

Síntese de óxidos mistos AMn_2O_4 (A=Co, Cu e Ni) preparados por autocombustão para controle de emissões de compostos orgânicos voláteis

Synthesis of mixed oxides AMn_2O_4 (Co, Cu and Ni) prepared by auto combustion to control emissions of volatile organic compounds

Alanna Silveira de Moraes¹, Gabriela de Oliveira Castro Poncinelli¹,
Sílvia Luciana Fávaro², Luciane Pimentel Costa Monteiro¹,
Rita de Cassia Colman Simões¹

¹ Laboratório de Energia, Materiais e Meio Ambiente - LEMMA – PPGEQ/UFF, CEP: 24210-240, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.

² Departamento de Engenharia Mecânica – DEM/UEM, CEP: 24210-240, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.
e-mail: alannasdm@gmail.com, gabriela.poncinelli@hotmail.com, lucianemonteiro@predialnet.com.br, ritacolman@vm.uff.br, slfavaros@hotmail.com

RESUMO

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são substâncias que possuem elevada pressão de vapor e baixa solubilidade em água e são reconhecidos por serem um dos maiores responsáveis pela poluição atmosférica, tanto por sua natureza tóxica quanto por serem os precursores do ozônio e do *smog* fotoquímico. O objetivo deste trabalho foi sintetizar óxidos mistos sob as mesmas condições de preparação e avaliar suas propriedades e atividade, visando a obtenção de catalisadores eficientes do ponto de vista ambiental na oxidação do tolueno, que constitui um dos COVs mais abundantes na atmosfera. Óxidos com estrutura de espinélio AMn_2O_4 (A=Co, Cu e Ni) foram preparados pelo método de autocombustão sob as mesmas condições de síntese e suas propriedades físico químicas foram avaliadas por DRX, BET, FTIR e MEV. A relação entre as propriedades e as atividades dos espinélios na oxidação do tolueno foi avaliada e os catalisadores de Cu e Co foram os mais promissores, com conversões de 99 e 92%, respectivamente. Esta maior atividade foi atribuída ao possível efeito sinérgico entre o Mn^{3+} e as fases Co^{2+} e Cu^{2+} presentes nas estruturas dos óxidos. Não foi verificada relação direta entre os resultados obtidos para a atividade e área específica.

Palavras-chave: Óxidos mistos de manganês; autocombustão; estrutura espinélio; tolueno; oxidação catalítica.

ABSTRACT

Volatile organic compounds (VOCs) have a high vapor pressure and low water solubility and are recognized either as major contributors of air pollution either, through their toxic nature, or as precursors of ozone and photochemical smog. The objectives of this work were to synthesize several manganite oxides under the same preparation conditions and the study of their properties and activities to develop as friendly environmental catalysts in oxidation of toluene, the VOC more abundant in the Earth's atmosphere. AMn_2O_4 (A=Co, Ni, Cu) manganite spinels were prepared by using by using auto combustion method under the same synthesis conditions and their physico-chemical properties were studied by XRD, BET, FTIR and MEV. The relationship between the properties and activity of spinels in oxidation of toluene was investigated. Among all, Cu and Co catalysts exhibited the most promising activity, converting 92 and 99%, respectively. The higher activity was explained in terms of the possible synergetic effect between Mn^{3+} and Co^{2+} , Cu^{2+} phases in that manganite oxides. No direct relationship was resulted between activity with either specific surface area.

Keywords: Mixed manganese oxides; self-combustion; spinel structure; toluene; catalytic oxidation.

1. INTRODUÇÃO

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são altamente tóxicos e poluentes, e são responsáveis pelo aumento dos níveis de ozônio, nitrato de peroxiacetila (PAN) e aerossóis secundários orgânicos [1,2]. O ozô-

nio é um potente oxidante e seus altos níveis na troposfera causam danos à vegetação natural e à saúde humana [3-5].

Atualmente, as maiores fontes de COVs são as indústrias, química e petroquímica, e veículos terrestres. Pesquisas indicam que os transportes terrestres são responsáveis por mais de 50% das emissões. Além disso, a emissão de COVs também ocorre a partir de fontes naturais, cerca de 90% do total, sendo as plantas a principal fonte biogênica. Por isso, é de extrema importância ambiental e econômica reduzir os níveis de COVs na atmosfera do planeta [6-8].

O tolueno está entre os seis COVs mais abundantes no ar de grandes cidades como São Paulo, Cidade do México, Taiwan, Dallas, Seul e Londres, sendo liberado principalmente por sistemas de exaustão de veículos e aeronaves, volatilização de solventes e combustíveis e queima de material orgânico [9].

Desta forma, o desenvolvimento de uma forma adequada de eliminação ou transformação dos COVs é de grande interesse ambiental e econômico. A oxidação catalítica se destaca em aspectos importantes como a economia de energia, baixa temperatura de oxidação, além da geração de pequenas quantidades de NOx e à alta eficiência. Os catalisadores mais empregados atualmente nesta reação são os óxidos mistos de manganês, tendo em vista sua significativa estabilidade e seletividade [10,11].

Estes óxidos podem ser sintetizados por diversos métodos, sendo o método de co-precipitação o mais encontrado na literatura [12-14], seguido pelo de autocombustão, que tem recebido considerável atenção devido às suas boas propriedades texturais e à excelente dispersão e distribuição da fase ativa obtidas em tempos de síntese curtos quando comparados a outros métodos [13].

Adicionalmente, em alguns trabalhos relacionados à utilização de óxidos do tipo espinélio constataram que estruturas espinel CuCo_2O_4 e CoCr_2O_4 são muito ativas na oxidação de CO e hidrocarbonetos, bem como na remoção catalítica de NOx e fuligem do diesel. Além disso, sabe-se que os óxidos mistos de manganês exibem propriedades melhores quando comparados óxidos simples, especialmente na catálise ambiental [14-16].

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo sintetizar os óxidos mistos AMn_2O_4 (A = Co, Cu e Ni) pelo método de autocombustão, usando como combustível a ureia, e avaliar o desempenho catalítico na reação de oxidação do tolueno, visando a diminuição da emissão de compostos orgânicos voláteis.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese dos catalisadores

Para sintetizar os catalisadores CoMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e NiMn_2O_4 pelo método de autocombustão [11], foram utilizados os respectivos nitratos ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da marca Sigma Aldrich® como precursores, e ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) como combustível.

A proporção de cada reagente obedeceu aos conceitos da química dos propelentes e foi calculada de acordo com razão entre a valência total da ureia e a valência total dos nitratos (Equação 1) [17]:

$$\frac{n(1\text{C}(+4)+1\text{O}(-2)+4\text{H}(+1)+2\text{N}(0))}{x[\text{Ni}^{2+}(+2)+6\text{O}(-2)+2\text{N}(0)]+y[\text{Mn}^{2+}(+2)+6\text{O}(-2)+2\text{N}(0)]} \quad (1)$$

onde

n = número de mols de ureia,

x = número de mols de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$,

y = número de mols de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

A razão estequiométrica combustível/oxidante usada foi igual a 0,5. A massa dos reagentes necessária foi misturada e dissolvida em 20 mL de água deionizada e colocada sob aquecimento e agitação constantes. A solução passou de líquida a gel próximo a 100 °C.

Ainda sob aquecimento e agitação, foi evidenciado um aumento na formação de bolhas (liberando os gases presentes na mistura) e o escurecimento da coloração original. Assim que se aproximou da temperatura de ignição específica de cada reação, observa-se que a temperatura real da mistura disparou, distanciando-se do *set point*, ocorrendo a combustão e tendo como produto final um pó preto bem fino. O material obtido foi calcinado, sob uma taxa de aquecimento de 3 °C/min, e mantidos em 700 °C por 6 horas, a fim de assegurar a formação da fase espinélio e eliminar qualquer presença de resíduos carbonáceos [11].

2.2 Caracterização dos catalisadores

Os valores de área de superfície específica das amostras, pelo método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET), volume e diâmetro de poros foram obtidos em um analisador Micromeritics ASAP 2020 por adsorção e dessorção de nitrogênio à 77 K.

Para a análise por difração de raios X foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku, modelo Mini-flex, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å). Os dados foram coletados numa faixa de 2θ entre 10 e 100° , usando-se uma velocidade de varredura de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$.

Informações complementares foram obtidas empregando análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR), nelas as amostras foram avaliadas entre 500 e 4000 cm^{-1} , tendo sido preparadas sob a forma de pastilhas de KBr em proporções 3% (m/m), foram realizadas 32 varreduras sucessivas para cada espectro obtido.

A análise morfológica dos pós foi feita por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um equipamento marca FEI, da linha QUANTA série 250.

2.3 Avaliação catalítica

A oxidação do tolueno foi avaliada em um reator de vidro de leito fixo, de diâmetro igual a 1,5 cm, e sob pressão atmosférica. O reator foi colocado em um forno equipado com um controlador de temperatura, com 0,2 g de catalisador misturado a 0,8 g de carvão de silício. Todos os catalisadores foram submetidos a um pré tratamento sob um fluxo de H_2 (30 mL/min) até 400°C com taxa de $10^\circ \text{C min}^{-1}$. Ao atingir tal temperatura manteve-se o mesmo fluxo por 1 hora para obter a redução dos óxidos. Após isto, apenas um fluxo de N_2 (30 mL min^{-1}) foi colocado durante 30 minutos, para eliminar qualquer possível contaminante adsorvido na superfície do catalisador.

Posteriormente, os catalisadores foram avaliados durante 24 horas, na temperatura de 400°C , sob fluxo dos reagentes (razão molar $\text{O}_2/\text{C}_7\text{H}_8$ igual a 9), e a conversão foi calculada com base no CO_2 produzido. Os produtos foram analisados em um cromatógrafo a gás, marca Agilent e modelo 7890A, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e um ionização de chama (FID), usando a coluna Porapak N.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas das amostras são apresentados na Figura 1.

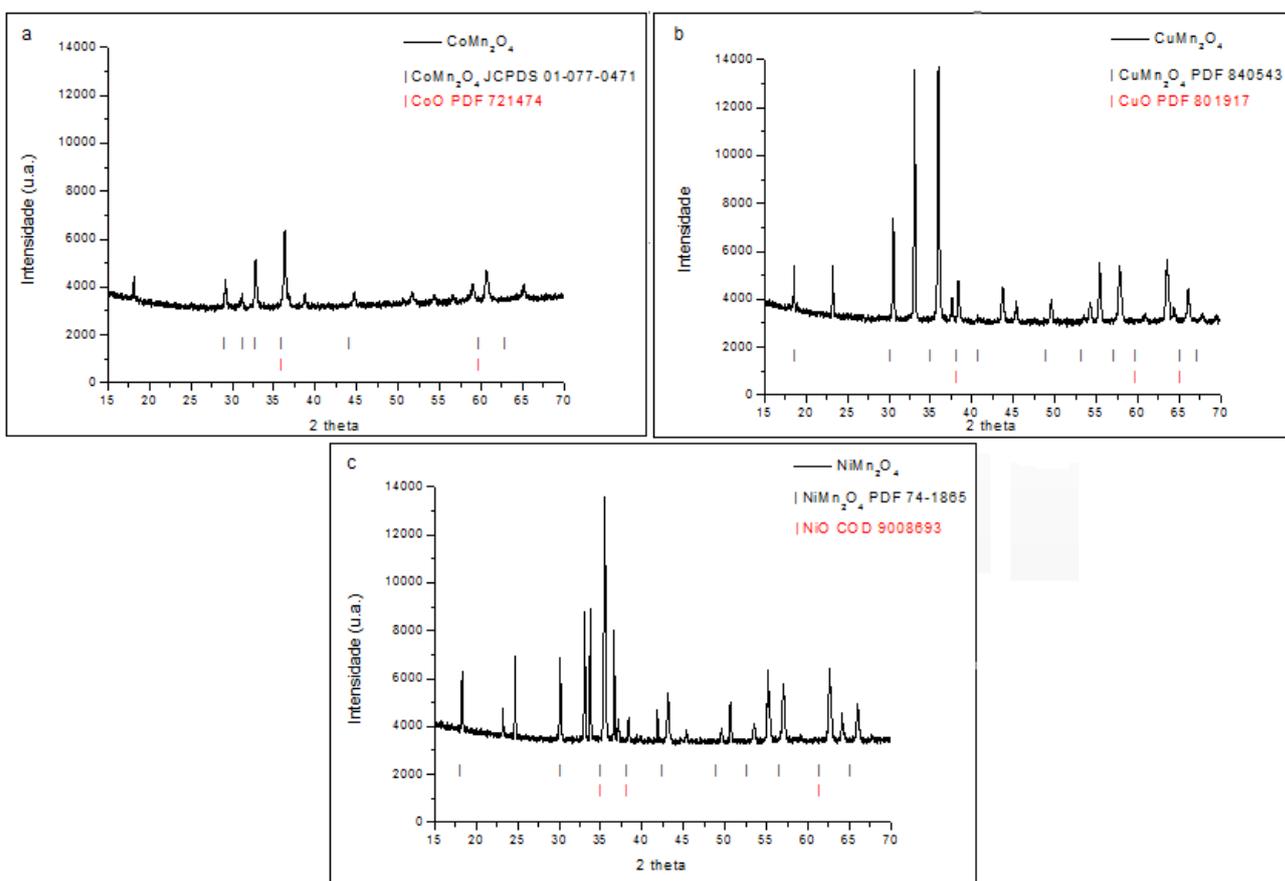


Figura 1: Difratogramas dos catalisadores CoMn_2O_4 (a), CuMn_2O_4 (b) e NiMn_2O_4 (c).

Observa-se a presença da estrutura espinélio em todos os catalisadores sintetizados, assim como a presença de algumas fases não desejadas dos óxidos simples. O difratograma do catalisador NiMn_2O_4 , indica a formação do material com uma estrutura espinélio e com composição nominal NiMn_2O_4 (PDF 74-1865) e possivelmente uma fase secundária, o NiO (COD 9008693), cujos picos de difração que coincidem com as da fase principal. Enquanto o difratograma do catalisador CuMn_2O_4 é observado mais semelhanças com a fase CuMn_2O_4 (PDF 840543). Assim como o difratogramas do CoMn_2O_4 , que revelou, majoritariamente, a presença de espinélio do óxido CoMn_2O_4 (JCPDS 01-077-0471).

Além disso, observa-se que na amostra CoMn_2O_4 foi formada a fase de espinélio tetragonal, enquanto que nos outros dois catalisadores foram formadas estruturas cúbicas.

Para o cálculo do tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores sintetizados CoMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e NiMn_2O_4 , foi aplicada a equação de Scherrer (Equação 2) nos picos mais acentuados (em torno de 36°).

$$d = (k \times \lambda) \div (\beta \times \cos \theta) \quad (2)$$

Onde:

θ = ângulo de Bragg do pico (em graus);

d = tamanho médio de cristalito;

k = constante de proporcionalidade = 0,9 (partículas esféricas);

λ = comprimento de onda da radiação = 0,1542 nm para a fonte de Cu;

β = largura à meia altura do pico (em rad).

Os valores calculados pela Equação (2) para os catalisadores CoMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e NiMn_2O_4 foram de 36; 38 e 50 nm, respectivamente.

Outra forma utilizada para confirmar a presença de espinélios na estrutura é por meio de análises de FTIR. Os espectros dos catalisadores CoMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e NiMn_2O_4 são apresentados na Figura 2.

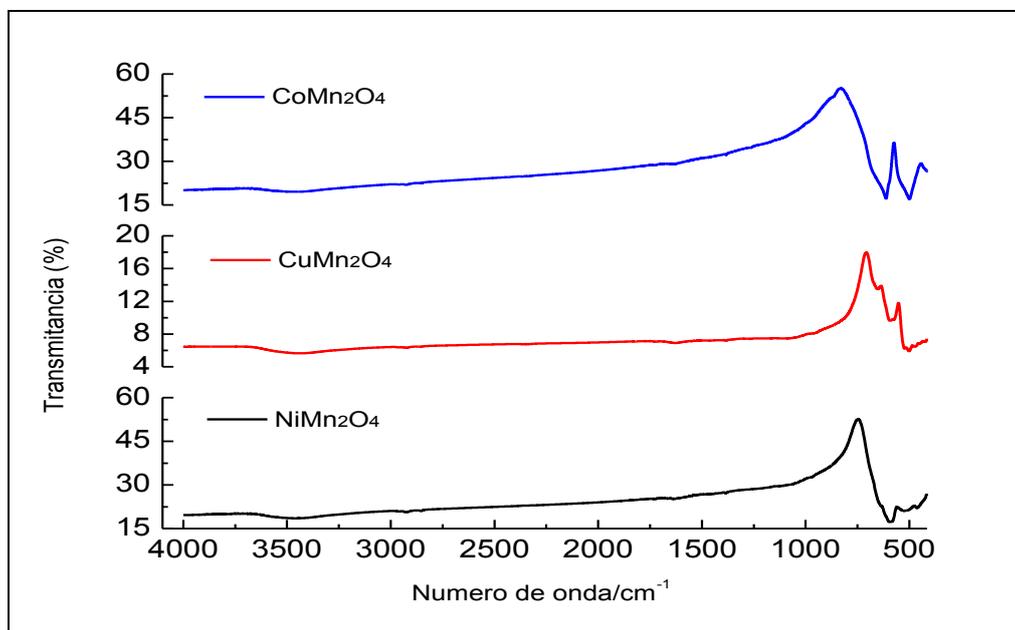


Figura 2: Espectroscopia de infravermelho dos catalisadores CoMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e NiMn_2O_4 .

Conforme esperado para estruturas contendo espinélio, todas as amostras exibiram duas bandas bem definidas, na faixa entre 700 e 400 cm^{-1} [15]. As bandas imediatamente acima de 580 cm^{-1} correspondem à vibração relativa a átomos de oxigênio em arranjo tetraédrico nos espinélios, enquanto vibrações relativas a átomos de oxigênio em arranjo octaédrico são observadas ao redor de 517 , 500 e 560 cm^{-1} para NiMn_2O_4 ,

CoMn₂O₄, CuMn₂O₄, respectivamente. Observa-se ainda um sinal pouco intenso em 3500 cm⁻¹, indicando a quimissorção de água [11,15].

A característica de bandas mais largas observada nos espectros dos catalisadores de Cu e Co indica que estas amostras possuem uma ampla distribuição de tipos de cátions metálicos e de estados de oxidação dos mesmos, distribuídos tanto em sítios tetraédricos quanto octaédricos [11-18].

Os resultados de FTIR estão de acordo com os resultados de DRX no que se refere à distribuição de óxidos nas amostras, presentes tanto da forma de espinélios mistos como na forma de óxidos simples.

A Tabela 1 apresenta a área específica, o tamanho médio de partículas, o volume e o diâmetro de poros dos catalisadores.

Tabela 1: Área específica (S_{BET}), tamanho médio das partículas, volume de poros (V_p) e diâmetro de poros (D_p) dos catalisadores sintetizados.

CATALISADOR	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Tamanho Médio de Partícula (nm)	V_p (cm ³ g ⁻¹)	D_p (nm)
CoMn ₂ O ₄	4,6	1287,7	0,014	15,6
CuMn ₂ O ₄	7,1	845,7	0,015	11,0
NiMn ₂ O ₄	5,2	1038,4	0,014	13,9

Os valores de área de superfície específica foram inversamente proporcionais aos de tamanho médio de partícula, volume e diâmetro dos poros, como já era esperado. Estes valores foram cerca de 30% menores, quando comparados aos usualmente encontrados na literatura [16]. Esta diferença pode estar associada ao processo de síntese dos catalisadores, tendo em vista que parâmetros como o tipo de recipiente, combustível, precursor e forma de aquecimento utilizados nas reações de combustão, podem ser alterados em cada processo, a fim de obter catalisadores com valores de área adequados. Além disso, outro fator que possivelmente interfere nas características finais do catalisador obtido é a agitação mecânica, que no estudo em questão permaneceu constante durante todo o processo de síntese até a combustão, o que pode ter afetado diretamente os valores de área.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores estão representadas na Figura 3.

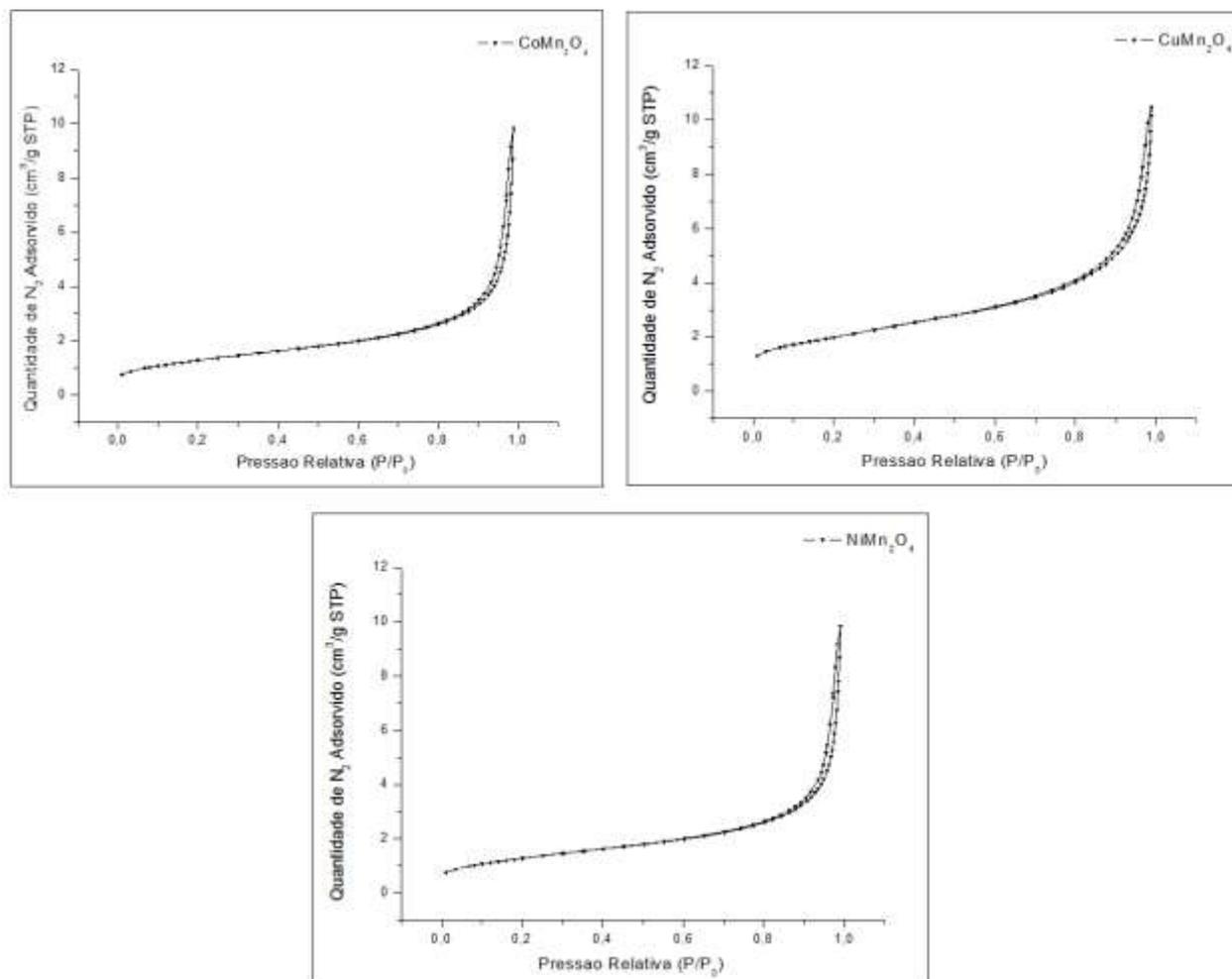


Figura 3: Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores.

Pode-se verificar que as isothermas são do tipo IV, que são características de adsorção em multicamadas e estão relacionadas interações muito fracas em materiais contendo mesoporos (dimensão de poros entre 2 e 50 nm), como pode ser confirmado com a Tabela 1 [19]. Observa-se também que a curva de dessorção não coincide com a de adsorção, fenômeno conhecido como histerese. Em todas as isothermas a histerese presente é a do tipo H1, característico de estruturas mesoporosas e representativo de um adsorvente com distribuição de poros relativamente uniforme [20].

Na Figura 4 encontram-se as micrografias dos catalisadores em estudo aumentadas 50000 vezes.

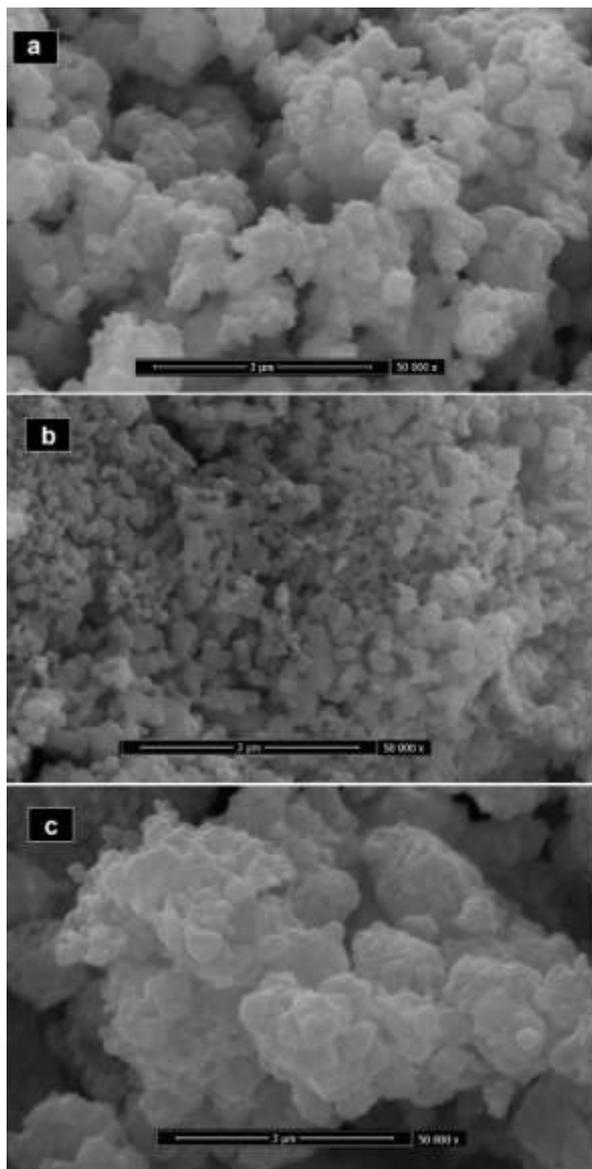


Figura 4: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos catalisadores: CoMn_2O_4 (a), CuMn_2O_4 (b) e NiMn_2O_4 (c).

Pode-se perceber a formação de aglomerados regulares formados por nanopartículas, característica da morfologia de espinélio [21], com forte coesão entre as partículas. Também pode-se confirmar que o catalisador CuMn_2O_4 possui o menor tamanho de partícula.

Para verificar a atividade catalítica dos materiais sintetizados, foi analisada a conversão de tolueno em CO_2 (Figura 5). Em cada teste catalítico o fluxo de reagentes foi mantido durante 24 horas, obtendo-se uma conversão constante em todos os catalisadores sintetizados.

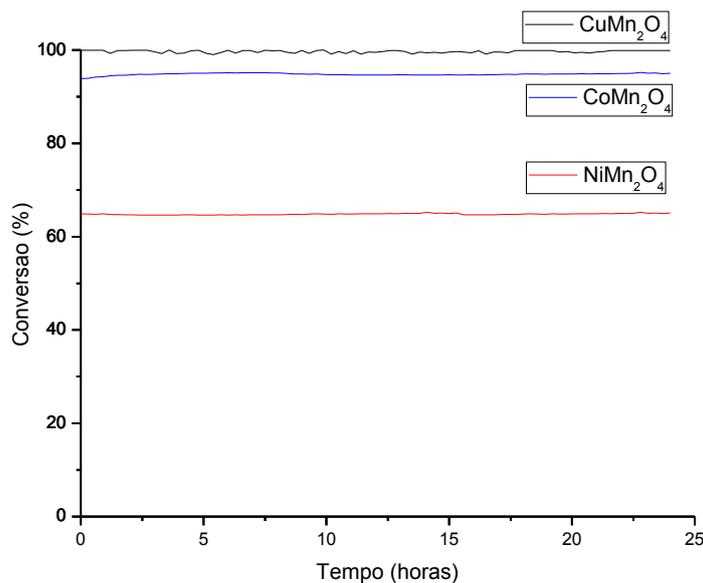


Figura 5: Conversão de tolueno obtida na temperatura de 400 °C e pressão atmosférica durante 24 horas.

Os catalisadores CoMn₂O₄ e CuMn₂O₄ exibiram maiores conversões, 92 e 99%, respectivamente. Não foi possível observar uma relação direta entre os valores obtidos de área de superfície específica e a atividade catalítica, uma vez que, o NiMn₂O₄ apresentou a segunda maior área superficial e a menor conversão (65%).

Analisando os resultados dos testes catalíticos a maior atividade apresentada pelos catalisadores CoMn₂O₄ e CuMn₂O₄ quando comparados ao catalisador NiMn₂O₄ pode ser atribuída à presença de quantidades significativas de sítios ativos de Mn³⁺, Co²⁺ e Cu²⁺ nestas amostras. A maior atividade apresentada por estes catalisadores estaria associada à maior concentração de íons Mn³⁺ e ao efeito sinérgico entre o manganês no espinélio e os cátions Co²⁺ e Cu²⁺ [11,18].

Sabe-se que o mecanismo mais aceito para a oxidação catalítica de compostos orgânicos sobre óxidos metálicos foi proposto por Mars van Krevelen [11, 22], onde a molécula orgânica é oxidada pelo oxigênio reticular do óxido, este último sendo ainda reoxidado pelo oxigênio presente em fase gasosa. Esta é uma condição muito importante para este mecanismo, a fim de manter pares metálicos em diferentes estados de oxidação, que podem então ser oxidados ou reduzidos e, portanto, conduzindo a um bom desempenho na reação.

4. CONCLUSÕES

Pelas análises de DRX e FTIR foi verificada a formação da estrutura espinélio AMn₂O₄ (A=Co, Cu e Ni), em todos os catalisadores sintetizados pelo método de autocombustão. Pelo difratograma do catalisador NiMn₂O₄ foi possível observar a formação da fase indesejada do óxido NiO.

Os perfis das isotermas são do tipo IV, caracterizando materiais mesoporosos, com histerese do tipo H1, que indica a presença de materiais de morfologia regular.

Ao obter a conversão com base na formação de CO₂, foi verificado que não existe relação direta entre os valores obtidos de área de superfície específica e a atividade catalítica, uma vez que o catalisador NiMn₂O₄ apresentou a segunda maior área e a menor conversão. O estudo indicou um efeito sinérgico nos catalisadores CoMn₂O₄ e CuMn₂O₄ entre o Mn³⁺ e os cátions Cu²⁺ e Co²⁺.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ pelo auxílio financeiro, ao CNPq e a CAPES pela bolsa de estudos.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] AQUINO, C.A. *Identificação de compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos por florestas na região amazônica*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brasil, 2006.
- [2] KOPPMANN, R. "Volatile Organic Compounds in the Atmosphere: An Overview", In: Williams, J., Koppmann, R. (eds), *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, 1 ed., chapter 1, University of Wuppertal, Alemanha, Blackwell publishing, 2007.
- [3] GUENTHER, A., HEWITT, C.N., ERICKSON, D., *et al.*, "A global model of natural volatile organic compound emissions", *Journal of Geophysical Research*, v. 100, n. D5, pp. 8873-8892, Maio 1995.
- [4] DOMINGUEZ-TAYLOR, P., RUIZ-SUAREZ, L.G., ROSAS-PEREZ, I., *et al.*, "Monoterpene and isoprene emissions from typical tree species in forests around Mexico City", *Atmospheric Environment*, v. 41, n. 13, pp. 2780-2790, Abr. 2007.
- [5] ALVIM, D.S., GATTI, L.V., SANTOS, M.H., *et al.*, "Estudos dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo", *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 16, n. 2, pp. 189-196, Abr/Jun 2011.
- [6] SALASAR, C.J. *Estudo sobre emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) em tintas imobiliárias a base de solvente e água*. Dissertação de M.Sc., Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, Brasil, 2006.
- [7] SCHMIDT, P., NOVINSKI, C.O., JUNGES, D., "Riscos ambientais oriundos de compostos orgânicos voláteis e do efluente produzido por silagens", In: *Anais do 4º Simpósio Sobre Produção e Utilização de Forragens Conservadas*, Maringá, Paraná, Abr. 2011.
- [8] SEINFELD, J.H., PANDIS, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change*, 3 ed., Nova Jersey, Wiley, 2016.
- [9] THANGAVEL, S., REDDY, K.K.S.K., "Ozone Layer Depletion and Its Effects: A Review", *International Journal of Environmental Science and Development*, v. 2, n. 1, pp. 30-37, Fev. 2011.
- [10] LANGFORD, B., NEMITZ, E., HOUSE, E., *et al.*, "Fluxes and concentrations of volatile organic compounds above central London, UK", *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 10, pp. 627-645, Jan. 2010.
- [11] HOSSEINI, S., NIAEI, A., SALARI, D. S., NABAVI, S., "Nanocrystalline AMn₂O₄ (A = Co, Ni, Cu) spinels for remediation of volatile organic compounds - synthesis, characterization and catalytic performance", *Ceramics International*, v. 38, pp. 1655-1661, Out. 2012.
- [12] CASTAÑO, M. H., MOLINA, R., MORENO, S., "Cooperative effect of the Co–Mn mixed oxides for the catalytic oxidation of VOCs: Influence of the synthesis method", *Applied Catalysis A: General*, v. 492, pp. 48-59, Dez. 2015.
- [13] PÉREZ, A., LAMONIER, J.F., GIRAUDON, J.M., *et al.*, "Catalytic activity of Co–Mg mixed oxides in the VOC oxidation: Effects of ultrasonic assisted in the synthesis", *Catalysis Today*, v. 176, n. 1, pp. 286-291, Nov. 2011.
- [14] HUNTER, P., OYAMA, S. T., *Control of Volatile Organic Compound Emissions: Conventional and Emerging Technologies*. New York, J. Wiley & Sons, 2000.
- [15] SALKER, A.V., GURAV, S.M., "Electronic and catalytic studies on Co_{1-x}Cu_xMn₂O₄ for CO oxidation", *Journal of Materials Science*, v. 35, pp. 4713-4719, 2000.
- [16] MORALES, M.R., BARBERO, B.P., CADÚS, L.E., "Combustion of volatile organic compounds of manganese iron or nickel mixed oxide catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 74, pp. 1-10, 2007.
- [17] CASTAÑO, M.H., MOLINA, R.M., MORENO, S., "Catalytic oxidation of VOCs on MnMgAlO_x mixed oxides obtained by auto-combustion", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 398, pp. 358-367, 2015.
- [18] SMITH, J.B., NORBY, T., "Cation self-diffusion in LaFeO₃ measured by the solid state reaction method", *Solid State Ionics*, v. 177, pp. 639-646, 2006.
- [19] ÓRFÃO, J.J.M., FIGUEIREDO, J.M., *Fisissorção em Sólidos Macro e Mesoporosos*. Portugal: Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto, 2001.
- [20] GUAN-SAJONZ, H., GUIOCHON, G., DAVIS, E., GULAKOWSKI, K., SMITH, D.W., "Study of the physico-chemical properties of some packing materials: III. Pore size and surface area distribution", *Journal of Chromatography A*, v. 773, pp. 33-51, 1997.

- [21] LEAL, E., NEIVA, L.S., GAMA, L., *et al.*, “Síntese do catalisador NiAl_2O_4 por reação de combustão variando o teor do combustível ureia”, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 3.3, pp. 47-55, 2008.
- [22] ABDULLAH, Z., BAKAR, M., BHATIA, S., “A Kinetic Study of Catalytic Combustion of Ethyl Acetate and Benzene in Air Stream over Cr-ZSM-5 Catalyst”, *Ind.Eng. Chem. Res.*, v. 42, pp. 6059-6067, 2003.

ORCID

Alanna Silveira de Moraes <https://orcid.org/0000-0002-3969-8560>
Sílvia Luciana Fávaro <https://orcid.org/0000-0002-3963-1892>
Luciane Pimentel Costa Monteiro <https://orcid.org/0000-0002-0369-738X>
Rita de Cassia Colman Simões <https://orcid.org/0000-0003-2492-776X>
Gabriela de Oliveira Castro Poncinelli <https://orcid.org/0000-0002-2449-2877>