



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

*Ferritas de Níquel como Catalisadores para
Reação de Combustão do Metano na
Modelagem para Aplicação em Combustores de
Gás Natural*

Fernando Antonio Portela da Cunha

*João Pessoa - PB – Brasil
maio/2009*



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

*Ferritas de Níquel como Catalisadores para
Reação de Combustão do Metano na
Modelagem para Aplicação em Combustores de
Gás Natural*

FERNANDO ANTONIO PORTELA DA CUNHA

Trabalho apresentado como requisito para
obtenção do título de Doutor em Química pela
Universidade Federal da Paraíba.

Orientadores:

Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca - UFPB

Prof. Dr. João Bosco Lucena de Oliveira - UFRN

*Bolsista CAPES

*João Pessoa - PB – Brasil
Maio/2009*

Agradecimentos

- A Deus, que me permitiu concretizar mais este grande projeto em minha vida.
- A minha esposa Virginia, mãe Yolanda, filhos e irmãos pelo apoio e incentivo moral.
- Aos meus orientadores Profa. Maria Gardênnia e Prof. João Bosco.
- Ao professor Cezar Abreu do DEQ-UFPE, por possibilitar os experimentos catalíticos.
- Ao Colega Adair da UFPE pelo apoio nos ensaios catalíticos
- A professora Dulce do DQ-UFRN pelas análises de fluorescências de raios X.
- Aos colegas da UFRN, Antonio, Francinaldo, Jonas, Eves, Washington, Cosme, entre outros pelo apoio e amizade.
- A CAPES que financiou a bolsa de doutorado.
- Ao Professor Djalma Oliveira DQ-UFRN pela colaboração com as análises de difração de raios X
- Ao apoio da RENAMI
- Ao apoio da RECAT

S U M Á R I O

Lista de Figuras	VII
Lista de Tabelas	XI
Resumo	XIII
Abstract	XIV
Capítulo 1 – Introdução e Objetivos	1
1.0 Introdução.....	2
1.1 Objetivos.....	3
1.1.1 Objetivos específicos.....	4
Capítulo 2 – Revisão da Literatura	6
2.0 Revisão da literatura.....	7
2.1 Ferritas.....	7
2.2 Síntese Por Reação de Combustão.....	10
2.3 Investigação da Estrutura Cristalina através da difração de raios-X.....	13
2.3.1 Fontes de raios X.....	14
2.3.2 A lei de Bragg.....	17
2.3.3 O Difratômetro.....	20
2.3.4 A Aplicação da Difração de raios X e a Lei da Bragg.....	22
2.3.5 Refinamento da difração de raios X pelo método Rietveld.....	25
2.4 O Gás Natural.....	27
2.4.1 Reservas no Brasil e no mundo.....	28
2.4.2 O Comércio.....	31
2.4.3 Aplicações do GN.....	33

2.4.3.1 Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) e Gasolina Natural.....	33
2.4.3.2 Siderurgia.....	33
2.4.3.3 Petroquímicos.....	33
2.4.3.4 Gases de Síntese.....	34
2.4.3.5 Produção de Hidrogênio.....	34
2.4.3.6 Amônia Sintética e seus Derivados.....	35
2.4.3.7 Metanol.....	35
2.4.3.8 Eteno e Derivados Superiores.....	35
2.4.3.9 Combustíveis Sintéticos.....	36
2.4.3.10 Químicos Diversos.....	36
2.4.4 Gás Natural no Brasil.....	37
2.5 A Catálise e a combustão do gás natural - Combustão Catalítica X Combustão Convencional.....	42
2.5.1 Atividade Catalítica.....	46
2.5.2 Características de um Bom Catalisador de Combustão.....	47
2.5.3 Mecanismos.....	49
2.5.4 Modelagem do processo de combustão catalítica em leito fixo.....	51
2.5.5 A combustão catalítica do metano.....	53
Capítulo 3 – Materiais e Métodos.....	65
3.1 Materiais Para Síntese das Ferritas.....	66
3.2 Método de Síntese.....	66
3.3 Preparação dos Pós por Reação de Combustão.....	68
3.4 Ensaio Catalítico.....	70
3.4.1 Materiais/Equipamentos.....	70
3.4.2 Métodos.....	73

3.4.2.1 Avaliação da vazão total dos reagentes e da massa de catalisador.....	73
3.4.2.2 Avaliação do sentido do fluxo reacional.....	76
3.4.2.3 Calibração e programação do cromatógrafo.....	76
3.4.2.4 Procedimentos experimentais para as corridas Catalíticas.....	77
Capítulo 4 Resultados e discussão.....	79
4.1 Síntese das ferritas.....	80
4.2 Difração de raios X.....	81
4.3 O Refinamento de raios X por Rietveld.....	85
4.4 Área superficial por adsorção de nitrogênio.....	90
4.5 Fluorescência de raios X.....	92
4.6 Ensaio catalítico de combustão do metano em temperatura fixa.....	95
4.6.1 Experimentos em branco.....	96
4.6.2 Experimentos à temperatura de 300°C.....	99
4.6.3 Experimentos à temperatura de 350°C.....	101
4.6.4 Experimentos à temperatura de 400°C.....	103
4.6.5 Experimentos à temperatura de 450°C.....	106
4.6.6 Experimentos à temperatura de 500°C.....	107
4.6.7 Experimentos à temperatura de 550°C.....	109
4.6.8 Experimentos à temperatura de 600°C.....	111
4.6.9 Resumo dos experimentos a temperatura constante	113
4.6.10 Análise dos catalisadores após os ensaios catalíticos.....	116
Capítulo 5 - Conclusões.....	120
Capítulo 6 – Referências Bibliográficas.....	124

Lista de Figuras

Figura 2.1	Tubo de raios X.....	14
Figura 2.2	Espectro de comprimento de ondas de emissões de raios X.....	15
Figura 2.3	Espectro de difração de raios X para uma amostra cristalina de NaCl.....	18
Figura 2.4	Ilustração para derivação da expressão da lei de Bragg.....	19
Figura 2.5	a) Representação da reflexão construtiva e b) reflexão destrutiva.....	20
Figura 2.6	Esquema de um difratômetro de raios X.....	21
Figura 2.7	a) Representação dos sítios tetraédricos (em amarelo) e octaédrico (em azul), b) representação de uma célula unitária completa da estrutura espinélio.....	24
Figura 2.8	(a), cátion ocupante da posição A cercado por 4 íons O^{-2} (b), cátion na posição B rodeado por 6 íons O^{-2} ...	24
Figura 2.9	Distribuição das reservas de gás natural no Brasil.....	29
Figura 2.10	Reservas mundiais de GN.....	31
Figura 2.11	Reservas de GN na América Latina.....	31
Figura 2.12	Meios de transporte do GN.....	32
Figura 2.13	Transporte de GN no mundo.....	32
Figura 2.14	Valor agregado ao GN por produto.....	37
Figura 2.15	Produção de gás natural no Brasil.....	37
Figura 2.16	Evolução do consumo do GN na América Latina.....	38
Figura 2.17	Evolução do consumo de GN no mundo.....	38
Figura 2.18	Produção e oferta de GN no Brasil.....	39
Figura 2.19	Malha de gasodutos no Brasil.....	39
Figura 2.20	Malha de gasodutos da Espanha e Portugal.....	40

Figura 2.21	Participação o GN na matriz energética.....	41
Figura 2.22	Consumo de GN no mundo.....	42
Figura 2.23	Esquemático de um combustor de usinas termoelétricas.....	44
Figura 2.24	Conversão vs temperatura na combustão catalítica...	45
Figura 2.25	Curva de conversão do metano para Somsak et al....	53
Figura 2.26	Conversão do metano para Yongxin et al.....	54
Figura 2.27	Curvas de conversão para catalisadores de Jie Cheng et al	56
Figura 2.28	Conversão de CH ₄ a 335 °C, após distintos pré-tratamentos:(□) redução em H ₂ a 335 °C e (O) oxidação em ar sintético a 335 °C.....	57
Figura 2.29	Curvas de conversão para Artizzu-Duart et al.....	58
Figura 2.30	Curva de conversão do metano Shunqing e Xiaolai....	59
Figura 2.31	Curva de conversão do metano para Shunqing.....	60
Figura 2.32	Curvas de conversão para Simplício.....	61
Figura 2.33	Atividade catalítica de (a) peroviskita LaMnO ₄ e (b) peroviskita La _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃ calcinado a 900°C/10h	62
Figura 2.34	Curva de conversão do metano para Christine.....	63
Figura 2.35	Curva de conversão do metano para Moon.....	64
Figura 3.1	Fluxograma da metodologia para a obtenção e caracterização dos sistemas de ferritas Ni-Zn.....	67
Figura 3.2	Forno Vertical.....	70
Figura 3.3	Reator de quartzo.....	71
Figura 3.4	Válvulas controladoras de vazão.....	71
Figura 3.5	Cromatógrafo utilizado para ensaios.....	72
Figura 3.6	Reator acoplado ao forno.....	72
Figura 4.1	Difração de raios X para amostras de NiFe ₂ O ₄ obtida da síntese com soluções de nitratos (rota 1).....	81

Figura 4.2	Difração de raios X para amostras NiFe ₂ O ₄ obtidas da síntese com sais de nitratos (rota 2).....	82
Figura 4.3	Comparação dos dados de DRX dos produtos sem Calcinação da síntese da ferrita NiFe ₂ O ₄ pelas rotas 1 e 2 respectivamente.....	83
Figura 4.4	Síntese das ferritas por combustão a) momento do início da combustão e b) próximo do fim.....	84
Figura 4.5	Difratograma da amostra FNNA.....	85
Figura 4.6	Variação do "sig" com a ocupação de íons Ni ²⁺ em sítios octaédricos no sistema NiFe ₂ O ₄	87
Figura 4.7	Variação do "Rw" com a ocupação de íons Ni ²⁺ em sítios octaédricos no sistema NiFe ₂ O ₄	88
Figura 4.8	Ajustamento do padrão da ferrita de níquel ao difratograma da amostra sintetizada.....	89
Figura 4.9	Cromatograma do branco a temperatura ambiente e fluxo reacional de 20 mL/min de CH ₄ e 200 mL/min de O ₂	96
Figura 4.10	Variação das áreas nos cromatogramas para as espécies envolvidas na reação de combustão na faixa de temperatura de 300 a 600°C sem presença do catalisador (a) produtos e (b) reagente	97
Figura 4.11	Variação da área dos picos do ensaio a 300°C para (a) metano e (b) CO ₂	100
Figura 4.12	Variação da área dos picos do ensaio a 350°C para (a) metano e (b) CO ₂	102
Figura 4.13	Variação da área dos picos do ensaio a 400°C para (a) metano e (b) CO ₂	104
Figura 4.14	Cromatogramas das corridas a 400°C sendo (a) reator sem catalisador e (b) com catalisador.....	105
Figura 4.15	Variação da área dos picos do ensaio a 450°C para (a) metano e (b) CO ₂	106
Figura 4.16	Variação da área dos picos do ensaio a 500°C para	

	(a) metano e (b) CO ₂	108
Figura 4.17	Cromatogramas das corridas a 500°C sendo (a) reator sem catalisador e (b) com catalisador.....	108
Figura 4.18	Variação da área dos picos do ensaio a 550°C para (a) metano e (b) CO ₂	110
Figura 4.19	Variação da área dos picos do ensaio a 600°C para (a) metano e (b) CO ₂	111
Figura 4.20	Curva de conversão do metano.....	113
Figura 4.21	Variação da área superficial com a temperatura de reação.....	117

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Síntese por combustão para obtenção de óxido de alumínio.....	11
Tabela 2.2	Faixa de concentrações dos constituintes do gás natural.....	28
Tabela 2.3	Propriedades químicas do GN.....	30
Tabela 2.4	Propriedades físicas do GN.....	30
Tabela 2.5	Dados estruturais e catalíticos dos catalisadores de Jie Cheng.....	56
Tabela 2.6	Resultados experimentais de Yeh et al.....	60
Tabela 3.1	Materiais utilizados para síntese das ferritas.....	66
Tabela 3.2	Tempos de Retenção dos Compostos.....	77
Tabela 4.1	Parâmetros de refinamento para cada distribuição de cátions da ferrita NiFe_2O_4 na rede cristalina por cela unitária.....	86
Tabela 4.2	Parâmetros dimensionais das partículas no sistema NiFe_2O_4	91
Tabela 4.3	Resultados da análise de Fluorescência de raios X para as amostras de NiFe_2O_4	92
Tabela 4.4	Massas molares das substâncias envolvidas nos cálculos.....	92
Tabela 4.5	Área média das espécies envolvidas na reação de combustão do metano para experimento em branco (sem catalisador).....	97
Tabela 4.6	Áreas dos picos do cromatograma para ensaio catalítico da reação de combustão do metano 300°C	99
Tabela 4.7	Áreas dos picos do cromatograma para ensaio a 350°C	101
Tabela 4.8	Áreas dos picos do cromatograma para ensaio a 400°C	103
Tabela 4.9	Áreas dos picos do cromatograma para ensaio a 450°C	105

Tabela 4.10	Áreas dos picos do cromatograma para ensaio a 500°C.....	107
Tabela 4.11	Áreas dos picos do cromatograma para ensaio a 550°C.....	109
Tabela 4.12	Áreas dos picos do cromatograma para ensaio a 550°C.....	111
Tabela 4.13	Resumo dos valores de conversão.....	113
Tabela 4.14	Área superficial dos catalisadores após ensaios catalíticos.....	117
Tabela 4.15	Resultados de fluorescência de raios X para o catalisador recolhido a 600°C.....	118

RESUMO

Título: Ferritas de Níquel como catalisadores para reação de combustão do metano na modelagem para aplicação em combustores de gás natural

Autor: Fernando Antônio Portela da Cunha

Orientadores: Prof^a Dra. Maria Gardênnia da Fonseca

Prof. Dr. João Bosco Lucena de Oliveira

Palavras-chave: ferritas, espinélio, catalisadores de combustão.

O gás natural tem despertado o interesse de pesquisadores por ser um combustível muito mais limpo quando comparado aos derivados de petróleo. Neste sentido, este trabalho buscou o desenvolvimento de um catalisador eficiente e de baixo custo para a reação de combustão do gás natural. O uso da ferrita de níquel como catalisador para reação de combustão do metano foi investigado. O espinélio de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) foi sintetizado pelo método da reação por combustão seguindo duas rotas diferentes, de modo a se obter um sólido com propriedades superiores. Os sólidos foram caracterizados por difração de raios X com refinamento Rietveld, área superficial pelo método BET e espectrometria de fluorescência de raios X. A difração de raios X indicou a formação de material monofásico e, através do refinamento, estimou-se que maior parte dos cátions Ni^{2+} ocupam sítios tetraédricos. Os dados de fluorescência de raios X sugeriram que a estequiometria do sólido não se alterou. A área superficial de BET foi de $31 \text{ m}^2/\text{g}$. Os ensaios catalíticos foram realizados em reator de quartzo com leito fixo entre 300 e 600°C mostrando que o catalisador apresentou excelente atividade atingindo 90% de conversão do metano abaixo de 450°C . As análises realizadas nos catalisadores após os ensaios catalíticos mostraram que os sólidos não perderam as suas características estruturais e não houve a formação de coque sobre a sua superfície. A área superficial sofreu uma diminuição proporcional à temperatura de reação. Os testes mostraram que ferrita de níquel se mostrou como um excelente catalisador para reações de combustão do metano nas condições investigadas neste trabalho.

ABSTRACT

Title: Nickel ferrite as catalyst for combustion reaction of methane in the modeling for application in natural gas combustors.

Author: Fernando Antônio Portela da Cunha

Supervisors: Prof^a Dra. Maria Gardênnia da Fonseca

Prof. Dr. João Bosco Lucena de Oliveira

Key words: ferrites, spinel, combustion catalyst.

There has been a great deal of interest in using natural gas as a cleaner alternative to petroleum derivatives. In this context, the use of nickel ferrite as catalyst for combustion reaction of methane was investigated and a low production cost, efficient catalyst for application in the combustion reaction of natural gas was developed. The nickel ferrite (NiFe_2O_4) was synthesized via the combustion reaction method by using two different experimental routes in order to obtain a solid with optimum properties. The solids were characterized by X-Ray diffraction (XRD) with Rietveld refinement, superficial BET area and X-Ray fluorescence spectrometry. XRD data indicated formation of a monophasic material and, via data refinement, the Ni^{2+} cations were located in the tetrahedral sites. Fluorescence X-Ray spectrometry suggested that the stoichiometry of the solid remained unaltered. The BET surface area was $31 \text{ m}^2/\text{g}$. The catalytic tests were realized in a fixed-bed quartz reactor between 300 and 600°C and showed that the catalyst has excellent activity, yielding 90% of conversion of methane at 450°C. The analysis realized on the recovered catalysts after reaction showed that the initial ferrite structure was maintained with no coke formation in the solid surface. The surface area decreased proportionally to the reaction temperature. The overall data indicated that nickel ferrites are excellent catalysts for methane combustion reaction under the conditions investigated in this work.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

E

OBJETIVOS

1.0 Introdução

Com o crescimento populacional e industrial em escala mundial, a demanda de energia vem crescendo a cada dia. O gás natural apresenta-se como combustível alternativo aos derivados de petróleo com a vantagem de apresentar menor nível de poluição e baixo custo. Isto está diretamente relacionado ao metano, o principal constituinte do gás natural (> 85%), que apresenta durante sua combustão o menor índice de produção de poluentes atmosféricos (CO₂, NO_x, CH₄ residual etc.). Esta propriedade é vinculada à sua elevada relação H/C, maior entre os hidrocarbonetos, a qual lhe proporciona uma produção mínima de CO₂, e aos baixos níveis de compostos sulfurosos e nitrogenados considerados como impurezas. No entanto, devido ao seu elevado potencial de aquecimento global (24,5 vezes maior que o CO₂), o metano é, depois do dióxido de carbono, o poluente atmosférico que mais contribui para o efeito estufa [Moura and Pinto 2007]. Além da sua elevada abundância, o gás natural é um combustível extremamente limpo. A emissão de particulados é muito baixa quando comparado ao diesel e à gasolina; além disso, o seu processo de combustão ocorre a temperaturas mais baixas, o que minimiza a emissão de poluentes como NO_x, cuja formação é termodinamicamente favorecida a temperaturas elevadas [Ryuji et al 2003]. O gás natural apresenta ainda baixo teor de sulfurados, o que minimiza a emissão de SO_x [GÉLIN *et al.*, 2003].

Além das propriedades apresentadas, a combustão do gás natural é a que gera mais energia por mol de gás carbônico produzido quando comparada a outros combustíveis. Enquanto a combustão de metano gera 890 kJ/mol de CO₂, as reações para o n-decano e o carvão (grafite), por exemplo, geram 678 e 393 kJ/mol, respectivamente. Isso é atribuído à elevada razão H/C no metano. Devido a sua elevada simetria o metano é o hidrocarboneto mais difícil de ser oxidado [Simplício, 2005].

Por outro lado, a combustão catalítica de hidrocarbonetos é uma promissora tecnologia para produção de energia. Neste aspecto, a combustão do metano é de particular interesse, devido a este ser o principal constituinte do gás natural, o qual dispõe ainda de grandes reservas naturais em todo planeta. Com as repetidas crises especulativas do petróleo, o gás natural desponta como uma excelente alternativa para produção de energia a partir da combustão de matéria orgânica.

Dentro deste contexto, a proposta deste trabalho é a utilização de ferritas de níquel e zinco como catalisadores heterogêneos na reação de combustão do metano. A importância da aplicação destes sólidos se relaciona à sua estrutura cristalina, que permite a presença de íons em diferentes coordenações, distribuição de tamanhos de cristalitos na faixa nanométrica e estabilidade térmica, os quais interferem na eficiência catalítica. Além disso, as ferritas podem ser obtidas por diferentes metodologias, com destaque para reação de combustão que foi utilizada neste trabalho e partindo de precursores de baixo custo e fácil manipulação.

1.1 Objetivos

A crescente demanda energética requerida pelo desenvolvimento tecnológico, exige dos pesquisadores, trabalhos no sentido de descobrir ou aprimorar fontes de energia. Hoje, a maior reserva energética de que dispõe nossa sociedade, está concentrada na extração da energia acumulada em compostos orgânicos derivados do petróleo e gás natural, através das reações de combustão. A maior dificuldade na utilização destes combustíveis consiste na emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa (principalmente CO_2) e os óxidos de nitrogênio (NO , NO_2 , NO_3), poluentes responsáveis pela chamada *chuva ácida*.

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de catalisador para a reação de combustão do gás

natural, no intuito de reduzir a temperatura de ignição da reação, e com isto inibir a formação dos óxidos de nitrogênio, poluentes bastante agressivos ao meio ambiente.

Por outro lado, gás natural, cujo principal componente é o metano, usado como fonte de energia, diminui a produção de CO₂ lançado na atmosfera como produto da reação de combustão (quando comparado combustíveis de cadeia mais longa) devido a maior relação H/C.

O catalisador que será investigado para reação de combustão do metano, será a ferrita de níquel. Vários catalisadores a base de metais nobres como paládio e platina, suportados em materiais inertes como a alumina [Kucharczyk et al 2004, Colussi et al 2004, Cimino et al 2002], tem mostrado ser bastante ativos para combustão do metano. O alto custo destes materiais, tem dificultado a aplicação dos mesmos em escala industrial.

A ferrita de níquel é um óxido cerâmico com alta estabilidade térmica e custo muito mais baixo quando comparado aos metais nobres.

1.1.1 Objetivos específicos

- Sintetizar as ferritas de níquel pelo método da reação de combustão
- Caracterizar a ferrita de níquel por difração de raios X, refinamento pelo método Rietveld, área superficial e tamanho de partícula por adsorção de nitrogênio, análise elementar por fluorescência de raios X.
- Realizar testes catalíticos para reação de combustão do metano no sentido de investigar a atividade do catalisador em várias temperaturas de reação, avaliar as melhores condições reacionais em termos de magnitude do fluxo reacional, direção do fluxo (ascendente, descendente) e relação estequiométrica dos fluxos reagentes.

- Caracterizar os catalisadores no pós-reação para verificar alguma modificação sofrida pelo catalisador com respeito a processos de sinterização e/ou envenenamento.

CAPÍTULO 2

REVISÃO

DA

LITERATURA

2.0 Revisão da Literatura

Tomando por base que o presente trabalho versa sobre o uso de ferritas como catalisadores em reação de combustão do metano serão apresentadas, inicialmente, as suas características estruturais, métodos de síntese e caracterização com destaque para difração de raios X com refinamento. Em um segundo momento, virá uma explanação sobre o gás natural, com ênfase para as questões comerciais e suas aplicações. Finalmente, uma revisão sobre o uso de sólidos como catalisadores para reações de combustão enfatizando a classe das ferritas, que são objeto de estudo deste trabalho.

2.1 Ferritas

Ferritas são sólidos cerâmicos, inorgânicos, não metálicos, de cristalografia bem definida, constituídos quimicamente por óxidos complexos onde os íons ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) estão presentes em maior quantidade, quando comparados aos outros íons metálicos que participam da composição do material. Uma grande variedade de cátions metálicos seja alcalinos terrosos ou de transição podem compor a estrutura cristalina das ferritas.

Quanto a estruturas cristalinas, as ferritas são encontradas em dois sistemas básicos: hexagonais e cúbicos. As estruturas hexagonais podem apresentar em duas distribuições diferentes representadas pelas seguintes fórmulas mínimas: $M\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ e $N_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ onde "M" representa um cátion metálico divalente e "N" cátions trivalentes. A estrutura cúbica é representada pela fórmula mínima $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ onde "A" representa um cátion divalente. A estrutura cúbica de ferrita é mais conhecida como espinélio, nome originalmente dado ao mineral de fórmula MgAl_2O_4 [Calister, 2002].

Historicamente o interesse pelas ferritas começou por volta da década de 30 do século passado. Os primeiros trabalhos objetivavam a

substituição dos núcleos de transformadores e bobinas, até então de ferro metálico laminado. Devida condutividade metálica, núcleos de ferro apresentam perdas por corrente de Foucault o que leva ao aquecimento indesejado dos equipamentos. Este problema pode ser contornado com o uso de núcleos de ferritas que possuem condutividade muito baixa quando comparada ao ferro metálico, além de produzirem fluxo magnético suficiente.

O desenvolvimento das pesquisas mostrou que as ferritas poderiam ainda ter outras aplicações muito mais nobres. Em meados dos anos 50 (século passado) verificou-se a aplicação como memórias magnéticas onde encontrou larga aplicação comercial como fitas de gravação magnética, tanto para aplicações em áudio como em memória auxiliar (rolo de fitas) nos primeiros computadores [Sujimoto, 1999]. Outra importante descoberta foi a divulgação da teoria do ferrimagnetismo por Néel [1948], que proporcionou grande avanço nos estudos das ferritas. Néel verificou a relação entre a magnetização das ferritas e a distribuição dos cátions na estrutura cristalina. Em 1954, o pesquisador americano Hogan [1952] investigou o comportamento das ferritas com respeito às interações com a radiação na região de microondas. Ele observou que estes materiais apresentavam a propriedade de absorver parte da radiação incidente, nesta faixa de frequência.

Nos últimos anos, as ferritas vêm despertando cada vez mais o interesse nas indústrias de alta tecnologia nos ramos de telecomunicações, sistemas computacionais, aparelhos de radar além da indústria eletro-eletrônica de uma forma geral. Nestes equipamentos as ferritas podem ser encontradas na forma de núcleo de transformadores e bobinas de ressonância, enrolamento de cabeçotes de gravação e leitura em dispositivos de memória magnética, recobrimento de superfície de gravação magnética (disquetes, fitas K7, tarja de cartões bancários, discos rígidos HD) [Zhenxing, 1999]. Em aparelhos de radar estes materiais encontram aplicações como isoladores, circuladores e absorvedores da

radiação na faixa de microondas [Meshram 2009, Yang et al 2003, Rezende 1996, Kittel 1978].

Além de aplicações na indústria eletrônica as ferritas ainda encontram espaço na indústria de tintas e pigmentos cerâmicos [Candeia, 2004].

Ferritas do tipo espinélio são mundialmente mais utilizadas, devido a sua grande mobilidade catiônica, que pode oferecer diferentes propriedades para a mesma estequiometria.

A distribuição dos cátions na rede é bastante influenciada pelo método de síntese utilizado na obtenção destes materiais, além de ser também sensível a tratamentos térmicos [Lee 1995, Vilette 1996].

Nos últimos anos o desenvolvimento da miniaturização e integralização dos componentes eletrônicos, em particular os chips de computadores, vem requerendo materiais de alta performance elétrica e magnética. Neste contexto, o desenvolvimento de pesquisas com intuito de atender ao exigente mercado das indústrias eletrônicas, tem levado a pesquisas de ferritas que melhor atendam estas especificações.

Industrialmente as ferritas, são produzidas pelo método convencional de mistura de óxidos em moinho de bolas submetidas a altas temperaturas [MIRZAEI et al 2008, Kondo et al 2003, Kolekar et al 2002, Mazhar e Abbas 2002]. Embora não permita um bom controle químico, o método de moagem de óxidos é bastante adequado para produção em grandes quantidades destes materiais.

Em escala de laboratório, existem vários métodos de obtenção das ferritas, entre os quais podemos citar: método do precursor polimérico (método Pechini) [Ribeiro 2008, Albarici 2005, Candeia 2004], coprecipitação [He et al 2008, Garcia et al 2006], precursor oxalato [Shinde, 2008], reação por combustão [COSTA 2008, Mangalaraja 2003, Portela 2003, Kiminami 2001], síntese hidrotérmica [Sediri e Gharbi 2009, Mocuta et al 2004], sol-gel autocombustão [Kuo et al 2004, Zhenxing 2001].

2.2 Síntese Por Reação de Combustão

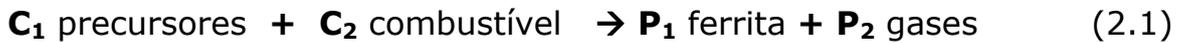
Os primeiros registros históricos de obtenção de produtos através de processos envolvendo altas temperaturas, datam de 1825 com o notável pesquisador Berzelius [Anuradha et al, 2001]. Desde fins do século XIX vários outros pesquisadores desenvolveram técnicas de síntese para vários compostos utilizando algum combustível no meio reacional.

O método de síntese por reação de combustão consiste em misturar os precursores (geralmente nitratos, acetatos ou carbonatos) dos cátions desejados numa cápsula de porcelana [Cunha et al, 2003], sílica vítrea [Costa, 2002] ou ainda em becker [Ravinder, 2003], com um combustível apropriado e um pouco de água para formar a solução, e levar o meio reacional à uma fonte externa de aquecimento para ocorrer a ignição (combustão). Essas fontes externas podem ser, por exemplo, uma placa de aquecimento, uma mufla ou um forno microondas. Dependendo da quantidade de reagentes, o processo como um todo deve completar-se em menos de dez minutos.

Entre as vantagens deste método pode-se destacar: a rapidez do processo de síntese, pois a combustão é sempre uma reação instantânea, o baixo custo visto não se utilizar equipamentos sofisticados, além de obter-se geralmente produtos monofásicos e com partículas em escala nanométrica [Costa, 2002].

O calor liberado pela queima do combustível deve ser suficiente para a formação dos produtos desejados. Dentre os combustíveis mais usados podemos destacar, a uréia, hidrazina maleica, tetraformol, carboidrazina e glicina, [Anuradha, 2001]. O ajuste da quantidade de combustível mínimo necessário para o bom desenvolvimento da síntese, deve considerar alguns fatores como: entalpia de formação do produto, evaporação dos compostos orgânicos, perdas de calor para o ambiente.

A reação química proposta para síntese de ferritas através da reação por combustão de uma forma geral esta apresentada na Equação 2.1



Onde **C1**, **C2**, **P1**, **P2**, são os coeficientes estequiométricos da reação, responsáveis pelo balanceamento molar dos componentes químicos.

Para um melhor entendimento do processo tomemos como exemplo as reações da Tabela 2.1, que trata da síntese do óxido de alumínio, usando como combustível a uréia.

Tabela 2.1 - Síntese por combustão para obtenção de óxido de alumínio

Reações Envolvidas	ΔH° (kcal)
1. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + \text{N}_{2(\text{g})}$	129,9
2. $2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 18\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + 3\text{N}_{2(\text{g})} + 7,5\text{O}_{2(\text{g})}$	354,5
3. $2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \mathbf{\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})}} + 20\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + 4\text{N}_{2(\text{g})} + \text{CO}_2 + 5\text{O}_2$	224,6

Vemos na Tabela 2.1 que na reação global (3) foi usado apenas um mol de uréia, e apesar do balanceamento químico estar correto, esta reação ainda precisa de calor para efetivar-se, como mostra a informação do $\Delta H^\circ > 0$ ($345,5 - 129,9 = 224,6$), ou seja, o calor liberado por esta quantidade de combustível não é suficiente para suprir a energia de formação do óxido de alumínio.

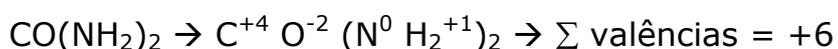
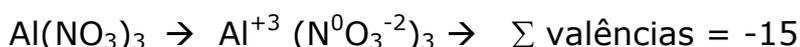
Para esta reação ocorrer seriam necessários no mínimo 2,73 mols de uréia (que liberaria 224,6 Kcal) para suprir o calor necessário à formação do óxido. Há ainda que considerar que o ΔH° do $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ é medido na temperatura de dissociação espontânea do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ que é aproximadamente de 407°C [Anuradha et al, 2001], e o calor liberado pelo

combustível também deve ser suficiente para elevar a temperatura do meio reacional a este valor.

Com o intuito de atender estas e outras considerações, tais como, perda de calor para o ambiente, Jain e Adiga [1981] sugeriram um método que consiste em estabelecer um balanço das valências dos elementos presentes como oxidantes e redutores. Segundo esses pesquisadores “uma mistura será estequiométrica quando os valores das respectivas valências forem iguais”. O cálculo da composição estequiométrica que corresponde a energia liberada máxima e suficiente para a completa formação dos produtos da reação, deve obedecer a seguinte expressão [Jain e Adiga, 1981].

$$\sum \text{valências oxidantes} + \sum \text{valências redutoras} = 0$$

Para calcular as valências dos reagentes deve-se partir das valências dos produtos. Assim vê-se que o nitrogênio nos produtos possui valência zero (N_2), o carbono é +4 (CO_2), o oxigênio -2 e o hidrogênio +1. Usando estes valores para o cálculo do NOX dos reagentes na reação do óxido de alumínio na reação 3 da Tabela 1.1 temos:



Assim, temos:

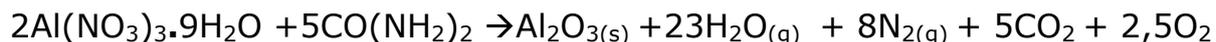


onde n é o coeficiente estequiométrico que definirá a quantidade molar de uréia que deve-se usar afim de respeitar a equação do somatório de

valências dos reagentes. Usando a expressão do somatório de valências dos reagentes temos

$$2 \times (-15) + n(+6) = 0 \rightarrow n = 5$$

Então, devemos usar cinco mols de uréia para efetivar a reação. A reação balanceada termodinamicamente será:



Desta forma a quantidade de uréia, que a princípio, tinha-se calculado como sendo de 2,73 mols, que forneceria a energia necessária para a dissociação espontânea do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, sem as devidas considerações, agora passa a ser de 5 mols, para que a reação possa ter o devido desempenho.

A performance da reação depende principalmente de dois fatores:

- A energia liberada pela combustão
- A quantidade de gases liberados na reação.

Dependendo do combustível utilizado estes dois fatores podem ser controlados. A quantidade de gases liberados interfere no tamanho das partículas do produto, e sendo assim, combustíveis que liberam maior quantidade destes gases tendem a originar produtos de menor granulometria [Anuradha et al, 2001]. No caso da reação acima temos que, cada mol de produto formado acompanha a liberação de 38,5 mols de gases.

2.3 Investigação da Estrutura Cristalina através da difração de raios X

A descoberta dos raios-X quase que acidentalmente por Wilhelm Konrad Röntgen em 1885 despertou imediatamente o interesse de outros cientistas por esta radiação. Hoje em dia, a técnica de difração de raios X

é a principal ferramenta para investigar a estrutura cristalina de materiais sólidos. Esta poderosa técnica permite determinar a estrutura e a organização dos átomos em materiais cristalinos.

A difração pode ser definida como um fenômeno de espalhamento de radiação eletromagnética por um arranjo periódico de centros de espalhamento, com espaçamento da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação incidente. Um feixe de raios X ao ser difratado por uma amostra contém informações sobre os tipos de átomos que constituem o material, arranjo atômico e geometria cristalina.

2.3.1 Fontes de raios X

A princípio, raios X são produzidos quando qualquer partícula eletricamente carregada, de suficiente energia cinética, é rapidamente desacelerada. Elétrons são normalmente usados, a radiação sendo produzida em um "tubo de raios X" o qual contém uma fonte de elétrons (um filamento superaquecido) e um anteparo metálico. A alta voltagem mantida entre os eletrodos (algumas dezenas de milhares de volts) rapidamente atrai os elétrons para o ânodo, ou alvo, no qual eles colidem a alta velocidade. Raios X são produzidos no ponto de impacto e irradiam em todas as direções. Através da 'janela' (Figura 2.1) tem-se o feixe de raios X.

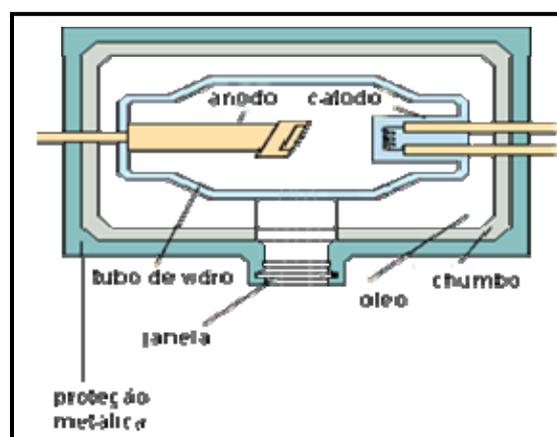


Figura 2.1 Tubo de raios X

Se q é a carga de um elétron e V é a voltagem através dos eletrodos, então, a energia cinética (em Joules) dos elétrons no momento do impacto é dada pela Equação 2.2.

$$K = qV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.2)$$

onde m é a massa do elétron e v sua velocidade em m/s exatamente antes do impacto. Para uma voltagem de 30.000 V esta velocidade é, aproximadamente, um terço da velocidade da luz. A maior parte da energia cinética dos elétrons que atingem o alvo é convertida em calor, menos de 1% é transformado em raios X.

A análise dos raios X que são emitidos a partir do alvo, mostra que eles são constituídos de uma mistura de diferentes comprimentos de onda e a variação de intensidade com comprimento de onda depende da voltagem do tubo. Figura 2.2 mostra o tipo de curvas obtidas.

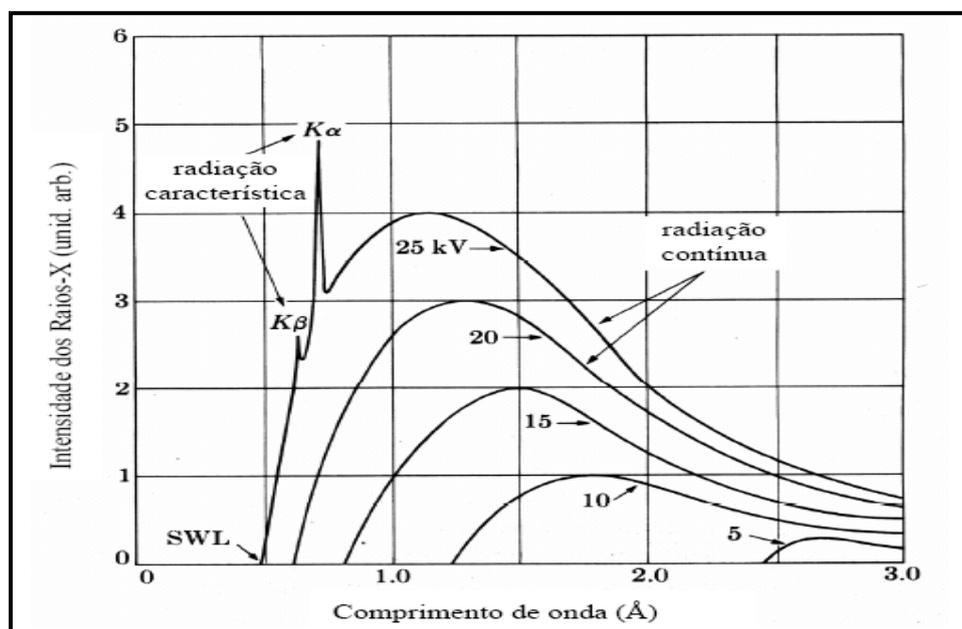


Figura 2.2 Espectro de comprimento de ondas de emissões de raios X

Na Figura 2.2 pode-se observar que a intensidade é zero até um certo comprimento de onda ($\sim <0,5\text{Å}$), chamado de limite de comprimento de onda curto (λ_{SWL}), e que aumenta rapidamente até um máximo e,

então, diminui, sem um limite definido no lado de comprimentos de onda longos. Quando a voltagem é aumentada, a intensidade de todos os comprimentos de onda aumenta e tanto λ_{SWL} quanto a posição do máximo se deslocam para comprimentos de ondas menores. A radiação representada pelas curvas suaves mostradas na Figura 2.2 (correspondendo a voltagens de até 20 kV) é chamada de contínua, ou radiação branca, já que ela é constituída, como a luz branca, de raios de vários comprimentos de onda. Radiação branca é também chamada de bremsstrahlung, termo alemão para radiação de frenagem.

O espectro contínuo é devido à rápida desaceleração dos elétrons ao atingirem o alvo, já que qualquer carga desacelerada emite energia. Nem todos os elétrons são desacelerados da mesma maneira. Alguns são parados em um único impacto e liberam toda a sua energia de uma vez. Outros são desviados várias vezes pelos átomos do alvo, sucessivamente perdendo uma fração de sua energia cinética total até que ela seja totalmente gasta (efeito Compton). Aqueles elétrons que são parados em um único impacto dão origem aos fótons de máxima energia, isto é, a raios-X com comprimento de onda mínimo. Tais elétrons transferem toda a sua energia qV para o fóton e podemos escrever as Equações 2.3 e 2.4.

$$qV = h\nu_{\max} \quad (2.3)$$

$$\lambda_{SWL} = \lambda_{\min} = \frac{c}{\nu_{\max}} = \frac{hc}{qV} = \frac{12,40 \times 10^3}{V} \quad (2.4)$$

onde ' ν ' é a frequência da radiação emitida e ' h ' é a constante de Planck.

A Equação 2.4 fornece λ_{SWL} (em angstroms) como uma função da voltagem aplicada V . Se um elétron não é parado em uma única colisão, mas sofre um impacto que somente decresce sua velocidade parcialmente, então, somente uma fração de sua energia qV é emitida como radiação e o fóton produzido tem energia menor que $h\nu_{\max}$ e um

comprimento de onda maior que λ_{SWL} . A totalidade destes comprimentos de onda, maiores que λ_{SWL} constituem o espectro contínuo.

Quando a voltagem em um tubo de raios X é aumentada acima de certo valor crítico, característico do metal do alvo, no caso da Figura 2.2 25 kV, máximos de intensidade bem definidos aparecem em certos comprimentos de onda, superpostos no espectro contínuo (K_{α} e K_{β}). Como eles são finos e como seus comprimentos de onda são característicos do metal usado no alvo, eles são chamados de "linhas características". Estas linhas pertencem a vários grupos, conhecidos com K , L , M , etc., em ordem crescente de comprimento de onda, todas as linhas juntas formando o "espectro característico" do metal usado como alvo. Há várias linhas no grupo K , mas somente as três mais fortes ($K \alpha_1$, $K \alpha_2$ e $K \beta_1$) são observadas normalmente. Estas linhas características podem ser vistas na curva superior da Figura 2.2. A intensidade de qualquer linha característica, medida acima do espectro contínuo, depende tanto da corrente no tubo e do valor pelo qual a voltagem aplicada excede a voltagem crítica de excitação para aquela linha. Qualquer elemento, se usado como alvo em um tubo de raios X e bombardeado com elétrons com energia suficientemente alta, emitirá uma linha característica do espectro. Com base nestas linhas pode-se identificar os metais constituintes de uma amostra desconhecida. Estas mesmas linhas serão emitidas se o elemento for bombardeado com raios X com energia suficientemente alta (fluorescência).

2.3.2 A lei de Bragg

O uso dos raios x como meio de investigação de estruturas cristalinas foi primeiramente proposta por Max Von Laue (em 1912).

Em 1913 os físicos ingleses, Sir W.H. Bragg e seu filho Sir W.L. Bragg, derivaram uma expressão para explicar porque as faces clivadas de cristais refletem feixes de raios X a certos ângulos de incidência bem

definidos. Por este trabalho aos Bragg foram agraciados com o Prêmio Nobel de física em 1915 [Calister 2002].

Para investigação de tais estruturas os Bragg utilizaram raios X de comprimento de onda bem definidos como os resultantes das emissões K_{α} ou K_{β} e observaram que ao variar o ângulo de incidência de um feixe de raios X sobre a face de um sólido cristalino, um aparelho que detectava os raios X refletido pela amostra, apresenta um espectro de intensidade de picos característico para cada classe cristalográfica que pertença o material analisado. A Figura 2.3 mostra o espectro característico para uma amostra cristalina de cloreto de sódio.

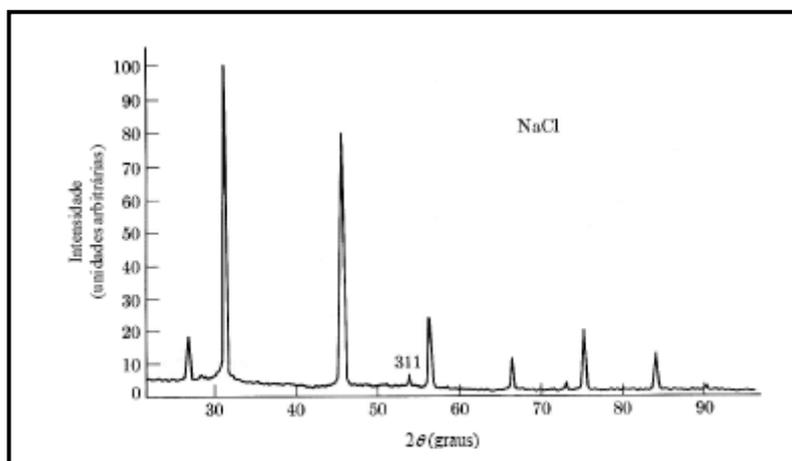


Figura 2.3 Espectro de difração de raios X para uma amostra cristalina de NaCl

A teoria desenvolvida por Bragg para explicar os picos de difração das estruturas cristalinas esta fundamentada na análise da interação entre os raios X e os planos de átomos da amostra como mostra a Figura 2.3.

A Figura 2.4 representa, didaticamente, a incidência de um feixe de raios X sobre a superfície de um sólido cristalograficamente organizado. Os pequenos círculos representam os átomos da rede enquanto e o traço negro representa os planos de distribuição dos átomos na rede cristalina.

Pode-se observar, pela Figura 2.4, que a diferença de caminho entre os raios incidentes 1 e 1a e os raios espalhados 1' e 1a' é dado pela Equação 2.5.

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0 \quad (2.5)$$

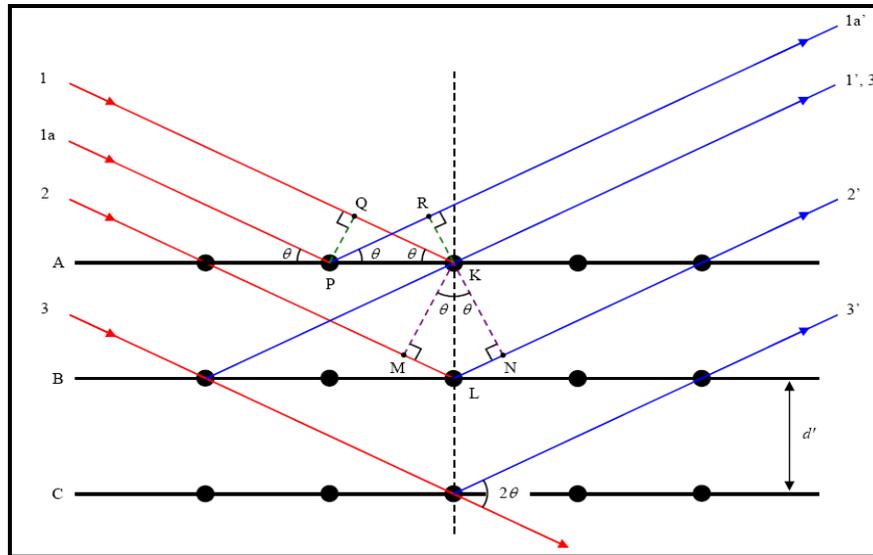


Figura 2.4 - Ilustração para derivação da expressão da lei de Bragg

Isto significa que os raios incidentes em um mesmo plano cristalino estão em fase e os raios espalhados também estão em fase, ou seja, a intensidade dos raios incidentes e refletidos são iguais.

Para o caso de raios que atingem planos diferentes, como o caso dos raios incidentes 1 e 2 e seus respectivos raios espalhados 1' e 2', a diferença de caminho é dada pela Equação 2.6.

$$ML + LN = d \sin \theta + d \sin \theta = 2 d \sin \theta \quad (2.6)$$

Para que a diferença de fase entre estes raios seja nula e a interferência seja construtiva, a diferença de caminho dada pela Equação 2.5 deve ser igual a um múltiplo inteiro de comprimentos de onda:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.7)$$

$d \rightarrow$ distância entre os planos atômicos da estrutura cristalina

$\theta \rightarrow$ ângulo de incidência dos raios X

$\lambda \rightarrow$ Comprimento de onda dos raios X

Na condição de satisfação da Equação 2.6 teremos que as ondas refletidas estarão em fase gerando a interferência construtiva das ondas refletidas como mostra a Figura 2.5a. Quando a condição da Equação 2.6 não é satisfeita resulta que as ondas refletidas encontram-se defasadas gerando interferência destrutiva e uma intensidade de sinal mínima como apresentado na Figura 2.5b.

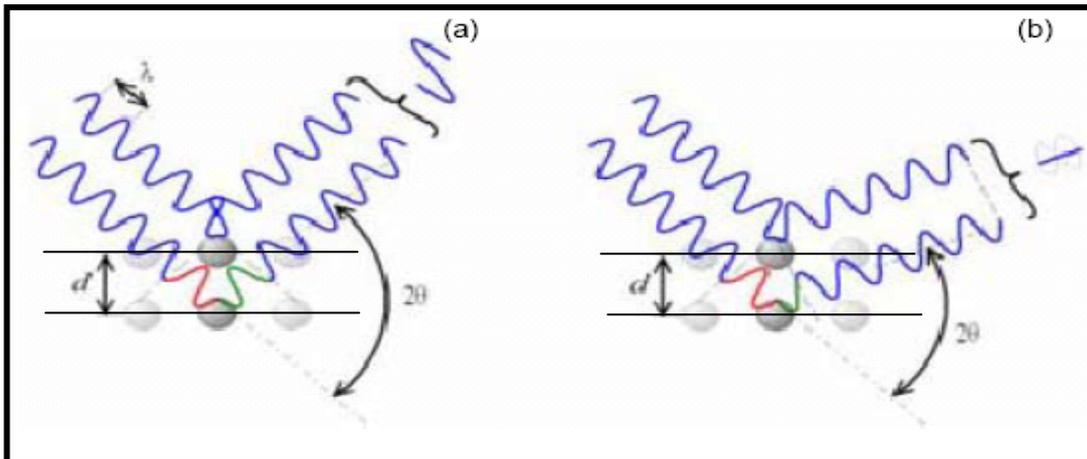


Figura 2.5 - a) Representação da reflexão construtiva e b) reflexão destrutiva.

Os picos de intensidade do difratograma de raios X mostrados na Figura 2.3 (NaCl) ocorrem quando as variáveis λ , θ , d , satisfazem a Equação 2.6.

2.3.3 O Difratômetro

O difratômetro é um instrumento para o estudo de materiais através da maneira que estes difratam raios X de comprimento de onda conhecido. A Figura 2.6 mostra o arranjo básico do instrumento.

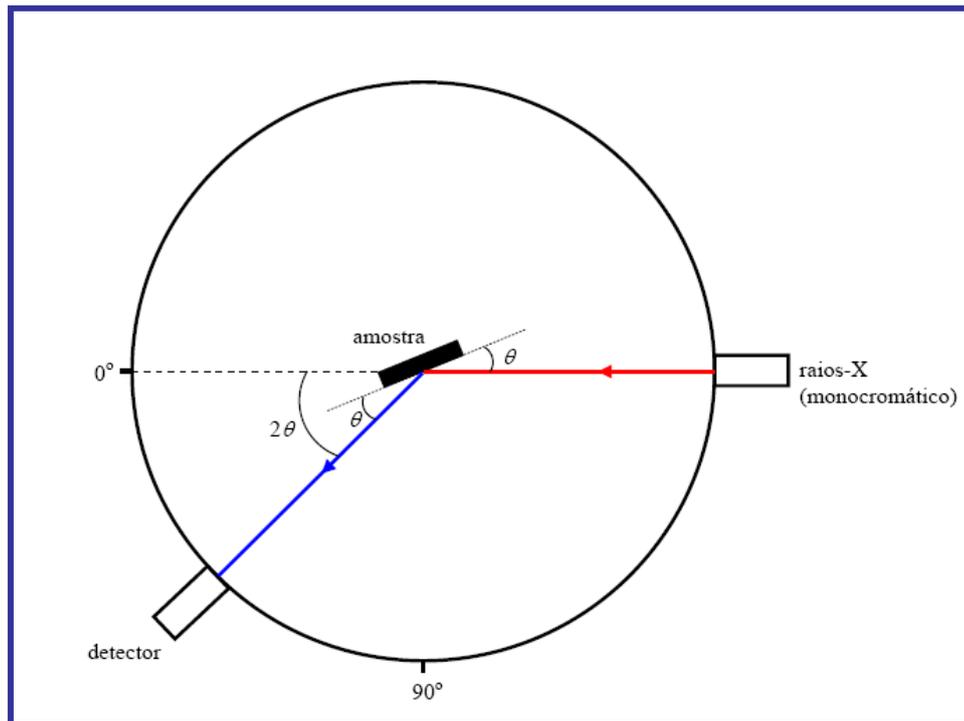


Figura 2.6 Esquema de um difratômetro de raios X

Para a realização das medidas a amostra é girada de um ângulo θ , enquanto o detector é girado de um ângulo 2θ . Quando a condição de Bragg é satisfeita temos um pico no sinal do detector. Sabendo-se o valor de 2θ e o valor do comprimento de onda do raios X podemos determinar o espaçamento entre os planos cristalinos que difrataram o raios X. Um espectro característico é mostrado na Figura 2.3. Cada pico corresponde à difração por um plano cristalino. Sabendo-se o comprimento de onda do raios X usado, a partir da leitura do ângulo de cada pico, podemos determinar o valor de d para este plano.

Para um cristal cúbico, o espaçamento entre planos é dado por:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.7)$$

onde h , k e l são os *índices de Muller* dos planos e ' a ' é o parâmetro de rede. Combinando as Equações 2.6 e 2.7 temos:

$$\frac{\text{sen}^2 \theta}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2} = \text{Constante} \quad (2.8)$$

Portanto, conhecendo-se o parâmetro de rede do cristal podemos determinar os índices dos planos cristalinos correspondentes a cada um dos picos presentes no espectro de difração. Para cristais que não pertencem ao sistema cúbico as Equações 2.7 e 2.8 são diferentes mas o procedimento para indexação dos picos é o mesmo.

2.3.4 A Aplicação da Difração de Raios X e a Lei da Bragg

Dentre os primeiros materiais estudados pela técnica de difração de raios X, estava uma ocorrência natural do mineral $MgAl_2O_4$, também conhecido como espinélio. A partir da lei de Bragg foi verificado o padrão de difração desta estrutura com a determinação do conjunto de picos característicos para aquele sistema cristalino. Com isto, todos os sólidos que apresentam fórmula mínima do tipo AB_2O_4 onde A e B representam cátions divalente e trivalente respectivamente, passaram a ser designados como de estrutura cristalina do tipo espinélio. Posteriormente verificou-se que outros minerais tais como a magnetita (Fe_3O_4), trevorite ($NiFe_2O_4$), gahnite ($ZnAl_2O_4$), entre outros, apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio.

No espinélio original $MgAl_2O_4$, cuja estrutura é cúbica de face centrada, os cátions divalentes Mg^{2+} estão distribuídos em sítios tetraédricos, enquanto que os íons trivalentes Al^{3+} distribuem-se pelas posições octaédricas. Tal distribuição é caracterizada como espinélio normal ou direto. Essa distribuição não é necessariamente seguida por outros sistemas que se formam nessa estrutura. Na ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$), por exemplo, o íon Ni^{2+} tem preferência por sítios octaédricos devido à favorável distribuição de carga deste íon no campo cristalino. Desta forma os cátions divalentes Ni^{2+} estão preferencialmente posicionados em sítios octaédricos, enquanto que metade dos íons trivalente Fe^{3+} está em posições octaédricas e a outra metade em sítios

tetraédricos, gerando a estrutura caracterizada como espinélio invertido [Calister, 2002].

Uma característica intrínseca da estrutura cristalina do espinélio é a mobilidade dos cátions na rede. Desta forma, no caso da ferrita de níquel os íons Fe^{3+} , assim como os Ni^{2+} podem estar localizados em sítios tetraédricos ou octaédricos. Esta distribuição pode ser alterada/afetada por tratamentos térmicos ou pelo método de síntese utilizado na obtenção dos produtos [Carole et al, 1995].

A cela unitária do espinélio é constituída de oito fórmulas mínimas AB_2O_4 . Deste modo, cada cela possui 32 ânions O^{2-} , 8 cátions divalentes e 16 cátions trivalentes. Os cátions da rede estão distribuídos nos espaços intersticiais formados pela distribuição das camadas de ânions O^{2-} , esferas azul escuro na Figura 2.7b, relativamente maiores que os cátions. Cada célula unitária possui 96 espaços intersticiais, sendo 64 posições tetraédricas e 32 posições octaédricas. Do total de espaços intersticiais apenas 8 das 64 posições tetraédricas e 16 das 32 posições octaédricas são ocupadas por cátions.

Muitos autores usam chamar também de **A** e **B** as posições que representam, respectivamente, os sítios tetraédrico e octaédrico. Sítios tetraédricos possuem numero de coordenação 4, enquanto sítios octaédricos estão ladeados por seis ânions O^{2-} . Do ponto de vista dos grupos de simetria a estrutura cristalina do espinélio é classificada como grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$.

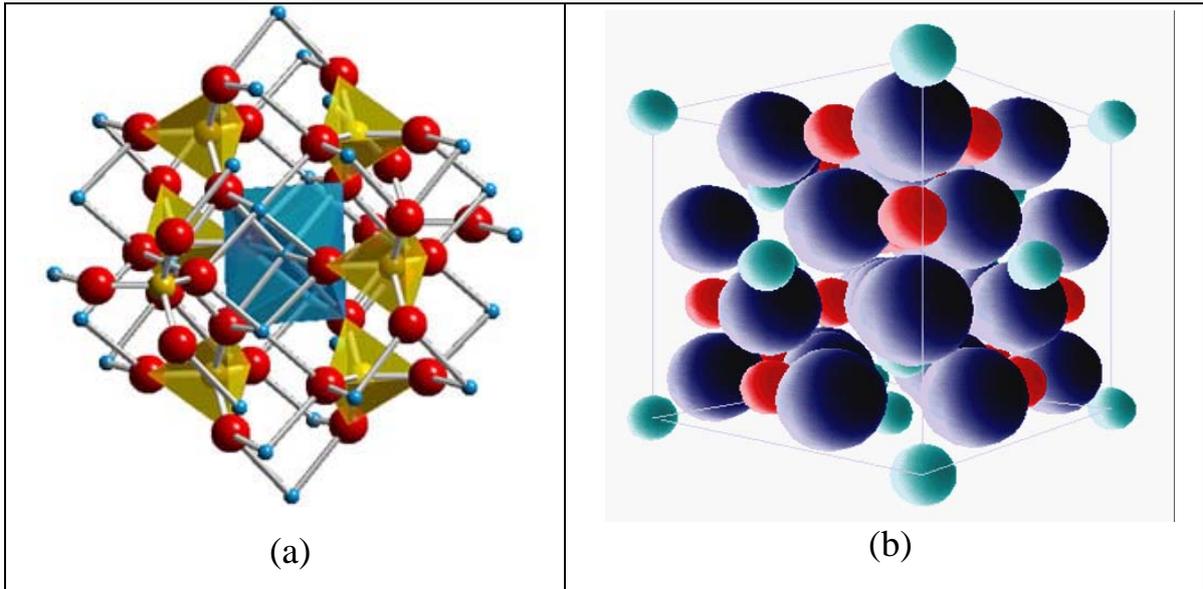


Figura 2.7 a) Representação dos sítios tetraédricos (em amarelo) e octaédrico (em azul), b) representação de uma célula unitária completa da estrutura espinélio.

Na Figura 2.7a, destaca-se algumas posições de sítios de coordenação tetraédricas, em amarelo, e uma posição octaédrica em uma cela parcialmente preenchida. A Figura 2.7b é a representação de uma célula unitária completa, onde as esferas em azul escuro representam ânions O^{2-} , esferas azul claro representa cátions em posições tetraédricas e esferas vermelhas cátions em sítios octaédricos.

A Figura 2.8, mostra mais claramente os dois tipos de sítios presentes na estrutura cristalina do espinélio, com suas respectivas distribuições atômicas.

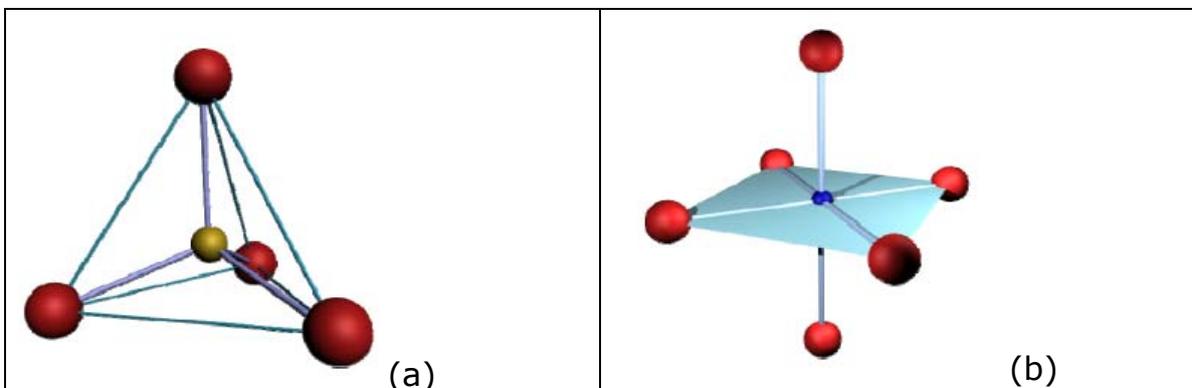


Figura 2.8 (a), cátion ocupante da posição **A** cercado por 4 ânions O^{2-} e (b), cátion na posição **B** rodeado por 6 íons O^{2-} .

2.3.5 Refinamento da difração de raios-X pelo método Rietveld

O método de Rietveld é amplamente reconhecido na análise estrutural de quase todos os materiais cristalinos. Estudos das estruturas de supercondutores, materiais magnéticos, zeólitas, polímeros, argilas e outros, são representativos das diversas aplicações importantes do método de Rietveld, tanto com dados de difração de raios X quanto de difração de nêutrons. O método pode ser aplicado na análise quantitativa de fases, ajuste de parâmetros de cela e estudos estruturais como: determinação de tamanho de cristalitos, distribuição de cátions, incorporação de átomos e formação de vacâncias, posições atômicas e defeitos estruturais.

Para o método Rietveld fez-se necessário a construção de um padrão de difração calculado, de acordo com o modelo estrutural [Frâncio, 1999]. O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, como: a) simetria do grupo espacial, b) posições atômicas, c) posições de ocupação e d) parâmetros de rede. O padrão calculado ao se ajustar ao padrão observado fornece dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração. O termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros obtidos no cálculo da distribuição atômica em uma estrutura cristalina e um padrão de difração de raios-X obtido experimentalmente, ou seja, busca-se a acomodação do padrão calculado aos resultados experimentais, respeitando as exatas posições dos picos e o perfil de comportamento com relação a alargamentos basais [Frâncio, 1999].

Os parâmetros, específicos de cada fase, que variam durante o refinamento são: a) estruturais: posições atômicas, parâmetros da célula unitária, fatores de ocupação, fator de escala, parâmetros de vibração térmica (isotrópicos e anisotrópicos) e parâmetro térmico isotrópico geral. b) não estruturais: parâmetros da largura à meia altura (U , V , W),

assimetria, 2θ zero, orientação preferencial e coeficientes da radiação de fundo.

Os requisitos básicos para o refinamento pelo método de Rietveld são: a) medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ , b) um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal e c) um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg. A principal vantagem deste método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, sem grande consumo de tempo, de pessoal e de equipamento, além de eliminar a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos. A introdução de modelos matemáticos permite também a correção de efeitos de aberrações sistemáticas provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios X.

O refinamento permite a definição das posições e intensidades das reflexões de Bragg de modo que, mesmo havendo sobreposição dos picos, as intensidades das reflexões de cada fase podem ser avaliadas com boa precisão. A utilização de todos os padrões de difração possibilita uma maior precisão nos resultados da análise quantitativa, quando comparados aos métodos tradicionais que utilizam reflexões isoladas. As análises realizadas por refinamento neste trabalho puderam ser avaliadas pela observação da plotagem dos padrões calculado e observado. Os programas utilizados para o tratamento matemático por Rietveld disponíveis no mercado são, entre outros, Fullprof, DBWS, GSAS, Rietan e Maud. Nesta trabalho o programa Maud, versão 2.044, foi utilizado para análise de refinamento Rietveld. O Maud foi desenvolvido por pesquisadores da Universidade da Califórnia em Berkeley e pode ser baixado gratuitamente no site <http://www.ing.unitn.it/~maud/>. Já é possível encontrar na literatura vários artigos científicos publicados utilizando este programa no estudo do refinamento de dados da difração de raios-X [Lonardell et al 2005; Ischia et al, 2005; Xie et al 2004, Wiemer 2004].

O Maud utiliza os parâmetros "sig" e "Rw" como referência ao grau de ajuste do padrão utilizado aos resultados experimentais da difração de raios-X da amostra. Segundo especificações do programa, ao fim do processo de refinamento, estes parâmetros devem apresentar valores característicos para que o processo seja considerado aceito. O valor do parâmetro de "sig" deve estar entre 1 e 2 sendo tanto melhor quanto mais próximo de 1. O parâmetro "Rw" deve assumir valores entre 10 e 20 sendo melhores resultados aqueles que mais se aproximem de 10. No intuito de se obter os melhores resultados, o programa (Maud) permite que se altere a distribuição dos cátions na rede do padrão utilizado, a fim de que esta distribuição mais se aproxime da distribuição da amostra refinada. Este procedimento permite que possa se estimar a distribuição dos cátions na rede cristalográfica da amostra.

2.4 - O Gás Natural

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves que, em condições normais de pressão e temperatura, permanece no estado gasoso. Na natureza, ele é encontrado em acumulações de rochas porosas no subsolo (terrestre ou marinho), em geral acompanhado de petróleo. Na forma como é extraído das jazidas, é um produto incolor e inodoro, não tóxico e é mais leve que o ar. Além disso, o gás natural é uma fonte de energia carente de enxofre e a sua combustão é geralmente completa, liberando como produtos, o dióxido de carbono (CO₂) e vapor de água, sendo os dois componentes não tóxicos, o que faz do gás natural uma energia ecológica e não poluente [www.epe.gov, 2009].

A Tabela 2.2 mostra as faixas de concentrações dos constituintes básicos do gás natural.

Tais concentrações podem variar dependendo da região onde se encontre a jazida.

Tabela 2.2 Faixa de concentrações dos constituintes do gás natural

Componentes	Faixa de concentração (% molar)	
	Mínimo	Máximo
CH ₄	71	99,6
C ₂ H ₆	0	16,0
C ₃ H ₈	0	7,3
C ₄ H ₁₀	0	0,3
C ₅ H ₁₂	0	1,0
CO ₂	0	9,6
N ₂	0	6,5

2.4.1 Reservas no Brasil e no mundo

Entende-se como *reservas* os recursos descobertos de gás natural comercialmente recuperáveis a partir de uma data de referência. A estimativa desses valores incorpora um certo grau de incerteza quanto às informações de geociências, engenharia e de natureza econômica. Em função disso, elas são classificadas como [anp.gov 2009]:

- **Reservas Provadas** - são aquelas que, com base na análise de dados geológicos e de engenharia, se estima recuperar comercialmente com elevado grau de certeza;
- **Reservas Prováveis** - são aquelas cuja análise dos dados geológicos e de engenharia indica uma maior incerteza na sua recuperação quando comparada com a estimativa de reservas provadas.
- **Reservas Possíveis** - são aquelas cuja análise dos dados geológicos e de engenharia indica uma maior incerteza na sua recuperação quando comparada com a estimativa de reservas prováveis.
- **Reservas Totais** - representa o somatório das reservas provadas, prováveis e possíveis.

Com respeito às jazidas, o gás natural pode ainda ser classificado em duas categorias: associado e não associado. O gás associado é aquele que, no reservatório, encontra-se em companhia do petróleo, estando dissolvido no óleo ou sob forma de uma capa de gás, isto é, uma parte superior da acumulação rochosa, onde a concentração de gás é superior à concentração de outros fluídos como água e óleo [anp.gov, 2009].

O gás não associado é aquele que, no reservatório, está livre do óleo ou este se encontra em concentrações muito baixas. Na acumulação rochosa porosa, a concentração de gás é predominante, permitindo a produção basicamente de gás.

O Brasil possui varias jazidas de gás natural, sendo a Bacia de Campos no Rio de Janeiro a região que, até o momento, apresenta o maior potencial de exploração. A distribuição das reservas do gás natural no Brasil estão mostradas na Figura 2.9 [anp.gov 2009].

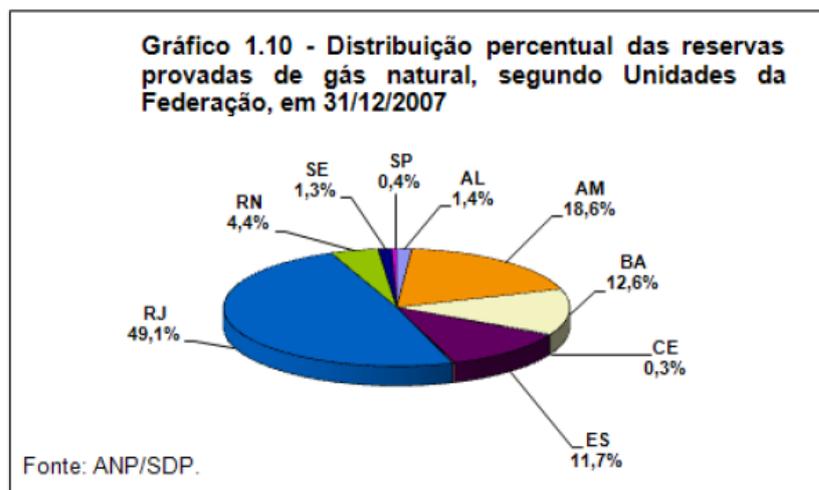


Figura 2.9 – Distribuição das reservas de gás natural no Brasil [www.anp.gov 2009]

De todo o gás natural descoberto no país, 23,4% esta em terra – principalmente no campo de Urucu (AM) e em campos produtores no estado da Bahia, enquanto que os 76,6% restantes estão localizados em mar, principalmente na Bacia de Campos, a qual detém 42,2% de todas as reservas desta energia no Brasil [www.anp.gov 2009].

Entre as reservas de gás natural (GN) no Brasil, a jazida localizada no estado do Espírito Santo apresenta as características químicas e físicas mostradas nas Tabelas 2.3 e 2.4, respectivamente. Vale destacar o alto teor de metano (91,36%) e o baixo teor de enxofre (1,02 mg/m³).

Tabela 2.3 Propriedades químicas do GN

Componente	Concentração
Metano - C1	91,36 %
Etano - C2	3,66 %
Propano - C3	1,71 %
Butano - C4	0,86 %
Inertes N ₂ + CO ₂	2,40 %
N ₂	2,05 %
H ₂ S	0,15 (mg/m ³)
Enxofre total	1,02 (mg/m ³)

Tabela 2.4 Propriedades físicas do GN

Propriedade	Valor
Poder calorífico, 1 atm 20°C	9,400 Kcal/m ³
Limite de inflamabilidade	5 a 15 %
Temperatura de ignição espontânea	540°C
Velocidade de chama	34 cm/s
Temperatura de chama	1920°C ao ar e 2700°C com O ₂
Densidade relativa ao ar	0,624
Ponto de orvalho	-62,14°C

A Figura 2.10 mostra um panorama das reservas provadas no mundo. Nesta figura observa-se que as maiores reservas de GN encontram-se no Oriente Médio e na Eurásia, enquanto que nas Américas do Norte e Sul as reservas descobertas são bem reduzidas.

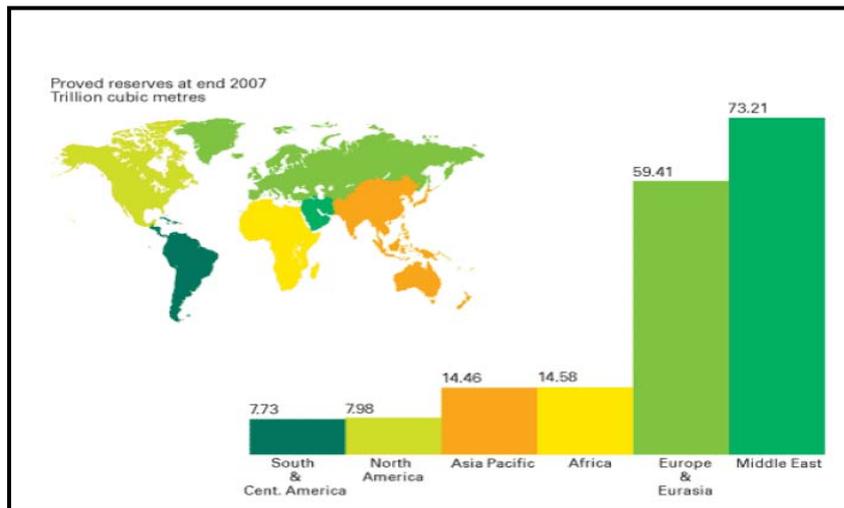


Figura 2.10 – Reservas mundiais de GN [www.epe.gov 2009]

No contexto das Américas Central e do Sul a Venezuela dispõe, até o momento, das maiores reservas de GN ultrapassando a marca de 5 trilhões de m³, enquanto o Brasil disputa a quinta colocação com o Peru.

A Figura 2.11 mostra a posição das reservas do GN nas Américas Central e do Sul.

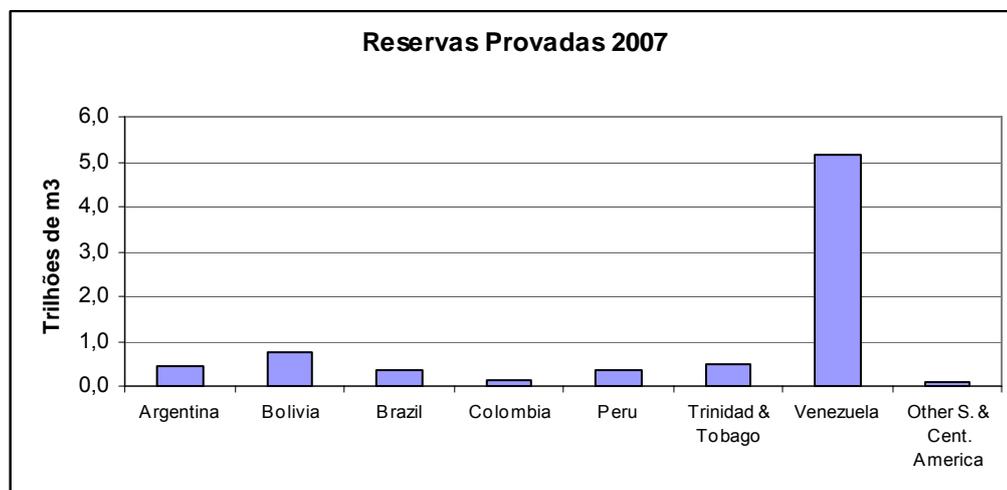


Figura 2.11 - Reservas de GN na América Latina [anp.gov 2009].

2.4.2 O Comércio

O transporte de GN pode ser executado através de gasodutos ou transporte marítimo em embarcações especialmente construídas para este trabalho. A Figura 2.12 ilustra os meios de transporte do GN.

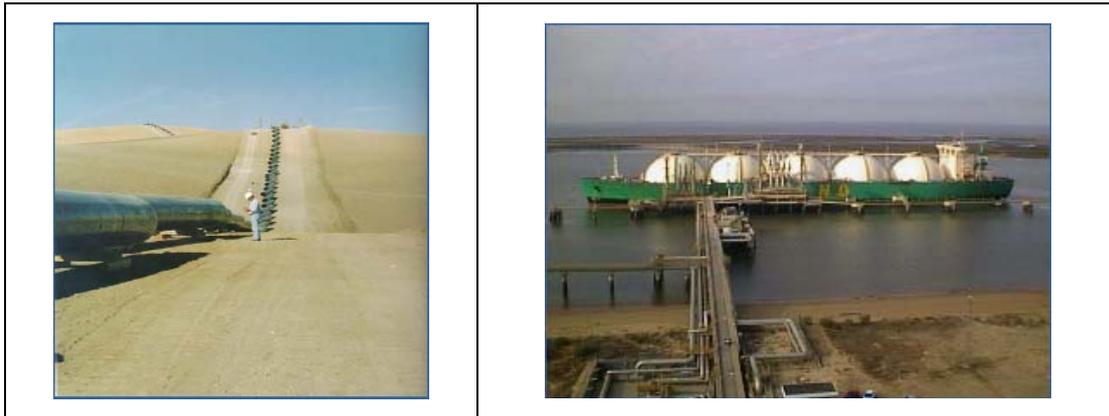


Figura 2.12 – Meios de transporte do GN

Hoje, o GN ocupa um lugar cada vez mais importantes na matriz energética em todo mundo. A Figura 2.13 mostra a atual situação de comércio internacional do GN.

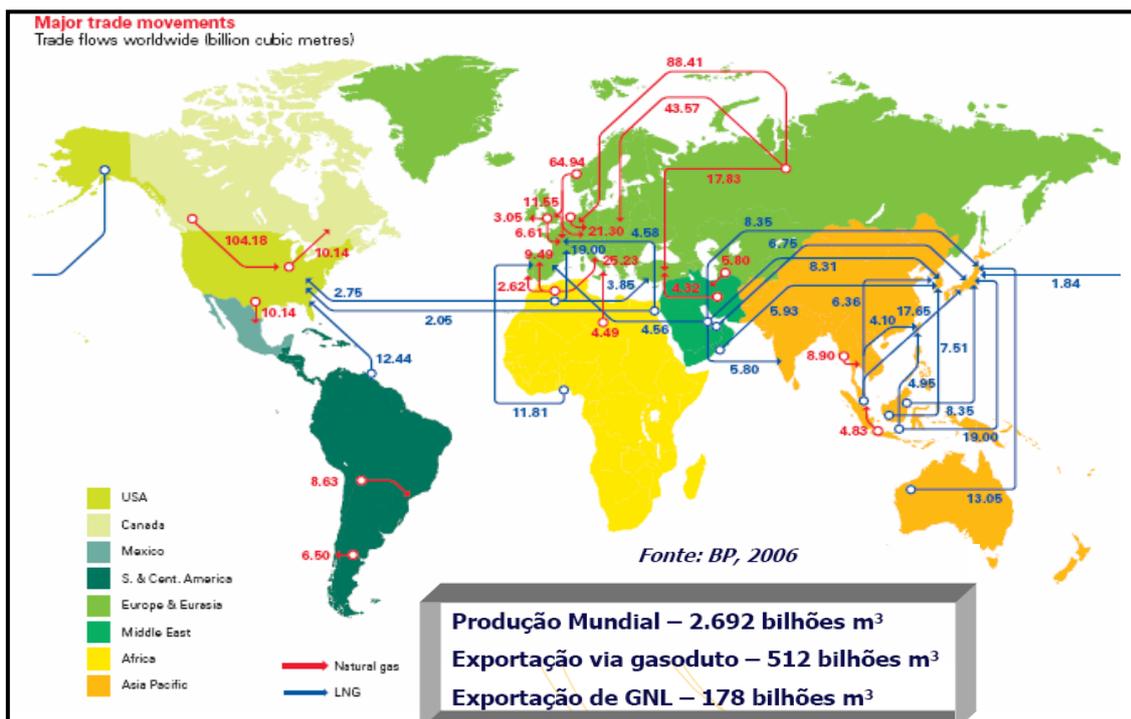


Figura 2.13 – Transporte de GN no mundo.

A construção de mais embarcações específicas para o transporte de GN além da implantação de gasodutos internacionais aumentou sensivelmente o comércio mundial do GN.

2.4.3 Aplicações do GN [www.epe.gov, 2009]

Como fonte energética, o gás natural possui inúmeras aplicações, desde aquecedores residenciais passando por combustíveis de automóveis, a aplicação em fornos e caldeiras industriais, até usinas termo-elétricas. O GN é também utilizado como precursor de produtos tradicionalmente obtidos de derivados do petróleo, tais como polímeros e borrachas.

2.4.3.1 Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) e Gasolina Natural

Como se sabe, o gás natural proveniente de poços em alta pressão devem passar por separadores que efetuam a remoção de impurezas e hidrocarbonetos condensados. Muitos gases naturais contém quantidade suficiente de octano (C_8H_{18}), butano (C_4H_{10}) e propano (C_3H_8) que garantem a instalação de uma planta para produção de GLP e Gasolina Natural. Estes produtos oriundos do gás natural são de qualidade superior ao resultante dos processos de refino do petróleo.

2.4.3.2 Siderurgia

O gás natural é aplicado na siderurgia principalmente como redutor na fabricação de ferro esponja. Este processo de produção de ferro esponja, matéria prima rica em ferro e carbono utilizada para a produção de aço, teve ampliação da aplicação devido ao aumento das fontes de gases redutores e às exigências de mercado por produtos de maior qualidade.

2.4.3.3 Petroquímicos

Vários produtos químicos intermediários podem ser sintetizados, direta ou indiretamente, a partir das transformações do metano, chamada também de Química do C1. De uma maneira geral é possível dividir estes produtos em três categorias:

- Derivados diretos do metano ou de primeira geração, principalmente os clorados e o ácido cianídrico;
- Derivados de segunda e terceira gerações, principalmente baseados nos gases de síntese (metanol e amônia), os álcoois oxo, acrilatos, fosfogeno, acetaldeído, ácido acético, etileno glicol e acetato de vinila;
- Derivados de gerações superiores, que têm como origem os produtos dos dois grupos citados;

2.4.3.5 Gases de Síntese

Os hidrocarbonetos do gás natural são colocados a reagir com vapor d'água em presença de catalisadores e a altas temperaturas para produção de hidrogênio(H₂), carbono(C) e óxidos de carbono(CO_x). A utilização de outros catalisadores permite a conversão completa dos hidrocarbonetos em óxidos de carbono e hidrogênio. A altas temperaturas este processo pode ser realizado com oxigênio sem a adição de catalisadores. As misturas de hidrogênio e óxidos de carbono são chamadas gases de síntese e se aplicam em diversos processos

2.4.3.6 Produção de Hidrogênio

Existe hoje, uma elevada demanda de hidrogênio principalmente para o processo de hidrogenação de produtos do petróleo e da indústria

alimentícia. A produção de hidrogênio a partir do gás natural se realiza através de processos de oxidação parcial ou reforma por vapor que resultam em misturas de hidrogênio e óxidos de carbono, conhecida como gás de síntese. A partir desta mistura os óxidos de carbono são removidos. O gás rico em hidrogênio é resfriado a baixas temperaturas e sua purificação realizada por fracionamento. O processo final de liquefação do hidrogênio ocorre a temperatura inferior a $-230\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.4.3.7 Amônia Sintética e seus Derivados

O gás natural é inicialmente transformado em gás de síntese e posteriormente, numa seqüência de tratamentos térmicos, elevação de pressão, trocas químicas e catalíticas a mistura contém apenas hidrogênio, nitrogênio, traços de metano, argônio e outros inertes, sendo então processado e transformado em amônia (NH_3).

Em processamento adicional amônia é convertida em uréia e outros fertilizantes.

2.4.3.8 Metanol

O metanol pode ser obtido a partir do gás de síntese, oriundo dos hidrocarbonetos do gás natural, numa composição de 2 (duas) partes de hidrogênio para 1 (uma) parte de monóxido de carbono. Estes reagentes combinados em presença de vapor d'água, à pressão de 35 MPa e $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, dão origem ao metanol.

2.4.3.9 Eteno e Derivados Superiores

A tecnologia de conversão do gás natural em olefinas, conhecida como GTO (Gas to Olefins) está baseada em um processo de conversão de

metanol em olefinas, principalmente eteno e propeno e também o buteno, conhecido como MTO (Methanol to Olefins). Como insumo o gás natural é primeiramente convertido em metanol, através da produção dos gases de síntese.

2.4.3.10 Combustíveis Sintéticos

A principal referência para a importância dos combustíveis sintéticos, hidrocarbonetos líquidos derivados do gás natural, é a produção de combustíveis automotivos de rótulo Premiun. A qualidade superior em termos do desempenho e emissões da gasolina, diesel e querosene, entre outros combustíveis líquidos produzidos a partir do gás natural através do processo Fisher-Tropsch é o diferencial dos processos GTL (Gas to Liquid). O gás natural é convertido em gás de síntese num processo de oxidação e reforma com vapor numa primeira etapa. A seguir, o gás de síntese é processado em um reator Fischer-Tropsch com catalisadores como cobalto e ferro. O processo seguinte é a hidroisomerização, adição de hidrogênio e arranjo da estrutura molecular do hidrocarboneto.

2.4.3.11 Químicos Diversos

Em fim, é como matéria prima que o gás natural encontra seu potencial máximo de valorização. Aparentemente este máximo se apresenta como consequência de sua aplicação como redutor siderúrgico, sua conversão em combustíveis líquidos ou em produtos tradicionalmente derivados da petroquímica que são, respectivamente, usos mais nobres que o uso energético direto e resultam em produtos de elevado valor agregado que dispõem de bons mercados consumidores. A Figura 2.14 mostra uma estimativa do valor agregado para cada produto obtido a partir do GN.

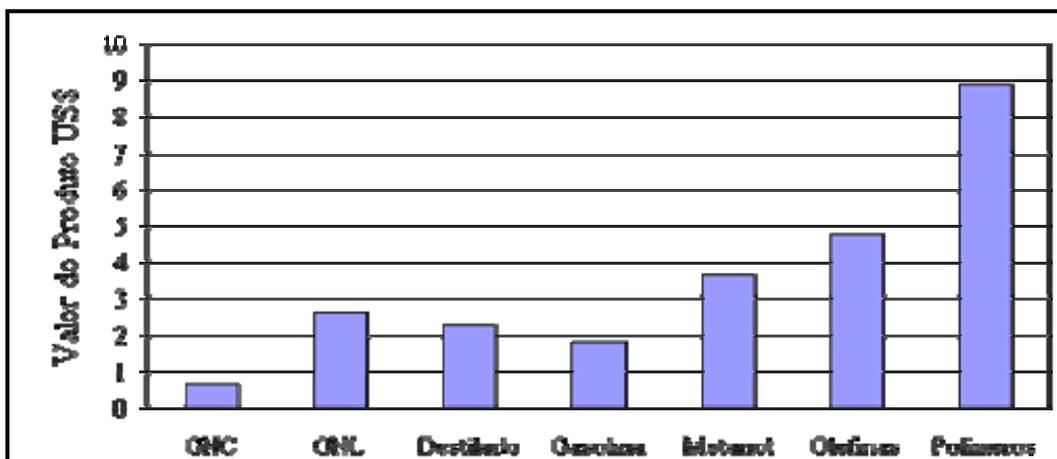


Figura 2.14 – Valor agregado ao GN por produto

2.4.4 Gás natural no Brasil

A produção do gás natural no Brasil esta distribuída como mostra a Figura 2.15.

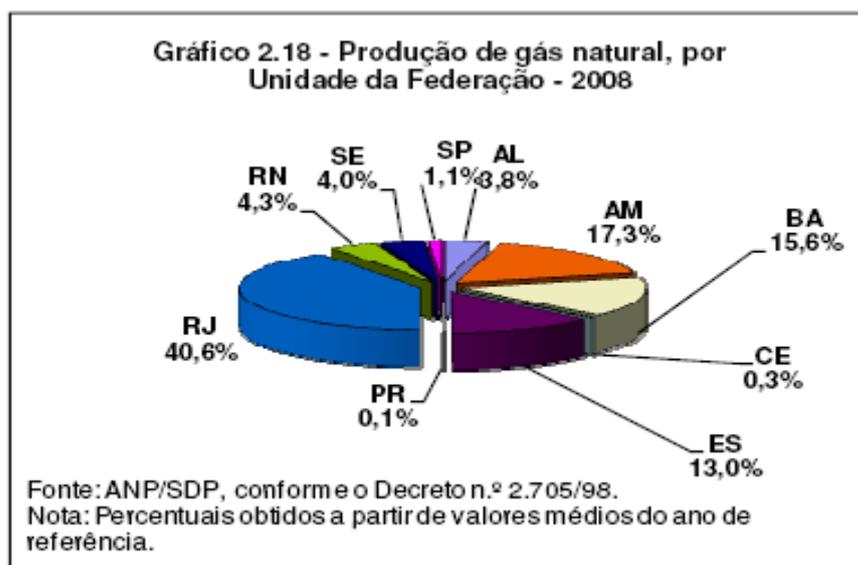


Figura 2.15 - Produção de gás natural no Brasil [www.anp.gov 2009]

Na Figura 2.16 pode-se verificar que na América Latina países como Brasil, Argentina e os países da América Central vem aumentando o consumo de forma bastante acentuada desde o ano 2000.

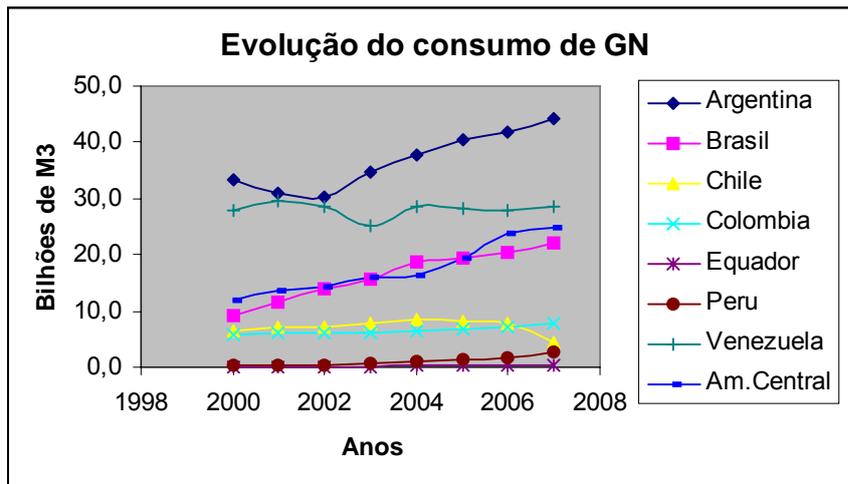


Figura 2.16 – Evolução do consumo do GN na América Latina

O Brasil apresentou um crescimento de 7% de 2007 para 2008 no consumo do gás natural

Na Figura 2.17 observa-se que o consumo na América do Norte, Eurásia e Ásia do Pacífico já está um tanto estabilizado em patamares bastantes superiores aos níveis observado na América Latina.

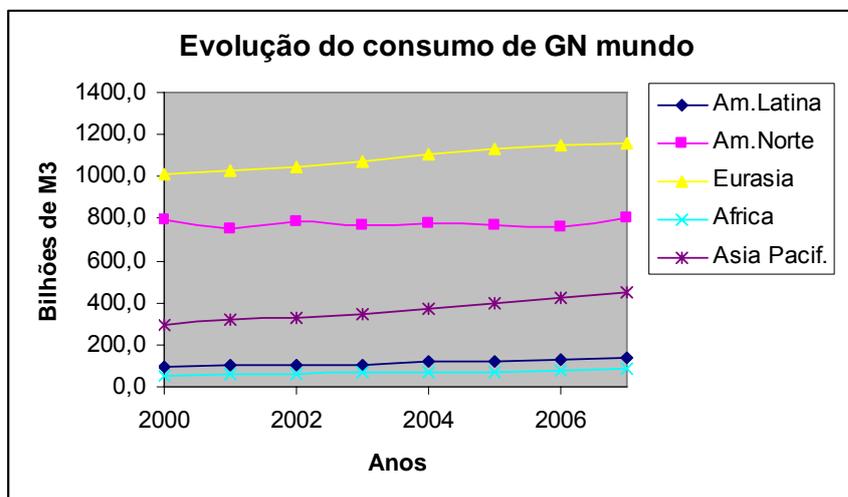


Figura 2.17 – Evolução do consumo de GN no mundo.

Segundo dados da ANP, o consumo nacional de gás natural atinge hoje valores próximos a 50 milhões de m³/d, sendo que quase metade deste consumo é de gás importado. Observa-se ainda pela Figura 2.18 que mais de 30% da produção nacional do GN é desperdiçada (re-injeção e perdas).

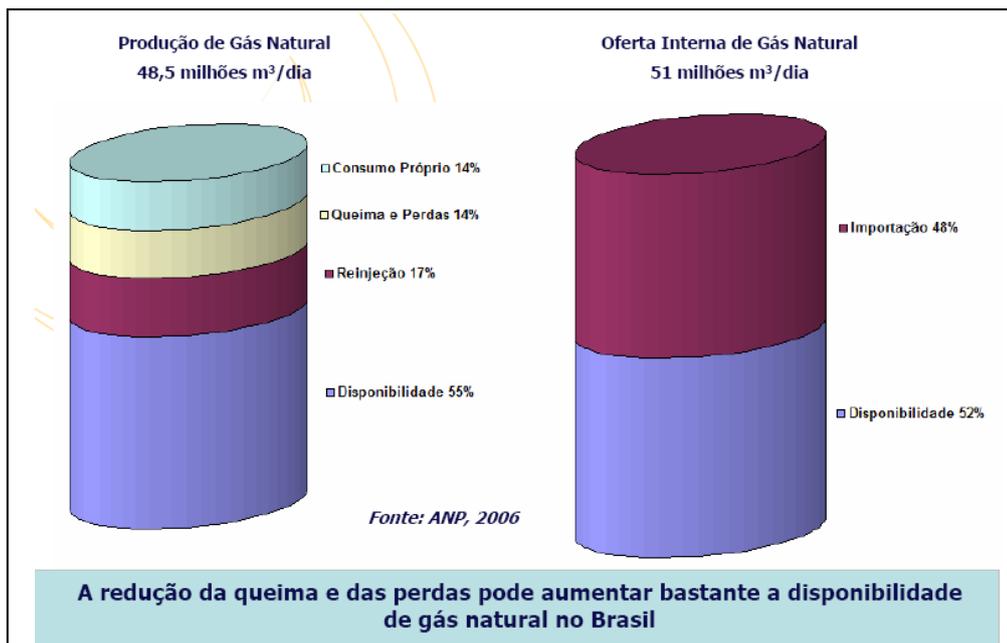


Figura 2.18 – Produção e oferta de GN no Brasil

O Brasil possui hoje uma malha de gasodutos ainda tímida, porém em plena expansão. A Figura 2.19 mostra os gasodutos implantados e os projetos de desenvolvimento da rede.

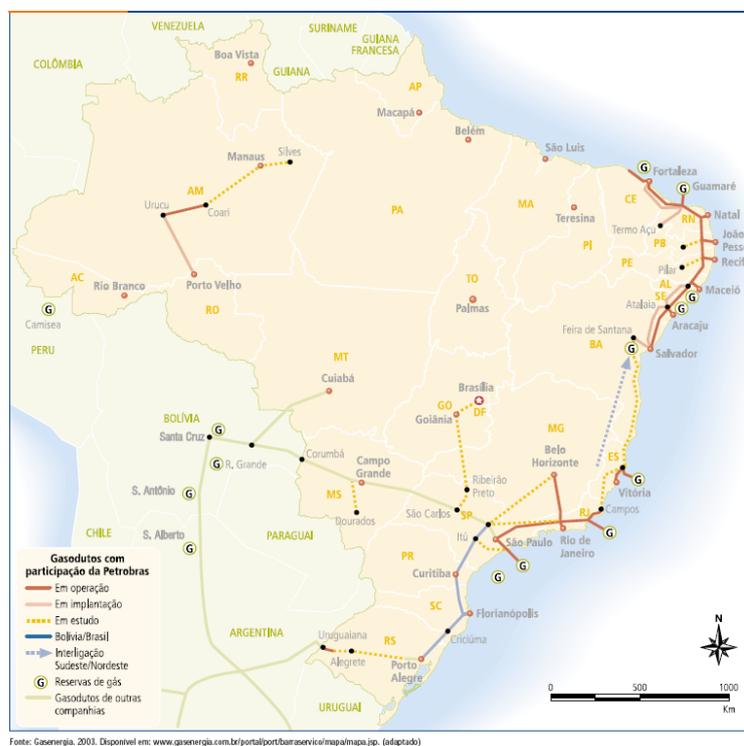


Figura 2.19 – Malha de gasodutos no Brasil [www.aneel.gov]

A Figura 2.20 apresenta a atual rede de gasodutos implantada na Península Ibérica. Observa-se o enorme contraste com a malha no Brasil.



Figura 2.20 - Malha de gasodutos da Espanha e Portugal.

Historicamente, devido ao seu baixo ponto de vaporização ($\sim 160^{\circ}\text{C}$ negativo) e sua consequente dificuldade de armazenamento e transporte, todo o gás natural era queimado ou re-injetado durante a exploração de petróleo. Hoje em dia, o gás natural já se apresenta como fonte altamente promissora de produção de energia. Fala-se até na criação da OPEG, assim como a OPEP para o petróleo, que seria uma associação dos países produtores de gás natural do mundo. A Figura 2.21 mostra a participação do gás natural na matriz energética em alguns países [www.anp.gov, 2009]. Observa-se que o gás natural já participa em aproximadamente 50% das fontes de energia para a Argentina e Venezuela, enquanto que o Brasil ainda apresenta uma participação muito acanhada.

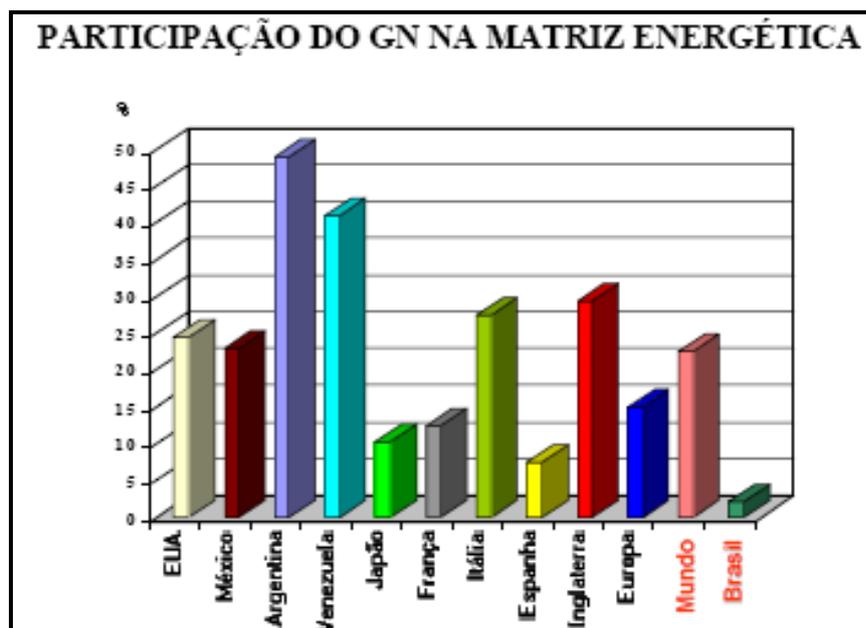


Figura 2.21 - Participação o GN na matriz energética

Com o crescimento populacional e industrial observado em todo mundo, a demanda de energia vem crescendo a cada dia. O gás natural apresenta-se como combustível alternativo aos derivados de petróleo com a vantagem de apresentar menor nível de poluição e baixo custo.

As repetidas crises especulativas do petróleo, tem aumentado cada vez mais o interesse pelo gás natural, que desponta como combustível abundante, alternativo e mais limpo, quando comparado ao petróleo devido aos baixos teores de compostos sulfurados e nitrogenados em sua composição.

Hoje, a participação do gás natural na matriz energética brasileira é 7,5%, e um dos grandes desafios da Petrobras é consolidar um crescimento progressivo que possibilite chegar a 15% da matriz em 2015. Estima-se que até 2010 haverá um crescimento de 14,2% ao ano do mercado de gás natural. Também no ano de 2015, a oferta de gás natural ao mercado brasileiro deverá atingir patamares superiores a 100 milhões de metros cúbicos diários, o triplo da oferta atual [www.anp.com, 2009].

A Figura 2.22 apresenta a atual distribuição do consumo do gás natural no mundo.

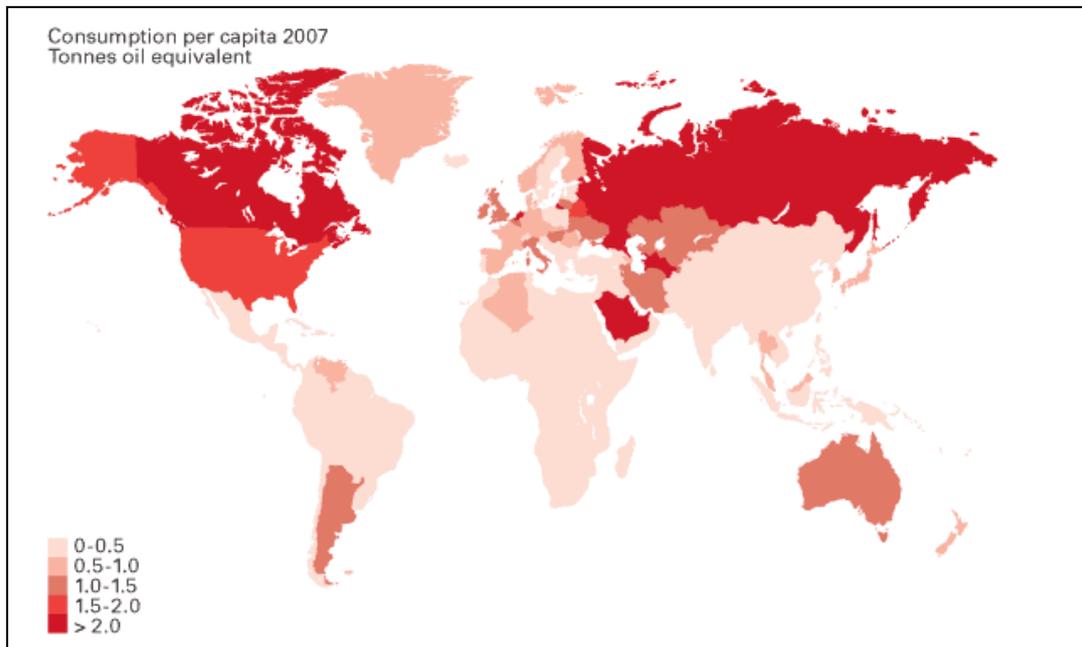


Figura 2.22 – Consumo de GN no mundo [www.epe.gov 2009]

Observa-se na Figura 2.22 que o consumo do gás natural é bastante difundido na Ásia, Oriente Médio, Canadá, e Estados Unidos. A América do Sul e a África, ainda não dispõe de um consumo de gás natural elevado devido ao custo de implantação da rede de gasodutos necessários a distribuição do produto. Entre os países da América do Sul, a Argentina e a Venezuela apresentam uma rede de distribuição mais desenvolvida. O Brasil está em fase acelerada de implantação da rede de distribuição principalmente nas cidades de maior volume populacional.

2.5 A Catálise e a combustão do gás natural - Combustão Catalítica X Combustão Convencional

A combustão de hidrocarbonetos é um dos processos mais importantes na geração de calor e energia e, nos dias atuais, grande parte da energia térmica tem sido obtida por meio da queima de combustíveis fósseis. Um dos grandes problemas relacionados a esse processo é a

questão ambiental. Se, por um lado, a combustão é um processo extremamente interessante na geração de calor e energia, por outro gera uma quantidade apreciável de poluentes como monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados (UHC) e óxidos de nitrogênio, também chamados de NO_x [LEE & TRIMM, 1995; GÉLIN *et al.*, 2003; NEYESTANAKI *et al.*, 2004].

A Figura 2.23 ilustra o esquema de operação de um combustor convencional para turbinas a gás. Nestes sistemas a mistura ar/combustível é entregue ao combustor a 300-400°C. Como os combustores convencionais são baseados em reações gasosas em fase homogênea, as quais são de difícil controle, o sistema pode atingir temperaturas de até 2000°C. Essas temperaturas elevadas favorecem termodinamicamente a reação entre oxigênio e nitrogênio presentes no ar, levando à formação dos óxidos de nitrogênio, poluentes extremamente indesejáveis. Além disso, para que os gases atinjam as pás da turbina numa faixa de temperatura de 1100-1300°C, torna-se necessário resfriar a corrente de saída injetando-se ar frio. Uma outra desvantagem deste processo é que o mesmo nem sempre proporciona uma combustão eficaz, o que leva, muitas vezes, à produção de níveis elevados de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados (UHC) [Simplício 2005].

A Figura 2.23 mostra ainda os valores de fluxo numérico de energia, onde se observa que nestes dispositivos o rendimento médio esperado de transformação de energia é da ordem de 34%, e que 66% da energia se perde nos gases de exaustão.

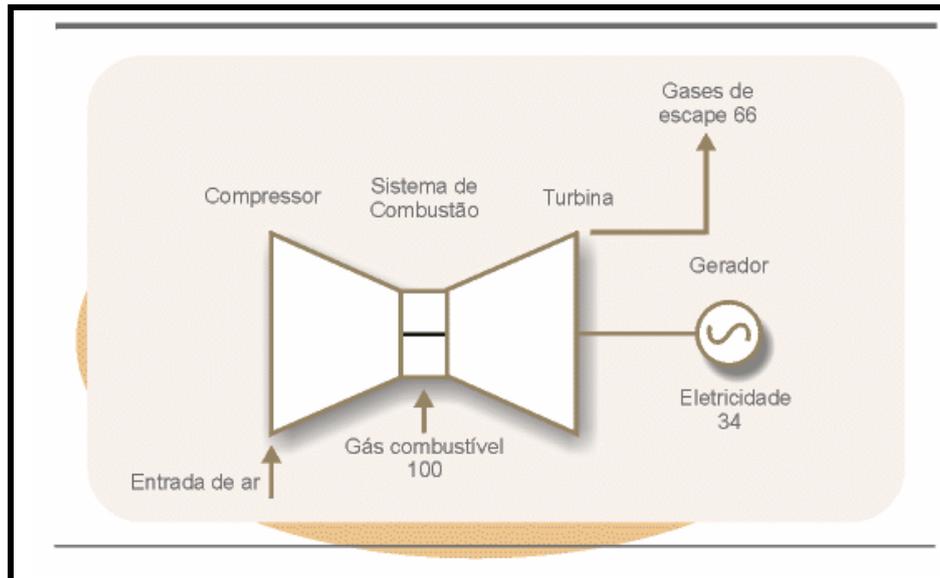


Figura 2.23 - Esquemático de um combustor de usinas termoeletricas [www.epe.gov.com]

Em combustores catalíticos este rendimento poderia ser significativamente melhorado, primeiramente pela maior eficácia de reação de combustão e conseqüente diminuição de emissão de hidrocarbonetos não queimados (UHC), além do abaixamento da temperatura de ignição o que evitaria o processo de resfriamento dos gases que atingem as pás da turbina.

Enquanto os combustores convencionais operam emitindo numa faixa de 15-25 ppm de NO_x, o combustor catalítico pode reduzir esses níveis de emissão a valores entre 1 e 2 ppm. Os níveis de emissão de CO e UHC também se encontram na mesma faixa [Simplício 2005]. A combustão catalítica surge então como uma alternativa à combustão convencional, produzindo combustão efetiva e a temperaturas bem mais baixas minimizando, dessa maneira, os problemas ambientais enfrentados pelo processo convencional.

O perfil típico de uma reação de combustão catalítica com o aumento de temperatura é ilustrado na Figura 2.24.

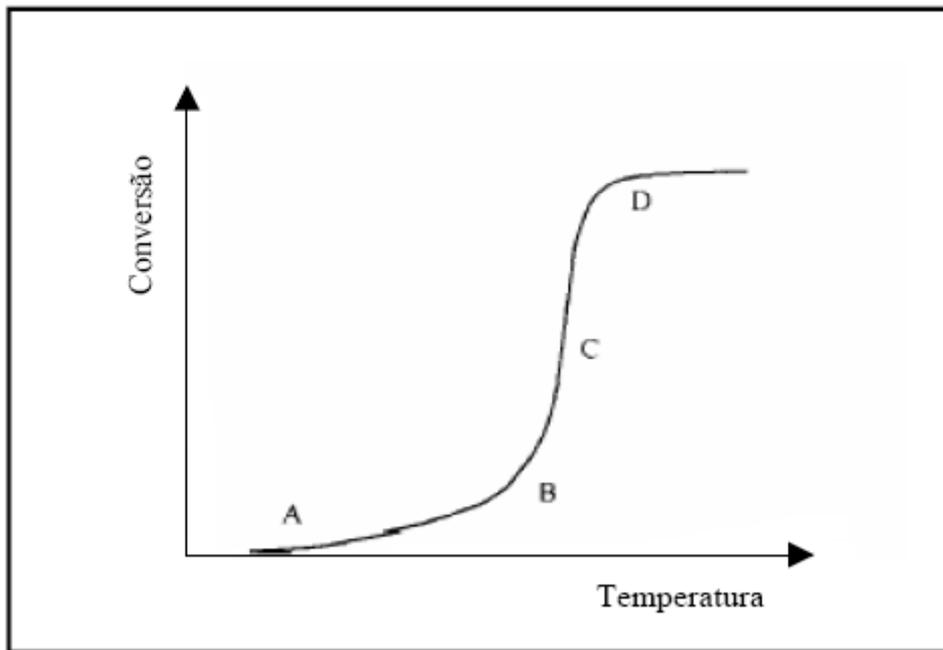


Figura 2.24 - Conversão vs temperatura na combustão catalítica [LEE e TRIMM, 1995].

De acordo com o perfil apresentado, à medida que a temperatura aumenta a oxidação tem início numa temperatura (ponto A) que depende da reatividade química do hidrocarboneto e do catalisador utilizado. Um novo aumento na temperatura conduz, então, a um aumento exponencial na taxa de conversão do hidrocarboneto (ponto B). A partir do ponto C a reação torna-se controlada pela transferência de massa e calor até que os reagentes atingem a sua conversão máxima no ponto D [Choudary *et al*, 2002].

Um dado extremamente importante e fornecido por esta curva é a temperatura na qual a reação torna-se controlada pela transferência de massa, também chamada de temperatura de ignição. Essa é uma forma de se avaliar a atividade do sistema catalítico, sendo os mais ativos aqueles que apresentam a menor temperatura de ignição. Uma vez que essa temperatura é atingida, a cinética deixa de ser relevante e os parâmetros mais importantes passam a ser a transferência de massa e calor. A geometria do combustor aliada à porosidade do catalisador/suporte têm, dessa maneira, um efeito pronunciado nesta

região. Assim, a reação só é governada pela cinética entre os pontos A e B.

Na região de temperatura em que os reagentes atingem a conversão máxima, o calor gerado pela combustão provoca um aumento considerável de temperatura na superfície do catalisador. Desta maneira, a escolha do sistema catalítico a ser utilizado é extremamente influenciada pela estabilidade térmica dos mesmos.

Diante desses aspectos, considerações a respeito da combustão catalítica devem incluir a reatividade química do catalisador e do hidrocarboneto, relevante entre os pontos A e B; as características do combustor e do catalisador, relevante na região C e a estabilidade térmica do catalisador, que está diretamente relacionada com a temperatura máxima atingida (ponto D) [Simplício 2005].

2.5.1 Atividade Catalítica

A catálise heterogênea é fundamentada inicialmente na adsorção das espécies reagentes sobre a superfície dos catalisadores. Estes catalisadores são compostos principalmente por metais de transição ou seus óxidos, suportados por uma base monolítica geralmente com a finalidade dispersar os agentes catalisadores. Segundo Silva, J.B. et al [2004] as propriedades catalíticas de ferritas do sistema espinélio depende da distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos. A atividade catalítica se deve aos cátions posicionados em sítios octaédricos os quais são mais externos na estrutura cristalina. Cada cátion (metal de transição), a princípio, demonstra certa afinidade a determinado tipo de sítios. Por exemplo, íons Zn^{2+} mostram bastante afinidade a sítios de simetria tetraédrica enquanto íons Cu^{2+} e Ni^{2+} demonstram preferências a sítios octaédricos. Os íons Fe^{3+} não demonstram forte preferência a algum tipo de sítio [El-Sayed, 2002]. A distribuição dos cátions na rede cristalina do espinélio pode ser controlada através do método de síntese e

por tratamentos térmicos [Villet, 1995]. Desta forma, de acordo com o interesse, pode-se alterar a distribuição dos cátions na rede cristalina.

Outro parâmetro importante na atividade catalítica é o tamanho de partícula. Partículas de dimensões nanométricas apresentam alta área superficial favorecendo o processo catalítico.

2.5.2 Características de um bom Catalisador de Combustão

Para se compreender os requisitos que um sistema catalítico para combustão deve possuir, torna-se necessário analisar as características de operação de um combustor catalítico. Como mencionado anteriormente, neste tipo de combustor, a mistura ar/combustível usualmente é entregue numa faixa de temperatura de 300-400°C, dessa maneira os sistemas catalíticos devem ser suficientemente ativos para garantir ignição já nestas temperaturas. Além disso, os combustores normalmente operam sob condições adiabáticas e, devido à elevada exotermicidade da reação, podem atingir temperaturas de até 1400°C [Simplício 2005].

Nestas condições, atenção deve ser dedicada à integridade estrutural e térmica dos catalisadores, tendo em vista suas estabilidades e atividades, frente aos efeitos térmicos e de envenenamento. As severas condições impostas durante a operação da combustão provocam efeitos térmicos e de durabilidade sobre os sistemas catalíticos aplicados.

Um sistema catalítico de combustão deve satisfazer vários requisitos, a saber: garantir ignição da combustão na temperatura de saída do compressor, manter atividade suficientemente alta para assegurar combustão completa a uma temperatura mais baixa, operar com um fluxo mássico elevado fornecido pelo compressor sob baixas perdas de carga e em altas temperaturas, possuir e manter superfície geométrica elevada, resistir a choques térmicos. Exige-se dos sistemas atuais, recomendados para a combustão catalítica, que consigam proporcionar partidas de processo abaixo de 800°C, com vida operacional

de cerca de 30.000 horas, sujeitando-se a condições severas em operações contínuas nas presenças de vapor e oxigênio, condicionados a envenenamentos pelo combustível ou ar, choques térmicos e mecânicos.

Entre os requisitos exigidos de um catalisador de combustão a durabilidade é um dos mais importantes para o sucesso de uma aplicação industrial. Fatores de desativação do material catalítico são inerentes, e incidem diretamente sobre seu design e sua formulação. A desativação de catalisadores sólidos pode ocorrer por envenenamento, sinterização, coqueamento, incrustação ou transformação de fase [Thevenin 2001]. Na combustão outros efeitos podem ser introduzidos tais como atrito, erosão e volatilização de material. Incrustação e coqueamento não interferem significativamente em sistemas de combustão que operam a elevadas temperaturas. Nestes casos sinterização, vaporização, transformação de fases, choques térmicos e envenenamentos são fatores de desativação mais atuantes. A sinterização é uma das principais causas da perda de área superficial de catalisadores de combustão, envolvendo um processo físico termicamente ativado, com combinação de altas temperaturas e vapor. Em catalisadores metálicos suportados ocorre sinterização por migração de cristais ocasionando perdas de área superficial. Com catalisadores óxidos metálicos, a princípio menos ativos que os metais nobres suportados, há menos atividade, no entanto, possuem mais resistência à sinterização e menos volatilidade. Óxidos metálicos simples têm sido excluídos como sistemas para a combustão por terem baixas resistências à sinterização. Assim, o interesse tem sido dirigido para o uso de óxidos metálicos complexos. Aluminatos e hexa-aluminatos de bário, substituídos por cobre, estrôncio e lantânio resistem bem à sinterização [Artizzu-Duart et al, 1999]. Algumas peroviskitas [Shunqing and Xiaolai, 2007; Alifanti, 2005] e espinélios de ferritas [Silva, 2004] também tem sido testados como catalisadores em diversos processos.

Combustão ou oxidação completa de hidrocarbonetos em ocorrência a altas temperaturas são processos controlados e limitados por transferências de massa e difusão interna na fase ativa e na superfície do

catalisador. Áreas superficiais e porosidade têm significativa importância sobre a ignição, garantindo maior velocidade à combustão. Tem-se evidenciado a importância de uma grande área superficial para se operar com atividades a baixas temperaturas nas correspondentes temperaturas de ignição da combustão de gases.

Características atribuídas ao funcionamento de turbinas a gás, envolvendo altas velocidades de escoamento dos gases de combustão, exigem que as partículas de catalisador estejam dispostas na seção do combustor de forma a evitar resistências ao escoamento. Para possibilitar uso adequado, o catalisador pode ser disposto ou suportado em estrutura cerâmica monolítica, no interior de canais paralelos e geometricamente definidos. Em consequência desta estrutura particular efeitos de redução de mistura podem ocorrer, ocasionando altas temperaturas de ignição, proporcionando desativação do sistema catalítico. Direcionamentos para estruturas porosas tortuosas podem apresentar vantagens em razão de aumentos de efeitos convectivos, capazes de eliminação de formação de pontos quentes no interior da estrutura.

2.5.6 Mecanismos

A descrição dos processos de combustão catalítica, enquanto interações heterogêneas, requer a associação de fluxos reativos com a superfície do catalisador. Na combustão do metano a ignição heterogênea ocorre na interface gás-superfície. Quando a temperatura do catalisador é aumentada, após a ignição catalítica, por aquecimento adicional, a formação de chama externa ao sistema pode ser observada. Ocorre então, transição da combustão heterogênea para a combustão homogênea. Ocorrem nestes processos etapas físicas e químicas homogêneas e heterogêneas associadas aos fenômenos de transporte inerentes à combustão.

A ignição da combustão de hidrocarbonetos é geralmente controlada por processos químicos, os quais se estruturam com base na formação de espécies radicais livres sob relativamente moderadas condições, envolvendo o aquecimento do combustível e de gases oxidantes através de reação exotérmica. O processo de ignição ocorre mantendo-se uma seqüência de elevações de temperatura por agente externo (elétrico, outro combustível,...), estas controladas para garantir a combustão heterogênea. Atingindo-se a temperatura de ignição no catalisador, esta aumenta rapidamente devido ao calor liberado pelas reações exotérmicas de superfície.

Durante a ignição observa-se um comportamento transiente de recobrimento da superfície do catalisador e da temperatura reinante no meio. A superfície está recoberta, principalmente por oxigênio adsorvido, indicando que uma perda/recombinação de oxigênio deve ocorrer antes da adsorção de metano, quando então se inicia a ignição. Segue-se liberação do calor das reações de superfície, proporcionando uma auto-aceleração do processo reativo, culminando com a ignição. Desenvolve-se, nestas condições, um novo estado estacionário controlado por transferência de massa.

Após a ignição há disponibilidade de um certo número de sítios de superfície, permitindo adsorção de metano e oxigênio, conduzindo a que o processo global seja controlado pela difusão dos reagentes na direção da superfície do catalisador, enquanto os produtos fluem na direção contrária. Fortes gradientes de concentração do metano na fase gasosa são desenvolvidos durante a ignição, reduzindo a quase zero a concentração deste componente na superfície do catalisador. A temperatura de ignição do catalisador depende da razão metano/ar. A diminuição desta razão provoca aumento da temperatura de ignição, o que se explica pelo bloqueio da superfície sólida com a maior presença de oxigênio previamente à ignição. Um pré-requisito para que ocorra a ignição é que a área superficial do catalisador não recoberta seja suficientemente elevada para que se consiga taxas de adsorção de

oxigênio no mesmo nível daquelas para o metano, produzindo-se altas velocidades de oxidação.

2.5.7 Modelagem do processo de combustão catalítica em leito fixo

A modelagem do processo de combustão catalítica em combustor de leito fixo é realizada com base no processo de combustão do metano, prevendo sua aplicação à combustão do gás natural. Adota-se uma configuração adequada a uma posterior validação experimental do processo.

A operação ocorre com um fluxo gasoso reativo associado com um processo químico heterogêneo e com os processos de transporte próximo, na estrutura e na superfície do catalisador. O fluxo de escoamento com distribuição de velocidades uniforme é imposto a uma certa distância da região de ignição.

As equações de balanço para o sistema combustor-catalisador são formuladas considerando, no caso do balanço de massa, as transferências de massa difusiva e convectiva e o consumo ou a produção nas fases gasosa e sólida catalítica. O balanço de energia leva em conta efeitos condutivo e convectivo/difusivo da fase gasosa para a superfície do catalisador e ainda o calor de reação, a radiação térmica e aqueles efeitos devidos a fontes externas de energia [Maas and Warnatz 1988].

O estado da superfície do catalisador é descrito em função do tempo pelos valores médios da temperatura e da sua cobertura com espécies adsorvidas. Consideram-se a fração de recobrimento dos sítios ativos superficiais pelos componentes, calculada a partir das taxas de reação superficial, e as etapas elementares na fase gasosa e na superfície.

As soluções das equações de modelo na forma unidimensional têm como variáveis independentes tempo e posição referente à superfície do catalisador. Temperatura e frações mássicas dos componentes do meio de

combustão são variáveis dependentes e o meio gasoso é tomado como ideal.

O tempo de residência (Γ), também conhecido como tempo espacial, é a relação entre massa de catalisador e o fluxo total dos reagentes. Este corresponderia ao tempo médio de contato entre os reagentes e a massa de catalisador no reator. Esta variável é bastante utilizada como referência de comparação de condições de processamento nos reatores, e os respectivos resultados, para cada experimento catalítico. O tempo de residência é também utilizado na modelagem de protótipos para simulação de sistema industriais. Matematicamente o tempo de residência pode ser expresso pela Equação (2.9):

$$\Gamma = \frac{W_{cat}}{Q} \quad (2.9)$$

onde :

W_{cat} é a massa do catalisador em gramas

Q é o fluxo total no reator em cm^3/s

Uma variação do tempo de residência muito utilizada na divulgação de trabalhos científicos e o *GHSV* do inglês *Gas Hourly Space Velocity* que pode ser traduzido como velocidade espacial por hora, é definido como o inverso do tempo de residência. O *GHSV* é geralmente expresso em publicações científicas com a unidade h^{-1} . Matematicamente o *GHSV* pode ser escrito na forma da Equação (2.10).

$$GHSV = \frac{1}{\Gamma} \quad (2.10)$$

Deve-se atenção na transformação dos valores de tempo de residência para valores de *GHSV*, tendo em vista que no primeiro a vazão é dada em cm^3 por segundos enquanto no segundo (*GHSV*) a unidade é apresentada em cm^3 por hora.

2.6 A combustão catalítica do metano

A combustão catalítica do metano é objeto de estudo de vários pesquisadores em todo mundo. Vários trabalhos têm sido publicados em congressos e periódicos de circulação nacional e internacional.

Somsak et al [2009] investigaram a atividade catalítica dos sistemas $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ e $NiO/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ para a combustão do metano. O mesmo afirma que, metais nobres como Pt e Pd são bastante reconhecidos pela sua elevada atividade catalítica, mas por questões de custo são pouco aplicáveis comercialmente. Neste trabalho o óxido de Ce-Zn foi usado como suporte catalítico para o óxido de níquel. Os ensaios foram realizados em reator de quartzo com 10mm de diâmetro utilizando 100 mg de catalisador e GHSV de 39.000 h^{-1} . A Figura 2.25 apresenta os resultados dos ensaios catalíticos. Os resultados mostram que nos testes realizados apenas com o suporte, a temperatura de conversão a 50% (T_{50}) para o ensaio apenas com suporte é da ordem de 590°C enquanto que com o catalisador composto com o NiO esta temperatura cai para 480°C , mostrando que o óxido de níquel tem influência bastante pronunciada para a reação de oxidação completa do metano. Observa-se ainda que a temperatura de conversão total é de aproximadamente 745°C e 800°C para o catalisador composto com óxido de níquel e o suporte isolado respectivamente.

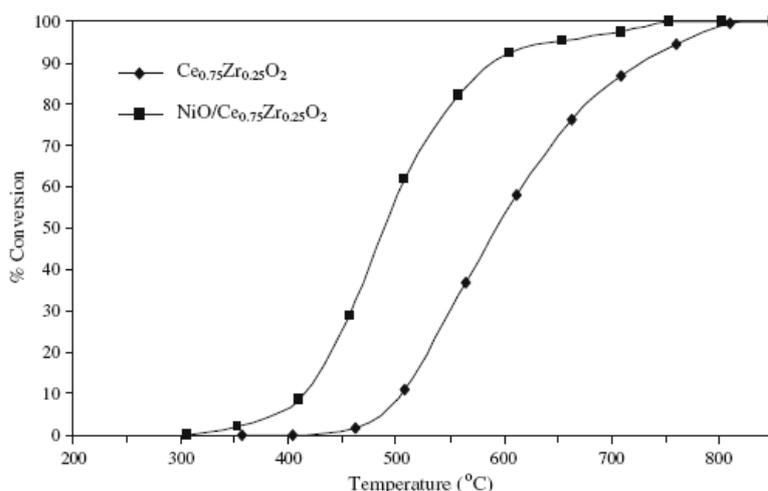


Figura 2.25 - Curva de conversão do metano para Somsak et al

Segundo Yongxin et al, [2008] o óxido de magnésio (MgO) apresenta boa performance como suporte catalítico devido ao seu elevado ponto de fusão, cerca de 2850°C, o que o torna bastante resistente a processos de sinterização. Por outro lado o óxido de cério (CeO₂) possui atividade na redução e estocagem do O₂ o que o torna bastante interessante para reações de combustão. Com base nestas considerações os autores [Yongxin et al, 2008], investigaram a atividade da série de catalisadores M(=Ni, Co, Cu)/(CeO₂)_x-(MgO)_{1-x} em reator de quartzo de leito fixo, a pressão ambiente, utilizando uma massa de catalisador de 500mg, um valor de tempo espacial (GHSV) de 40.000 h⁻¹ e uma relação percentual dos gases de 5% de metano e 95% de ar comprimido. Os resultados mostram que, a princípio todos os catalisadores apresentam atividades bastante pronunciadas e semelhantes entre si. A Figura 2.26 mostra o gráfico da conversão contra a temperatura de metano. A conversão foi avaliada pela formação de CO₂ como produto da combustão.

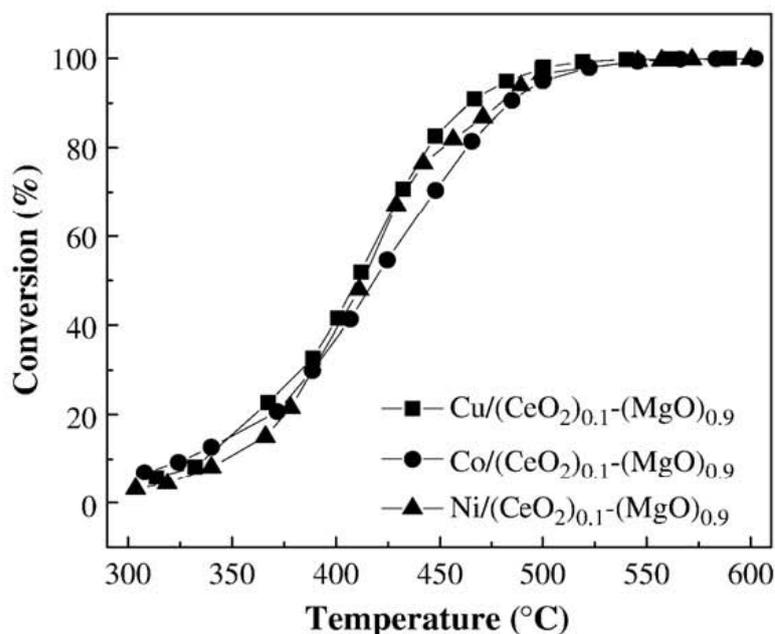


Figura 2.26 - Conversão do metano para Yongxin et al

A Figura 2.26 mostra que a temperatura de conversão de 50% (T_{50%}) fica em torno de 430°C para todos os sistemas e que a 550°C todos os catalisadores apresentam conversão total. A fim de avaliar a resistência

e a durabilidade dos catalisadores os pesquisadores realizaram um teste de longevidade dos catalisadores. Os resultados mostraram que os catalisadores a base de níquel apresentavam maior resistência a sinterização sustentando por muito mais tempo a atividade catalítica.

Os resultados apresentados por Yongxin et al apresentam valores de temperatura de conversão bem mais baixos quando comparados aos valores apresentados por Somsak et al, embora os mesmos trabalhassem de forma semelhante, ou seja, catalisadores contendo cério e níquel.

Trabalhando com a estrutura cristalina do pirocloro Jie Cheng et al [2009], investigam a atividade catalítica para a conversão do metano para os sistemas $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{TM}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}\text{O}_{7-\delta}$ com $\text{TM} = \text{Fe}, \text{Mn}$ e Co . A estrutura cristalina do pirocloro diferencia-se de outras estruturas como espinélio, perovskita, halita, entre outras, por apresentar sítios octa-coordenados (sítios do tipo **A**) onde cátions de maior volume devem acomodar-se e sítios hexa-coordenados (sítios do tipo **B**) que podem ser ocupados por cátions de menor volume. Desta forma cátions da família dos lantanídeos ou de número atômico superiores tendem a se localizarem em sítios do tipo **A** enquanto cátions dos elementos de transição tendem a se localizarem em sítios do tipo **B**. A fórmula química mínima da estrutura pode ser representada como $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, onde elementos de valência +5 devem ocupar sítios do tipo **A** e elementos divalentes devem ocupar sítios do tipo **B**. Segundo os autores, o pirocloro tem atraído bastante atenção, devido a sua alta estabilidade térmica e atividade catalítica em temperaturas elevadas, além de suportar uma grande variação de cátions na estrutura. Os autores relatam ainda que Woo et al [2002 e 2003], mostraram que estruturas do pirocloro de samário e zircônio ($\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), apresentam atividade catalítica mais acentuadas que aluminatos do sistema hexagonal $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ que já foi considerado bom catalisador para temperaturas elevadas.

Os ensaios catalíticos foram levados em reator tubular com composição percentual de fluxo a 1:99 de metano/ar a uma taxa de 400mL/min. Foi utilizado 500mg de catalisador disperso em similar

quantidade de sílica, o que leva a tempo espacial de $50.000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Os resultados das análises estruturais e catalíticas dos catalisadores estão apresentadas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 Dados estruturais e catalíticos dos catalisadores de Jie Cheng

Samples	Crystallite size (nm)	SSA (m^2/g)	T_{10} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{50} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{90} ($^{\circ}\text{C}$)
LZO	40.3	3.9	571	676	734
Mn-LZO	32.3	1.1	590	705	810
Co-LZO	32.2	1.5	560	665	776
Fe-LZO	20.2	3.4	493	576	664

Observa-se que o catalisador dopado com ferro apresenta a melhor performance dentre os sistemas testados. O mesmo mostra uma conversão T_{90} de 664°C o que pode ser relacionado com o maior valor de área superficial, além da sua atividade intrínseca. A Figura 2.27 mostra o gráfico da conversão vs temperatura de reação para os catalisadores testados.

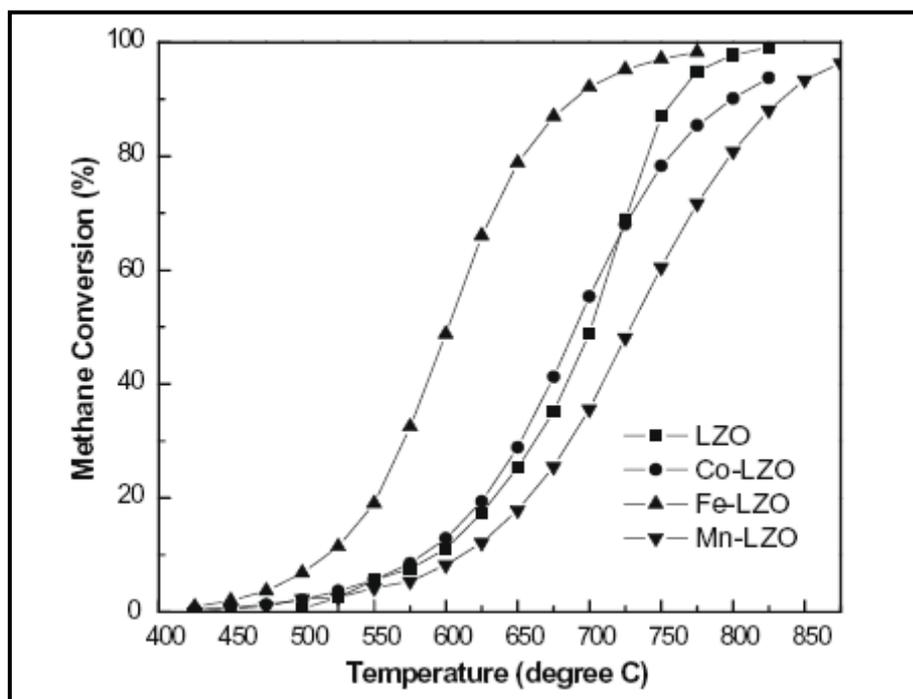


Figura 2.27 - Curvas de conversão para catalisadores de Jie Cheng et al.

Pelo gráfico da Figura 2.27 pode-se observar que o catalisador à base de ferro possui uma atividade diferenciada dos demais catalisadores.

A utilização do gás natural, no Brasil, começou na década de 40 com a descoberta de óleo e gás na Bahia. O Governo Federal tem como meta elevar a participação do GN de 3% (em 2007) para 12% até 2010, relatam Moura e Pinto [2007]. Os mesmos ressaltam ainda as vantagens do uso do gás natural em substituição aos combustíveis derivados do petróleo, com respeito às questões energética e ambiental. A fim de avaliar a combustão catalítica do metano, os autores, investigaram a atividade de catalisadores a base de paládio ($\text{Pd}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$), suportado em alumina. Os ensaios foram realizados em fluxo estequiométrico de metano e oxigênio (1:2), diluídos em argônio, de 200 a 450°C em reator de vidro pirex de 0,6mm de diâmetro interno. Após algumas etapas de impregnação e preparação foram testados dois tipos de catalisadores, como mostra a Figura 2.28.

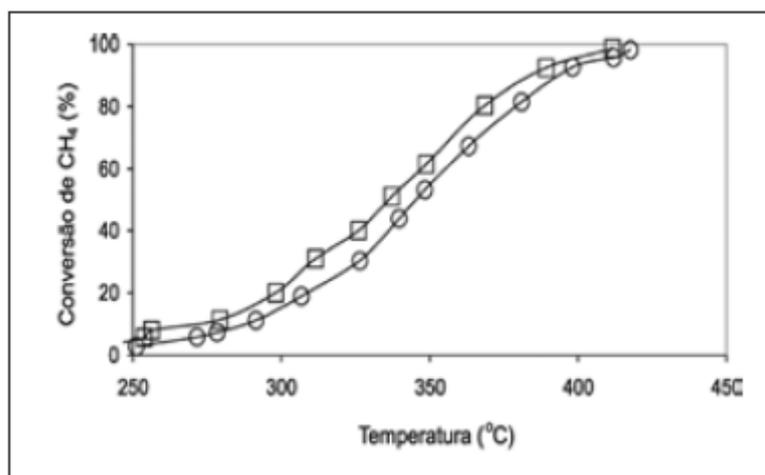


Figura 2.28 - Conversão de CH_4 a 335 °C, após distintos pré-tratamentos:(□) redução em H_2 a 335 °C e (○) oxidação em ar sintético a 335 °C [Moura e Pinto, 2007].

A Figura 2.28 mostra que os autores conseguiram ótima conversão em temperaturas bastante baixas, quando comparado a resultados já apresentados nesta revisão. Vale ressaltar que segundo outros autores [Somsak et al, 2009; Yongxin et al, 2009], os catalisadores a base de metais, na forma metálica, suportados em substratos inertes, como alumina por exemplo, tendem a sofrer desativação por processos de

sinterização e/ou evaporação em condições de temperaturas mais altas, como as verificadas em processo de combustão.

Artizzu-Duart et al [1999] chamam a atenção para as altas temperaturas desenvolvidas nas de turbinas de combustão. Com isto, qualquer material que se habilite como catalisador para reações de combustão, deve apresentar primeiramente alta estabilidade térmica, além da atividade catalítica. Os autores ressaltam a reconhecida estabilidade térmica do hexa-aluminato de bário ($\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$) e propõem o estudo de catalisadores compostos de hexa-aluminatos substituídos com cobre e manganês para a reação de combustão do metano. Os ensaios catalíticos foram realizados em reator de quartzo utilizando 500mg de catalisador e um excesso estequiométrico de duas vezes diluídos em nitrogênio. O fluxo total corresponde a uma velocidade espacial (GHSV) de 25.000 h^{-1} . A Figura 2.29 mostra os resultados obtidos pelos pesquisadores.

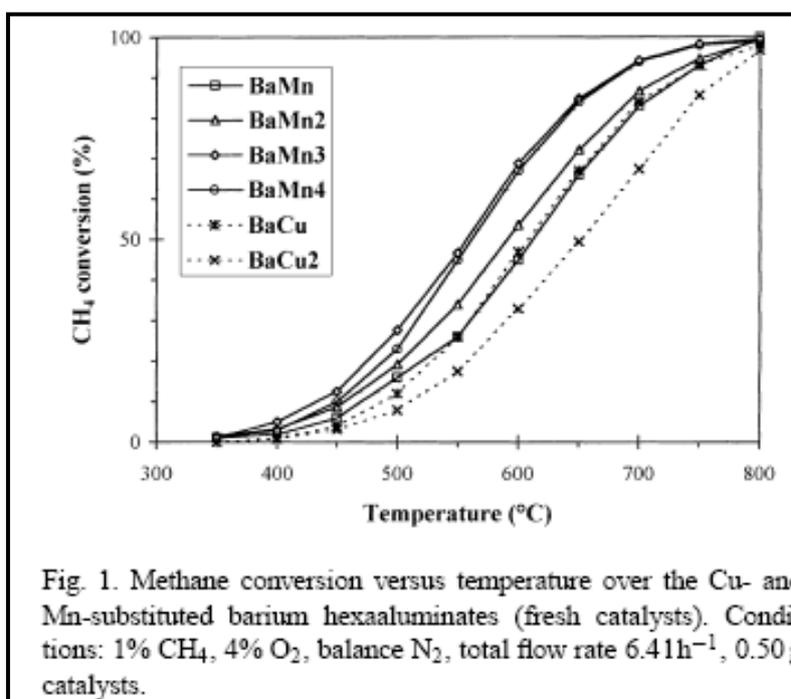


Figura 2.29 - Curvas de conversão para Artizzu-Duart et al

Pela Figura 2.29 pode-se observar que os melhores catalisadores (BaMn, BaMn₄) conseguiram uma conversão próxima a 90% em temperaturas em torno de 750°C.

Shunqing e Xiaolai [2007], investigaram a atividade do hexa-aluminato de bário substituídos por ferro e manganês, dopado com óxido de cério (CeO₂/BaAl₁₂O₁₉) para a reação de combustão do metano. Os mesmos obtiveram pós com área superficial bastante elevada para este tipo de material (83,5 m²/g) e tamanho de cristalito de 24,3 nm. Para os ensaios catalíticos foi utilizado uma velocidade espacial GHSV de 15000 h⁻¹ e um excesso estequiométrico de 2 vezes com respeito a concentração do oxigênio. Foram testados algumas composições de hexa-aluminato substituídos por ferro e manganês e os resultados catalíticos estão apresentados na Figura 2.30.

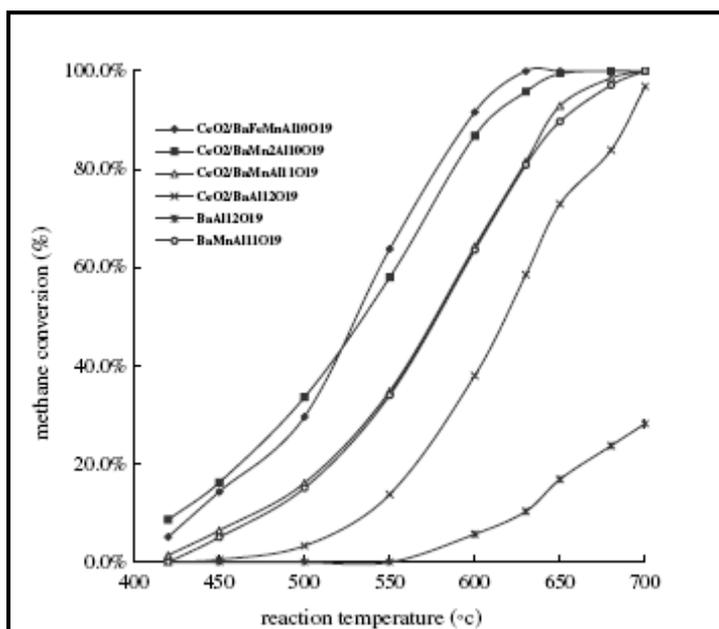


Figura 2.30- Curva de conversão do metano Shunqing e Xiaolai

Observa-se pela Figura 2.30 que os melhores desempenhos entre os catalisadores testados, atingem uma conversão de 90% pouco acima de 600°C.

Os mesmos autores, agora com outros colaboradores [Shunqing et al, 2007], investigaram a atividade catalítica de compostos a base de hexa-aluminato de cálcio, lantânio e manganês (Ca_{1-x}La_xMnAl₁₁O₁₉), para

a reação de combustão do metano. Foram obtidos pós com área superficial na faixa entre 47 e 80 m²/g. Os resultados dos ensaios catalíticos estão apresentados na Figura 2.31.

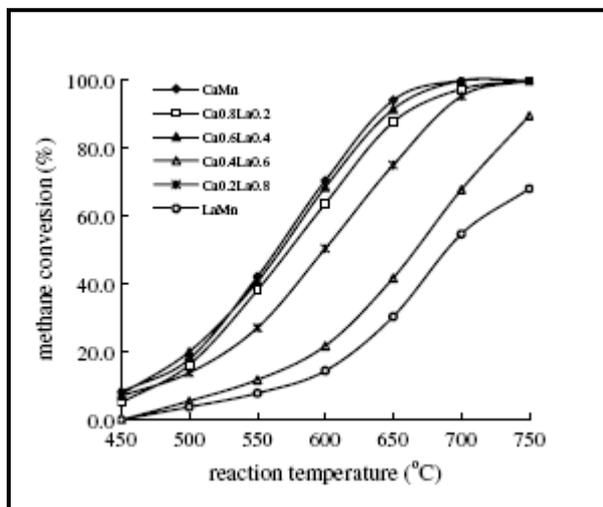


Figura 2.31- Curva de conversão do metano para Shunqing

A Figura 2.31 mostra que os catalisadores que apresentaram os melhores desempenhos superaram os 90% de conversão a temperaturas em torno de 640°C.

Yeh et al [2004] investigaram a atividade catalítica para a conversão do metano dos hexa-aluminatos de estrôncio, lantânio e manganês. Os autores trabalharam com as composições Sr_{0.8}La_{0.2}MnAl₁₁O₁₉ (SLMA) e Sr_{0.3}Ba_{0.5}La_{0.2}MnAl₁₁O₁₉ (SBLMA) e uma velocidade espacial GHSV de 48000 h⁻¹. Os resultados experimentais estão apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Resultados experimentais de Yeh et al

Catalyst	Temperature (°C)	Surface area ^a (m ² g ⁻¹)	Catalytic activity ^b (°C)		
			T _{10%}	T _{50%}	T _{90%}
SLMA	1200	20	542	639	735
	1300	4.1	580	700	826
	1400	2.5	627	747	808
SBLMA	1200	29	535	635	733
	1300	18	558	670	730
	1400	10	569	665	750

Os resultados apresentados na Tabela 2.6 mostram que os melhores resultados obtidos pelos pesquisadores atingem 90% de conversão a

temperatura a partir de 730°C. É possível observar ainda na Tabela 2.6 que a atividade de todos os sistemas testados aumenta com o incremento da área superficial do catalisador.

Simplício (2005) avaliou a atividade catalítica de catalisadores de óxido de paládio suportados em alumina. Para os ensaios, o mesmo utilizou um reator de quarto, massa de catalisador de 100mg, velocidade espacial (GHSV) de 60.000 h⁻¹ e excesso estequiométrico em O₂ de 4 vezes. Os resultados estão apresentados na Figura 2.32.

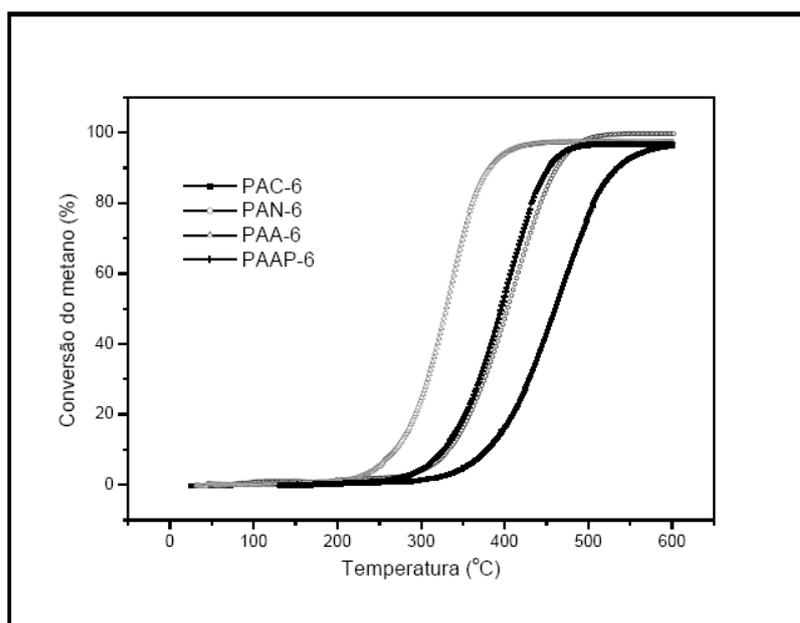


Figura 2.32 - Curvas de conversão para Simplício

A Figura 2.32 mostra que o catalisador PAA-6 mostra excelente atividade catalítica, apresentando conversão acima de 90% a temperaturas abaixo de 400°C.

O método do citrato ou Pechini foi utilizado por Urbano e Assaf [2005] para sintetizar catalisadores do tipo perovskita La_{1-x}Sr_xMnO₃, com x definido como 0; 0,3 e 0,5, visando avaliar o efeito da substituição parcial de La por Sr, no desempenho catalítico desta perovskita na reação de combustão do metano. Os catalisadores mostraram-se ativos e estáveis para a reação de combustão completa do metano, sendo que a substituição parcial do La por Sr levou a uma maior taxa de conversão do mesmo. Ainda segundo os autores, as propriedades catalíticas das

perovskitas dependem fortemente da natureza e concentração dos íons A e B da estrutura da perovskita e do estado de valência do metal de transição B, que pode ser alterado, pelo menos em parte, através da escolha do cátion A; através da troca parcial dos íons A ou B, por A' ou B', é possível também uma modificação das propriedades catalíticas [Marchetti et al., 1998]. Segundo Lisi et al. (1999), referenciada pelos mesmos autores, em experimentos não-catalisados, a reação de combustão do metano só ocorre a partir de 800°C. A partir desta temperatura, a reação térmica passa a apresentar conversão de 8% de metano em produtos, sendo estes constituídos de 80% CO e somente 20% de CO₂.

A Figura 2.33a mostra a atividade catalítica para a peroviskita La MnO₃, enquanto a Figura 2.33b mostra os resultados de conversão contra temperatura de reação para a peroviskita substituída por estrôncio, La_{0,5}Sr_{0,5}MnO₃ calcinado a 900°C/10h.

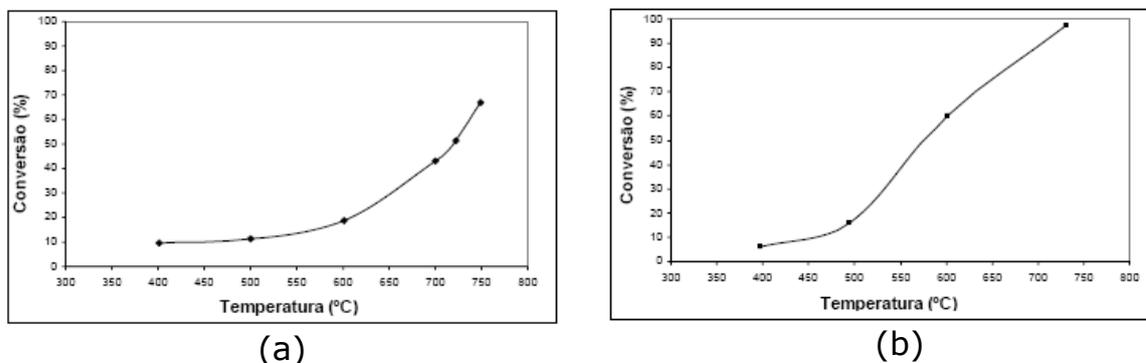


Figura 2.33a e b Atividade catalítica de (a) peroviskita LaMnO₄ e (b) peroviskita La_{0,5}Sr_{0,5}MnO₃ calcinado a 900°C/10h

Observa-se na Figura 2.33a que o catalisador LaMnO₄ apresenta uma conversão de 70% a 750°C e que a peroviskita substituída por Sr, (Figura 2.33b) na mesma temperatura (750°C) a conversão já ultrapassa os 90%.

Christine et al [2000] investigaram a atividade catalítica e o efeito do suporte de catalisadores de platina suportados por óxidos de cério e zircônio (Pt/Ce_{0,67}Zr_{0,33}O₂) e alumina (Pt/Al₂O₃) para a reação de

combustão do metano. Segundo os autores o catalisador que utilizou o óxido de cério e zircônio apresentou o melhor resultado. Os resultados de conversão do metano estão apresentados na Figura 2.34.

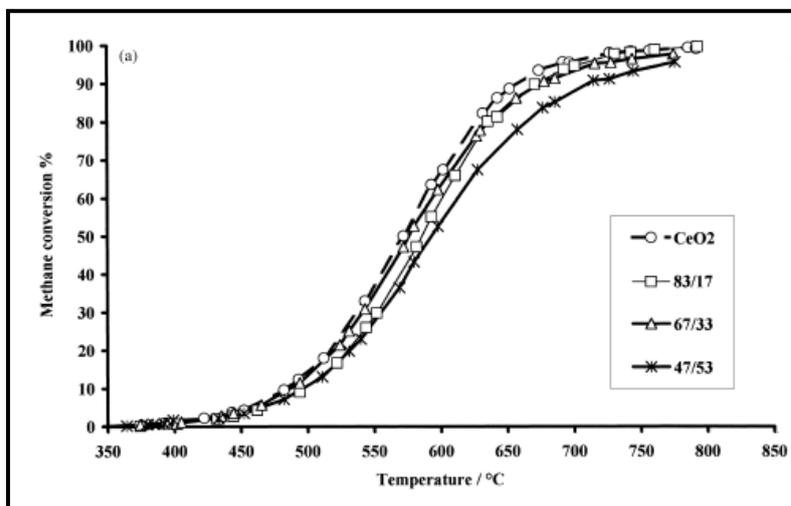


Figura 2.34 - Curva de conversão do metano para Christine

Observa-se pelo gráfico que os catalisadores apresentaram comportamento semelhante conseguindo conversão de 90% na faixa de temperaturas de 650 e 700°C.

Moon et al [2001] avaliaram a atividade catalítica para combustão do metano de hexa-aluminatos de lantânio substituídos por manganês calcinados em diferentes temperaturas. Os autores utilizaram uma velocidade espacial de 42.000 h^{-1} (GHSV) e um excesso estequiométrico de oxigênio de 10 vezes. Para a realização dos ensaios foi desenvolvido um protótipo de aplicação na forma de monólito tipo "favo de mel" (honeycomb) com 200 cpi (celas por polegada quadrada). Os resultados dos ensaios catalítico estão apresentados na Figura 2.35.

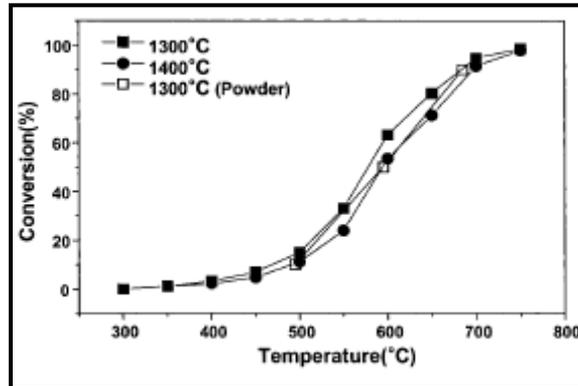


Figura 2.35 - Curva de conversão do metano para Moon

Observa-se pela Figura 2.35 que todos os catalisadores testados apresentam atividade semelhantes e que a conversão de metano atinge 90% a temperatura em torno de 700°C.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS

E

MÉTODOS

3.1 - Materiais para Síntese das Ferritas

Neste trabalho foi sintetizado a ferrita do sistema NiFe_2O_4 pelo método da reação de combustão que será utilizada nos testes catalíticos para a reação de combustão completa do metano.

A Tabela 3.1 apresenta os reagentes utilizados para obtenção dos pós das ferritas de Ni-Zn sintetizados neste trabalho.

Tabela 3.1 – Materiais utilizados para síntese das ferritas.

Reagente Químico	Fórmula Química	Pureza	Fornecedor
Nitrato de Níquel Hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	VETEC
Nitrato de Ferro Nonohidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98%	ECIBRA
Uréia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	PA	VETEC

3.2 - Método de Síntese

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma da metodologia empregada na obtenção das ferritas Ni-Zn. Analisando a Figura 3.1 pode-se observar que a maior diferença do método de reação de combustão, com respeito aos outros métodos de síntese de materiais cerâmicos, esta na ausência de uma etapa de calcinações para se atingir produtos, geralmente monofásicos. O material recolhido da síntese é apenas desaglomerado por masseração manual, peneirado e já estão pronto para caracterizações. Esta peculiaridade confere, ao método de síntese por reação de combustão, uma distribuição catiônica, na rede cristalina, que não obedece, necessariamente, ao arranjo mais estável para estequiometria utilizada no processo. Em conseqüência disto, estes materiais podem apresentar-se em uma forma meta-estável, a temperatura ambiente.

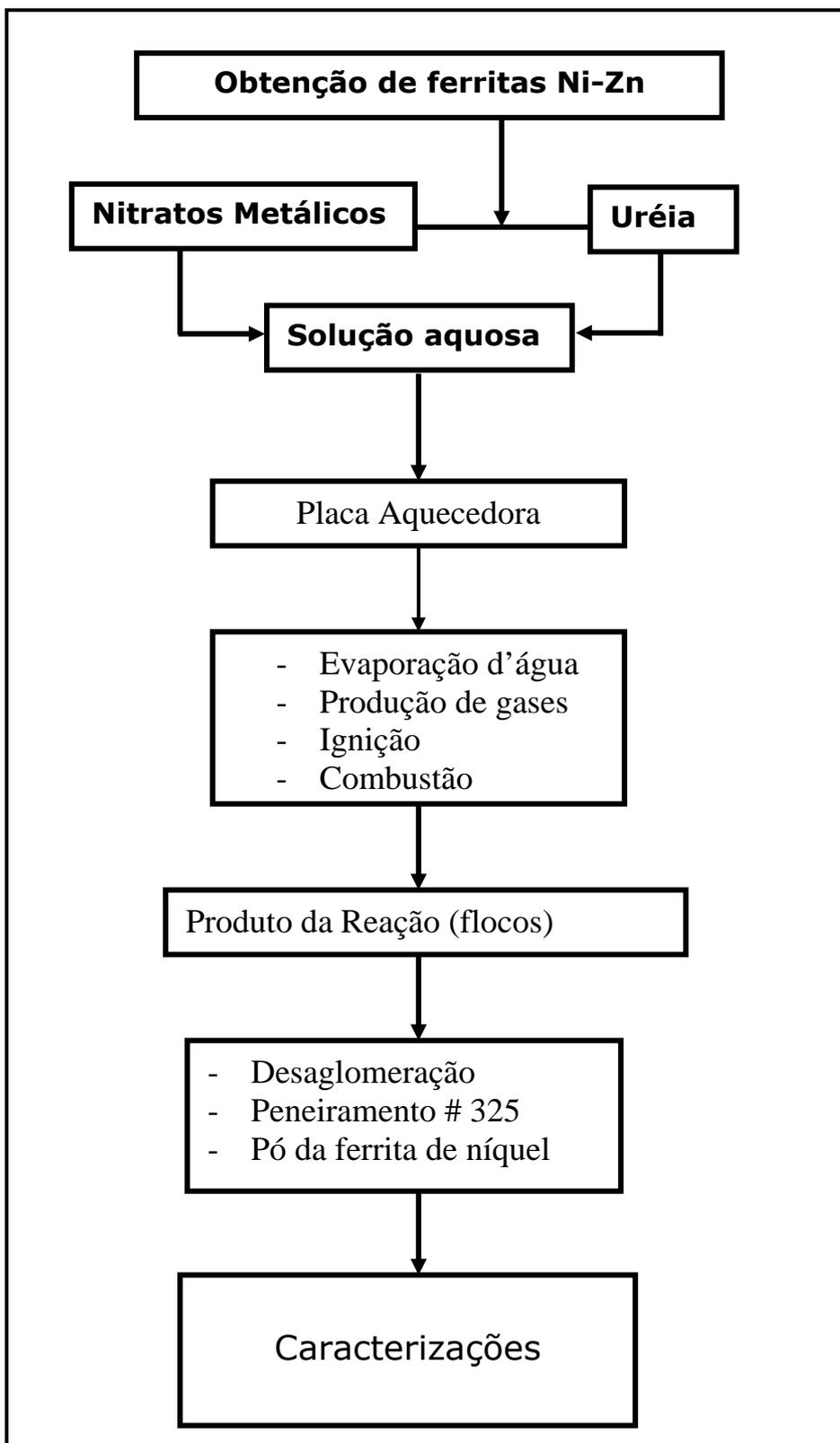


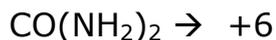
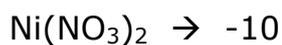
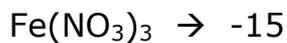
Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia para a obtenção e caracterização dos sistemas de ferritas Ni-Zn.

3.3 Preparação dos Pós por Reação de Combustão

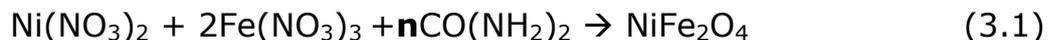
Para sintetizar os pós pelo método de reação por combustão, foram utilizados $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, como reagentes (oxidantes) e fonte de cátions. Como combustível e agente redutor foi utilizada a uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$).

A proporção da mistura inicial foi calculada de acordo com as valências dos reagentes, de modo a favorecer a relação Σ valências oxidantes + Σ valências redutoras = 0, usando-se os conceitos da química dos propelentes [Jain e Adiga, 1981].

Para o cálculo das valências dos reagentes utilizou-se os valores das valências de cada elemento presente como produtos da reação. Com isto para os elementos N, O, C, H, Fe, Ni, presentes nos reagentes foram utilizados como NOX os valores 0, -2, +4, +1, +3, +2, respectivamente. Usando estes valores das valências de cada elemento a valência resultante de cada reagente será:



A reação global para a produção da ferrita NiFe_2O_4 pode ser representada pela Equação 3.1:



Usando a expressão Σ valências oxidantes + Σ valências = 0 para calcular o valor de **n** (quantidade molar da uréia) chegamos a seguinte expressão:

$$(-10) + 2(-15) + n(+6) = 0 \rightarrow n = 6,66$$

O cálculo mostra que para obtermos um mol da ferrita devemos usar 6,66 mols de uréia.

Cada batelada de síntese foi projetada para produzir 5 gramas de ferrita. A quantidade de cada reagente para produzir as 5 gramas foi colocada na cápsula de sílica vítrea e adicionado uma pequena quantidade de água (~5mL). Durante a dissolução observou-se o resfriamento do meio reacional, característico do processo endotérmico de dissolução de sais. A cápsula foi levada à placa aquecedora onde após a evaporação da água e a liberação de gases ocorreu a ignição e a conseqüente reação de combustão.

Os produtos das reações foram então levados a mufla pré-aquecida a 550°C por dez minutos para volatilizar algum resíduo de matéria orgânica que ainda permanecesse presente como produto da reação.

Os pós foram então desaglomerados através de maceração com grau e pistilo e levados a peneira Tyler mesh 325. Em seguida foram levados à caracterização para determinação da formação de fase pela difratometria de raios-X, área superficial e morfologia do grão pela microscopia de varredura eletrônica, análise do ciclo de histerese magnética, Fluorescência de raios-X e calorimetria diferencial de varredura.

Por serem, em geral, sólidos com alto grau de caráter iônicos, os sais inorgânicos, como os nitratos utilizados nestes experimentos, são bastante higroscópicos. Este fato torna-se um elemento complicador no momento da pesagem dos reagentes, o que leva alguns minutos, pois enquanto se ajusta o peso com precisão de quatro casas decimais, os nitratos absorvem umidade do ar levando a possibilidade de erros na quantidade de massa de cada reagente o que pode comprometer a estequiometria do sistema.

Para contornar este problema foi inicialmente experimentado uma variação no processo da síntese. Neste caso foram preparadas soluções aquosas de cada reagente nitrato com a posterior avaliação da concentração da solução através de gravimetria. Para o procedimento

gravimétrico foi utilizado uma massa de aproximadamente 5g de cada solução e colocadas na mufla com a seguinte programação: 120°C por 90 min com rampa de 7°C/min, 220°C por 90 min como rampa de 7°C/min e 950°C por 120 min e rampa de 10°C/min. Ao fim da gravimetria restaram nos cadinhos apenas os óxidos dos metais que compunham os nitratos. Por diferença de peso as concentrações foram determinadas e foi utilizado como unidade de concentração g/kg, ou seja, gramas do metal por quilograma da solução.

3.4 Ensaio Catalítico

Os ensaios catalíticos foram realizados no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) do Departamento de Engenharia Química da UFPE sob a orientação do professor Dr. Cezar Abreu.

3.4.1 Materiais/Equipamentos

O sistema catalítico era composto dos seguintes equipamentos:

1- Forno vertical equipado com controlador de nove programações de rampa, temperatura e tempo de patamar.

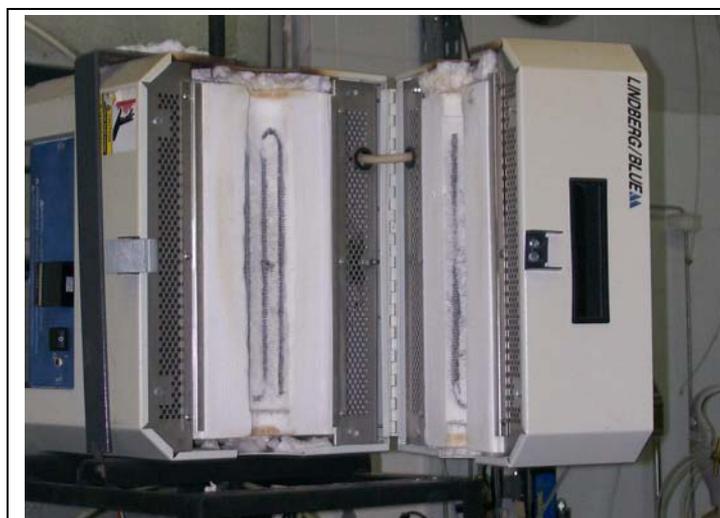


Figura 3.2 - Forno Vertical

2- Reator de quartzo dotado de pastilha de quartzo sinterizado.



Figura 3.3 - Reator de quartzo

3- Válvulas controladoras de vazão acionadas através de computador.



Figura 3.4 - Válvulas controladoras de vazão

1- Cromatógrafo gasoso de marca Varian CP 3800 equipado com detector de ionização em chama (FID), detector de condutividade térmica (TCD) e coluna da Alltec Carbosphere 60/80.



Figura 3.5 - Cromatógrafo utilizado para ensaios

A Figura 3.6 mostra a forma de como o reator é acoplado ao forno.



Figura 3.6 - Reator acoplado ao forno

3.4.2 Métodos

3.4.2.1 Avaliação da vazão total dos reagentes e da massa de catalisador:

Para estimar a vazão total dos gases reagentes a ser utilizada nos experimentos foram considerados os seguintes requisitos:

- 1- Faixa de operação confiável das válvulas controladores de vazão de cada um dos reagentes.
- 2- Vazões utilizadas em experimentos publicados em periódicos científicos para este tipo de sistema e reação.
- 3- Considerações sobre a estequiometria da reação e o excesso de comburente a ser utilizado.
- 4- Disponibilidade, custo e consumo dos gases reagentes.

Com respeito ao primeiro item, a válvula controladora específica do metano, apresentava uma faixa de operação confiável entre 15 e 900 mL/min, enquanto a válvula controladora específica para argônio possuía uma faixa confiável de operação entre 50 e 1800mL/min. A utilização de uma válvula controladora específica de argônio para regular o fluxo do comburente (O₂ ou ar comprimido), não afeta de forma considerável a reação, tendo em vista que o comburente é utilizado em generoso excesso estequiométrico (cinco vezes).

As vazões utilizadas por trabalhos científicos levantados na revisão bibliográfica apresentam valores de GHSV (tempo espacial) entre 38.000 e 45.000 h⁻¹ e massa de catalisador variando entre 100 e 500 miligramas. Estes parâmetros sugerem que o fluxo total utilizado nestes experimentos variam entre 150 e 600 mL/min aproximadamente. Os trabalhos publicados apresentam ainda que, o excesso de comburente pode variar entre cinco e dez vezes a quantidade estequiométrica.

Os primeiros testes catalíticos foram realizados tendo como reagentes o metano e o oxigênio contido no ar comprimido. O ar comprimido apresentou dois fatores que poderiam atrapalhar o experimento. Primeiramente o ar comprimido apresenta um elevado teor de umidade, o que poderia incorrer em erro na avaliação quantitativa da água (gerada como produto de reação) e a água oriunda da umidade do ar. Este problema mostrou-se irrelevante em decorrência do fato de que a coluna cromatográfica utilizada para avaliar os produtos da reação, não é apropriada para separar e quantificar a água. No caso de um balanço de massa da reação a quantidade de água seria obtida pela diferença da massa inicial e a massa dos outros participantes do processo. O segundo problema apresentado pelo ar comprimido residia no fato de que, no cromatograma, o pico de nitrogênio ficava sobreposto ao pico de oxigênio, o que impossibilitaria a quantificação do consumo de oxigênio no caso de um balanço de massa. Com base no segundo problema o O₂ foi escolhido como comburente da reação.

Após algumas ponderações sobre disponibilidade e custos de reagentes ficou decidido utilizar um excesso estequiométrico de oxigênio cinco vezes. Com isto a reação a ser estudada seguia a seguinte estequiometria:



Para definir a vazão total a ser utilizada no experimento faltava ainda determinar a massa de catalisador a ser utilizada de forma que o tempo de residência Γ (ou o tempo espacial GHSV), estivesse coerente com os trabalhos já publicados. Devido a necessidade de proceder análises com os catalisadores trabalhados, no sentido de verificar alguma modificação de fase cristalina, sinterização de partículas e avaliação do teor de carbono oriundo da possível formação de "coque" sobre o catalisador, ficou estabelecido que a massa utilizada em cada corrida catalítica deveria ser de 300 mg.

A partir da massa de catalisador e do valor de GHSV ($\sim 40.000 \text{ h}^{-1}$), a vazão total do fluxo reacional foi determinado a partir da expressão do cálculo do tempo espacial (GHSV).

$$GHSV = \frac{1}{\Gamma} \quad \text{com} \quad \Gamma = \frac{W_{cat}}{\phi} \quad \Rightarrow \quad \phi = \frac{W_{cat}}{\Gamma}$$

onde :

$W_{cat} \rightarrow$ massa do catalisador em gramas

$\phi \rightarrow$ fluxo total no reator em mL/s

Primeiramente temos que fazer a transformação de unidades, já que no GHSV o fluxo é dado em horas enquanto Γ o fluxo é dado em segundos. Assim para termos o fluxo em mL por minuto temos que:

$$\Gamma = \frac{W_{cat}(g)}{\phi(mL/s)} = \frac{60 \cdot W_{cat}(g)}{\phi(mL/min)} \quad (3.2)$$

$$GHSV = \frac{3600}{\Gamma} = \frac{3600}{\frac{60W_{cat}}{\phi}} = 40000 \quad \text{ou seja} \quad \phi = \frac{60 \cdot W_{cat} \cdot 40000}{3600}$$

$$\phi = \frac{60 \cdot 0,3 \cdot 40000}{3600} = 200 \text{ mL/min} \quad (3.3)$$

O resultado da Equação 3.3 mostra que o fluxo total no reator deve ficar em torno de 200 mL/min para se atingir um valor de GHSV por volta de 40.000 h^{-1} , que é um valor médio entre os valores encontrados em trabalhos já publicados.

Aplicando o valor do fluxo total na Equação 3.2, encontramos o valor tempo do contato entre fluxo total e o catalisador que apresenta um valor de 0,09 segundos.

Com base em tudo que foi exposto acima, ficou decidido que os fluxos dos reagentes teriam os seguintes valores:

$\text{O}_2 \rightarrow 20 \text{ mL/min}$

$\text{CH}_4 \rightarrow 200 \text{ mL/min}$

Estes valores de fluxo levam a um GHSV de 44.000 h^{-1} .

3.4.2.2 Avaliação do sentido do fluxo reacional:

Inicialmente, realizou-se uma corrida catalítica com fluxo total de 600mL/min composto de ar comprimido e metano, utilizando um excesso estequiométrico de oxigênio de duas vezes. A reação foi levada em fluxo descendente por cinco horas contínuas à 700°C e o catalisador já mostrou uma boa performance. Porém, ao fim do experimento verificou-se que o catalisador havia grudado, em parte, na pastilha de quartzo sinterizado, dificultando sua remoção. A fim de contornar este problema foi sugerido o trabalho com fluxo ascendente. Porém, o fluxo ascendente pode, dependendo da vazão, carrear os pós muito finos do catalisador (em escala nanométrica). Com base nesta dificuldade foi realizado um estudo sobre fluidização do catalisador e a vazão total dos gases reagentes. Este estudo mostrou que o sistema poderia suportar até 900mL/min de fluxo total sem que o catalisador apresentasse fluidização (suspensão) considerável. Desta forma ficou decidido que os experimentos catalíticos deveriam ser realizados com fluxo ascendente.

3.4.2.3 Calibração e programação do cromatógrafo:

A calibração do cromatógrafo com respeito aos gases que participaram dos ensaios catalíticos (reagentes e produtos), já havia sido feita pelos colegas que me antecederam em outros testes catalíticos. A calibração foi realizada através da utilização de mistura padrão para calibração fornecida pela White Martins, contendo pressões parciais bem determinadas de cada um dos gases de padronização. Com base nesta calibração os tempos de retenção para os gases participantes do processo reacional da combustão do metano apresentaram tempos de retenção como mostra a Tabela 2.2.

Tabela 3.2 - Tempos de Retenção dos Compostos

Gás	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂
Tempo (min)	0,423	1,052	1,345	2,966	6,878

O detector utilizado para realizar a análise dos efluentes do reator foi o TCD (detector de condutividade térmica), por ser de mais simples operação e responder bem ao nível de concentrações esperadas no processo. O TCD operou a uma temperatura constante de 160°C.

A temperatura da coluna durante as análises foi 70°C. Como já foi mencionado antes, a coluna disponível no cromatógrafo não é capaz de separar corretamente a água. A partir desta dificuldade foi projetada uma programação, para o cromatógrafo, que estabelecia que a partir do "start" da injeção, a coluna manteria 70°C por 8 minutos, até a saída do CO₂ e a partir daí a temperatura era elevada para 140, a 35°C/min e se manteria nesta temperatura por mais seis minutos. A elevação da temperatura ao final do processo se fazia necessária a fim de purgar a água oriunda da reação. Desta forma cada processo de injeção demandava cerca de 17 minutos.

3.4.2.4 Procedimentos experimentais para as corridas catalíticas:

Antes de iniciar qualquer corrida catalítica os catalisadores eram submetidos a um pré-tratamento térmico a 400°C por quarenta minutos sob fluxo de nitrogênio a 100mL/min, com o intuito de eliminar da superfície do material qualquer espécie que possa estar adsorvida.

Ao contrário de catalisadores preparados através da dispersão de metais suportados, nosso catalisador dispensa pré-tratamentos mais elaborados como processo de redução do metal (catalisador) em forno sob fluxo de hidrogênio, avaliação da interferência do suporte catalítico e do manejo no procedimento de dispersão. A ferrita de níquel obtida direto da

reação é peneirada e os pós resultantes do peneiramento já estão prontos para a utilização como catalisadores, não sendo necessária a realização de calcinações pós-síntese.

Os ensaios foram realizados nas condições de fluxos já discutidos, numa faixa de temperatura de reação entre 300 e 600°C, com variação de 50°C entre cada ensaio, por cinco horas seguidas. Estas avaliações tinham como objetivo, verificar a atividade catalítica para a reação de combustão total do metano naquela temperatura, estimar a seletividade e a longevidade da atuação catalítica do catalisador. Neste caso, para cada corrida, foi utilizado um catalisador fresco, isto é, uma massa de catalisador que ainda não tenha sido utilizada antes.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

E

DISCUSSÃO

4.1 Síntese das ferritas

Como abordado anteriormente, foram utilizadas duas rotas de síntese para obtenção das ferritas. Na primeira, partiu-se dos reagentes em soluções aquosas dos nitratos de ferro e níquel, enquanto que na segunda rota, os reagentes como sais sólidos de nitrato de ferro e níquel foram utilizados. Para cada uma das rotas, uma parte da amostra foi calcinada a 950°C por duas horas com taxa de aquecimento de 7°C/min, a fim de constatar a necessidade, ou não, deste processo para se obter produtos monofásicos. Com isto, foram produzidas quatro amostras para difração nomeadas como segue:

- **FSNA**, sólidos obtidos direto da reação através da rota 1 (soluções de nitratos)
- **FSCA**, sólidos que sofreram calcinação obtidos pela rota 1
- **FNNA**, sólido obtido direto da reação através da rota 2 (sais de nitratos)
- **FNCA**, sólidos que sofreram calcinação obtidos pela rota 2

Os resultados de difração de raios-X, para os pós de ferrita obtidos por ambas as rotas mostrou que em qualquer um dos casos foi possível obter materiais monofásicos e com granulometria em escala nanométrica. Com base nestas constatações, a rota que parte dos sais de nitratos foi escolhida para produzir os materiais de estudo, porque apresentava-se como um método eficiente e mais simples do ponto de vista operacional. Por outro lado, a primeira rota exige ainda um processo de dissolução dos sais, além do processamento gravimétrico para determinar a concentração dos íons Fe^{3+} e Ni^{2+} em cada uma das soluções.

4.2 Difração de Raios-X

A difração de raios-X é a principal análise em se tratando de materiais cerâmicos. É através dos resultados desta técnica que pode-se verificar se o objetivo da síntese foi alcançado plenamente (produtos monofásicos) ou se ocorreu formação de outros materiais (outros óxidos correlatos). A obtenção de materiais monofásicos está condicionada primeiramente a um apurado cálculo estequiométrico e, em um segundo plano ao método de síntese empregado, considerando a estabilidade dos reagentes e produtos com respeito a cada etapa do processo.

A Figura 4.1 mostra os resultados de difração de raios-X obtidos pela rota 1 de síntese.

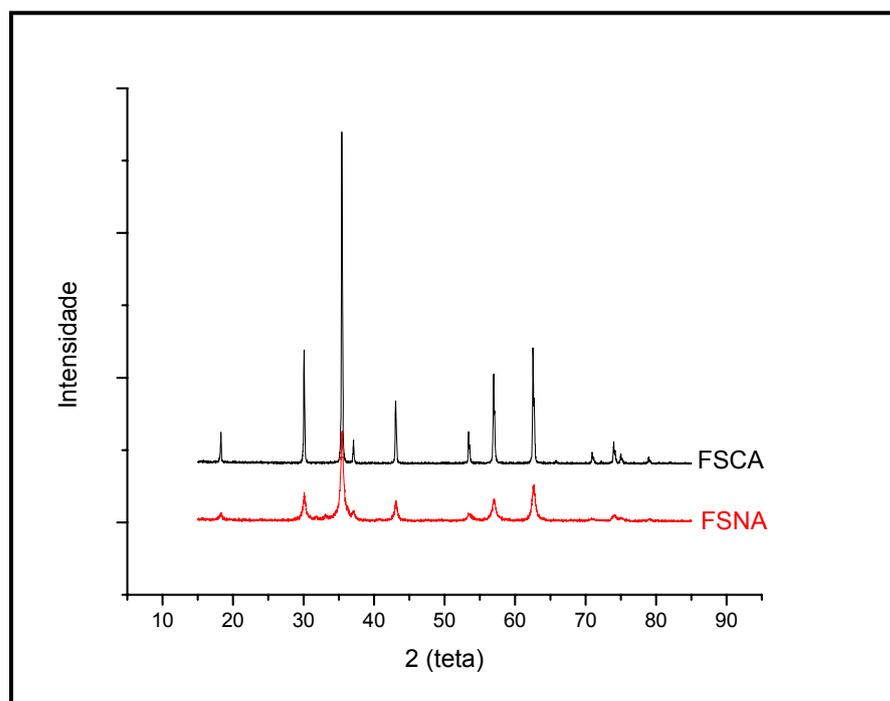


Figura 4.1 - Difração de raios-X para amostras de NiFe₂O₄ obtidas da síntese com soluções de nitratos (rota 1)

Pela Figura 4.1 pode-se observar que tanto a amostra FSCA e a FSNA (produtos obtido através das soluções de nitratos), apresentam o mesmo conjunto de picos correspondentes à formação de uma única fase de ferrita de níquel (NiFe₂O₄). Observa-se ainda que com base no alargamento da base dos picos, a amostra FSNA apresenta um tamanho de cristalito bem menor que a amostra FSCA (calcinada). Por outro lado, a

amostra FSCA apresenta picos mais intensos e estreitos o que caracteriza um grau de cristalinidade mais acentuado.

Estes resultados mostram que o método de síntese por reação de combustão utilizando a rota 1, com soluções de nitratos, é um processo bastante favorável para obtenção de ferrita de níquel de alta cristalinidade.

A Figura 4.2 mostra os resultados de difração de raios-X para as amostras obtidas pela rota 2 (produtos obtidos através dos sais de nitratos). Observa-se mais uma vez que tanto os pós calcinados como os obtidos direto da reação apresentam o mesmo conjunto de picos que representam a fase espinélio de ferrita de níquel monofásica.

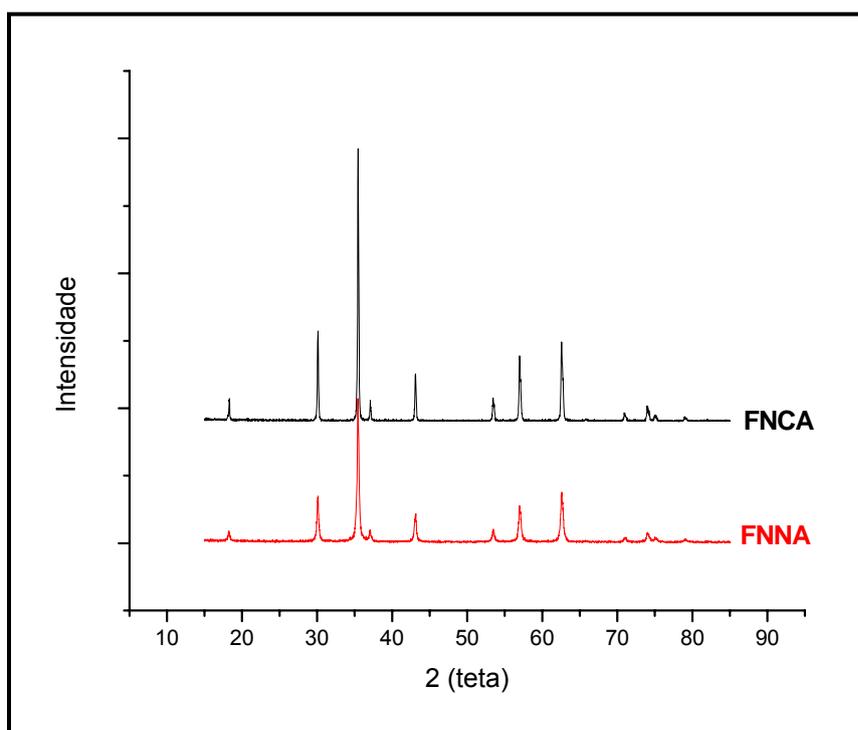


Figura 4.2 - Difração de raios-X para amostras NiFe_2O_4 obtidas da síntese com sais de nitratos (rota 2).

Observa-se na Figura 4.2 que os produtos obtidos direto da síntese, assim como no caso anterior, apresentam um alargamento na base dos picos de difração. Este comportamento mostra que estes produtos devem apresentar um tamanho de cristalito menor do que os produtos que sofreram o processo de calcinação. Outro detalhe que pode ser observado comparando as Figuras 4.1 e 4.2 é que os produtos obtidos

direto da síntese (sem calcinações, FSNA e FNNA), pela rota 2 (FNNA), apresentam um grau de cristalinidade mais acentuado. Estes resultados podem ser melhor observados na Figura 4.3

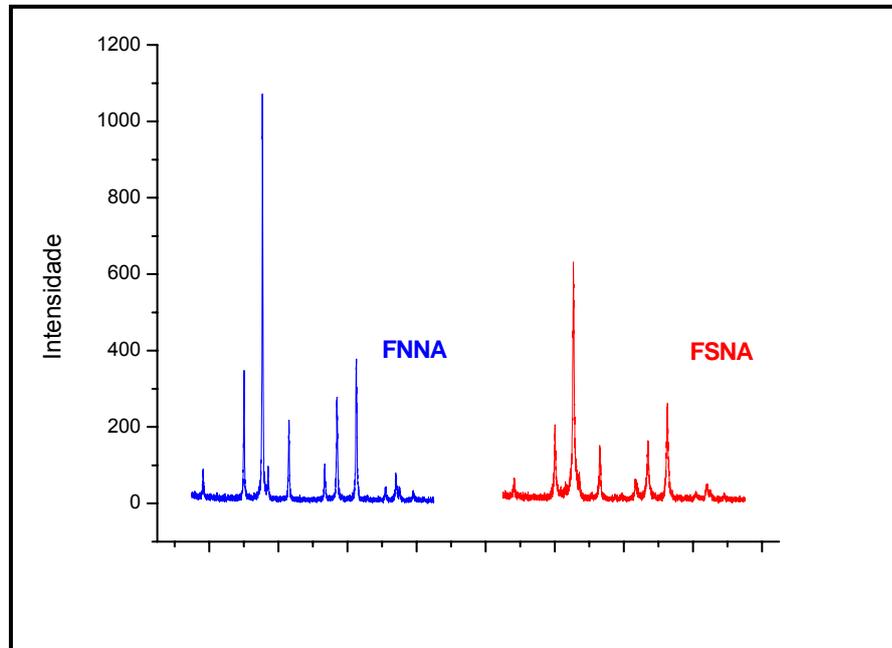


Figura 4.3 - Comparação dos dados de DRX dos produtos sem Calcinação da síntese da ferrita NiFe_2O_4 pelas rotas 1 e 2 respectivamente.

Na Figura 4.3 fica bastante claro, pela intensidade dos picos, o maior grau de cristalinidade das amostras obtidas pela rota 2 (FNNA). Outro aspecto que pode ser observado na Figura 4.3 é que os produtos da rota FSNA (rota 1) apresentam um alargamento maior na base dos picos, o que caracteriza produtos com menor tamanho de cristalito.

Experimentalmente observou-se que as reações carreadas pela rota 1 apresentavam uma reação mais branda, ou seja, menos violenta que a rota 2. A Figuras 4.4a e 4.4b apresentam duas fotografias do momento da combustão para de síntese das ferritas.

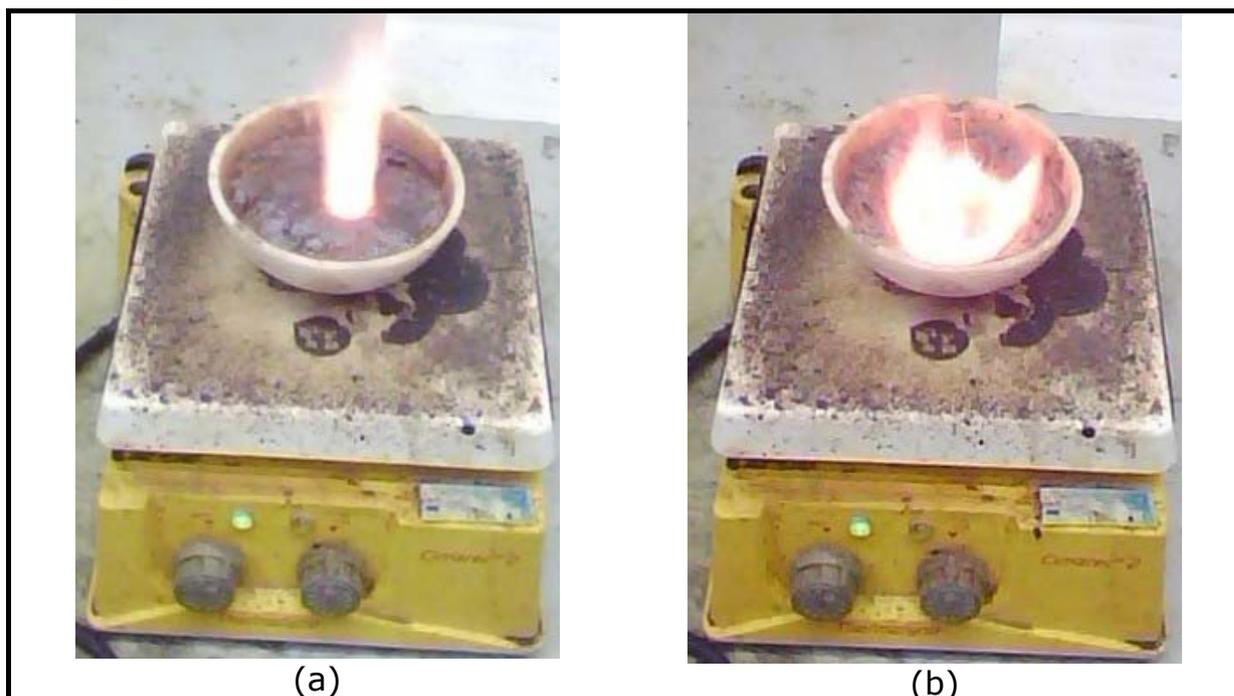


Figura 4.4 - Síntese das ferritas por combustão a) momento do início da combustão e b) próximo do fim

A Figura 4.4a mostra o momento inicial da ignição da combustão. O tempo médio de chama da reação é 18 segundos. A Figura 4.4b mostra a combustão mais próxima do final do processo de síntese. Pode-se observar, que a combustão tem início na parte mais central da massa reacional e vai se alastrando, em direção às bordas da cápsula, até queimar toda a matéria orgânica (combustível).

Com base nos resultados apresentados, a rota 2 sem calcinação (amostras FNNA) foi eleita para produzir as ferritas que serão utilizadas para os ensaios catalíticos, por apresentarem um bom grau de cristalinidade além de um tamanho de cristalito intermediário entre todos os sistemas estudados. Desta forma foram produzidas cerca de vinte gramas do espinélio de ferrita de níquel (NiFe_2O_4), os quais foram caracterizados por refinamento de raios-X pelo método Rietveld, determinação da área superficial por adsorção de nitrogênio utilizando o método de BET e fluorescência de raios-X. Os produtos foram então sujeitos aos ensaios catalíticos, para a reação de combustão do metano, em reator de quartzo em leito fixo. Após os testes catalíticos os

catalisadores utilizados foram recolhidos e re-caracterizados por fluorescência de raios-X e medida de área superficial por BET.

4.3 O Refinamento de Raios-X por Rietveld

Uma alíquota representativa das vinte gramas produzidas pela rota 2 e sem calcinação (FNNA) foi submetida a análise de difração de raios-X na faixa de 15 a 85° com passo de 0,02° numa velocidade de 2°/min. O resultado está apresentado na Figura 4.5.

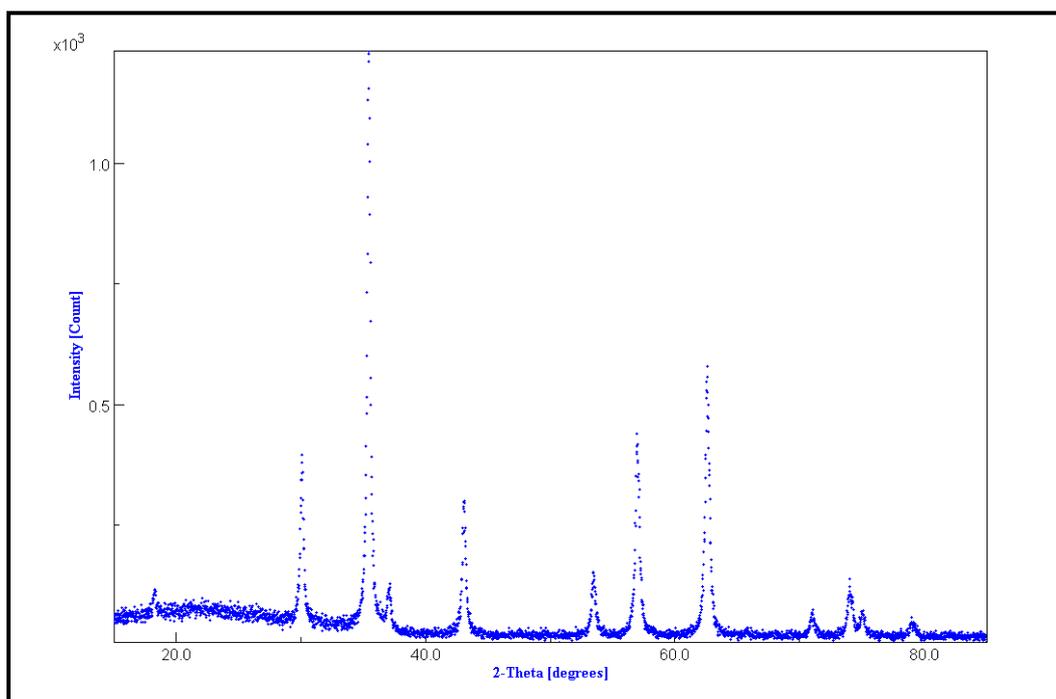


Figura 4.5 - Difractograma da amostra FNNA

Para o processo de refinamento foi utilizado o padrão de difração da ferrita Ni-Zn ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) [www.crystallography.net]. Como mencionado no capítulo 2 (item 2.3.5) o programa de refinamento Maud, possibilita a substituição e re-distribuição dos cátions do padrão utilizado para refino. Com isto os íons Zn^{2+} presentes no padrão foram substituídos por íons Ni^{2+} e o padrão passou a assumir a estequiometria da ferrita de níquel NiFe_2O_4 que queremos estudar.

Conforme exposto no Capítulo 2 (item 2.3.4), os cátions Ni^{2+} e Fe^{3+} , embora apresentem alguma preferência, podem estar distribuídos nos sítios tetraédricos e octaédricos. Esta distribuição pode afetar algumas propriedades dos materiais produzidos. Segundo Silva, et al [2004] os cátions localizados em sítios octaédricos estão mais expostos na superfície dos grãos. Com isto, cátions localizados nestes sítios tendem a apresentar atividade catalítica mais acentuada que cátions localizados em sítios tetraédricos.

A cela unitária do espinélio possui oito fórmulas mínimas NiFe_2O_4 . Com isto, cada cela possui 8 íons Ni^{2+} , 16 íons Fe^{3+} e 32 íons O^{2-} . A distribuição dos cátions na rede foi inferida através do método Rietveld, utilizando o programa Maud através da averiguação de todas as possibilidades de distribuição dos cátions na rede cristalina. Para tanto foi montada a Tabela 4.1 que mostra todas as possíveis distribuições dos cátions na rede e os parâmetros de ajustamento obtidos após o processo de refinamento.

Tabela 4.1 Parâmetros de refinamento para cada distribuição de cátions da ferrita NiFe_2O_4 na rede cristalina por cela unitária.

Distribuição dos cátions				X	Refinamento	
Níquel $^{2+}$		Ferro $^{3+}$			Parâmetros	
Octa	Tetra	Octa	Tetra		SiG	Rw
0	8	16	0		1,40886	19,4980
1	7	15	1		1,40601	19,4586
2	6	14	2		1,40493	19,4435
3	5	13	3		1,40593	19,4574
4	4	12	4		1,40786	19,4842
5	3	11	5		1,41505	19,5836
6	2	10	6		1,42309	19,6949
7	1	9	7		1,43403	19,8464
8	0	8	8		1,44358	19,9785

A primeira rodada de refinamento foi realizada com a distribuição apresentada na primeira linha da Tabela 4.1. Neste caso, todos os oito íons Ni^{2+} contidos em cada cela unitária (Figura 2.7b) estão localizados em sítios tetraédricos e todos os dezesseis íons Fe^{3+} estão supostamente localizados em sítios octaédricos. Ao cabo do procedimento de

refinamento os parâmetros de ajustamento "sig" e "Rw" apresentaram os valores 1,40886 e 19,4980 como mostra a Tabela 4.1.

Nos procedimentos seguintes foram sendo transferidos, um a um, os íons Ni^{2+} para sítios tetraédricos e sendo realizados os devidos ajustes na distribuição dos íons Fe^{3+} . Para cada distribuição sugerida para o padrão foi realizado o procedimento de refinamento e os resultados dos parâmetros de ajuste "sig" e "Rw" foram anotados na Tabela 4.1. Este procedimento foi realizado a fim de se verificar qual das possíveis distribuições de cátions no padrão melhor se ajusta aos dados experimentais. A melhor distribuição que se ajuste aos dados experimentais será aquela que apresente os menores valores dos parâmetros "sig" e "Rw" [Eves 2009, Moura 2009, Fancio 1999].

Para verificar os melhores valores de distribuição dos cátions na rede, foram traçados gráficos com os valores dos parâmetros de ajustamento e a ocupação dos íons Ni^{2+} em sítios octaédricos.

A Figura 4.6 mostra a curva do parâmetro de ajustamento "sig" e a ocupação dos íons Ni^{2+} em sítios octaédricos.

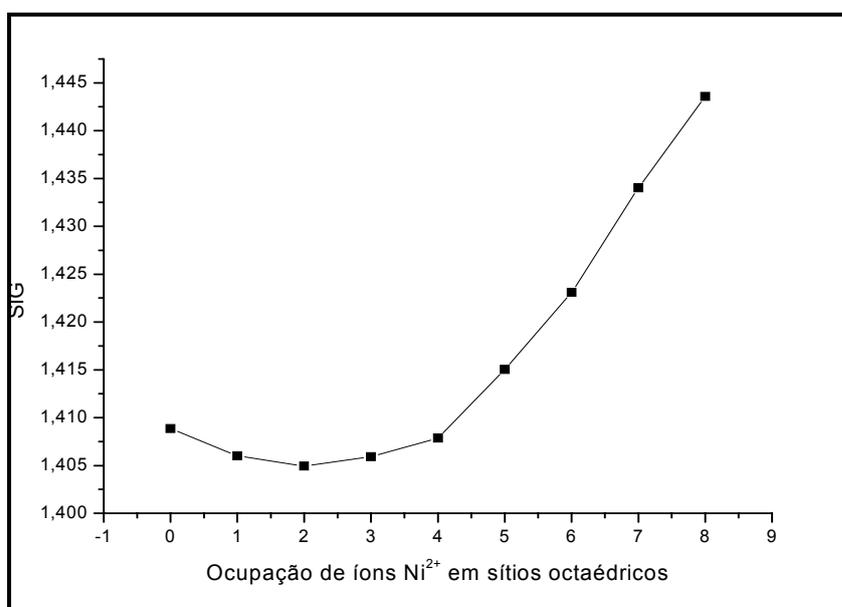


Figura 4.6 - Variação do "sig" com a ocupação de íons Ni^{2+} em sítios Octaédricos no sistema NiFe_2O_4

A Figura 4.6 mostra de forma bastante clara que o melhor valor do parâmetro de ajustamento "sig" corresponde à distribuição de cátions que contem apenas dois átomos de Ni^{2+} localizados em sítios octaédricos. A distribuição dos átomos restantes na rede cristalina, por cela unitária, corresponde à disposição dos valores constantes na linha 3 da Tabela 4.1.

A Figura 4.7 mostra a curva do parâmetro de ajustamento "Rw" e a ocupação dos íons Ni^{2+} em sítios octaédricos.

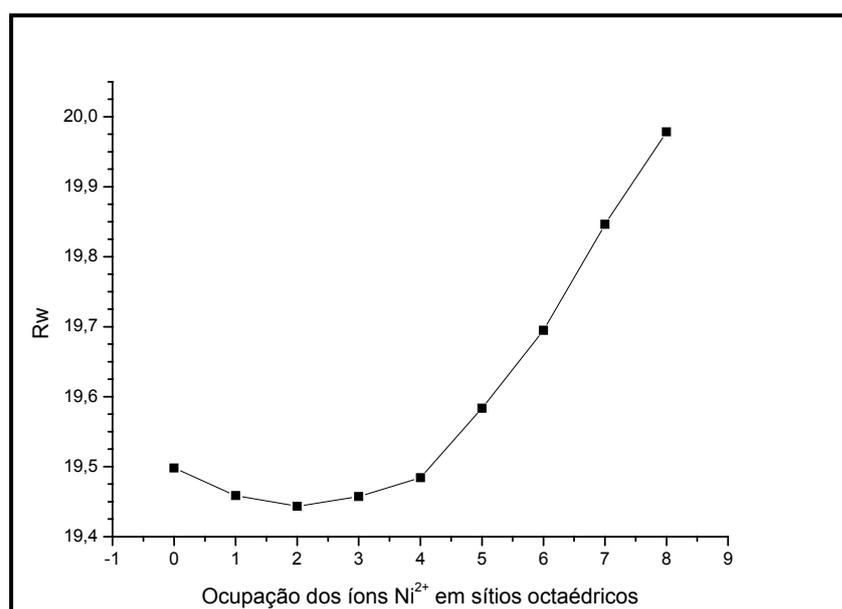


Figura 4.7 - Variação do "Rw" com a ocupação de íons Ni^{2+} em sítios octaédricos no sistema NiFe_2O_4

Assim como na Figura 4.6, a Figura 4.7 mostra que o melhor valor do parâmetro de ajustamento "Rw" corresponde à distribuição onde apenas dois íons Ni^{2+} estão localizados em sítios de simetria octaédrica.

Com base nesta análise, pode-se concluir que o processo de refinamento pelo método Rietveld, utilizando o programa Maud, aponta para uma distribuição dos cátions na rede cristalina conforme a apresentada na linha três da Tabela 4.1, ou seja, dois íons Ni^{2+} ocupando sítios tetraédricos, 6 íons Fe^{3+} ocupando o restante das posições tetraédricas, seis íons Ni^{2+} em posições octaédricas e 10 íons Fe^{3+} nas posições octaédricas restantes.

A Figura 4.8 mostra o ajustamento do padrão (linha escura) aos resultados experimentais (pontilhado azul) ao cabo do procedimento de refinamento Rietveld.

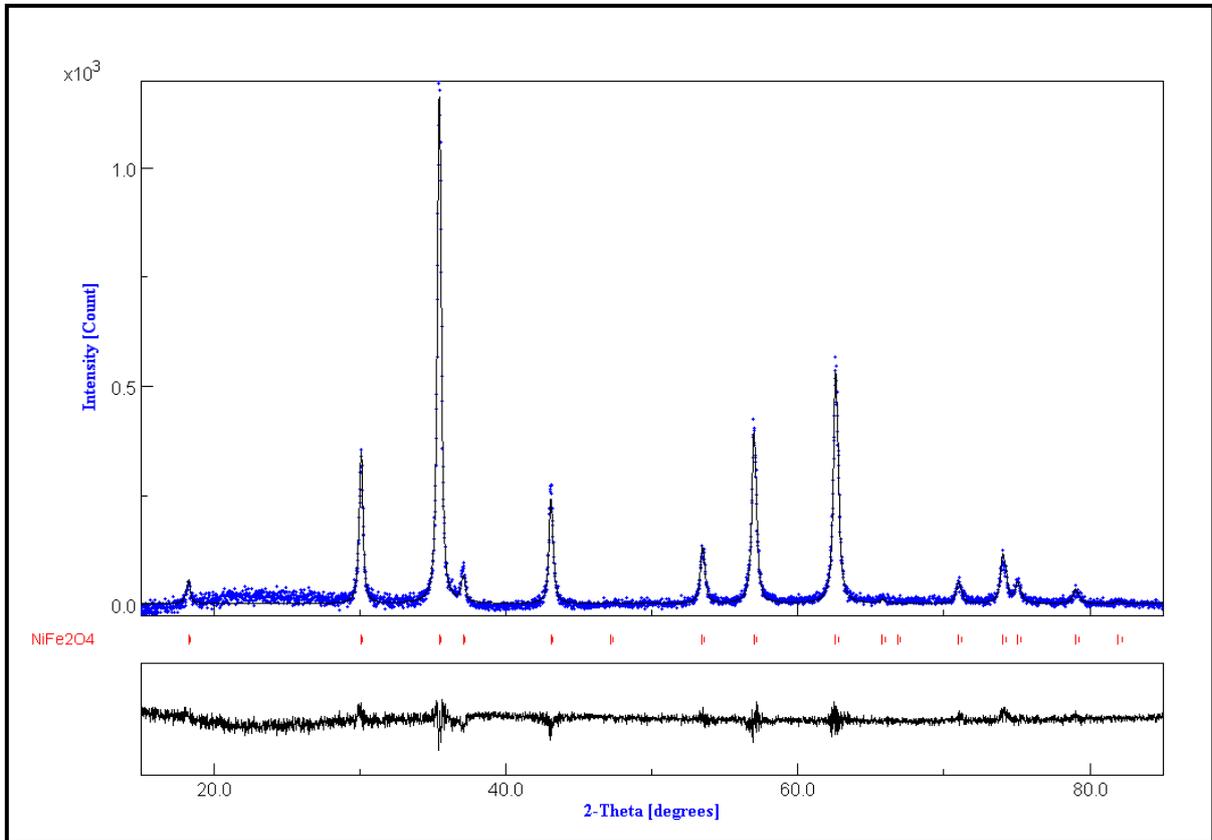


Figura 4.8 - Ajustamento do padrão da ferrita de níquel ao difratograma da amostra sintetizada.

Pode-se observar pela Figura 4.8 que os dados experimentais apresentam apenas os picos constantes no padrão observado para o espinélio de ferritas, caracterizando produtos monofásicos. Observa-se também que o processo de refinamento ajustou-se de forma bastante adequada aos dados experimentais, conseguindo uma boa cobertura dos picos, respeitando os posicionamentos e os alargamentos basais.

O parâmetro de cela, que representa a aresta da cela unitária cúbica, apresentou o valor de 8,3930 Å, e o tamanho de cristalito ficou em 41,49 nm. Estes valores foram fornecidos pelo programam “Maud” após o processo de refinamento. Ambos os valores de cristalito e parâmetro de cela estão dentro da faixa de grandeza apresentados pela literatura [Shunqing et al, 2007] .

4.4 Área superficial por adsorção de nitrogênio

Como foi mencionado na revisão bibliográfica, a área superficial dos pós é um fator bastante relevante para qualquer material que se proponha a trabalhar em catálise heterogênea, principalmente para reações gasosas. Desta forma os pós foram submetidos a análise de adsorção de nitrogênio para determinar a área superficial utilizando a metodologia desenvolvida por Brauner, Emmett e Teller, mais conhecido método "BET". Segundo a técnica de BET o diâmetro médio da partícula pode ser inferida a partir da área superficial determinada por adsorção de nitrogênio. Para tanto os pesquisadores desenvolveram a Equação 4.1, onde o diâmetro esférico médio das partículas pode ser conhecido.

$$D_{BET} = \frac{6}{D_t \cdot S_{BET}} \quad (4.1)$$

onde:

D_{BET} → Diâmetro esférico equivalente (μm)

D_t → Densidade teórica (g/cm^3)

S_{BET} → Área superficial (m^2/g)

A densidade teórica de sólidos cristalograficamente organizados, pode ser calculado a partir da soma das massas atômicas dos átomos que compõem a cela unitária dividida pelo volume da respectiva cela. O volume da cela unitária pode ser obtido a partir do parâmetro de rede fornecido pelo refinamento Rietveld, que também fornece o valor do tamanho de cristalito. A massa contida numa cela unitária pode ser obtida a partir da massa molar da ferrita multiplicada por oito, pois cada cela contém oito fórmulas, dividido pelo número de avogadro, já que estamos tratando de moléculas. A densidade teórica da ferrita de níquel é obtida pela Equação 4.2.

Massa molecular da ferrita de níquel $\rightarrow MM_{(NiFe_2O_4)} = 234,404 \text{ g}$

$$\text{Densidade teórica} = \frac{8 \times MM / N^{\circ} \text{ avogadro}}{\text{Volume cela unitária}} \quad (4.2)$$

$$\text{Densidade teórica} = \frac{8 \times 234,404 / 6,02 \times 10^{23}}{(8,393 \times 10^{-8})^3}$$

$$\text{Densidade teórica} = 5,27 \text{ g/cm}^3$$

$$D_{BET} = \frac{6}{5,27 \times 31,25} = 0,0364$$

Desta forma o diâmetro esférico médio pelo método BET foi: 36,4 nm

Os resultados de área superficial, diâmetro de partícula e a relação entre o diâmetro de partícula e tamanho de cristalito estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Parâmetros dimensionais das partículas no sistema $NiFe_2O_4$.

Área superficial	Diâmetro de partícula (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	Relação $D_{BET}/\text{cristalito}$
31 m^2/g	36,4	41,49	~ 1

Observa-se pela Tabela 4.2 que a área superficial apresentou valor de 31 m^2/g , cujo valor é característico para este tipo de material [Shunqing et al, 2007]. O diâmetro de partícula, por BET, e o tamanho de cristalito obtido pelo refinamento de raios-X apresentaram valores semelhantes, o que nos leva a concluir que cada partícula é composta de apenas um cristalito.

4.5 Fluorescência de raios X

A amostra do catalisador foi submetida à análise de fluorescência de raios X, com o intuito checar a estequiometria da ferrita produzida e verificar a existência de material orgânico. A questão de átomos de carbono na amostra, decorre do fato de que é bastante comum que catalisadores utilizados em reação de combustão apresentem, após os ensaios catalíticos, algum depósito de carbono na forma de coque decorrente de reações incompletas na superfície do catalisador. Os catalisadores investigados neste trabalho foram reavaliados após os ensaios catalíticos para verificar a presença de carbono (coque). Os resultados da análise de fluorescência de raios-X são fornecidos na forma de percentuais de óxidos simples, presentes na amostra, de cada elemento e estão expostos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Resultados da análise de Fluorescência de raios X para as amostras de NiFe_2O_4

Fe_2O_3	NiO	SO_3	SiO_2
65,87 %	31,69 %	1,48 %	0,96 %

A Tabela 4.4, mostra as massas molares (MM) das substâncias envolvidas nos cálculos seguintes.

Tabela 4.4 Massas molares das substâncias envolvidas nos cálculos

NiO (g)	Ni (g)	O (g)	Fe_2O_3 (g)	Fe (g)
74,69	58,70	15,99	159,67	55,85

Com base nos valores percentuais da Tabela 4.3 e considerando 100g da amostra pode-se verificar que a massa de níquel pode ser calculada pelo seguinte procedimento:

O percentual da massa de níquel no óxido de níquel é:

$$\begin{array}{r} 74,69 \text{ g} \text{ ----- } 100 \% \\ 58,70 \text{ g} \text{ ----- } X \% \end{array}$$

$$X = 78,6 \%$$

Ou seja, 78,6 % da massa de óxido de níquel refere-se à massa de níquel na amostra. A Tabela 4.3 mostra que em 100g da amostra 31,69g é de NiO. Então 78,6% de 31,69g será referente à massa de níquel na amostra. Procedendo o cálculo para determinar a massa de níquel nesta na amostras chegamos a:

$$\begin{array}{r} 31,69 \text{ g} \text{ ----- } 100 \% \\ X\text{g} \text{ ----- } 78,6 \% \end{array}$$

$$X = 24,91 \text{ g}$$

A massa molar da ferrita de níquel, NiFe_2O_4 , é de 234,404 g. A fórmula molecular mostra que em um mol de ferritas temos também um mol de níquel, ou seja 58,70g. A fluorescência de raios-X, mostrou que 100g da amostra apresenta uma massa de níquel de 24,91g. Por outro lado, uma amostra qualquer que contenha 100g de ferrita de níquel pura, NiFe_2O_4 , deve apresentar uma massa de níquel de:

$$\begin{array}{r} 234,404 \text{ g de ferrita} \text{ ----- } 58,70 \text{ g de níquel} \\ 100 \text{ g de ferrita} \text{ ----- } X\text{g de níquel} \end{array}$$

$$X = 25,04\text{g de níquel}$$

Comparando o valor indicado pela fluorescência de raios-X e o valor obtido do cálculo teórico, vemos que os mesmo apresentam uma concordância que pode ser considerada muito boa, pois o erro percentual é de apenas 0,52%. Isto garante que o cálculo estequiométrico utilizado para a síntese das ferritas de níquel foi bastante apurado.

Com respeito á concentração de ferro na amostra, um cálculo semelhante ao utilizado para o caso do níquel, foi utilizado.

Os dados da Tabela 4.3 mostra que em 100g da amostra 65,87g refere-se a massa do óxido de ferro III, em Fe₂O₃. O percentual da massa de ferro no óxido de ferro pode ser obtido por:

$$\begin{array}{r} 159,67 \text{ g} \text{ ----- } 100 \% \\ 2 \times 55,85 \text{ g} \text{ ----- } X \% \end{array}$$

$$X = 69,96 \%$$

Ou seja, 69,96 % da massa de óxido de ferro refere-se à massa de ferro na amostra. A Tabela 4.3 mostra que em 100g da amostra 65,87g é de Fe₂O₃. Então 69,96% de 65,87g será referente à massa de ferro na amostra. Procedendo o cálculo para determinar a massa de ferro nesta na amostras chegamos a:

$$\begin{array}{r} 65,87 \text{ g} \text{ ----- } 100 \% \\ X \text{ g} \text{ ----- } 69,96 \% \end{array}$$

$$X = 46,08 \text{ g}$$

Em um mol de ferritas temos dois mols de ferro, ou seja 111,7g. A fluorescência de raios-X, mostrou que 100g da amostra apresenta uma massa de ferro de 46,08g. Uma amostra que contenha 100g de ferrita de níquel pura, NiFe₂O₄, deve apresentar uma massa de ferro de:

$$\begin{array}{r} 234,404 \text{ g de ferrita} \text{ ----- } 111,70 \text{ g de ferro} \\ 100 \text{ g de ferrita} \text{ ----- } X \text{ g de ferro} \end{array}$$

$$X = 47,6 \text{ g de ferro}$$

Mais uma vez a massa de ferro indicada pela fluorescência e o cálculo teórico estão em boa concordância. A diferença percentual, neste caso, ficou um pouco maior do que no caso do níquel, 3,2%. A que se

considerar ainda que os reagentes utilizados nestes experimentos apresentavam grau de pureza na faixa de 98%. Os resultados da fluorescência de raios-X, que apontam para um material com boa estequiometria, estão em concordância com os resultados de difração de raios-X que apresenta materiais monofásicos.

A Tabela 4.3 mostra ainda que a amostra apresenta uma pequena contaminação de SO_3 e SiO_2 . Com respeito ao SO_3 , esta molécula está listada entre as espécies contaminantes nos frascos dos reagentes utilizados. Já óxido de silício, SiO , presente em menor quantidade, pode ser oriundo da cápsula de sílica vítrea, recipiente reacional, em duas ocasiões possíveis: primeiro durante a reação de combustão, e em uma segunda oportunidade esta contaminação pode ter sido inoculada durante o processo de maceração, realizado na própria cápsula com a ajuda de um pistilo de porcelana.

4.6 Ensaio catalítico de combustão do metano em temperatura fixa

Nesta etapa da pesquisa foi investigado o desempenho do catalisador submetendo-o a um experimento onde a temperatura foi fixada na faixa entre 300 e 600°C, ou seja, em cada corrida a temperatura foi mantida constante e o catalisador foi investigado quanto a atividade naquela temperatura, o tempo necessário para atingir o estado estacionário e estimar a longevidade do catalisador. Em cada corrida foi utilizado um catalisador recém preparado.

Em todos os experimentos desta etapa, o fluxo total dos reagentes foi mantido constante e a pressão no reator foi 15 mmHg. Esta pressão decorre da perda de carga nas tubulações e conexões do aparato experimental.

As vazões dos gases reagentes foram ajustadas para 200 mL/min para o oxigênio e 20 mL/min de metano, o que projeta uma velocidade espacial (GHSV) de 44.000 h^{-1} e um tempo de contato em torno de 0,09s.

Antes de proceder qualquer ensaio catalítico, foram realizadas corridas na faixa de temperaturas entre 300 a 600°C com os fluxos reagentes, 200 mL/min O_2 e 20 mL/min CH_4 , sem a presença do catalisador no reator. Este procedimento, comumente chamado de "branco" servirá para comparar os resultados das reações, que podem ocorrer no reator, com e sem a presença do catalisador.

4.6.1 Experimentos em branco

A Figura 4.9 mostra o resultado do cromatograma realizado pela análise dos gases reagentes atravessando o reator sem catalisador (branco) a temperatura ambiente e fluxo reacional composto de 20mL/min de CH_4 e 200 mL/min de O_2 . Pode-se identificar a posição de tempo de retenção dos gases que devem participar da reação, como reagentes e produtos.

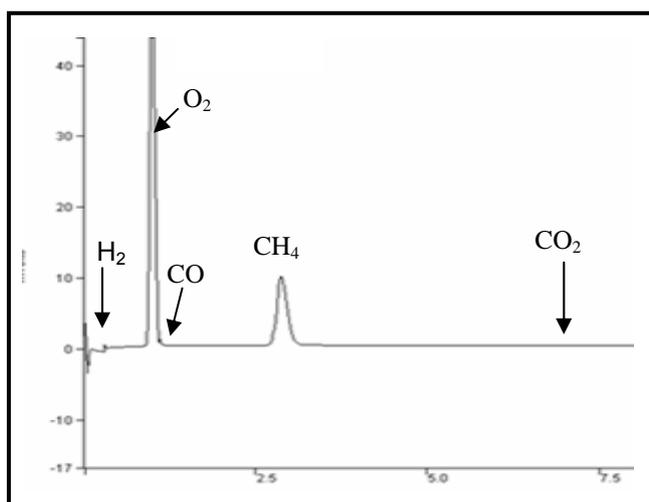


Figura 4.9 Cromatograma do branco a temperatura ambiente e fluxo reacional de 20 mL/min de CH_4 e 200 mL/min de O_2 .

Nos procedimentos das análises em branco, foram analisadas cinco injeções em cada temperatura, desde 300°C até 600°C, com passo de 50°C, e uma média das cinco medidas de cada temperatura foi utilizada como base de dados para a variação da concentração das espécies envolvidas na reação, quais sejam: CH₄; H₂; CO; CO₂.

A Tabela 4.5 mostra os resultados das médias de área para cada espécie envolvida na reação de combustão do metano.

Tabela 4.5 - Área média das espécies envolvidas na reação de combustão do metano para experimento em branco (sem catalisador)

Temperatura (°C)	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
28 (Amb)	150	0	65701	0
300	255	0	63260	955
350	435	0	61400	1180
400	488	0	61124	2190
450	665	0	60286	2290
500	725	0	59444	2398
550	765	0	58586	2455
600	1355	1780	56945	780

Com base nos resultados da Tabela 4.5 foram montados os gráficos das Figuras 4.9a e 4.9b, que mostram de forma qualitativa, a variação das áreas dos cromatogramas para o reagente e os produtos.

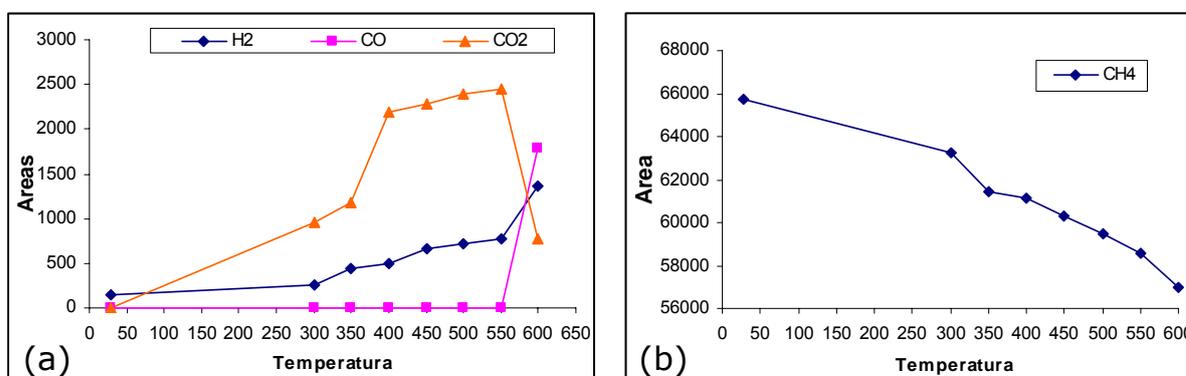


Figura 4.10 - Variação das áreas nos cromatogramas para as espécies envolvidas na reação de combustão na faixa de temperatura de 300 a 600°C sem presença do catalisador (a) produtos e (b) reagente

Na Figura 4.10a observa-se que a produção de monóxido de carbono é favorecida a partir de 600°C. A formação do dióxido de carbono é observada a partir dos 300°C e tende a aumentar até 550°C quando, então, diminui a 600°C devido a formação de CO. Observa-se ainda na Figura 4.10a que a produção de hidrogênio tem início em temperatura ambiente, como já foi comentado anteriormente, e que esta produção vai sempre aumentando com a temperatura.

Na Figura 4.10b pode-se observar que a conversão do metano não é afetada de forma considerável mesmo a temperatura de 600°C. Nesta temperatura pode-se ver que a área dos picos do cromatograma passa de 65700 à temperatura ambiente para 56945 a 600°C. Esta variação corresponde a uma conversão de apenas 14% da quantidade inicial, na temperatura de 600°C.

Após os experimentos do branco foram investigadas deu-se início aos ensaios catalíticos na faixa de temperaturas de 300°C a 600°C com passo de 50°C. Nesta etapa da pesquisa, os ensaios tinham o objetivo de verificar a atividade catalítica para cada temperatura e estimar a longevidade, já que em cada temperatura foram analisadas vinte injeções, o que leva a um tempo de análise de cerca de seis horas, considerando as rampas de aquecimento e o pré-tratamento realizado a 400°C por 40 minutos.

Nestes experimentos foram monitoradas às espécies H₂, CO, CH₄ e CO₂, sendo negligenciada a espécie O₂ porque foi utilizada em excesso e com isto apresentaria uma pequena variação de concentração durante todos os procedimentos experimentais.

A análise de conversão do metano foi averiguada segundo as variações percentuais das áreas dos picos dos cromatogramas. Desta forma, observou-se para o metano que para o fluxo utilizado (20mL/min) a área do pico no cromatograma antes de qualquer conversão, apresentava um valor médio de 65700. Este valor foi obtido a partir dos valores apresentados nos experimentos de branco à temperatura ambiente (Figura 4.9b). Esta referência de valor de área será considerada

como 100% da concentração de metano nos resultados das análises cromatográficas.

4.6.2 Experimentos à temperatura de 300°C

Os resultados das áreas dos picos dos ensaios catalíticos para reação de combustão do metano realizados a 300°C estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Áreas dos picos do cromatograma para ensaio catalítico da reação de combustão do metano 300°C

Injeção	H₂	CO	CH₄	CO₂
1	145	0	64954	1120
2	247	0	64881	1345
3	226	0	64254	1543
4	75	0	63913	1455
5	135	0	64012	1422
6	187	0	63688	1365
7	168	0	63177	1188
8	221	0	63266	1212
9	189	0	63689	1244
10	156	0	69885	1287
11	243	0	64165	1145
12	187	0	64245	1188
13	198	0	64186	1222
14	178	0	64278	1089
15	211	0	64078	1178
16	165	0	64211	1114
17	178	0	64167	1211
18	192	0	64244	1144
19	186	0	64288	1096
20	178	0	63186	1123

Com base nos dados apresentados na Tabela 4.6 foram traçados os gráficos constantes na Figura 4.11. Observe-se que o eixo "X", deste gráfico, estão ordenados o tempo de experimentação, em contraste com a Tabela 4.6 que apresenta a ordem das injeções. Vale lembrar que as

injeções eram realizadas a cada 17 minutos, como foi justificado na metodologia.

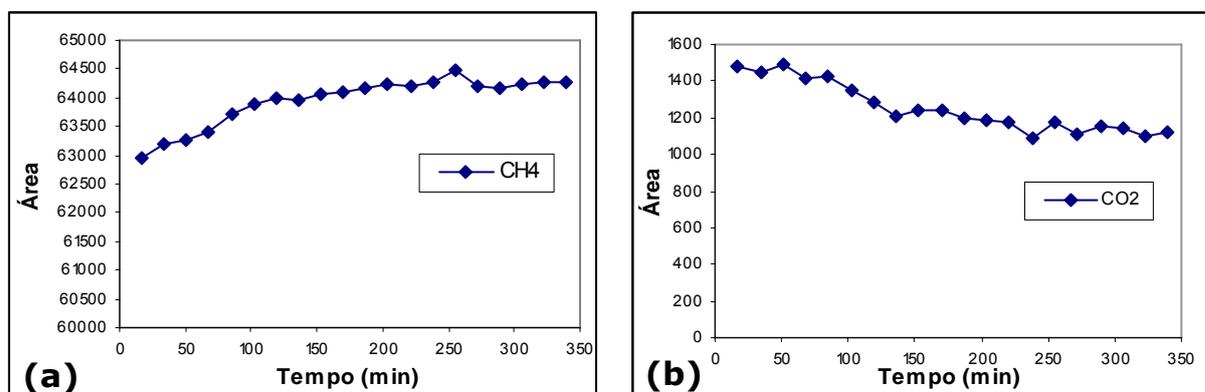


Figura 4.11 - Variação da área dos picos do ensaio a 300°C para (a) metano e (b) CO₂.

Observa-se nas Figuras 4.11a e 4.11b que na reação catalisada a 300°C, já se observa alguma conversão do metano a dióxido de carbono, a presença de pouca quantidade de hidrogênio molecular e a completa ausência de monóxido de carbono. Observa-se ainda que no início do processo a conversão é mais eficiente e que a partir do tempo de 150 minutos a reação tende ao estado estacionário, ou seja, o consumo de metano e a formação de dióxido de carbono não variam tanto.

A taxa de conversão do metano no estado estacionário para esta temperatura ainda é bastante baixa. A área média do pico de metano no estado estacionário fica em torno de 64230, o que leva a uma conversão de 2,2%, considerando que a área máxima do metano (0% de conversão) foi 65700, como estimada anteriormente.

Em relação à produção de H₂, pode-se observar na Tabela 4.6 que a partir da 16ª injeção o valor da área do pico correspondente, tende a estabilizar em torno do valor 180. No gráfico da Figura 4.9 (experimento em branco), a produção de H₂ apresentou pico com área de valor 255 para esta mesma temperatura. Desta forma pode-se concluir que o catalisador tende a inibir a formação de H₂ na reação de conversão do metano para estas condições reacionais.

4.6.3 Experimentos à temperatura de 350°C

Os resultados dos experimentos catalíticos realizados a temperatura de 350°C estão listados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Áreas dos picos do cromatograma para ensaio a 350°C

Injeção	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
1	379	0	59713	3943
2	225	0	60181	3611
3	274	0	60108	3176
4	262	0	60102	3607
5	295	0	59610	2625
6	242	0	59653	2950
7	217	0	60534	2562
8	376	0	59644	3013
9	289	0	59765	3083
10	216	0	60665	2715
11	309	0	59248	3891
12	139	0	59830	3216
13	150	0	59678	3116
14	234	0	59866	3097
15	245	0	59643	3133
16	212	0	59467	3205
17	243	0	59622	3198
18	222	0	60023	3182
19	232	0	59897	3178
20	227	0	59836	3195

Com base nos dados apresentados na Tabela 4.7 foram traçados os gráficos constantes nas Figuras 4.12a e 4.12b.

Com respeito à produção de H₂, pode-se observar que a média dos valores de área a partir da 12^a injeção, onde a reação tende ao estado estacionário, assume o valor de 210. Este valor é maior que o obtido para o experimento a 300°C, porém continua sendo menor que o valor apresentado pelo experimento branco a esta temperatura.

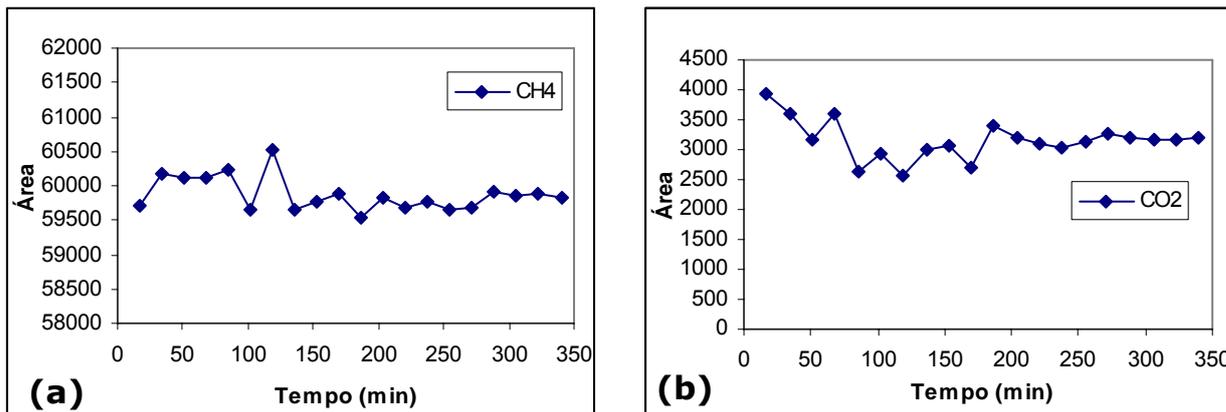


Figura 4.12 - Variação da área dos picos do ensaio a 350°C para (a) metano e (b) CO₂.

Observa-se nas Figuras 4.12a e 4.12b que na reação catalisada a 350°C, ocorre o aumento da conversão de metano a dióxido de carbono, quando comparado ao experimento anterior, a 300°C. Mais uma vez observa-se a completa ausência de monóxido de carbono. Observa-se ainda que no início do processo a conversão é mais eficiente e que a partir da 12^a injeção (200 min) a reação tende ao estado estacionário, mantendo as concentrações mais estabilizadas.

Neste experimento a taxa de conversão do metano no estado estacionário para esta temperatura apresenta um valor maior do que no experimento a 300°C. A área média dos picos de metano no estado estacionário fica em torno de 59800 o que leva a uma conversão de 9%, valor quase quatro vezes maior do que o observado a 300°C.

Com respeito á longevidade do catalisador observa-se, assim como no caso anterior, que não ocorre uma diferença considerável de atividade do catalisador no decorrer do tempo, na faixa considerada. Este fato também indica que catalisador empregado resiste bem nestas condições reacionais a temperatura de 350°C.

4.6.4 Experimentos à temperatura de 400°C

Os resultados dos experimentos catalíticos realizados a temperatura de 400°C estão listados na Tabela 4.8.

Observa-se neste experimento que a produção de hidrogênio no estado estacionário apresenta um valor médio de área em torno de 260. Mais uma vez observa-se o aumento da produção de H₂, com relação ao experimento a 350°C, com valor de área de 210. Porém, esta produção foi inferior aquela do experimento em branco cujo valor de área foi 488.

Tabela 4.8 Áreas dos picos do cromatograma para ensaio a 400°C

Injeção	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
1	275	0	9904	37632
2	157	0	10370	35879
3	195	0	12023	35787
4	304	0	13805	36631
5	267	0	14035	34867
6	227	0	14983	36723
7	252	0	19746	29650
8	224	0	14790	32692
9	216	0	15081	32471
10	186	0	14557	36133
11	164	0	15106	36549
12	245	0	17900	31068
13	267	0	14918	37719
14	295	0	16112	36950
15	245	0	15679	34165
16	256	0	16332	34664
17	216	0	16293	35745
18	268	0	16820	34912
19	290	0	16394	34868
20	272	0	17069	34888

Com base nos resultados da Tabela 4.8 foram montados os gráficos das Figuras 4.13a e 4.13b, que mostram a variação da área dos picos referentes ao consumo de metano e, conseqüente, formação de CO₂.

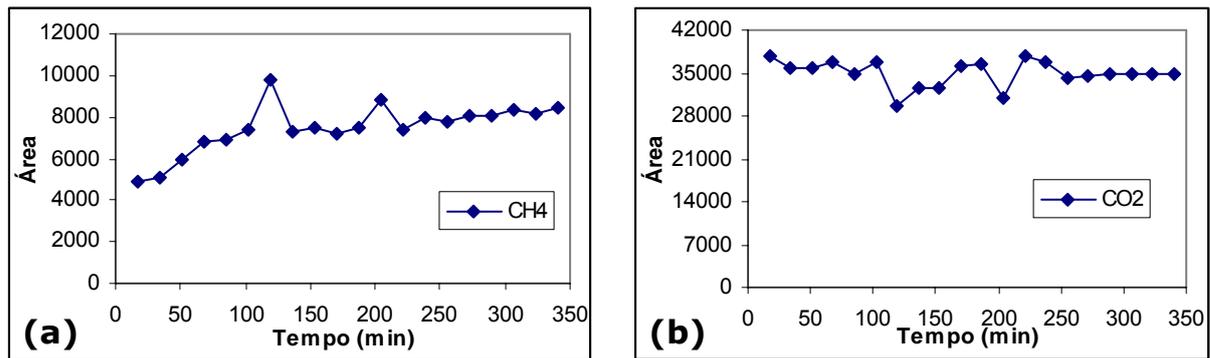


Figura 4.13 - Variação da área dos picos do ensaio a 400°C para (a) metano e (b) CO₂.

Nas Figuras 4.13a e 4.13b pode-se observar que para os experimentos catalíticos a 400°C o estado estacionário só é atingido a partir da 14^a injeção, correspondendo ao tempo de 238 minutos, aproximadamente quatro horas. Este resultado é um pouco maior quando comparado ao experimento anterior, onde o estado estacionário foi obtido a partir da 12^a injeção, correspondendo ao tempo de 204 minutos de experimentação.

Observa-se ainda que a taxa de conversão do metano já é bastante alta. O valor médio de área no estado estacionário para o metano foi 8110. Comparando este valor com o valor de área a 100% de metano (65700) chega-se a uma conversão de 75%. Este valor de conversão é bastante elevado para esta temperatura, 400°C, quando comparado aos valores obtidos em vários outros trabalhos publicados na literatura [Somsak 2009, Jie Cheng 2009, Yongxin 2008, Assaf 2005, Yeh 2004, Moon et al 2001, Cristine et al 2000, Artzzu-Duart 1999], citados na revisão bibliográfica, que apresentaram valores de conversão, para esta temperatura, na faixa de 2 a 10%.

Também neste experimento, não se observou a presença de monóxido de carbono em nenhuma das injeções.

A título de comparação, as Figuras 4.14a e 4.14b apresentam os cromatogramas das corridas realizadas a 400°C na ausência e na presença do catalisador no reator, nas mesmas condições de fluxos reacionais.

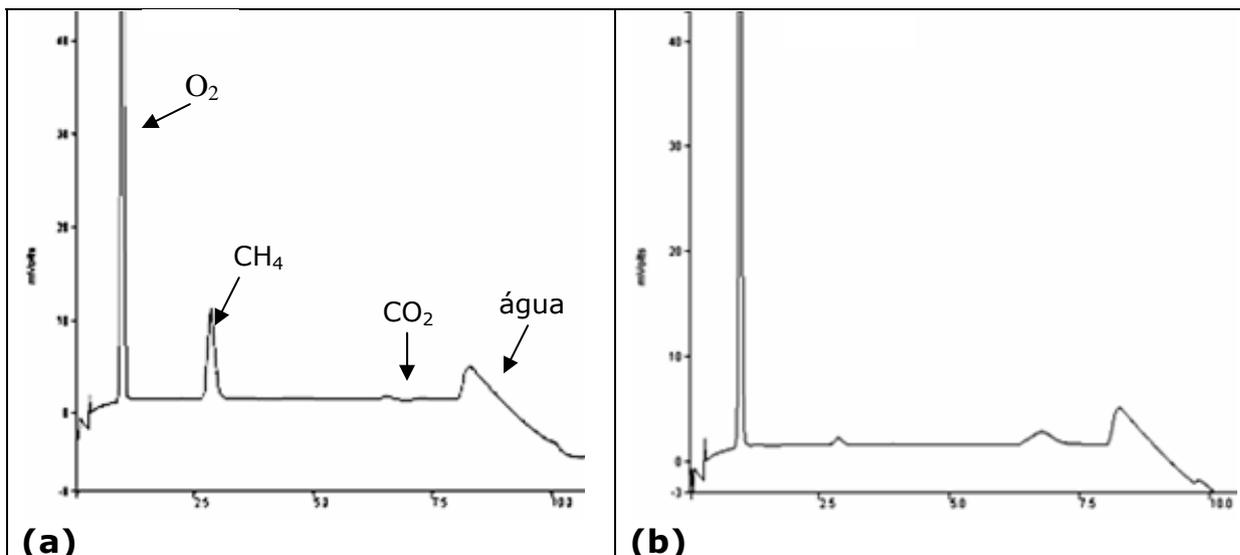


Figura 4.14 - Cromatogramas das corridas a 400°C sendo (a) reator sem catalisador e (b) com catalisador

Pelas Figuras 4.14a e 4.14b fica bastante evidenciada a atividade do catalisador para esta temperatura de reação.

4.6.5 Experimentos à temperatura de 450°C

Os resultados dos experimentos catalíticos realizados a temperatura de 450°C estão listados na Tabela 4.9.

Neste experimento o estado estacionário pode ser observado a partir da 15ª injeção (255 minutos).

Analisando o comportamento da produção de hidrogênio, pode-se observar que houve um aumento na área média dos picos que passou a assumir um valor de 340, enquanto no experimento anterior a área média assumia o valor de 210. Para o experimento em branco, nesta temperatura, o valor médio da área do hidrogênio assumiu o valor de 665, evidenciando assim a inibição da produção de hidrogênio pelo catalisador, para estas condições reacionais.

Tabela 4.9 Áreas dos picos do cromatograma para ensaio a 450°C

Injeção	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
1	454	0	3229	38761
2	298	0	3381	36955
3	237	0	3920	36861
4	301	0	4501	37730
5	267	0	4576	35913
6	252	0	4885	33825
7	433	0	4438	36540
8	287	0	4822	33673
9	216	0	4917	33445
10	510	0	4446	37217
11	257	0	4925	37645
12	392	0	5836	32000
13	371	0	5464	38851
14	222	0	5253	38059
15	264	0	5112	35190
16	222	0	5395	35704
17	264	0	5312	36817
18	303	0	5184	35959
19	252	0	5345	35914
20	394	0	5565	34935

Com base nos resultados da Tabela 4.9 foram montados os gráficos das Figuras 4.15a e 4.15b, que mostram a variação da área dos picos referentes ao consumo de metano e a consequente formação de CO₂.

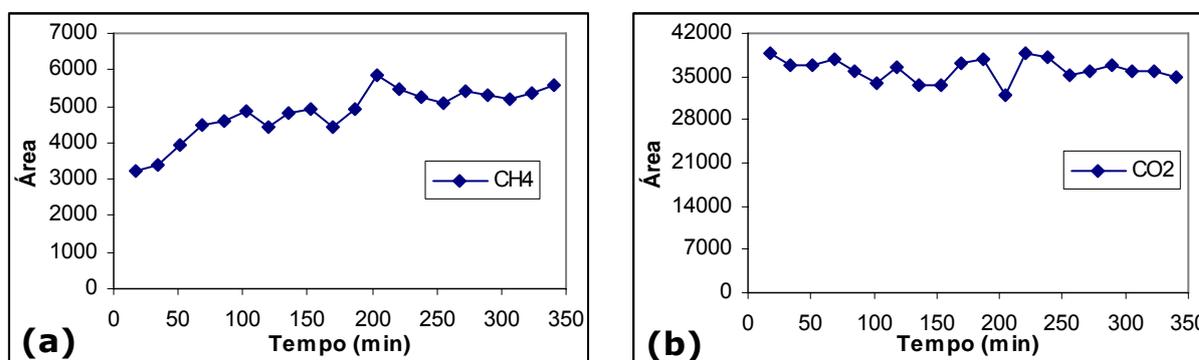


Figura 4.15 - Variação da área dos picos do ensaio a 450°C para (a) metano e (b) CO₂.

Os resultados dos ensaios a 450°C mostram que a área média dos picos do metano quando a reação atinge o estado estacionário (a partir da

15ª injeção) assume um valor de 5310. Este valor de área aponta para uma taxa de conversão do metano a CO₂ de 92%, sendo o valor bastante expressivo quando comparado a ensaios catalíticos que utilizam óxidos como elemento ativo [Sonsak et al 2009, Jie Cheng et al 2009, Shunqing e Xialoai 2007, Urbano e Assaf 2005, Moon et al 2001], que apresentaram conversão entre 5 e 30% para esta temperatura. Observa-se ainda que não houve produção de monóxido de carbono nestes ensaios.

4.6.6 Experimentos à temperatura de 500°C

Os resultados dos experimentos catalíticos realizados a temperatura de 500°C estão listados na Tabela 4.10, em que observa-se que o estado estacionário pode ser considerado a partir da 14ª injeção, ou seja, em 238 minutos. Também nestes experimentos não foi detectado a formação de monóxido de carbono como produto da reação.

Tabela 4.10 Áreas dos picos do cromatograma para ensaio a 500°C

Injeção	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
1	197	0	211	38536
2	174	0	185	38476
3	266	0	168	38051
4	438	0	115	37717
5	246	0	511	37586
6	238	0	348	37974
7	205	0	199	38584
8	162	0	646	37006
9	176	0	467	37100
10	213	0	577	37618
11	243	0	650	36929
12	316	0	858	36813
13	175	0	765	36821
14	162	0	839	36956
15	177	0	812	36854
16	185	0	856	36658
17	198	0	869	36886
18	181	0	846	36654
19	202	0	868	36388
20	195	0	845	36588

Observa-se também, na Tabela 4.10 que neste caso a produção de hidrogênio apresenta um valor médio de área no estado estacionário, de 185. Este valor é superior apenas aquele obtido nos ensaios a 300°C. Por outro lado, a conversão de metano a dióxido de carbono sofre mais um aumento considerável.

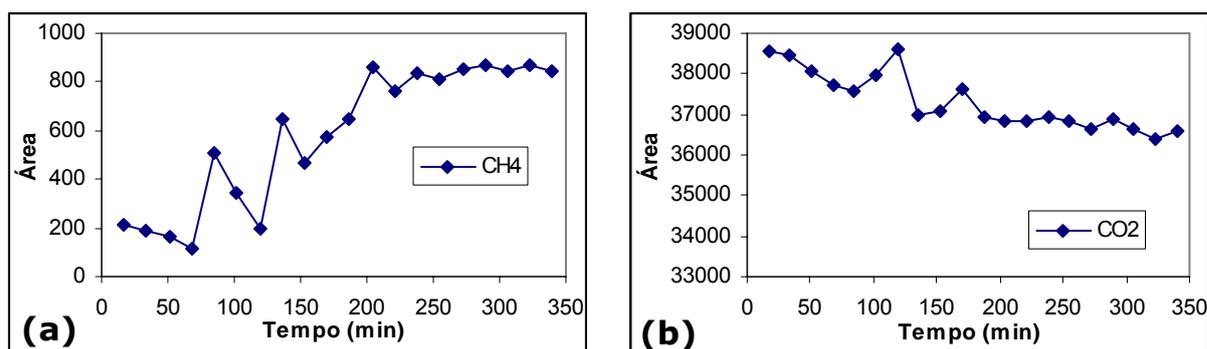


Figura 4.16 - Variação da área dos picos do ensaio a 500°C para (a) metano e (b) CO₂.

Pelas Figuras 4.16a e 4.16b, montadas com base na Tabela 4.10, percebe-se que o estado estacionário é atingido na 14^a injeção. O valor médio de área dos picos de metano no estado estacionário assume o valor de 848 para este experimento. Este resultado aponta para uma taxa de conversão de 98,7%.

As Figuras 4.17a e 4.17b apresentam os cromatogramas das corridas realizadas a 500°C na ausência e presença do catalisador.

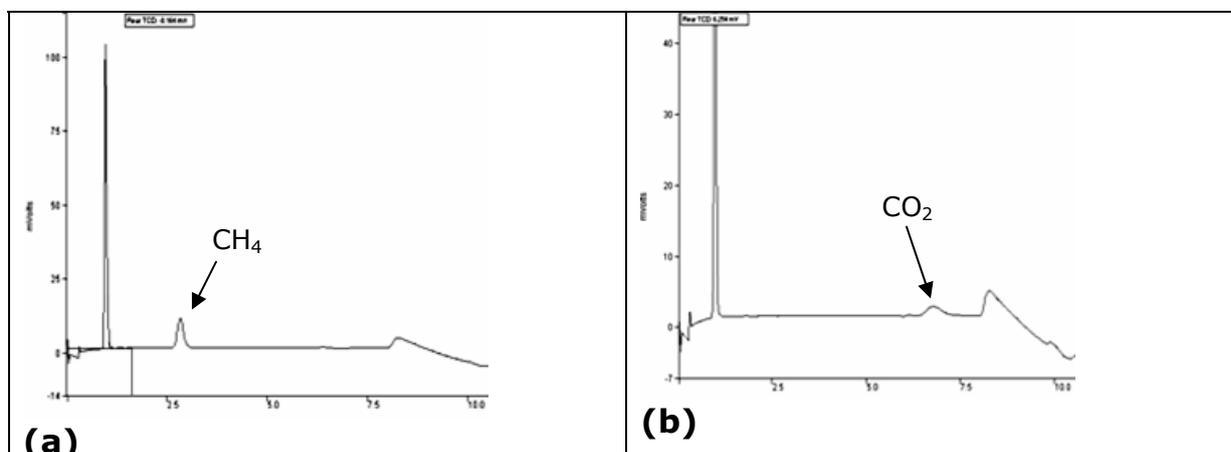


Figura 4.17 - Cromatogramas das corridas a 500°C sendo (a) reator

sem catalisador e (b) com catalisador

Na Figura 4.17a pode-se observar que a conversão do metano, no experimento sem catalisador é praticamente nula para a temperatura de 500°C. Por outro lado, a Figura 4.17b mostra que na presença do catalisador a conversão do metano a CO₂ é visualmente completa, pois nesta resolução, não se observa o pico do metano, embora o aparelho detecte ainda uma pequena quantidade deste reagente.

4.6.7 Experimentos à temperatura de 550°C

Os resultados dos experimentos catalíticos realizados a temperatura de 550°C estão listados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 Áreas dos picos do cromatograma para ensaio a 550°C

Injeção	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
1	47	0	0	39562
2	250	0	23	39410
3	321	0	0	39153
4	361	0	0	39187
5	266	0	0	39750
6	324	0	0	39629
7	237	0	140	38664
8	124	0	0	39956
9	172	0	180	38747
10	525	0	306	38217
11	257	0	370	37893
12	154	0	0	39883
13	463	0	295	37762
14	199	0	329	37919
15	283	0	398	38131
16	223	0	437	37979
17	323	0	467	38011
18	185	0	478	38337
19	293	0	471	38592
20	238	0	478	38694

Com base nos dados da Tabela 4.11 foi traçados os gráficos das Figuras 4.18a e 4.18b. Observa-se pela Tabela 4.11 que o estado

estacionário apenas é obtido a partir da 16ª injeção. A produção de hidrogênio apresentou um valor médio de área de 252. A produção de hidrogênio voltou a aumentar depois de drástica queda observada no experimento anterior. Neste experimento, também não foi detectada a presença de monóxido de carbono.

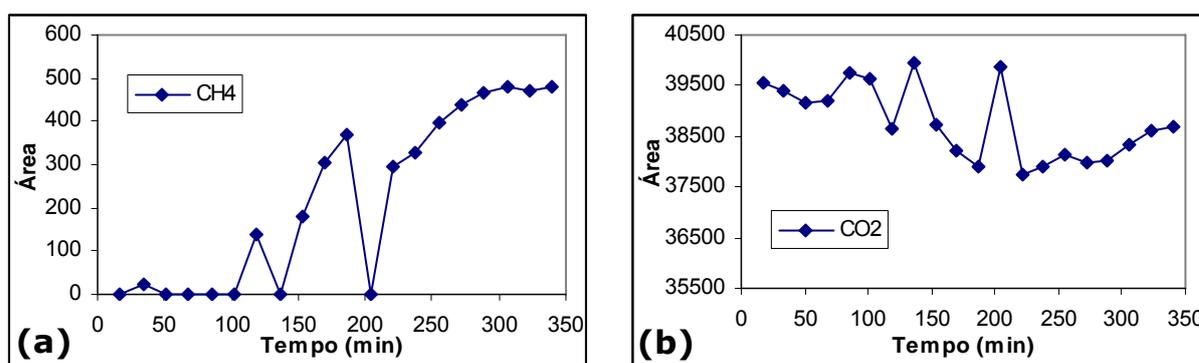


Figura 4.18 - Variação da área dos picos do ensaio a 550°C para (a) metano e (b) CO₂.

Pela Figura 4.18a observa-se que este experimento apresentou, em várias injeções, a conversão total do metano, embora que no estado estacionário a área média dos picos do mesmo tenha assumido o valor de 466. Este valor de área corresponde a uma conversão de 99,3%. Na Figura 4.18b, observa-se que a área do pico de CO₂ que corresponde a 100% da conversão do metano fica em torno de 39700.

4.6.8 Experimentos à temperatura de 600°C

A tabela 4.12 mostra os resultados obtidos pelos ensaios catalíticos a 600°C.

Tabela 4.12 Áreas dos picos do cromatograma para ensaio a 600°C

Injeção	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
1	75	0	0	39571
2	89	0	0	39535
3	213	0	308	38156
4	234	0	0	39551
5	290	0	67	37674
6	237	0	301	33017
7	493	0	235	30264
8	160	0	86	39127
9	333	0	389	37880
10	412	0	0	39417
11	297	0	141	38091
12	298	0	551	37429
13	206	0	520	36526
14	140	0	0	39608
15	127	0	326	37014
16	223	0	313	37478
17	220	0	146	38125
18	185	0	0	39426
19	243	0	158	37563
20	218	0	216	37122

Com base nos resultados da Tabela 4.12 foram traçados os gráficos da Figura 4.19.

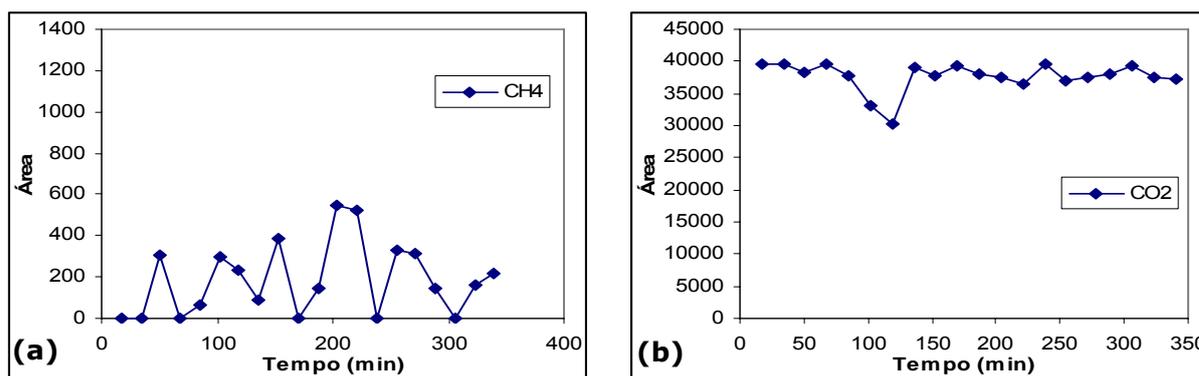


Figura 4.19 - Variação da área dos picos do ensaio a 600°C para (a) metano e (b) CO₂.

A Figura 4.19a mostra que para este experimento não se pode determinar claramente um estado estacionário para a reação. Isto se deve ao fato de estarmos trabalhando no limite de conversão, e tendo em vista que nenhuma reação, a rigor, ocorre completamente. Por outro lado, deve

ser considerado também, que as reações catalisadas heterogeneamente dependem do estado de cobertura do catalisador pelas espécies reagentes, como foi discutido no Capítulo 2 e no decorrer do fluxo reacional, esta cobertura pode sofrer alterações temporárias. Considerando-se a décima injeção, que assume o maior valor de área para este experimento (410), pode-se perceber que a variação máxima de área que pode ocorrer, comparando com a área do metano a 0% de conversão (65700) é de 0,62%. Isto mostra que apesar de ser visualizada na Figura 4.19a uma variação, um tanto gritante, esta variação quando comparada ao valor na entrada da alimentação do reator é irrisória, 0,62%.

Outro fato bastante importante, na Tabela 4.12 é que mesmo a 600°C não se observa formação de monóxido de carbono. Este fato aliado ao abaixamento da temperatura de reação, que atinge 98,7% a 500°C, atinge o objetivo inicial deste trabalho, que projeta a redução da emissão de poluentes durante a queima do gás natural em turbinas combustoras.

4.6.9 Resumo dos experimentos a temperatura constante

Neste ítem será feito, em uma primeira etapa, um apanhado dos resultados dos experimentos catalíticos, focando a conversão do metano, ou seja, a eficiência do catalisador para a reação de combustão completa do metano. Em uma segunda etapa será feita uma comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os resultados já publicados na literatura para a mesma reação de combustão, porém com catalisadores e condições reacionais variadas. Vale destacar que a literatura que será citada foi bem apresentada e discutida na revisão no capítulo 2.

A Tabela 4.13 resume os resultados de conversão de metano a cada temperatura trabalhada.

Tabela 4.13 Resumo dos valores de conversão

Temperatura (°C)	Área do Pico	Conversão (%)
300	64230	2,2
350	59800	9,0
400	8810	75,0
450	5310	92,0
500	848	98,7
550	466	99,3
600	250	99,9

Com base nos valores de conversão da Tabela 4.13 foi montada a Figura 4.20. Este gráfico mostra que a partir de 400°C o catalisador já apresenta um grau de conversão bastante expressivo, com valor de 75%. A 450°C, a taxa de conversão supera os noventa por cento, atingindo 92%. Comparando estes resultados com os trabalhos publicados em literatura internacional, observamos que os resultados obtidos com o catalisador à base de ferrita de níquel está entre os experimentos mais bem sucedidos para a reação de combustão completa do metano.

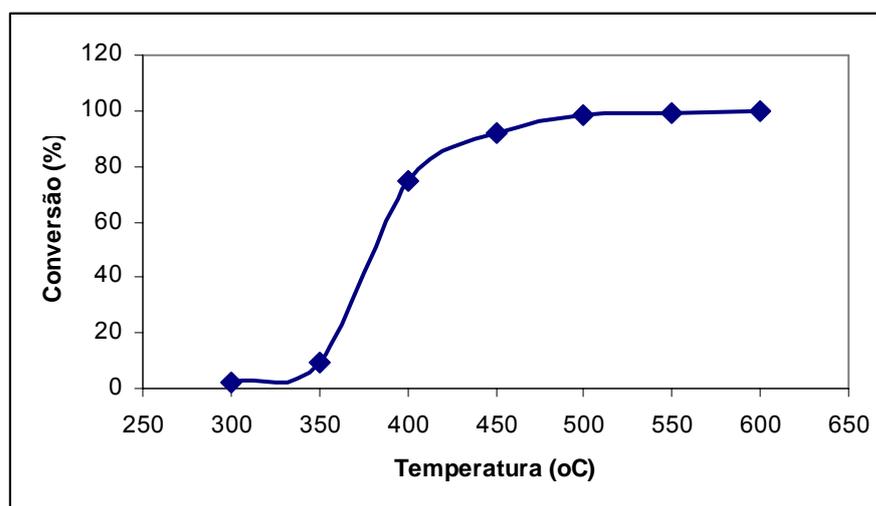


Figura 4.20 Curva de conversão do metano

Outro ponto importante a ser comparado, é o custo de produção do nosso catalisador que utiliza apenas a ferrita de níquel, como elemento

ativo, que não exige muitos recursos para sua preparação e obtida a partir de reagentes de fácil acesso.

Somsak et al [2009] que investigaram a atividade catalítica dos sistemas $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ e $\text{NiO}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ para a combustão do metano, obtiveram conversão acima de 90% à temperatura a partir de 600°C. Em nossos resultados, além de se trabalhar com um sistema mais simples e de custo menor, visto que não utiliza elementos caros como cério e zircônia, observou-se conversão acima de 90% em temperatura em torno de 450°C.

Yongxin et al [2008], investigaram a atividade de uma série de catalisadores $\text{M}(=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu})/(\text{CeO}_2)_x-(\text{MgO})_{1-x}$ em reator de quartzo de leito fixo, a pressão ambiente, utilizando uma massa de catalisador de 500mg. Todos os catalisadores apresentaram atividade bastante semelhante, sendo o mais ativo o sistema à base de cobre, que apresentou valor de conversão do metano de 90% em temperaturas em torno de 475°C. Assim como no trabalho anterior, nosso catalisador apresentou uma atividade catalítica em temperatura mais baixa para a mesma taxa de conversão.

Jie Cheng et al [2009], investigam a atividade catalítica para a conversão do metano para os sistemas $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{TM}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}\text{O}_{7-\delta}$ com $\text{TM} = \text{Fe}, \text{Mn}$ e Co . Os autores verificaram que para a composição que apresenta os melhores valores de conversão foi a do sistema do pirocloro sem substituição, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Mesmo assim, esta composição só apresenta uma conversão de 90% a temperatura em torno de 660°C.

Os pesquisadores, Moura e Pinto [2007], investigaram a conversão do metano sobre catalisador de paládio suportado em alumina. Após alguns processos de impregnação, redução e oxidação a atividade catalítica foi avaliada em reator de vidro pirex. Os resultados mostram que atividade dos catalisadores mostra uma taxa de conversão de 90% a temperatura em torno de 390°C. Este valor de temperatura é melhor do que obtido no experimento (460°C). Apesar de ser um resultado bastante expressivo, vale ressaltar que o paládio é bastante conhecido pela sua

atividade em catálise, mas os custos destes produtos tendem a inibir a aplicabilidade destes materiais em processos industriais. Outro aspecto relevante neste trabalho é que o paládio foi utilizado na forma metálica o que pode implicar em processo de envenenamento e desativação do catalisador, em condições mais severas de temperatura e tempo de trabalho prolongado.

Artizzu-Duart et al [1999] investigaram a atividade catalítica do hexa-aluminato de bário substituído por cobre e manganês. Os autores ressaltam as altas temperaturas desenvolvidas nos combustores, o que exige materiais de alta estabilidade térmica como os hexa-aluminatos. Os resultados dos ensaios catalíticos mostraram as composições que apresentavam os melhores desempenhos eram os hexa-aluminatos substituídos por manganês. Tais composições apresentavam taxa de conversão de 90% em temperaturas próximas a 670°C.

Simplício [2005] avaliou a atividade catalítica de catalisadores de óxido de paládio suportados em alumina. Para os ensaios, o mesmo utilizou um reator de quartzo, massa de catalisador de 100mg. A pesquisadora realizou vários processos de preparo dos catalisadores e observou que os melhores resultados apresentavam uma taxa de conversão de 90% a temperaturas em torno de 380°C. Mais uma vez, o paládio mostra uma alta atividade no tocante à catálise heterogênea para a reação de combustão do metano.

O método do citrato ou Pechini foi utilizado por Urbano e Assaf [2005] para sintetizar catalisadores do tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, com x definido como 0; 0,3 e 0,5, visando avaliar o efeito da substituição parcial de La por Sr, no desempenho catalítico desta perovskita na reação de combustão do metano. Os autores verificaram que o sistema $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ apresentou o melhor resultado para conversão do metano, atingindo a taxa de 90% a temperatura em torno de 700°C.

Em resumo, pode-se observar através das comparações realizadas entre o catalisador desenvolvido neste trabalho e os apresentados pela literatura, que a ferrita de níquel, produzida por reação de combustão,

está entre os melhores catalisadores já apresentados para a reação de combustão completa do metano. Dos sete trabalhos apresentados apenas dois apresentaram desempenho um pouco melhor do que a ferrita de níquel. Estes dois trabalhos tinham como elemento ativo o paládio, que é bastante reconhecido pela sua excelente atividade catalítica. Por outro lado o paládio apresenta um custo muito elevado o que dificulta sua aplicação industrial.

Com respeito aos demais trabalhos observa-se que a ferrita de níquel apresenta uma atividade catalítica bastante superior para a reação de combustão do metano.

4.6.10 Análise dos catalisadores após os ensaios catalíticos

Após cada corrida catalítica o catalisador foi recolhido e reservado em porta-amostra para serem reavaliados com respeito a área superficial e análise elementar por fluorescência de raios-X.

A Tabela 4.13 mostra os valores de área superficial dos catalisadores utilizados em cada temperatura de reação. A amostra do catalisador trabalhado a 600°C foi reservada para análise de fluorescência de raios-X, não utilizada para medida de área superficial. Este procedimento fez-se necessário, pois a massa de catalisador recuperado do reator, após os ensaios, não era suficiente para proceder as duas análises. Com isto, o catalisador utilizado a 600°C foi escolhido por ter sido a maior temperatura de trabalho e apresentar conversão próxima a 100%. Esta amostra deveria ser a mais propensa a apresentar carbono na forma de coque, como resultado da reação de combustão do metano, devido principalmente ao alto grau de conversão.

Tabela 4.14 Área superficial dos catalisadores após ensaios catalíticos

Temperatura (°C)	Área BET m ² /g
300	29,87
350	25.95
400	16.69
450	12.48
500	13.82
550	10.72

A área superficial da ferrita obtida direto da combustão, antes de qualquer ensaio catalítico, apresentou um valor de 31 m²/g, como mostra os resultados apresentados na Tabela 4.2. Os resultados apresentados na Tabela 4.14 mostram de forma bastante clara que a área superficial tende a diminuir com o aumento da temperatura de reação.

A Figura 4.21 mostra o comportamento da variação da área superficial com a temperatura de reação.

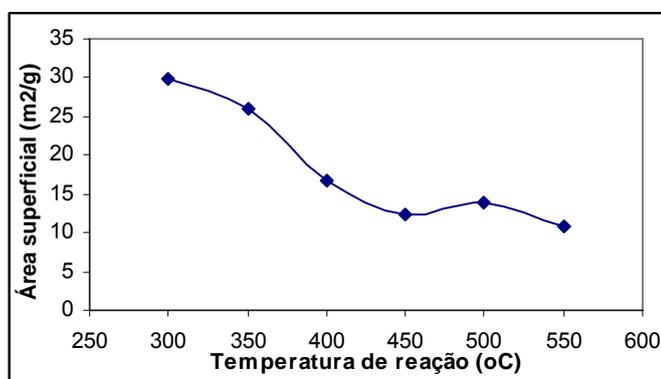


Figura 4.21 - Variação da área superficial com a temperatura de reação

A diminuição da área superficial com o aumento da temperatura de reação é um comportamento já esperado tendo em vista que materiais cerâmicos quando submetidos a temperaturas elevadas tendem a promover um crescimento de grão e a conseqüente redução da área superficial. No entanto, ressalta-se que a temperatura a qual estavam submetidos os catalisadores não era reflexo apenas da energia térmica fornecida pelo forno. A reação de combustão também libera energia que

adicionada àquela fornecida pelo forno promove um aumento de temperatura sobre o catalisador. Desta forma, a temperatura informada pelo controlador do forno não pode ser considerada como a temperatura de trabalho do catalisador.

A Figura 4.21 mostra o aspecto da curva de diminuição da área superficial com o aumento da temperatura. Observa-se, que a tendência é interrompida na temperatura de 500°C. Este fato mostra que a melhor temperatura de reação para este catalisador seria de 500°C, pois nesta o catalisador apresenta uma conversão de mais de 98% e uma redução na área superficial menor quando comparada aos ensaios realizados a 450°C e 550°C

O resultado de fluorescência de raios-X para a amostra recolhida após a corrida catalítica a 600°C está apresentado na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 Resultados de fluorescência de raios X para o catalisador recolhido a 600°C

Fe ₂ O ₃	NiO	SiO ₂
66,67 %	31,96 %	1,36 %

Observa-se na Tabela 4.15 a ausência da espécie SO₃, ocorrida na fluorescência realizada antes do ensaio catalítico. Observa-se também um pequeno aumento na percentagem de todas as espécies, que pode ser atribuído a ausência do grupo sulfato. Este pequeno incremento nas percentagens mostra que a estrutura química da ferrita não foi alterada durante o experimento catalítico. Apesar de não ter sido realizada a medida de área superficial, para a amostra experimentada a 600°C, pode-se inferir, a partir do gráfico da Figura 4.21, que a área deveria apresentar um valor próximo a 9 m²/g. Outra grande informação obtida pela análise de fluorescência de raios X, é que a amostra de catalisador dos ensaios a 600°C, não apresenta formação de coque depositado no catalisador. Este fato mostra que o catalisador investigado, além de apresentar uma grande atividade para a reação de combustão do metano,

tende a ter uma longevidade bastante interessante devido à habilidade de não formar coque, o que em caso contrário poderia levar a desativação prematura do catalisador.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os experimentos catalíticos investigados neste trabalho mostraram-se bastante válidos, tendo em vista que vários artigos científicos tem sido apresentados na literatura, visando o desenvolvimento de catalisadores para a reação de combustão completa do gás natural. Estes trabalhos assumem uma grande importância, principalmente neste momento em que a preocupação com o aquecimento global, decorrente da emissão de gases poluentes originados pelo consumo de combustíveis fósseis, é objeto de preocupação de toda comunidade científica e política, pois esta intimamente relacionada com a qualidade de vida e com a própria existência humana na terra.

As principais conclusões que podemos obter deste trabalho são:

- 1.** A síntese por reação de combustão mostrou ser uma via bastante interessante para produção de catalisadores a base de ferrita de níquel, tendo sido possível conseguir um material de alta qualidade com respeito à pureza e tamanho de partícula e atividade catalítica.
- 2.** Os resultados de difração de raios-X, apresentaram um material monofásico com alto valor de cristalinidade, e com o processo de refinamento de Rietveld foi possível determinar a distribuição dos cátions na rede cristalina.
- 3.** A estequiometria proposta na síntese pode ser confirmada pela análise de fluorescência de raios-X, mais uma vez confirmando que o método de síntese é bastante apurado.
- 4.** As partículas obtidas direto da síntese, sem processos de calcinação, mostram tamanho de grão em escala nanométrica com área superficial em torno de $31 \text{ m}^2/\text{g}$, o que é bastante favorável para aplicações como catalisadores.

- 5.** Os ensaios catalíticos de reação de decomposição do metano mostraram que o catalisador proposto apresentou uma atividade surpreendente quando comparado a catalisadores publicados na literatura.
- 6.** O catalisador a base de ferrita de níquel apresentou uma taxa de conversão superior a 90% a uma temperatura de 450°C. Esta taxa de conversão aliada ao baixo custo de produção, o torna um material bastante promissor para aplicações industriais em turbina combustoras, bastante utilizadas em centrais termoelétricas.
- 7.** Observou-se ainda através dos resultados catalíticos que o catalisador apresentou ótima seletividade para a reação de combustão do metano. Este resultado é respaldado pela ausência de produção de monóxido de carbono (CO) além de diminuir a produção de H₂ quando comparado com o experimento em branco.
- 8.** As análises do catalisador após os ensaios catalíticos mostraram que estes podem sofrer alguma diminuição na área superficial com o aumento da temperatura de reação. Porém este comportamento não afetou de forma significativa a atividade, tendo em vistas os bons resultados obtidos mesmo depois de cinco horas de atividade. Estes resultados mostraram também que o melhor desempenho deste catalisador é alcançado na temperatura de 500°C. Nesta temperatura a conversão se aproxima bastante do máximo possível, além de apresentar uma menor redução da área superficial quando comparada aos experimentos adjacentes a 450 e 550°C
- 9.** A fluorescência de raios-X realizada na amostra submetida a 600°C, mostrou que o catalisador não sofre envenenamento pela formação de coque como produto da reação de combustão incompleta do

metano. Este fato é um grande indicativo de que este catalisador deve apresentar uma longevidade bastante considerável.

10. Os catalisadores que apresentaram desempenho superior ao que foi proposto neste trabalho são de custo muito elevado, tendo em vista que o elemento ativo é o paládio. Desta forma, ferritas de níquel se mostraram como potenciais catalisadores em reações de combustão do metano indicando característica como alta atividade, seletividade, especificidade e capacidade de reutilização. Este aspecto a credenciam como catalisadores heterogêneos competitivos neste tipo de aplicação.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

Albarici, V.C.; M. T. Escote; E. Orhan; R. C. Lima; J. A. Varela; E. Longo; E. R. Leite. Influência do método de síntese na obtenção de pós de Na₂TiSiO₅; Cerâmica, v. 51; p. 289-295; 2005

Alifanti, M.; N. Blangenois, M. Florea, B. Delmon; Supported Co-based perovskites as catalysts; Applied Catalysis A: General; v.280; p.255–265; (2005)

Anuradha, T.V., S. Ranganathan, Tanu Mimani, K.C. Patil; Combustion Synthesis of Nanostructured Barium Titanate; V.44, p.2237–2241, 2001

Artizzu-Duart, P.; Y. Brullé, F. Gaillard, E. Garbowski, N. Guillaume; M. Primet; Catalytic combustion of methane over copper- and manganese-substituted barium hexaaluminates; Catalysis Today 54 (1999) 181–190

Candeia, Roberlucia Araújo, *Síntese e Caracterização de Pigmentos Cerâmicos a Base de Ferritas*, Dissertação de Mestrado, DQ-UFPB, 2004.

CHOUDHARY, T.V.; BANERJEE, S.; CHOUDHARY, V.R. Catalysts for combustion of methane and lower alkanes; Applied Catalysis A: General; v. 234; p. 1-23; 2002.

Christine Bozo, Nolven Guillaume, Edouard Garbowski, Michel Primet
Combustion of methane on CeO₂–ZrO₂ based catalysts Catalysis Today; v. 59; p. 33–45; 2000

CIMINO, S.; BENEDETTO, A.; PIRONE, R.; RUSSO, G. CO, H₂ or C₃H₈ assisted catalytic combustion of methane over supported LaMnO₃ monoliths. Catalysis Today, v. 83, p. 33-43, 2003.

COLUSSI, S.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G.; TROVARELLI, A. The role of rare earth oxides as promoters and stabilizers in combustion catalysts. Journal of Alloys and Compounds, v. 374, p. 387-392, 2004

Costa, A.C.F.M.; V.J. Silva, D.R. Cornejo, M.R. Morelli, R.H.G.A. Kiminami, L. Gama; Magnetic and structural properties of NiFe₂O₄ ferrite nanopowder doped with Zn²⁺; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008) 370–372

Costa, Ana Cristina F.M., *Síntese Por Reação de Combustão, Sinterização e Caracterização de Ferritas Ni-Zn*, Tese de Doutorado, DEMA-UFSCar, 2002

Cunha, Fernando Portela; Lucianna da Gama, J. B. Lucena Oliveira, Ruth H. G.A. Kiminami; Ana Cristina F. M. Costa; Influence of the Addition of

Cu on the Synthesis and Powders Characteristics of $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ferrites. Petec 2003

El-Sayed, A.M.; *Ceramics International*; vol.28; p.363–367; 2002.

Eves, Mendes da Silva Jose; Síntese, análise das propriedades magnéticas da ferrita de NiMg e características de absorção de radiação; Dissertação de mestrado; UFRN Natal, Departamento de Química; 2009

Fancio, Elizabeth; APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD PARA ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES DOS POLIMORFOS DA ZIRCÔNIA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X; Dissertação de Mestrado; INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (USP); 1999.

Garcia, R.H.L.; V. Ussui; N. B. de Lima; E. N. S. Muccillo; D. R. R. Lazar; SÍNTESE, MICROESTRUTURA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO COMPÓSITO $\text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais; Foz do Iguaçu, PR, Brasil; 2006

GÉLIN, P.; URFELS, L.; PRIMET, M.; TENA, E. Complete oxidation of methane at low temperature over Pt and Pd catalysts for the abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicles emissions: influence of water and sulphur containing compounds; *Catalysis Today*, v. 83, p. 45–57, 2003.

He, J.H.; S.L. Yuan, Z.M. Tian, Y.S. Yin, P. Li, Y.Q. Wang, K.L. Liu, S.J. Yuan, X.L. Wang, L. Liu; Magnetic properties in Fe-doped NiO Synthesized by co-precipitation; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 3293–3296.

Hogan, C.L. Ferromagnetic Faraday Effect at microwave frequency and its applications – The Microwave Cylator. *System Technology Journal*, V. 31 p. 1-31, 1952

Ischia, G.; H.-R. Wenk, L. Lutterotti, and F. Berberich. "Quantitative Rietveld texture analysis from single synchrotron diffraction images." *J. Appl. Cryst.*; v.38(2); p.377--380, 2005.

Jain, S.R.; Adiga, K.C.A.; A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture, *Combustion Flame*, V.40, p.71-79, 1981

Jie Cheng, Jinjun Li, Chunyan Ma, Zhengping Hǎo; Catalytic combustion of methane over $\text{La}_2\text{TM}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}\text{O}_7$ (TM = Mn, Fe, and Co) pyrochlore oxides; *Catalysis Communications* xxx (2009) xxx–xxx

Kiminami, Ruth H. G. A.; Combustión Síntesis of Nanopowder Ceramic Powder; *KONA Powder and Particles*; V.19; p.156-165; 2001

Kittel, C., *Introdução a Física do estado Sólido*, Quinta Edição, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978

Kolekar, C.B.; A.Y. Lipare, B.P. Ladgaonkar, P.N. Vasambekar; A.S. Vaingankar; The effect of Gd^{3+} and Cd^{2+} substitution on magnetization of copper ferrite; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; v. 247; p.142–146; 2002

Kondo, K.; T.Chiba, S.Yamada; Effect of microstructure on magnetic properties of Ni–Zn ferrites; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; v. 254–255; p. 541–543; 2003

KUCHARCZYK, B.; TYLUS, W.; KEPINSKI, L. Pd-based monolithic catalysts on metal supports for catalytic combustion of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 49, p. 27–37, 2004.

Kuo Hui Wu, Yin Chiung Chang, Gaw Pying Wang; *Journal of Preparation of NiZn ferrite/SiO₂ nanocomposite powders by sol–gel auto-combustion method*; *Magnetism and Magnetic Materials*; v. 269; p. 150–155; 2004

LEE, J. H.; TRIMM, D. L. Catalytic combustion of methane; *Fuel Processing Technology*; v. 42; p. 339-359; 1995.

Lee, S.G. S.J. Kwon, Saturation magnetizations and Curie temperatures of Co-Zn Y-type ferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V.153, p. 279-284, 1996

LISI, L.; BAGNASCO, G.; CIAMBELLI, P.; DE ROSSI, S.; PORTA, P.; RUSSO, G.; TURCO, M. "Perovskite-Type Oxides". *Journal of Solid State Chemistry*; v.46; p.176-183; 1999.

Lonardelli, I.; H.-R. Wenk, L. Lutterotti, and M. Goodwin. "Texture analysis from synchrotron diffraction images with the Rietveld Method: dinosaur tendon and salmon scale; *Journal of Synchrotron Radiation*; v.12(3); p. 354–360; 2005

Maas, U. and J. Warnatz, *Combust. Flame* 74, 53(1988).

Mangalaraja, R.V.; S. Ananthakumar, P. Manohar, F.D. Gnanam, Initial permeability studies of Ni_ Zn ferrites prepared by flash combustion technique, *Materials Science and Engineering A*, V.355, p.320- 324, 2003

MARCHETTI L., FORNI L., "Catalytic combustion of methane over perovskites"; *Applied Catalysis B*, v.15, p.179-187, 1998.

Mazhar U. Rana, Tahir Abbas; The effect of Zn substitution on microstructure and magnetic properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.246; p.110–114; 2002

Meshram, M.R.; Nawal K. Agrawal, Bharoti Sinha, P.S. Misra; Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber; Journal of Magnetism and Magnetic Materials] (]]]])]]-2009

Mirzaee, O.; A. Shafyei, M.A. Golozar, H. Shokrollahi; Influence of MoO_3 and V_2O_5 co-doping on the magnetic properties and microstructure of a Ni-Zn ferrite; Journal of Alloys and Compounds v.461; p. 312–315, 2008.

Mocuta, H.; L. Lechevallier, J.M. Le Breton, J.F. Wang; I.R. Harris; Structural and magnetic properties of hydrothermally synthesised $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrites; Journal of Alloys and Compounds; v. 364; p.48–52; 2004

Moon Hee Han a, Young Soo Ahn a, Si Kyung Kim a, Sun Ki Shon, Sung Kyu Kang a, Sung June Cho; Synthesis of manganese substituted hexaaluminate and its fabrication into monolithic honeycombs for catalytic combustion; Materials Science and Engineering A; v.302; 286–293; 2001

Moura , Johnson Pontes de; Pinto, Fabiana Alves; Estudo da Cinética Química na Atividade Catalítica para Combustão do Metano; Revista Analytica; v.28; p.66-72; 2007

Moura, Alysson Elson Galvão de; Síntese, sinterização e caracterização de material magnético à base de Ni-Zn; Dissertação de mestrado; Departamento de Química; Natal 2009.

Néel, L. Magnetic Properties of ferrites: Ferrimagnetic and Antiferrimagnetic (in France). *Annuel Physique, Paris, V.3, p.137-198, 1948*

NEYESTANAKI, A. K.; KLINGSTEDT, F.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y. Deactivation of postcombustion catalysts, a review; *Fuel, v. 83, p. 395–408, 2004.*

Portela, F., Lucianna da Gama, J. B. Lucena Oliveira, Ruth H. G.A. Kiminami and Ana Cristina F. M. Costa; Influence of the Addition of Cu on the Synthesis and Powders Characteristics of $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ $\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}$ Ferrites. Petec 2003.

Ravinder, D. , G. Ravi Kumar, Y.C. Venudhar, High-temperature thermoelectric power studies of copper substituted nickel ferrites, *Journal of Alloys and Compounds, 2003*

Rezende, Sergio M.; *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Recife, Editora da UFPE, 1996.

RIBEIRO, M. A.; COSTA, A. C.F.M.; BERNARDI, M. I. B.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L., "Avaliação da estrutura e morfologia de pó nanométrico de ZnO dopado com Mn⁺² preparado pelo método Pechini" 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas, PE.

Ryuji Kikuchi ^a, Yoshiaki Tanaka ^b, Kazunari Sasaki ^b, Koichi Eguchi High temperature catalytic combustion of methane and propane over hexaaluminate catalysts: NO_x emission characteristics; *Catalysis Today*; v. 83; p. 223–231; 2003

Sediri, F.; N. Gharbi; Controlled hydrothermal synthesis of VO₂(B) nanobelts; *Materials Letters* 63 (2009) 15–18.

Shinde, T.J.; A.B. Gadkari, P.N. Vasambekar; DC resistivity of Ni–Zn ferrites prepared by oxalate precipitation method; *Materials Chemistry and Physics* 111 (2008) 87–91.

Shunqing Li; Xiaolai Wang; The Ba-hexaaluminate doped with CeO₂ nanoparticles for catalytic combustion of methane; *Catalysis Communications*; v.8; p.410–415; 2007

Shunqing Li; Haitao Liu; Liang Yan; Xiaolai Wang; Mn-substituted Ca–La-hexaaluminate nanoparticles for catalytic combustion of methane; *Catalysis Communications*; v. 8; p. 237–240; 2007

Silva, Juliana B.; Cristina F. Diniz, Rochel M. Lago, Nelcy D.S. Mohallem; Catalytic properties of nanocomposites based on cobalt ferrites dispersed in sol–gel sílica; *Journal of Non-Crystalline Solids*; v.348; p. 201–204; (2004)

Simplício, Lílian Maria Tosta; APLICAÇÃO DE CATALISADORES DE PALÁDIO SUPOSTADO EM ALUMINA NA COMBUSTÃO CATALÍTICA DO METANO; Disserta de Mestrado; Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia; Salvador-BA; 2005

Somsak Thaicharoensutcharittham, Vissanu Meeyoo, Boonyarach Kitiyanan, Pramoch Rangsunvigit, Thirasak Rirksomboon; Catalytic combustion of methane over NiO/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalyst; *Catalysis Communications*; v.10; p. 673–677; 2009

Sugimoto, M; The Past , Present and Future of Ferrites. *Journal of the American Ceramic Society*, V.82, n.2, p.269-280, 1999

Thevenin, P.O.; A.G. Ersson, H. M. Kusar, P. G. Menon and S.G. Jaras, Applied. Catalysis, vol 212, p 189, 2001

Urbano, I.C. e Assaf, J. M.; CATALISADORES DO TIPO PEROVSKITA PARA COMBUSTÃO DO METANO; VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica; 2005

Vilette, Carole; Philippe Tailhades and Abel Rousset , Thermal Behavior and Magnetic Properties of Acicular Copper-Cobalt ferrites Particles. Journal of State Solid Chemistry, V.117, p.64-72, 1995.

Xie, Y.; L. Lutterotti, H.-R. Wenk, and F. Kovacs. "Texture analysis of ancient coins with TOF neutron diffraction. J. Materials Science; v.39(10); p.3329--3337, 2004.

Yang, Yi; Baoshan Zhang; Weidong Xu, Yingbing Shi; Ningsheng Zhou, Huaixian Lu; Microwave absorption studies of W-hexaferrite prepared by co-precipitation/mechanical milling Journal of Magnetism and Magnetic Materials; v. 265; p. 119–122; 2003

Yeh, T.-F; H.-G. Lee; K.-S. Chu, C.-B. Wang; Characterization and catalytic combustion of methane over hexaaluminates; Materials Science and Engineering A; v. 384; 324–330; 2004

Yongxin Li, Yuhua Guo, Bing Xue; Catalytic combustion of methane over M (Ni, Co, Cu) supported on ceria–magnésia; Fuel Processing Technology xxx (2008) xxx–xxx

YUE, B.; ZHOU, R.; WANG, Y.; HAN, X.; ZHENG, X. Study on the combustion behavior of methane over Ce-Zr-modified Pd/Al₂O₃ catalysts. Applied Surface Science, in Press. 2004.

Wiemer, C.; S. Ferrari, M. Fanciulli, G. Pavia, and L. Lutterotti. "Combining grazing incidence x-ray diffraction and x-ray reflectivity for the evaluation of the structural evolution of HfO₂ thin films with annealing; Thin Solid Films; v. 450; p.134--137, 2004

[www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/09-Gas_Natural\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/09-Gas_Natural(2).pdf)

www.anp.gov.br 03/2009

www.epe.gov.br 03/2009

Zhenxing Yue, Longtu Li, Ji Zhou, Hongguo Zhang, Zhilun Gui. Preparation and characterization of NiCuZn ferrite nanocrystalline powders by auto-combustion of nitrate–citrate gels, Materials Science and Engineering B, V.64 p.68–72, 1999.

Zhenxing Yue, Ji Zhou, Longtu Li, Xiaohui Wang, Zhilun Gui, Effect of copper on the electromagnetic properties of Mg-Zn-Cu ferrites prepared by sol-gel auto-combustion method, Materials Science and Engineering B, V.86, p.64-69, 2001