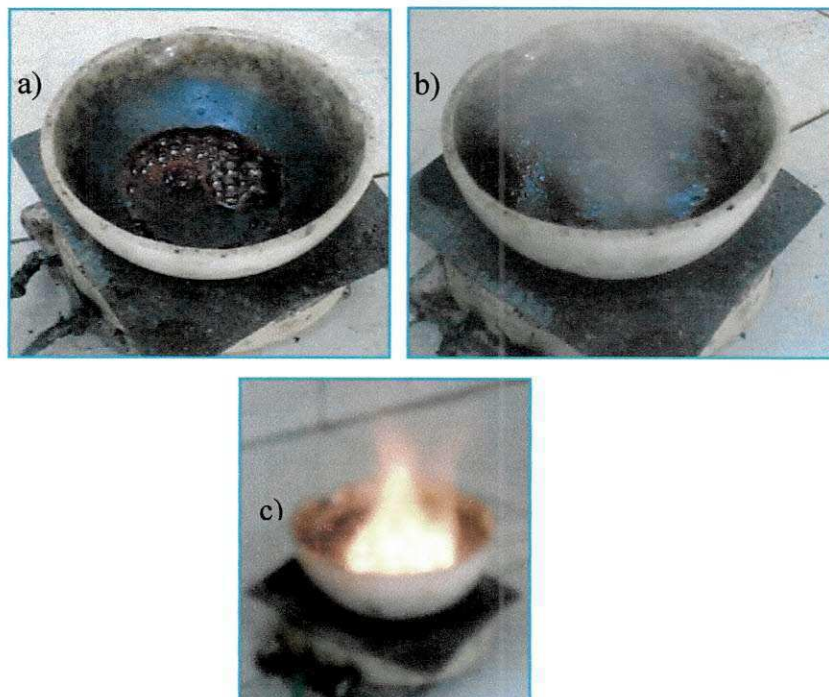


Figura 10 - (a) Diluição dos reagentes; (b) liberação de gases durante a reação; (c) reação de combustão.

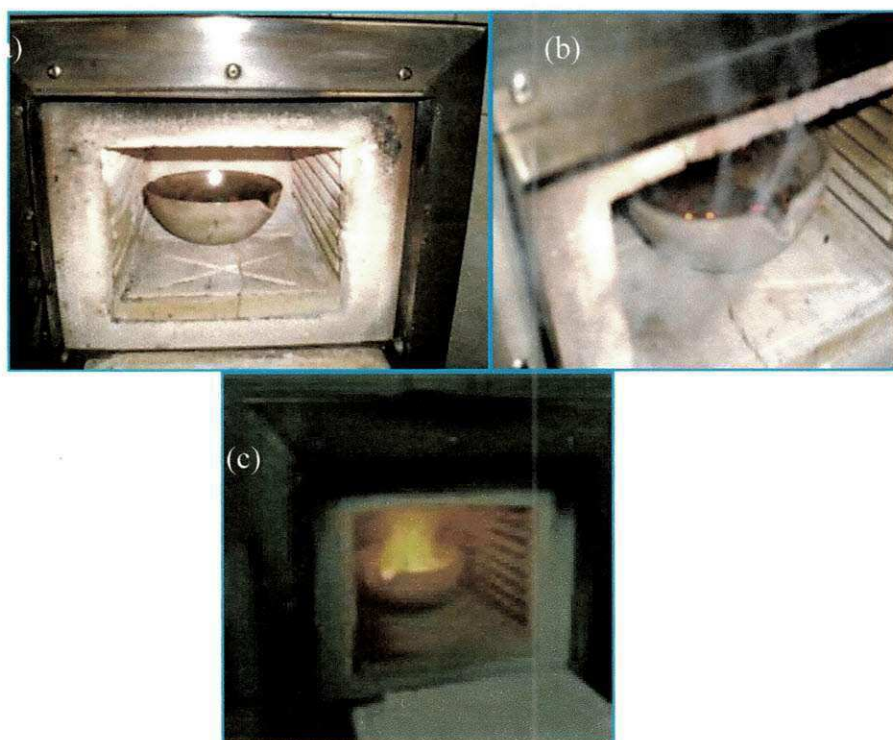


Figura 11 - (a) Reagentes pesados; (b) liberação de gases; (c) reação de combustão.



Para a reação usando o procedimento 3 (FCG3) e a glicina como combustível (Figura 12) não foi possível observar a coloração da chama durante a reação, pois a porta do forno microondas se mantém fechada durante a reação, e devido a placa de Farady protetora o laser do pirômetro não o atravessa. Observou-se que durante a reação ocorreu uma grande liberação de gás, que não foi totalmente expelida pelo exaustor do forno microondas.



Figura 1228 - (a) Reagentes após pesagem; (b) microondas fechado com cadinho no interior e pré-programado para a reação; (c) após a reação.

A Figura 13 apresenta o comportamento da temperatura em função do tempo de reação para as amostras de ferrita de cobalto obtidas por reação de combustão nos procedimentos 1 e 2.

Para o Procedimento 1 (FCG1), verificou-se que a temperatura inicial foi de  $351^{\circ}\text{C}$  mantendo-se com pequenas oscilações até os 95s, onde ocorreu a ignição, cuja temperatura foi de  $307^{\circ}\text{C}$ . Em torno de 110s a reação atinge a temperatura máxima de  $566^{\circ}\text{C}$ , com tempo de chama médio de 18s de duração. No Procedimento 2 (FCG2) observa-se que a temperatura inicial foi de  $530^{\circ}\text{C}$ , um pouco acima da temperatura em que o forno estava pré-programado ( $500^{\circ}\text{C}$ ). Aproximadamente aos 100s ocorreu a ignição na temperatura de  $623^{\circ}\text{C}$ , seguido da temperatura máxima de  $786^{\circ}\text{C}$  com tempo de chama médio de 16s.

Comparando-se o procedimento 1 com o procedimento 2, nota-se que o comportamento ocorreu de maneira semelhante, com exceção a pequenas oscilações de temperatura que precedem a ignição, pois no procedimento 1 verificou-se uma queda de temperatura Enquanto que no procedimento 2, aconteceu apenas um aumento de temperatura até chegar a temperatura de ignição.

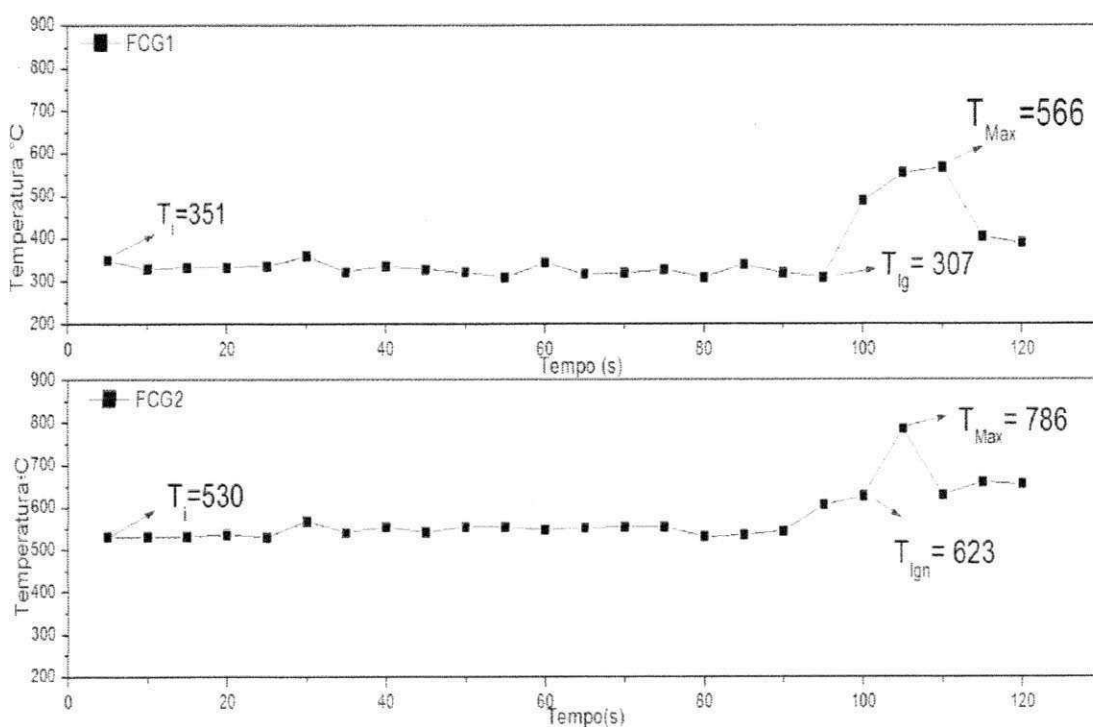


Figura 1329 - Temperatura em função do tempo de reação para as amostras ferritas de cobalto obtidas por reação de combustão para as amostras FCG1 e FCG2.

A Tabela 5 apresenta as características da síntese com relação à cor, tempo e temperatura da chama de combustão para as amostras de ferrita de cobalto sintetizadas.

Tabela 5 - Características da síntese de reação por combustão com relação à cor, tempo e temperatura da chama de combustão.

Códigos	Cor da Chama	Tempo de Chama (segundos)	Temperatura da chama (°C)
FCG1	Amarela com laranja nas extremidades	18	566°C
FCG2	Amarela com laranja nas extremidades	16	786°C
FCG3	*	12.4**	*

\*Não identificado (n.d.).

\*\*Retirado de uma média do tempo que começa a ignição ao seu fim através da mudança de iluminação do forno microondas devido a chama.

Pode-se observar que para a amostra produzida na base cerâmica a temperatura da chama de combustão foi em torno de 40% inferior a temperatura alcançada na síntese no forno mufla. Isto se deve ao fato, que no forno mufla a uma maior uniformidade da temperatura, possibilitando assim, uma maior uniformidade na cinética da reação, mesmo com menor quantidade de oxigênio presente no meio. O tempo de chama foi relativamente semelhante nas três condições de aquecimento utilizando a glicina como combustível. Estes resultados indicam que a fonte de aquecimento foi mais efetiva na alteração da temperatura de combustão do que no tempo de chama.

Azêvedo (2010), quando obteve alumina por dois tipos de fonte de aquecimento por reação de combustão usando uréia como combustível, verificou que a mudança no tipo de fonte de aquecimento não causou mudanças significantes na temperatura de combustão. Estes resultados foram diferenciados dos obtidos neste trabalho, o que indica que as variações dependem não só da fonte de aquecimento utilizada, mais também do sistema estudado e do tipo de combustível.

A Figura 14 exibe os difratogramas de raios-X após o refinamento pelo método de Rietveld. De acordo com os difratogramas de raios-X, pode-se observar que para todas as condições de aquecimento utilizada levou à formação da fase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (ficha padrão JCPDF 22-1086). Traços da fase óxido de cobalto (JCPDF 78-1969) foi observado apenas para as amostras sintetizadas com o aquecimento na resistência espiral e no forno microondas.

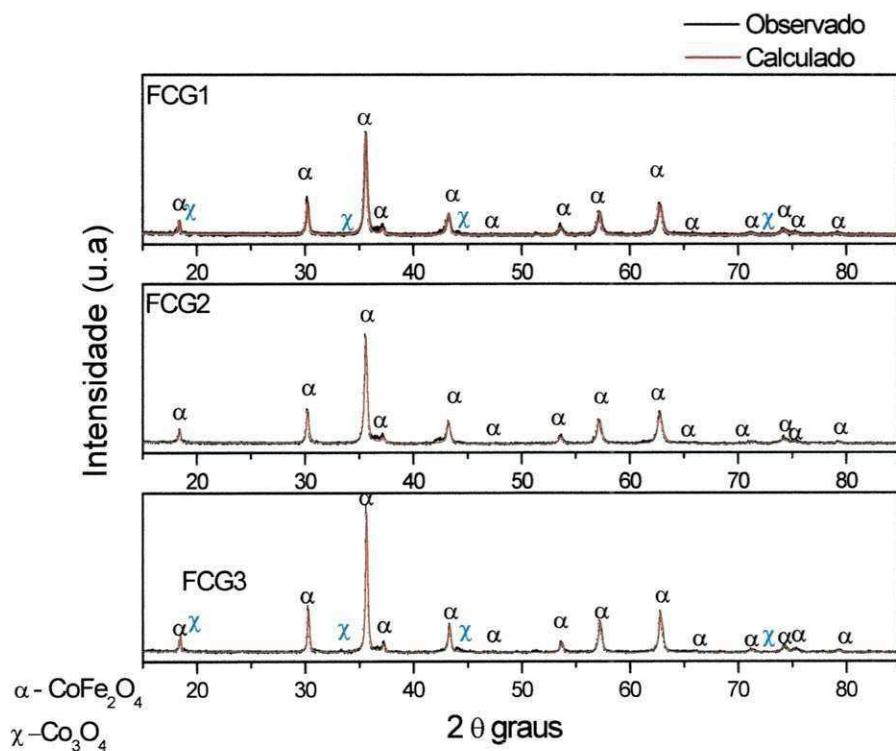


Figura 14 – Difratomogramas de raios-X das amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  para as formas de aquecimento base cerâmica (FCG1), forno mufla (FCG2) e forno microondas (FCG3).

Mediante o tratamento dos dados de raios-X pela técnica de refinamento Rietveld foi possível extrair informações sobre os parâmetros da estrutura cristalina obtida. Nas Tabelas 6, 7 e 8 observa-se os índices de reflexões basais (hkl), o ângulo  $2\theta$ , e o tamanho de cristalito ( $T_C$ ) para as principais reflexões basal da fase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

De acordo com a Tabela 6, a amostra apresenta os 11 primeiros picos de difração bem definidos, os quais mostram anisotropia nos planos cristalográficos. Isto é identificado, pela presença de três conjuntos de planos de difração observados. O primeiro conjunto corresponde ao tamanho de cristalito entre 21 a 27 nm, e o segundo conjunto corresponde aos planos com os tamanhos de cristalitos entre 31 a 38 nm. E o ultimo conjunto representado apenas pelo plano com tamanho de cristalito de 46 nm. Isto possibilita que a amostra apresenta uma baixa anisotropia de difração.

Tabela 6 – Índices de reflexões basais (hkl), ângulo  $2\theta$ , tamanho de cristalito para cada reflexão basal para amostra FCG1.

Amostra	hkl	$2\theta$ (°)	$T_c$ (nm)
FCG1	022	30,142	46
	<b>113</b>	<b>35,503</b>	<b>38</b>
	222	37,138	37
	004	43,148	32
	133	47,243	31
	224	53,530	27
	115	57,064	26
	135	65,888	23
	335	74,137	21
	226	75,141	21
	444	79,115	21

Tabela 14 – Índices de reflexões basais (hkl), ângulo  $2\theta$ , tamanho de cristalito para cada reflexão basal para amostra FCG2.

Amostra	hkl	$2\theta$ (°)	$T_c$ (nm)
FCG2	022	30,144	47
	<b>113</b>	<b>35,504</b>	<b>40</b>
	222	37,139	38
	004	43.48	34
	133	47.241	31
	224	53.527	28
	115	57.060	27
	135	65.882	25
	335	74.129	23
	226	75.132	22
	444	79.104	22

Mediante os resultados na Tabela 7, se verifica também os 11 primeiros picos bem definidos. Observam-se três conjuntos de planos que difratam anisotropicamente. O primeiro conjunto correspondendo ao tamanho de cristais entre 22 e 28 nm, o segundo para o tamanho de cristais de 31 a 38 nm, o terceiro para o tamanho de cristais entre 40 e 47 nm.



Tabela 815 – Índices de reflexões basais (hkl), ângulo  $2\theta$ , tamanho de cristalito para cada reflexão basal para amostra FCG3,

Amostra	Hkl	$2\theta$ (°)	$T_c$ (nm)
	022	30.142	46
	<b>113</b>	<b>35.503</b>	38
	222	37.138	37
	004	43.148	32
	133	47.243	30
	224	53.530	27
	115	57.064	26
	135	65.888	23
	335	74.137	22
	226	75.141	21
	444	79.115	21

Mediante os resultados na Tabela 8, se verifica os 11 primeiros picos bem definidos, com três conjuntos de planos que difratam anisotropicamente. O primeiro conjunto correspondendo ao tamanho de cristais entre 21 a 27 nm, o segundo para o tamanho de cristais de 30 a 38 nm, e o ultimo para o plano cujo tamanho de cristal foi 46 nm. Comparando os resultados mostrados nas Tabelas 6, 7 e 8 observa-se que as amostras apresentaram comportamento semelhantes.

A Tabela 9 apresenta os resultados de tamanho de cristalito determinado apenas para o pico do plano ( $d_{311}$ ), que corresponde ao pico de maior intensidade característico da ferrita do tipo espinélio. De forma geral os valores de tamanho de cristalito foram semelhantes. Porém, a amostra produzida no forno mufla apresentou um leve aumento no tamanho de cristalito quando comparada com as demais amostras FCG1 e FCG3, o que possivelmente pode ser consequência de uma maior temperatura alcançada na combustão (776°C). Isto confirma que possivelmente a forma de aquecimento no forno mufla favoreceu a uma maior temperatura de combustão, o que implica em um maior crescimento dos cristais. Sabe-se que a maior temperatura fornece maior força motriz para o processo de crescimento de partículas e aumento do estado de aglomeração.



Tabela 16 - Tamanho médio de cristalito e microdeformação e parâmetros de rede das amostras de ferrita de cobalto sintetizadas.

Amostras	**Tamanho cristalito (nm)	Parâmetros de Rede (Å)	Diferença em % dos Parâmetros de Rede teórico e o experimental
Teórico	-	8,3919	-
FCG1	38	8,3796	14,66
FCG2	40	8,3811	12,87
FCG3	38	8,3793	15,01

Chen e Gao (2007) obtiveram um tamanho médio de partículas de cobalto entre 16 a 35 nm usando o método hidrotérmico. Duque et al. (2001), em seu trabalho obteve filmes finos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizado pelo método sol-gel e obtendo cristais entre 10 e 20 nm. Huang e Chen (2004), prepararam nanocompósitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{SiO}_2$  e obtiveram tamanho de cristalito do pico principal ( $d_{311}$ ) nas entre 6,2 a 21,8 nm. Xiao et al. (2007), reportaram a preparação da ferrita de cobalto pelo método de autocombustão com baixa temperatura. Mediante resultados de MET observaram que o tamanho médio da partícula foi de 21,3 nm e pelo DRX de 22,7 nm. Os valores reportados neste trabalho obtido por reação de combustão foram pouco superiores aos valores de tamanho de cristalito reportado por outros autores.

Quanto aos parâmetros de rede, observa-se que as amostras apresentaram uma leve distorção na rede cristalina quando comparamos os parâmetros de rede obtidos experimentalmente com relação ao valor teórico. Isto pode ter ocorrido por formação de defeitos pontuais induzidos durante a síntese durante a formação do cristal. As amostras produzidas na resistência espiral e no forno microondas apresentaram a maior diferença, indicando possivelmente que as amostras sintetizadas no forno mufla são mais uniformes em relação a distorção na rede cristalinas. Verifica-se que não foram observadas alterações relevantes com a variação da forma de aquecimento, quando comparamos os dados de parâmetros de rede das amostras entre si. De forma geral, os parâmetros de rede obtidos neste trabalho foram semelhantes aos valores reportados por Xiao et al. (2007), quando produziram as ferritas pelo método de auto-combustão (8,318 Å); por Calero-DdelC e Rinaldi (2007), quando sinterizaram ferritas pelo método de micelas invertidas (8,388 Å); Tahar et al (2007), quando obtiveram ferrita de cobalto pelo método de hidrolise (8.385 Å).

A ferrita sintetizada foi a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , então, teoricamente é composta por 1 mol de  $\text{CoO}$  e 1 mol de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , usando a massa molecular de cada elemento temos que 1 mol de ferrita de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  possui 32% de  $\text{CoO}$  e 68% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , respectivamente. A partir destes cálculos, verifica-se que o ferro se encontra em maior quantidade devido maior numero de mols, em relação ao cobalto na composição estudada. Para avaliar os resultados experimental semi-quantitativos obtidos pela análise de fluorescência de raios-X, se fez necessário o conhecimento dos valores nominais em percentagem dos óxidos individuais que constitui a composição estequiométrica em mol (RUSSELL, 1994) do espinélio  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Os cálculos encontram se no Apêndice I.

Na Tabela 10 apresenta as composições químicas obtidas por fluorescência de raios-X das amostras produzidas. Observa-se que a porcentagem experimental apresentou óxidos com valores próximos aos obtidos teoricamente. Pode-se observar que a composição do óxido de cobalto identificado no EDX foi diferente da fase utilizada para os cálculos teóricos. Isto se deve, ao fato que o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é a fase mais estável em temperaturas baixas e em pressões parciais de oxigênio. Além disso, o cobalto II se oxida facilmente na presença de oxigênio mudando de estado de ionização (BARBALHO, 2007).

O Co (II) é um metal cor-de-rosa, sistema cristalográfico cúbico, o qual na presença de oxigênio oxida-se rapidamente formando tetraóxido de tricobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que é rapidamente reduzido por hidrogênio a metal. O Co (III), por sua vez é um metal cinzento escuro, com um sistema cristalográfico hexagonal ou rômico, decompõe-se a  $895^\circ\text{C}$ . É produzido por ignição de nitrato de cobalto; no entanto, o produto nunca tem a composição correspondendo exatamente ao óxido de cobalto (III). Aquecendo-o forma-se de imediato  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que contem ambos Co(II) e Co(III) e é facilmente reduzido ao metal pelo hidrogênio. O óxido de cobalto (III) dissolve-se em ácidos fortes com formação de soluções castanhas instáveis de sais de cobalto (III). A dissolução do óxido de cobalto (III) em ácidos diluídos origina sais de cobalto (II) (BARBALHO, 2007).

É possível observar mediante os dados da Tabela 10 que os valores encontrados por meio da análise de EDX para as amostras sintetizadas nas diferentes formas de aquecimentos foram próximos aos valores teóricos calculados para a ferrita. Para as amostras analisadas, não se observou variação significativa da quantidade de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , em média houve um diferença de aproximadamente 11,52% em relação aos valores teóricos.

Tabela 17 - Porcentagem dos óxidos obtidos por fluorescência de raios-X das amostras de ferritas de cobalto sintetizadas.

Amostras	Concentração %			
	Óxidos			Impurezas
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
Valor Teórico*	68,06	31,94	-	-
FCG1	60.671	39.180	0.078	0.071
FCG2	59.110	39.341	-	0.076
FCG3	60.887	39.033	-	0.080

A Figura 15 ilustra os espectros vibracionais na região do infravermelho, na faixa de 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>, das amostras de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtidas nas placa cerâmica (FCG1), forno mufla (FCG2) e o forno microondas (FCG3). Observa-se que a ferrita de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresentam as duas bandas de vibração características de fases espinélio na faixa de 588 e 404 cm<sup>-1</sup>, que são comumente atribuídas às vibrações da ligação M–O em ambientes tetraédricos (ν<sub>1</sub>) e octaédricos (ν<sub>2</sub>), respectivamente.

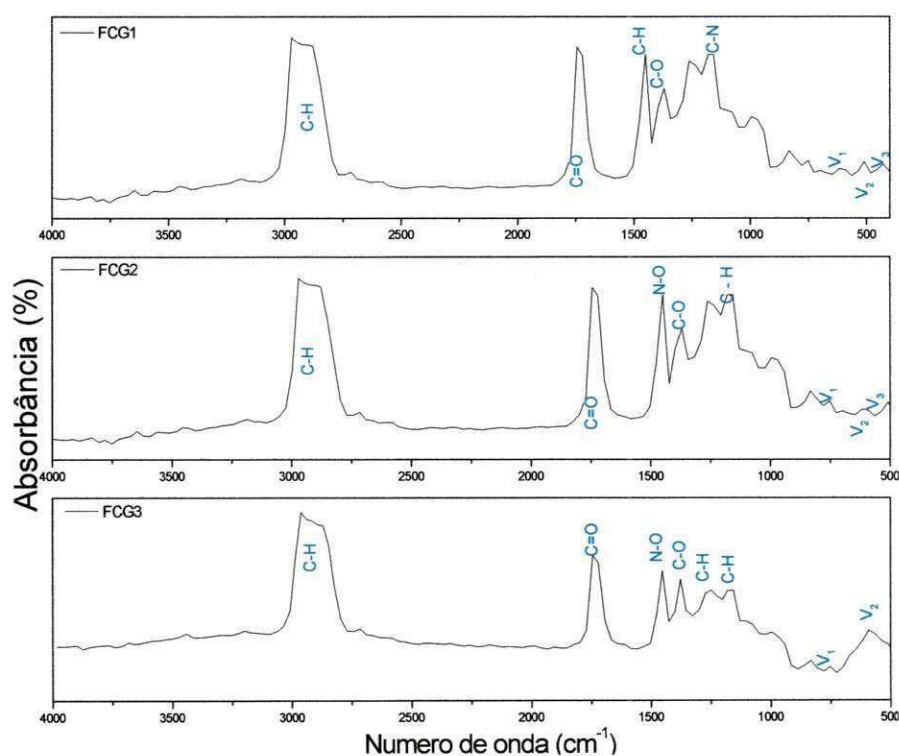


Figura 15 - Espectros vibracionais na região do infravermelho, na faixa de 4000 – 400cm<sup>-1</sup>, das amostras de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

De acordo com a Tabela 11 pode-se comparar os estiramentos vibracionais as amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , obtidas nas diferentes forma de aquecimento, com os encontrados na literatura.

Para todas as amostras foi observada uma banda pequena entre  $3768$  a  $2900 \text{ cm}^{-1}$  a qual foi atribuída as ligações  $-\text{NH}$ , estas vibrações são sobrepostas as vibrações das ligações  $-\text{OH}$ , o que dificulta identificar com exatidão se é de água adsorvida ou de resíduos dos nitratos. Em torno  $3000 \text{ cm}^{-1}$  observa-se outra vibração das ligações  $\text{NH}$ . Em torno de  $1700 \text{ cm}^{-1}$  observa-se vibrações  $\text{C}=\text{O}$  características de ácidos carboxílicos e/ou esteres, possivelmente proveniente do combustível utilizado, o qual ficou resíduo devido a combustão incompleta.

Tabela 11- Tabela comparativa dos estiramentos vibracionais das amostras  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Nº de onda / $\text{cm}^{-1}$ (LITERATURA)	Nº de onda / $\text{cm}^{-1}$ (FCG1)	Nº de onda / $\text{cm}^{-1}$ (FCG2)	Nº de onda / $\text{cm}^{-1}$ (FCG3)	Atribuição
2937 (TANG et al., 2008)	2970	2970	2960	C-H
1744 (TANG et al., 2008)	1740	1740	1740	C=O
1479 (CAMILO et al, 2004)	1450	1450	1450	$\text{CH}_3$
1343 (CAMILO et al., 2004)	1370	1370	1370	N-O
1247 (TANG et al., 2008)	1260	1260	1250	C-O
1200 (AKL et al., 2009)	1180	1180	1160	C-O
933 (CAMILO et al., 2004)	990	990	-	C-H
824 (CHIRTOP et al., 2000)	830	830	840	M-O
798 (ANTONIO, 2006)	750	750	740	M-O
580 (ANTONIO, 2006)	620	620	590	M-O
420 – 490 (CHIRTOP et al, 2000)	510			M-O

Em torno de  $1400 \text{ cm}^{-1}$  observa-se vibrações das ligações N-O proveniente dos nitratos. Outra banda de absorção pode ser observada em volta de  $1400 \text{ cm}^{-1}$  atribuída à vibração da ligação N-O decorrente do nitrato, grupo este presente no produto da reação de combustão. Priyadharsini et al. (2009), preparou ferritas com composição  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,

(com  $x$  variando de 0,1 a 0,2) pelo método de combustão e utilizando espectros de FTIR nas amostras confirmaram a formação da estrutura espinélio como também observaram uma banda em  $1402\text{ cm}^{-1}$  a qual atribuíram á vibração anti-simétrica do estiramento N-O decorrente do grupo nitrato, que está presente como resíduo após a combustão.

Para amostra FCG2 uma banda aproximadamente a  $2400\text{ cm}^{-1}$  foi observada, a qual corresponde a vibração  $\text{CO}_2$ , que possivelmente foi proveniente do gás liberado durante a síntese. Na faixa de  $1000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , as bandas do infravermelho dos óxidos espinélios são geralmente caracterizadas por vibrações de íons na rede do cristal. As principais bandas neste intervalo é por volta de  $600$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  que são correspondentes aos estiramentos  $\nu_1$  e  $\nu_2$  dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina do espinélio inverso.

Nas amostras foi observada uma banda  $\nu_1$  em  $740\text{ cm}^{-1}$ ; uma banda  $\nu_2$  em  $550\text{ cm}^{-1}$ ; e observa-se por volta de  $438\text{ cm}^{-1}$  o início da formação de uma banda  $\nu_3$ , estas bandas também foram observadas por El-Sayed (2002), quando estudou a influência do zinco em algumas propriedades das ferritas Ni-Zn obtida pelo método convencional de mistura de óxidos, observou as bandas de absorção  $\nu_1$  e  $\nu_2$  características da ferrita do espinélio inverso abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Waldron (1955) e Hafner (1961) também em seus estudos sobre espinélios identificaram à banda  $\nu_1$  como sendo vibrações intrínsecas dos sítios tetraédricos e a banda  $\nu_2$  a vibrações dos sítios octaédricos. Os autores identificaram uma terceira banda  $\nu_3$  na faixa abaixo de  $400\text{ cm}^{-1}$  e foi associada com as vibrações do íon metal entre os campos de força dos seus vizinhos octaédricos ou tetraédricos. Entre  $1250\text{ cm}^{-1}$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$  os autores relatam vibrações das ligações CH.

As Figuras 16a, 16b, 17a, 17b, 18a e 18b apresentam a morfologia das amostras de ferrita de  $\text{CoFe}_2\text{O}_3$  sintetizada por reação de combustão utilizando diferentes fontes de aquecimento. Para as amostras produzidas com glicina na resistência com base de cerâmica, no forno mufla e no forno microondas, observa-se a formação de aglomerados irregulares, na forma de esponja, de aspecto denso (constituídos de partículas com pré-sinterizada, ou seja, ligadas por forças fortes e sem porosidade interpartícula. A porosidade observada é proveniente dos gases liberados durante a combustão, o que é característico do tipo de combustível utilizado na síntese.

A forma de aquecimento causou mudanças no tamanho e na distribuição dos aglomerados. Para o procedimento usando a base cerâmica (Figura 16), observou-se formação de aglomerados de tamanho numa ampla faixa de tamanho, mostrando uma larga distribuição



que variou de maiores que  $10\mu\text{m}$  e aglomerados inferior a  $1\mu\text{m}$ . Para o aquecimento no forno mufla (Figura 17), observou-se que os aglomerados reduziram em tamanho, porém ainda apresentando aglomerados maiores que  $10\mu\text{m}$  e aglomerados inferior a  $1\mu\text{m}$ . Mais se verificou que a distribuição foi mais uniforme. Para a amostra produzida no forno microondas (Figura 18), observou-se uma maior uniformidade no tamanho dos aglomerados e uma redução no seu tamanho.

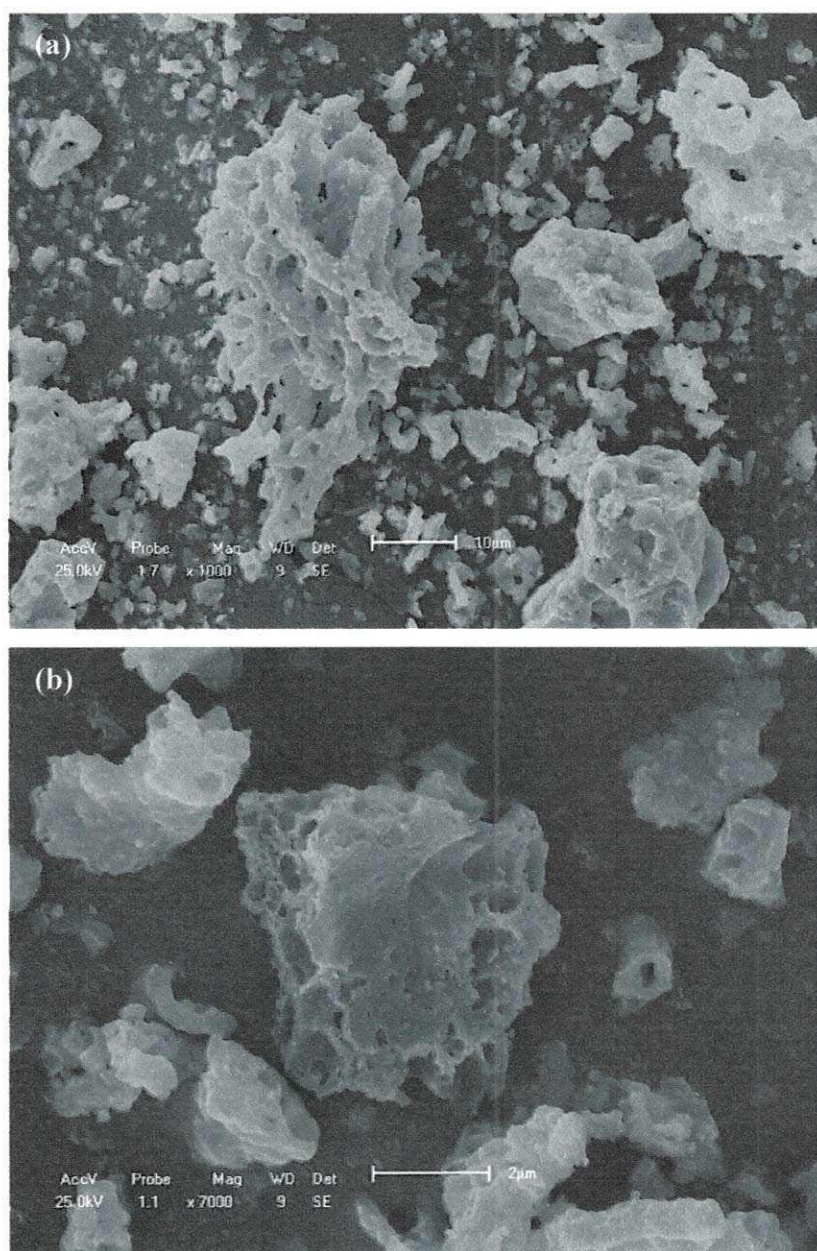


Figura 1630 - Microscopia eletrônica de varredura dos suportes FCG1(a) com aumento de 1000 vezes e (b) com aumento de 7000 vezes.



Na amostra FCG2, as Figuras 17a (com aumento de x1000) e 17b (com aumento de x7000) mostra a formação de aglomerados menores, fofos, com formas irregulares mais arredondados e uma distribuição mais uniforme no tamanho dos aglomerados quando comparado com a amostra FCG1.

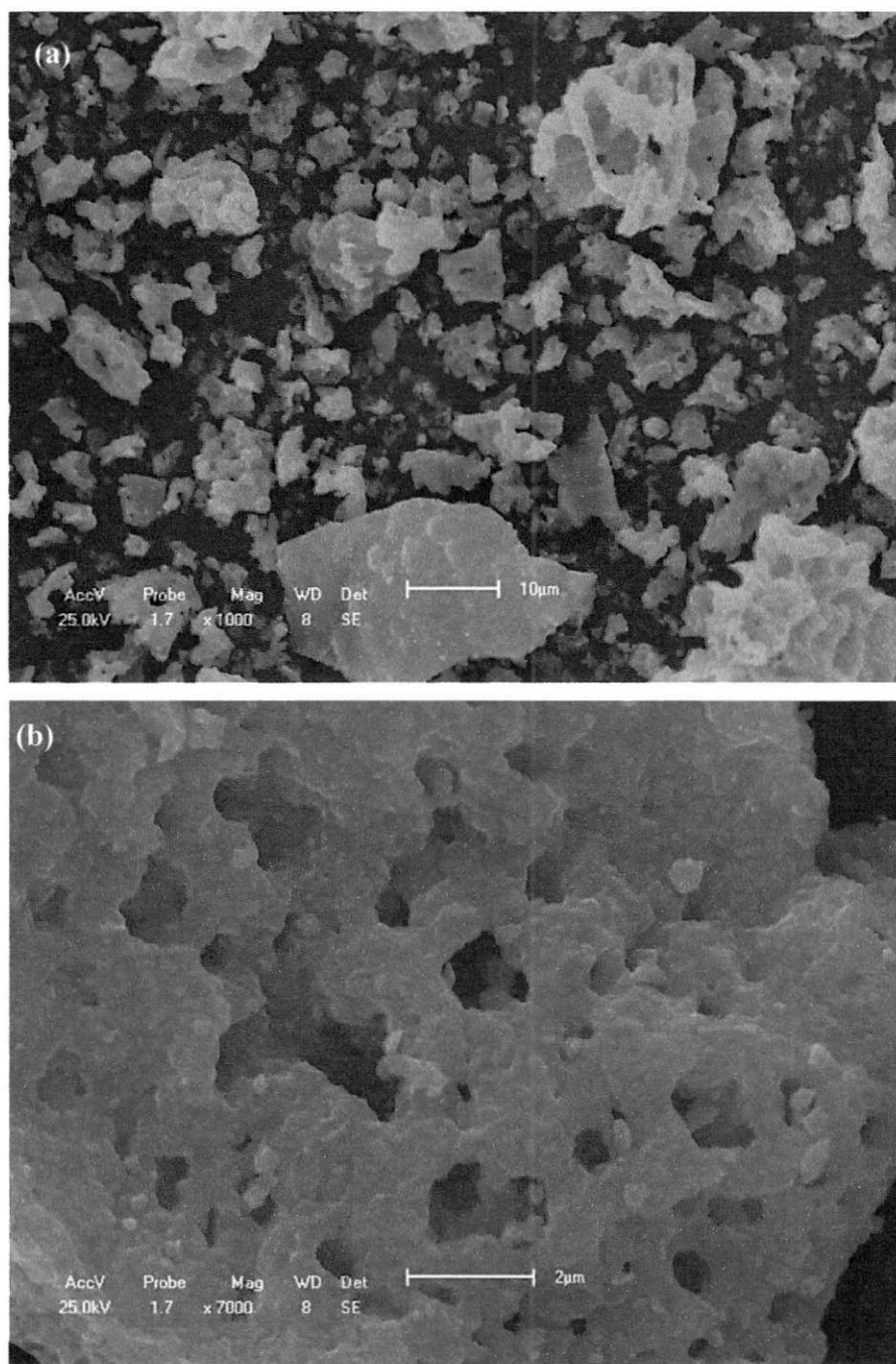


Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura dos suportes FCG2 (a) com aumento de 1000 vezes e (b) com aumento de 7000 vezes.

Para amostra FCG3, as Figuras 18a (com aumento de x1000) e 18b (com aumento de x7000) mostram que os aglomerados formados possuem uma distribuição mais uniforme no tamanho e um menor tamanho em relação às outras duas amostras analisadas (FCG1 e FCG2), com aspecto poroso.

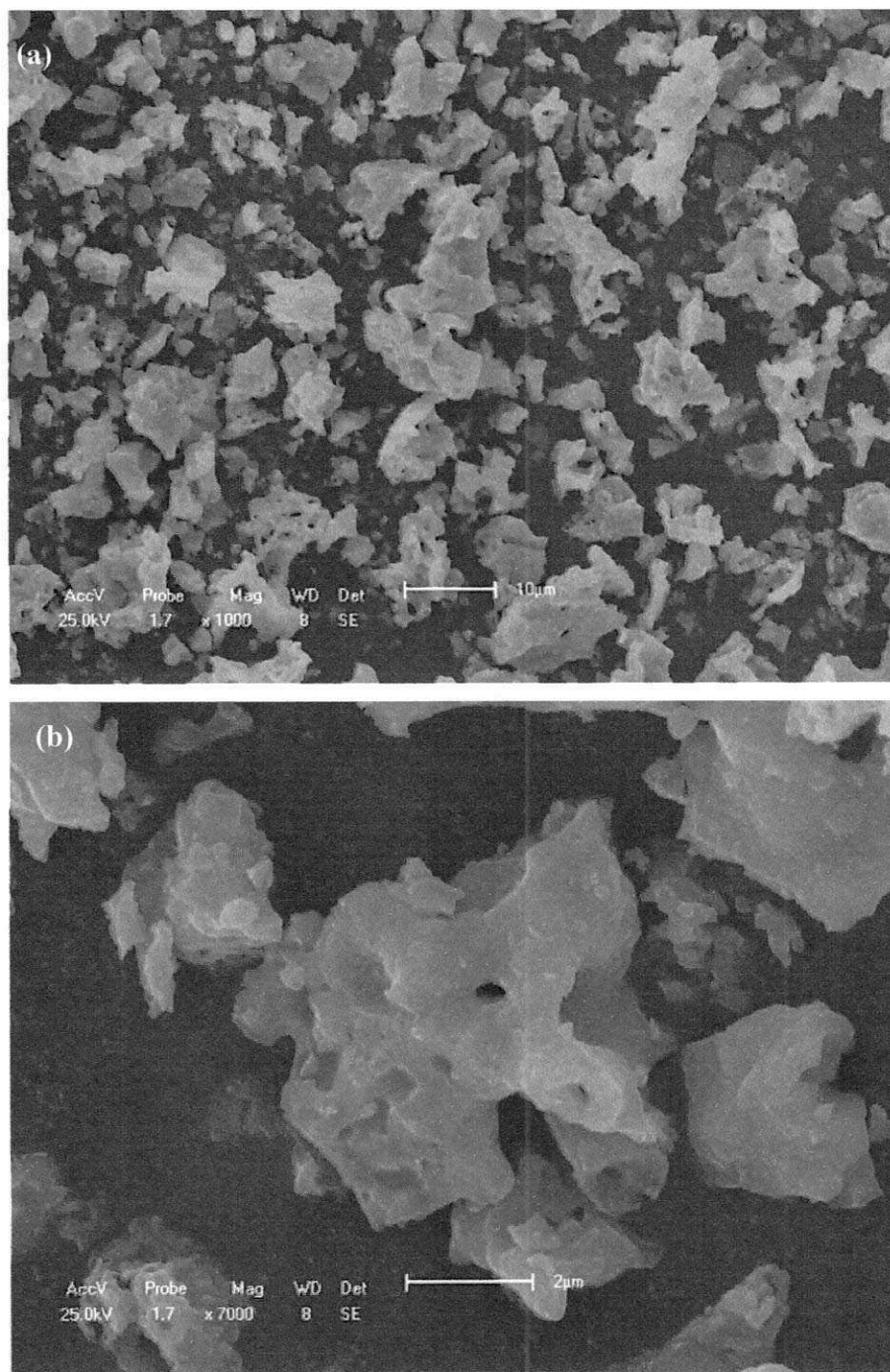


Figura 18 – Microscopia eletrônica de varredura dos suportes FCG3 (a) com aumento de 1000 vezes e (b) com aumento de 7000 vezes.

De forma geral, por meio das micrografias, verifica-se que as amostras obtidas por reação de combustão nas três formas de aquecimentos, apresentam a formação de aglomerados densos e constituídos de nanopartículas ligadas fracamente, com baixa porosidade interpartícula.

Os resultados da caracterização textural estão representados pelas isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  apresentadas na Figura 19.

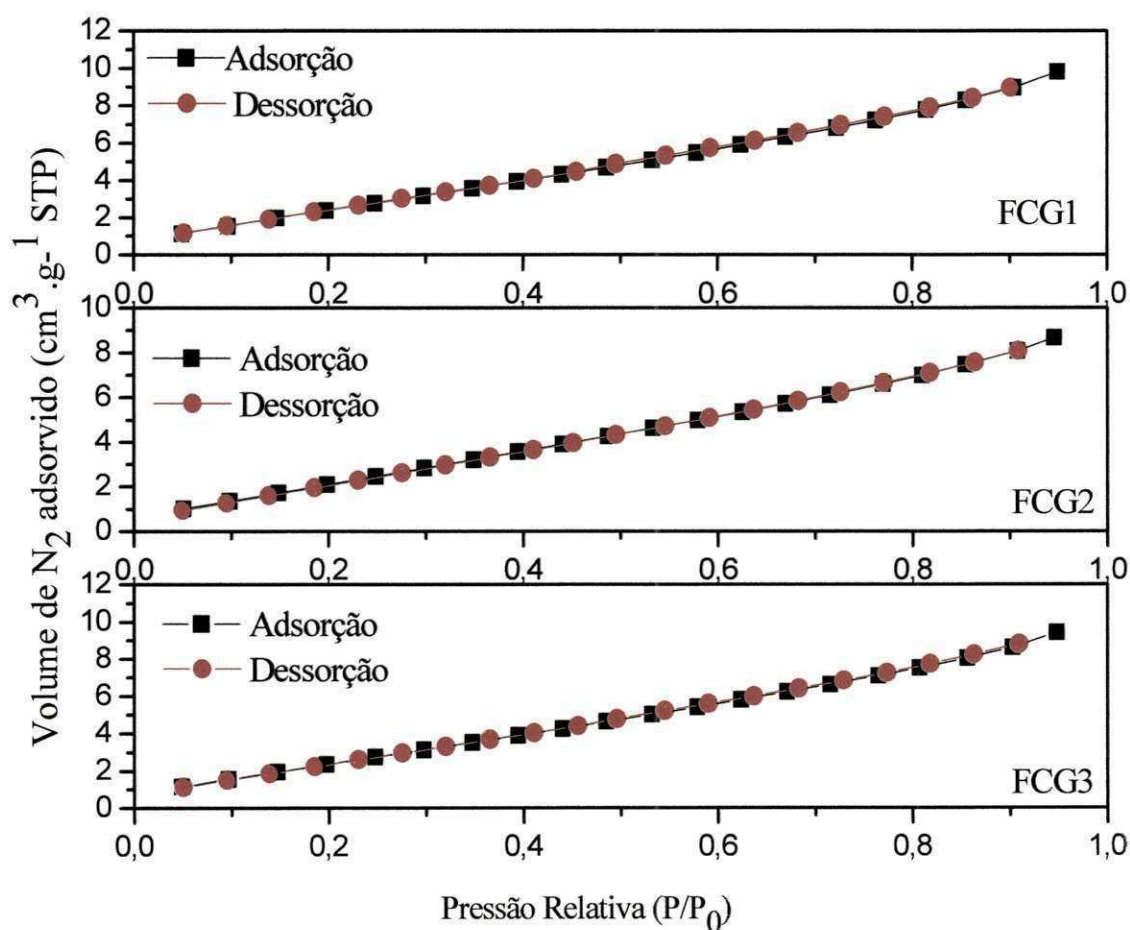


Figura 19 - Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  de  $CoFe_2O_4$ .

Observando a Figura 19 verifica-se que o comportamento nas curvas de adsorção/dessorção foi semelhante, ou seja, as amostras FCG1, FCG2 e FCG3 apresentaram perfil de isoterma do tipo II, sugerindo uma característica comum em material não poroso ou macroporoso, em que micro e mesoporos secundários, responsáveis pela área específica, podem ter se formado pela sinterização das partículas finas do material. Em todas as amostras

não se observa loop de histerese nas curvas de adsorção/dessorção, que indica ser formado pela composição de materiais cuja curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, isto é, não há reversibilidade, (IUPAC, 1976).

A Tabela 12 apresenta as características estruturais a partir dos dados de BET, tais como valores de área superficial ( $S_{BET}$ ), volume de poro ( $V_p$ ) e tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ) referentes às amostras de  $CoFe_2O_4$  obtidas pelo método de reação de combustão. Pode-se observar que as amostras produzidas com glicina para as amostras usando a base cerâmica, forno mufla e forno microondas apresentaram valores de área superficiais próximos e baixos. Os tamanhos de partícula determinados a partir da área superficial mostram partículas da ordem de 31-38 nm. O volume de poros foi baixo e semelhante para todas as amostras. Estes resultados estão coerentes com os resultados morfológicos obtidos por MEV, onde se observou que a morfologia dos aglomerados é constituída de partículas pré-sinterizadas com baixa porosidade interpartícula.

Tabela 12 - Valores de área específica ( $S_{BET}$ ), volume de poro ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poros ( $D_p$ ).

Amostras	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_{BET}$ (nm)
FCG1	4.194	0.0066	38
FCG2	3.842	0.0060	31
FCG3	3.980	0.0062	31

Pode-se observar que os valores das áreas específicas ( $S_{BET}$ ) das amostras FCG2 e FCG3 apresentaram valores próximos aos valores reportados no trabalho de Antonio (2006), que foi de 3,7388 m<sup>2</sup>/g. Com relação ao diâmetro médio de partícula, verifica-se que o tamanho de partícula não varia de modo tão acentuado entre uma composição e outra.

#### 4.2. ETAPA II – TESTES CATALÍTICOS

A conversão de CO/CO<sub>2</sub> e conseqüentemente a atividade catalítica dos catalisadores preparados com as três formas de aquecimento por reação de combustão foram avaliadas por reação de deslocamento de gás d'água (WGS) na faixa de temperatura entre 250°C a 500°C. A Tabela 13 apresenta os valores da conversão de CO e a seletividade para as amostras, com

estes dados foram construídos os gráficos de temperatura em função da conversão de CO e da temperatura em função da seletividade CO<sub>2</sub> para a reação de deslocamento de vapor d'água, os quais constam nas Figuras 20 e 21.

Tabela 13 - Valores de conversão CO, seletividade CO<sub>2</sub> e temperatura para as amostras FCG1, FCG2 e FCG3 avaliados na reação de deslocamento de gás d'água (WGSR).

Amostras	Temperatura (°C)	Conversão (CO) (%)	Seletividade (CO <sub>2</sub> ) (%)
FCG1	250	04	88
	300	08	86
	350	19	79
	400	32	84
	450	40	84
	500	41	90
FCG2	250	01	10
	300	07	100
	350	22	92
	400	41	83
	450	54	80
	500	56	84
FCG3	250	02	100
	300	09	84
	350	22	81
	400	42	86
	450	50	88
	500	53	90

Analisando a Figura 20 observa-se que as três amostras de catalisadores foram ativos a partir da temperatura de 300°C, com uma conversão de 8, 7 e 9% de CO para as amostras FCG1, FCG2 e FCG3, respectivamente. A atividade catalítica nesta temperatura não apresentou variação considerável para as três amostras. Na temperatura de 500°C observou-se uma conversão de 42, 56 e 53% de CO para as amostras FCG1, FCG2 e FCG3, respectivamente. Assim, fica evidenciado que o aumento de temperatura favoreceu a melhor



eficiência dos catalisadores. Por outro lado, em 300°C, a atividade catalítica não apresentou variação considerável para os catalisadores. Para as demais faixas de temperatura os catalisadores FCG2 e FCG3 apresentam uma atividade catalítica superior quando comparado com o catalisador FCG1. Então, o catalisador FCG2 foi mais ativo e apresenta-se de forma geral com uma atividade catalítica discretamente superior que o FCG3 e que o catalisador FCG1.

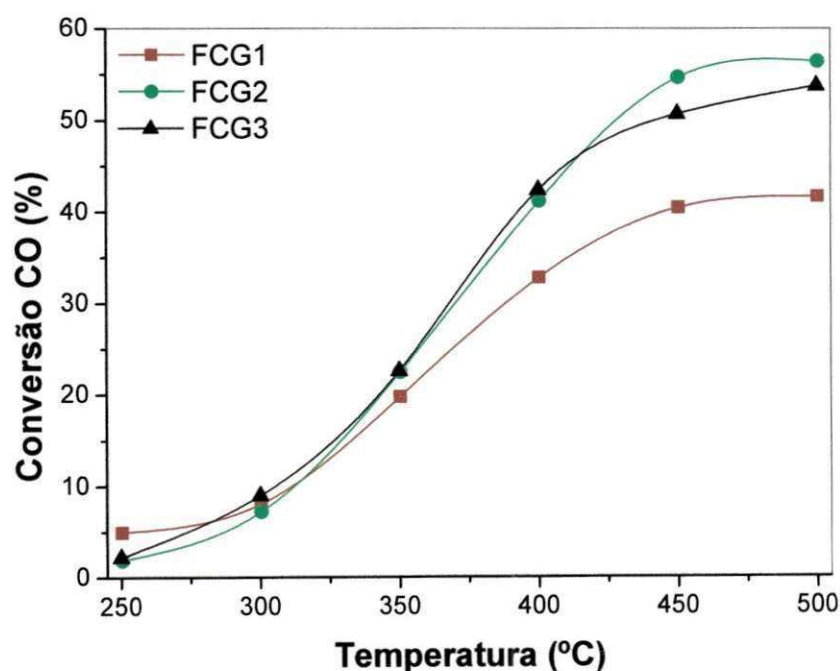


Figura 2031 - Temperatura em função da conversão CO (%).



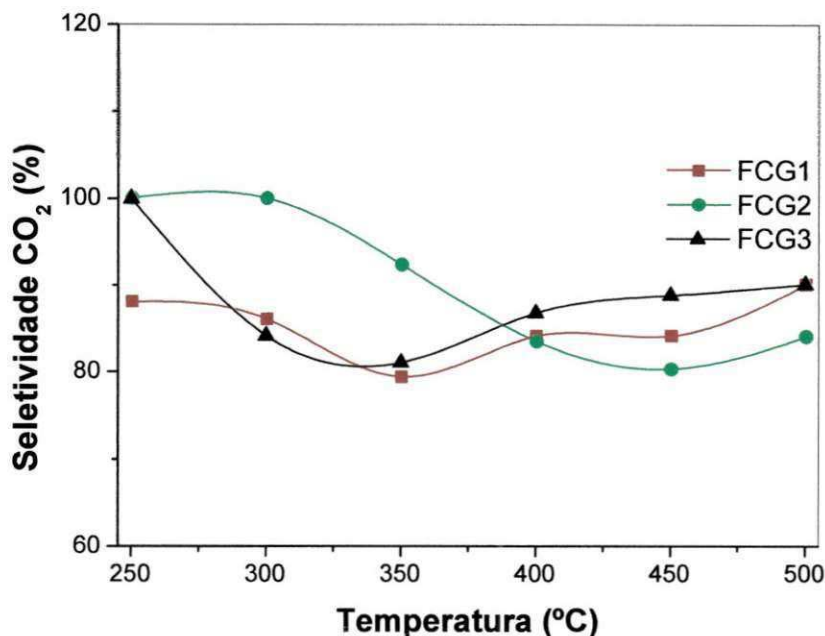


Figura 21 - Temperatura em função da Seletividade CO<sub>2</sub> (%).

Observando a Figura 21, verifica-se que o catalisador FCG1, inicia com seletividade de 88% na temperatura de 250°C, tendo um decréscimo da seletividade na temperatura na faixa de 300°C à 350°C com a menor seletividade na temperatura de 350°C de 79,46%. Na temperatura de 400°C ocorre uma oscilação aumentando a seletividade para 84,21%, na temperatura de 450°C se mantém estável com 84,21% e na temperatura de 500°C oscila novamente para 90,19%. Para o catalisador FCG2, inicia com seletividade em 100% na temperatura de 250°C, ao chegar à temperatura de 300 °C se mantém estável com 99,96%, tendo um decréscimo da seletividade na faixa de temperatura de 300°C à 450°C com a menor taxa de seletividade na temperatura de 450°C de 80,18%. Na temperatura de 500°C apresentou a maior seletividade de 84,21%. Para o catalisador FCG3, inicia com seletividade em 100% na temperatura de 250°C, ao chegar a temperatura de 300 °C tem uma redução para 84,21%, na temperatura de 350°C a menor taxa de seletividade com 81,03% tendo um acréscimo da seletividade na temperatura na faixa de 350°C até 500°C finalizando coma taxa de seletividade de 90,06%.

Pode-se observar que a seletividade à CO<sub>2</sub> foi inferior a 100% indicando a formação de subprodutos. Na análise do condensado verificou-se a presença de subprodutos tais como: éter etílico, ácido acético e etanol, indicando que esses produtos podem ter sidos formados por reações de Fischer-Tropsch.

## 5. CONCLUSÕES

- O método de reação de combustão utilizando as fontes de aquecimento base cerâmica, forno mufla e forno microondas foi eficiente e satisfatória para a obtenção do sistema  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .
- As condições de aquecimento utilizadas possibilitou a formação da fase do espinélio inverso  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanométricas, com tamanho de cristalito variando entre 38 a 40 nm e anisotropia nos planos de difração. Traços de segunda fase foram levemente observadas nas amostras obtidas com aquecimento na base cerâmica e no forno microondas.
- Os espectros de infravermelho apresentaram bandas características de vibrações tetraédricas e octaédricas características das vibrações de coordenação 4 para o cátion ferro III e 6 para os cátions ferro III e cobalto II.
- Todas as amostras apresentaram morfologia constituída de aglomerados densos, irregulares e constituída de nanopartículas ligadas fracamente, com baixa porosidade interpartícula. Os valores de área superficial específica baixos e com características de amostra macroporosa com isoterma do tipo II.
- Com relação aos testes catalíticos para o sistema WGRS, a amostra FCG2, apresentou a maior taxa de conversão com 56% e a amostra FCG1 maior seletividade com 90,19% para o sistema de WGRS.
- Todas as amostras apresentaram comportamento catalítico semelhante e promissores para reação de WGRS em alta temperatura.

## SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- ✓ Avaliar o comportamento magnético das ferritas de cobaltos sintetizadas nas três formas de aquecimento;
- ✓ Sintetizar a ferrita de cobalto com uréia nas condições que teve o melhor desempenho catalítico;
- ✓ Impreganar com Ni a ferrita de cobalto que teve os melhor desempenho, para obter o catalisador Ni/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## REFERÊNCIAS

- AJROUDI, L; VILLAIN, S.; MADIGOU, V.; MLIKI, N.; LEROUX, C. H. Synthesis and microstructure of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 2465–2471.
- AKL, J.; TAREK, G.; ALINE, G.; HOUSSAM-RASSY, E. Cobalt ferrite aerogels by epoxide sol–gel addition: Efficient catalysts for the hydrolysis of 4-nitrophenyl phosphate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 312 (2009) 18-22.
- ANTONIO, S. G. Aplicação do Método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio  $Ni_{1.5}Co_8Fe_2O_4$  preparado por Reação de Combustão. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Coordenação de Pós-Graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Araraquara – SP, 2006.
- AXELSSON, A.; VALANT, M.; FENNER, L.; WILLS, A. S.; ALFORD, N. M. C. Chemistry of post-annealing of epitaxial  $CoFe_2O_4$  thin films. *Thin Solid Films* 517 (2009) 3742–3747.
- AZAROFF, L. V, “Elements of X-ray Crystallography”, McGraw-Hill Book Company, 1968.
- AZÊVEDO, V. V. C.: Obtenção de Alumina por Síntese de Combustão para preparação de Membranas Assimétricas. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Coordenação de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande- PB, 2010.
- BARBALHO, D. S. T. Proposta: Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores mistos contendo cobalto e cobre. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química da Universidade de Brasília, UnB, Brasília – DF. 2007.
- BARROS, T. S.; BARROS, B. S.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L. Preparação de ZnO via reação de combustão utilizando diferentes condições de aquecimento. In: 17°

CBECIMat – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu. Anais do 17º CBECIMat, 2006, p. 2241-2250.

BEERS, A. E. W.; SPRUIJT, R. A.; NIJHUIS, T. A.; KAPTEIJN, F. AND MOULIJN, J. A. Esterification in a structured catalytic reactor with counter-current water removal. *Catalysis Today* 66 (2001) 175.

BENDER, J.; GONZALEZ, J.A. Microwave augmented combustion synthesis of group VI nitride and carbide nanolayers on metal substrate, Research Experience for undergraduates National Science Foundation, 2002, University of Illinois, Chicago, August 1, 2002, p. 12-17.

BONGERS, P. F.; STUYTS, A.; GROENOU, A. B. V. Magnetism, Microstructure and Crystal Chemistry of Spinel Ferrites. *Materials Science and Engineering*, 3, (1968) 319-331.

CALERO-DDELIC, V. L.; RINALDI, C. Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 314 (2007) 60–67.

CAMILO, R. L. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltrióxissilano para uso com material híbrido e nanotecnologia. 2006, 187p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.

CAMILO, R. L.; YAMAURA, M.; FELINTO, M. C. F. C.; PARRA, D. F.; LIMA, N. B.; LIMA, L. C. S. Influência da temperatura na síntese de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  utilizada como núcleo de nanopartículas magnéticas funcionalizadas. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável. Florianópolis – Santa Catarina. 2004.

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

CHANG, C.; LIU, F. S. Catalytic oxidation of anilines into azoxybenzenes on mesoporous silicas containing cobalt oxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 299 (2009) 121–126.

CHEN, D.; HE, X. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. *Materials Research Bulletin* 36 (2001) 1369-1377.

CHEN, Z.; GAO, L. Synthesis and Magnetic Properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles by Using PEG as surfactant Additive. *Materials Science and Engineering B* 141 (2007) 82:86.

CHIRTOP, E.; MITOV, I.; ION, R. M.; ILIESCU, M. A low temperature path to the preparation of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ferrite. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 2 (2000) 379 – 384.

CIOLA, R.; *Fundamentos da Catálise*, EDUSP: São Paulo, 1981.

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* 9 (2001) 347.

COSTA, A. C. F. M.; DINIZ, A. P., SILVA, V. J.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; GAMA, A. M.; REZENDE, M. C.; GAMA, L. Influence of Calcination Temperature on the Morphology and Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrite Applied as an Electromagnetic Energy Absorber. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008.

COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; MORELLI, M. R. Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics. *Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices*, Ed. Americam Scientific Publishers. Chapter 80, 2009

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* 256 (2002)174-182.



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* 256 (2002) 174-182.

CULLITY B. D. “Introductions to magnetic materials”. Addison Wesley Publishing Company, (1972).

DING, J.; LIU, X. Y.; WANG, J.; SHI, Y. Ultrafine ferrite particles prepared by coprecipitation mechanical milling. *Materials Letters* 44 (2000) 19–22.

DUQUE, J. G.; MACEDO, S. M. A.; MORENO, N. O.; LOPEZ, J. L.; PFANES, H.-D.. Magnetic and structural properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films synthesized via a sol-gel process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 230 (2001) 1424-1425.

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

FAIRWEATHER, A., ROBERTS, F. F., WELCH, A. J. E., “Ferrites”, *Reports on Progress in Physics* 15 (1952) 142.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Calouste-Gulbenkian, 1989.

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.

FONTES, H. O.; GRACILIANO, E. C.; ALCÂNTARA, A.; J. G. P. FILHO. Desenvolvimento de modelo para otimização do processo de Reforma a vapor a partir do gás natural, *Anais do 5º ENCAT, Recife – PE*, 24-26 de novembro 2004, CDROM, p. 173-174.

FORZATTI, P. *Catalytic Process from Laboratory to the Industrial Plant*, 3<sup>rd</sup> Seminar of Catalysis, Rini, 1994.

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

GHIOTTIA, G.; BOCCUZZ, F. Chemical and Physical Properties of Copper-Based Catalysts for CO Shift Reaction and Methanol Synthesis. *Catalysis Reviews* 29 (1987) 151-182.

HAFNER, S. Ordnung/Unordnung and Ultrarotabsorption IV. Die Absorption of some metal oxides with spinel structure einiger Melloxyde mit Spinellstruktur, *Zeitschrift für Kristallographie* 115 (1961) 331-358.

HASSAN, R. S.; VIART, N.; ULHAQ-BOUILLET, C.; LOISON, J.L.; VERSINI, G.; VOLA, J. P.; CRÉGUT, O. ; POURROY, G.; MULLER, D.; CHATEIGNER, D. Structural properties of cobalt ferrite thin films deposited by pulsed laser deposition: Effect of the reactive atmosphere. *Thin Solid Films* 515 (2007) 2943–2948.

HUA, N., WANG, H., DU, Y., SHEN, M., YANG, P. Ultrafine Ru and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles supported on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel for water-gas shift reaction. *Catalysis Communications* 6 (2005) 491-496.

HUANG, X.; CHEN, H. Sol-gel preparation and characterization of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Solid State Communications* 132 (2004) 845–850.

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

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* 270 (2004) 135-141.

INCROPERA, F. P. e WITT, D. P. - Fundamentos de Transferência de Calor e Massa, 5a Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2003.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry, Handbook, v. 2, n°2, p.57, 1976.

JACOBS, J. P.; PONEC, V.; BRONGERSMA, H. The Surface of Catalytically Active Spinels. *Journal of Catalysis* 147 (1994) 294-300.

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

JUNG, C. H.; PARK, J. Y.; OH, S. J.; PARK, H. K.; KYM, Y. S.; KIM, D. K.; KIM, J. H. Synthesis of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  ceramic breeder powders by the combustion process. *Journal of Nuclear Materials* 253 (1998) 230 - 212.

KALCHEV, M. G., ANDREEV, A. A.; ZOTOV, N. S. TÍTULO. *Kinetics and Catalysis* 36 (1995) 821.

KANARY, A. M., *Introduction to Combustion Phenomena*, Gordon and Breach Science Publishers, 1975.

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* 98 (2001) 56-65.

KIM, D. H., NIKLES, D. E., JOHNSON, D. T. , BRAZEL, C. S. Heat generation of aqueous dispersed  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles as heating agents for magnetically activated drug delivery and hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 2390-2396.

KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion synthesis of nanopowder ceramic powders. *Kona Powder and Particle* 19 (2001) 156-165.

KINGSLEY, J. J. and PEDERSON, L. R. Energetic Materials in Ceramics Synthesis. *Journal of Materials Research Society Symposium Proceedings* 296 (1993) 361-366.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. In X-ray Diffraction Procedures, Wiley, New York, EUA, p. 491, 1962.

KOMARNENI, S.; FREGEAU, E.; BREVAL, E.; ROY, R. Journal of the American Ceramic Society Communication 71 (1988) C-26.

KONISHI, Y.; KAWAMURA, T.; ASAI, S. Industrial e Engineering Chemistry Research 35 (1996) 320-325.

LEE, D. K.; KANG, Y. S. Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Engineering Aspects 257-258 (2005) 237-241.

LEE, J. G.; PARK, J. Y.; OH, Y-J.; KIM, C. S. Magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films prepared by a sol-gel method. Journal of Applied Physics 84 (1998) 2801-2804.

LIMA, A.G.; NELE, M.; MORENO, E. L.; ANDRADE, H. M. C. Applied Catalysis A 171 (1998) 31-43.

LIU, X-M.; YANG, G.; FU, S-Y. Mass synthesis of nanocrystalline spinel ferrites by a polymer-pyrolysis route. Materials Science and Engineering: C. 27 (2007) 750-755.

MENEZES, R. R., Desenvolvimento de sistemas susceptores para sinterização de cerâmicas em microondas. 2005. 166f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Coordenação de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

MIMANI, T. Fire Synthesis: Preparation of Alumina Related Products, Resonance 5 (2000) 50-57.

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

MORRISON, R.; BOYD, R. Química Orgânica. 7ªed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1981.

MOURA, A. E. G. Síntese, sinterização e caracterização de ferritas à base de Ni-Zn. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

MUNDO EDUCAÇÃO, 20, disponível;  
<http://www.mundoeducacao.com.br/quimica/por-que-chama-fogao-azul.htm>, acesso 06/09/2010.

MUNIR, Z.A.; ANSEMI-TAMBURINI, U. Self-propagating Exothermic Reactions: The synthesis of High-Temperature Materials by Combustion, *Materials Science Reports*, 3, p. 277-365, 1998.

MUSIC, S., Mössbauer effect in magnetic oxides. In: Vertes, A. e Homonnay, Z. (eds.) *Mössbauer Spectroscopy of Sophisticated Oxides*. Budapeste, Akadémiai Kiadó. p. 88-158, 1997.

NA, F. G., LEE, T. D. Effects of cations distributions on the magnetic and electrical properties of cobalt ferrite. *IEEE Transactions on Magnetism* 28 (1992) 2433.

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

OKAMOTO, Y.; KONISHI, Y.; FUKINO, K.; IMANAKA, T. AND TERANISHI, S., Metal - Metal Oxide Interactions in Cu-ZnO Catalysts for Synthesis - Gas Reaction Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. In *Proceedings 8th International Congress on Catalysis*, Berlin, Verlag Chemie, Mulheim, vol. 5, p. 159 (1984).

PAIVA, A. C. L. A.; LEITE, A. M. D.; GAMA, L.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Síntese de pós de ZrO<sub>2</sub> através do método de reação por combustão e sua caracterização, para preparação de membranas para separação óleo / água. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005, Salvador. *Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, 2005, p-1-6.

PEDROZA, R. C. Espectroscopia Raman em nanocompósitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  preparados pelo método Sol-Gel. Dissertação (Mestrado em Física) - Mestrado em Física Universidade de Brasília, UNB, Brasil, 2007.

PRIYADHARSINI,P.; PRADEEP,A.; CHANDRASEKARAN,G. Novel combustion route of synthesis and characterization of nanocrystalline mixed ferrites of Ni-Zn. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.321(2009) 1896-1903.

REED, J. S. Principles of Ceramics Processing, Wiley-Interscience; 2<sup>a</sup>. Edição, 1995

RESNICK, R.; HALLIDAY, D. e KRANE, K. S. Física 2, 5<sup>a</sup>. Edição, LTC Editora, Rio de Janeiro, 2002.

REZLESCU, E.; SACHELARIE, L.; POPA, P. D. and REZLESCU, N. Effect of Substitution of Divalent Ions on the Electrical Magnetic Properties os Ni-Zn-Me Ferrites. *IEEE Transactions on Magnetics* 36 (2000) 3962-3967.

RHODES, C.; HUTCHINGS, G. J.; WARD, A. M. Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary. *Catalyze Today* 23 (1995) 43.

RIETVELD, H. M., Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographic* 22 (1967) 151.

ROBERT, C. O. Modern Magnetic Materials-Principles and Applications, Ed. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley e Sons, INC., New York, p. 129-130, 1942.

RUSSELL, J. B. Química Geral. V. 1. 2<sup>a</sup> Ed. São Paulo, 1994.

SANTOS, P. T. A., FREITAS, N. L., GAMA, L., JESUS, A. A., ANDRADE, H. M. C., COSTA, A. C. F. M. Síntese via reação de combustão de catalisadores de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  para a reação de deslocamento de vapor d'água. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* 2 (2006) 46-54.

SANTOS, P. T. A., Síntese via reação de combustão de catalisadores  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  utilizados nas reações de deslocamento de vapor d água (WGRS) e oxidação seletiva (PROX).



Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba. 2007.

SAWTZKY, G. A., VAN DER WOUDE, F., MORRISH, A. H., Cations Distribution in octahedral and tetrahedral sites of the ferrimagnetic spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . *Journal Applied Physical* 39 (1968) 1204.

SEIP, C.T., CARPENTER, E. E., O'CONNOR, C. J., JOHN, V.T. AND LI, S. Magnetic Properties of a Series of Ferrite Nanoparticles Synthesized in Reverse Micelles *IEEE Transactions on Magnetics* 34 (1998) 1111.

SHAFI, K.V. P. M.; GEDANKEN, A.; PROZOROV, R.; BALOGH, J. Sonochemical preparation and size-dependent properties of nanostructured  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particles. *Chemical Materials* 10 (1998) 3445-3450.

SHISHIDO, T., YAMAMOTO, M., LI, D., TIAN, Y., MORIOKA, K., HONDA, M. SANO, T., TAKEHIRA, K. Water-gas shift reaction over  $\text{Cu/ZnO}$  and  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  catalysts prepared by homogeneous precipitation. *Applied Catalysis A: General* 303 (2006) 62-71.

SICHU, L., JOHN V. T., O'CONNOR, C., HARRIS, V., CARPENTER, E. Cobalt-ferrite nanoparticles: structure, cations distributions, and magnetic properties. *Journal Applied Physics* 87 (2000) 6223.

SOUZA-AGUIAR, E. F.; APPEL, L. G.; MOTA, C. Natural gas chemical transformations: the path to refining in the future. *Catalysis Today* 101 (2005) 3-7.

SRIVASTAVA, C. M. in: VISWANATHAN, B.; MURTHY, V.R.K. (EDS.), *Ferrite Materials – Science and Technology*, Springer, New Delhi, p. 85, 1990.

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

TAHAR, L. B.; SMIRI, L.S.; ARTUS, M.; JOUDRIER, A.-L.; HERBST, F.; VAULAY, M. J.; AMMAR, S.; FIÉVET, F..Characterization and magnetic properties

of Sm<sup>3+</sup> and Gd<sup>3+</sup>-substituted CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by forced hydrolysis in polyol. *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 1888–1896.

TANG, Z. K.; ZHAIL, J. P.; TONG, Y. Y. ; HU, X. J.; SAITO, R.; FENG, Y. J.; SHENG, P. Resonant Raman Scattering of the Smallest Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* 101 (2008).

TIROSH, E.; SHEMER, G.; MARKOVICH, G. Optimizing cobalt ferrite nanocrystal synthesis using a magneto-optical probe. *Chemical Materials* 18 (2006) 465-470.

TONG, J.; BO, L.; LI, Z.; LEI, Z.; XIA, C. Magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystal: A novel and efficient heterogeneous catalyst for aerobic oxidation of cyclohexane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 307 (2009) 58–63.

TONIOLO, J. C. Influência da razão combustível-oxidante nas características de óxidos nanoestruturados sintetizados por combustão em solução. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009. Tese (Doutorado) Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre, RS.

TSUJI, M.; KODAMA, T.; YOSHIDA, T.; KITAYAMA, Y.; TAMAURA, Y. Preparation and CO<sub>2</sub> Methanation Activity of an Ultrafine Ni(II) Ferrite Catalyst. *Journal Catalysis* 164 (1996) 315-321.

TWIGG, M.V.; LOYD, L.; RIDLER, D. E., *Catalyst Handbook*, Manson Publishing Ltda, London, 2<sup>nd</sup> ed. Wolfe Publishing, p. 283, 1989.

WAJE, S. B.; MANSOR, H.; YUSOFF, W.D. W.; ABBAS, Z. X-ray diffraction studies on crystallite size evolution of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared using mechanical alloying and sintering. *Applied Surface Science* 256 (2010) 3122–3127.

WALDRON, R. D. Infrared spectra of ferrites. *Physical Review A* 99 (1995) 1727-1735.

WANG, H.; SONG, H.; YANG, V.C. SHROTRI, J. J.; KULKARNI, S. D.; DESHPANDE, C.E.; MITRA, A.; SAINKAR, S. R.; ANIL KUMAR, P. S.; DATEDATA, S. K. Effect

of Cu substitution on the magnetic and electrical properties of Ni-Zn ferrite synthesised by soft chemical method. *Material Chemistry and Physics* 59 (1999) 1-5.

XIANGFENG, C.; DONGLI, J.; YU, G.; CHENMOU, Z. Ethanol gas sensor based on  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nano-crystallines prepared by hydrothermal method. *Sensors and Actuators B120* (2006) 177-181.

XIAO, S. H.; JIANG, W. F.; LI, L. Y.; LI, X. J. Low-temperature auto-combustion synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowder. *Materials Chemistry and Physics* 106 (2007) 82-87.

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

YAN, C.-H.; XU, Z.-G.; CHENG, F.-X.; WANG, Z.-M.; SUN, L.-D.; LIAO, C.-S.; JIA, J.-T. Nanophased  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  prepared by combustion method. *Solid States Communications*, 111 (1999) 287-291.

YIN, X.; YITAI, Q.; JING, L.; ZUYAO, C.; LI, Y. Hydrothermal preparation and characterization of ultrafine powders of ferrite spinels  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Fe, Zn and Ni). *Materials Science and Engineering B* 34 (1995) L1-L3.

YOUNG, R. A.; LARSON, A.C.; PAIVA-SANTOS, C. O., Program DBWS-9807A – Rietveld analysis of X-ray and neutrons powder diffraction patterns, User's Guide 2000.

ZHANG, Z. J., WANG, Z. L., CHAKOUMAKOS, B. C., YIN, J. S. Temperature dependence of cation distribution and oxidation state in magnetic Mn-Fe ferrite nanocrystals. *Journal of American Chemistry Society* 120 (1998) 1800-1804.

ZHAO, D.; WU, X., GUAN, H.; HAN, E. Study on supercritical hydrothermal synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *Journal of Supercritical Fluids* 42 (2007) 226-233.

## APÊNDICE I

1º - Com base nos dados das massas molares de cada componente, calculou-se a massa molecular total da ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , como exposto abaixo:



$$\text{CoO} = 1 \text{ mol} \times (58,933 + 15,999) \text{ g/mol} = 74,932 \text{ g}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 \text{ mol} \times (2 \times 55,845) + (3 \times 15,999) \text{ g/mol} = 159,687 \text{ g}$$

$$\text{Massa total} = 234,619 \text{ g}$$

2º - Calculou-se o valor porcentual de cada óxido que compõem a composição da ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ :

$$\% \text{ XO} = \frac{Mx}{Mt} \times 100$$

em que:

XO → composto óxido;

Mx → massa do composto óxido;

Mt → massa total da composição.

Obtendo-se os seguintes resultados:

$$\text{CoO} = 31,94\%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 68,06\%$$