

Materiais cerâmicos catalíticos à base de hexa-aluminato de metais alcalino terrosos (Ba e Ca): síntese e análise estrutural

(Ceramic catalytic materials composed by hexaluminate of alkaline earth metal (Ba and Ca): synthesis and structural analysis)

L. S. Neiva¹, C. R. P. B. Borges¹, M. I. Brasileiro¹, L. M. Novaes², A. M. Cabral², J. B. L. Oliveira²

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Cariri - UFCA, Av. Tenente Raimundo Rocha s/n, Cidade Universitária, Juazeiro do Norte, CE, Brasil 63040-360

²Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Campus Universitário Lagoa Nova s/n, Natal, RN, Brasil 59072-970
laedna@cariri.ufc.br

Resumo

O objetivo desse trabalho é desenvolver catalisadores cerâmicos compostos por hexa-aluminatos de metais alcalinos terrosos (Ca e Ba) - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ e $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, respectivamente, na forma de pó cerâmico, por meio dos métodos de síntese Pechini e da reação de combustão. Analisar a influência destes métodos de síntese sobre as características estruturais e físicas dos materiais obtidos faz parte dos objetivos deste estudo. Ambos os métodos de síntese empregados neste trabalho se mostraram eficientes para a reprodução dos materiais cerâmicos supramencionados. No entanto, com base nos resultados obtidos, o método Pechini mostrou-se mais adequado para a reprodução destes materiais por ter levado à obtenção de amostras compostas por hexa-aluminato de cálcio e de bário contendo menores teores residuais de matéria orgânica oriundas da metodologia de síntese além das mesmas terem apresentado características texturais mais apropriadas para um material cerâmico destinado a processos catalíticos heterogêneos de cargas gasosas.

Palavras-chave: catalisadores, hexa-aluminatos, síntese cerâmica e análise estrutural.

Abstract

The aim of this work is to develop ceramic catalysts composed by hexaluminates alkaline earth metals (Ca and Ba) - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, respectively, in the form of ceramic powder by means of Pechini and the combustion reaction methods. Analyze the influence of these synthesis methods on the structural and physical characteristics of the materials obtained is part of the objectives of this study. Both synthesis methods employed in this study were effective for the reproduction of the aforementioned ceramic materials. However, based on the results obtained, the Pechini method showed more suitable for reproduction of these materials of a matter brought to obtaining of samples composed by hexaluminate of calcium and barium containing lower residual amounts of organic matter derived from the methodology synthesis beyond them has been presented more appropriate textural characteristics for a ceramic material intended for the heterogeneous catalytic processes of gaseous loads.

Keywords: catalysts, hexaluminate, ceramic synthesis and structural analysis.

INTRODUÇÃO

Há décadas que as principais fontes de energia para diversas aplicações são os combustíveis fósseis. Estes combustíveis têm sido utilizados em máquinas térmicas, em motores de combustão interna (veiculares e estacionários), em caldeiras industriais, dentre outras aplicações. Estes combustíveis, além de não renováveis, produzem quantidades consideráveis de poluentes como o CO_2 , CO, NOx, SOx, hidrocarbonetos e particulados, extremamente nocivos para a saúde e responsáveis por fenômenos atmosféricos indesejáveis como, o efeito estufa e a chuva ácida [1].

Os problemas econômicos e ambientais mundiais desencadearam uma intensa procura por fontes de energias alternativas de onde se destacou o gás natural como o insumo mais adequado e promissor para a produção do H_2

de alta pureza. Com a escassez do petróleo, essa premissa vem se fortalecendo [2]. A reforma do gás natural tem sido usada desde 1930 sendo a reforma catalítica a vapor o principal processo industrial de conversão do gás natural e de outros hidrocarbonetos em gás de síntese (mistura de H_2 e CO), importantes na produção da amônia e metanol, nos processos de tratamento, no craqueamento com hidrogênio e em outros processos catalíticos da indústria petroquímica, tais como a oxidação preferencial do CO - PROX [3].

A combustão catalítica do metano é de grande importância tanto no ponto de vista ambiental quanto na geração de energia. E essa combustão catalítica pode ter sua eficiência aumentada a partir do uso de catalisadores compostos por hexa-aluminatos com metais alcalinos terrosos. Os hexa-aluminatos possuem uma grande área superficial e sua distribuição hexagonal permite uma boa 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 [4].

Materiais cerâmicos constituídos por hexa-aluminatos de metais alcalinos terrosos tornaram-se de grande interesse para algumas aplicações catalíticas, devido a excepcional resistência à sinterização apresentada por estes materiais durante o processo de cristalização dos mesmos. Trata-se, portanto, de uma excelente estabilidade térmica, que no caso desses materiais, está relacionada principalmente à sua estrutura original que consiste em espinélios de Al_2O_3 alternados em blocos e separados entre si por planos cristalográficos nos quais há um grande cátion metálico localizado. Devido a vasta possibilidade de variar a composição dos hexa-aluminatos, com diferentes metais alcalinos e alcalinos terrosos, e, conseqüentemente, poder exibir propriedades ácidas e básicas, os hexa-aluminatos são adaptáveis a vários processos catalíticos [5, 6]. A produção de nano partículas compostas por hexa-aluminatos ainda é bastante difícil de se obter por meio dos métodos convencionais de síntese química haja vista a complexidade da célula unitária desse tipo de estrutura cristalina. Segundo a literatura, a abordagem geral para a síntese destes nanomateriais compostos por óxidos mistos baseia-se na preparação de uma mistura altamente íntima que íons metálicos (Al^{3+} e M^+) na presença de substâncias oxidantes, seguida por calcinação a fim de cristalizar o componente desejado [7].

Baseado nesse contexto, este trabalho tem como objetivo desenvolver catalisadores cerâmicos compostos por hexa-aluminatos de metais alcalinos terrosos (Ba e Ca), na forma de pó. Para isso, serão utilizados dois métodos de síntese de materiais cerâmicos: Pechini e combustão. Analisar a influência dos métodos de síntese sobre as características estruturais e físicas destes materiais faz parte dos objetivos deste estudo.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia deste trabalho foi dividida em duas etapas, a diferença entre consistindo, basicamente, no método de síntese empregado para a produção das amostras dos catalisadores cerâmicos compostos por hexa-aluminatos de cálcio e de bário - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ e $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, respectivamente. Na primeira etapa, as amostras dos catalisadores foram obtidas por meio do método Pechini. Na segunda etapa, as amostras de catalisadores foram obtidas por meio do método de síntese da reação de combustão. Após as sínteses, em ambas as etapas, as amostras de catalisadores foram encaminhadas para as caracterizações estruturais.

Primeira etapa: foram sintetizadas duas amostras de catalisadores cerâmicos, por meio do método Pechini. As amostras apresentam as seguintes composições: hexa-aluminatos de Ca e Ba - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ e $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$,

respectivamente. A amostra de composição $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ foi denominada HCP e a amostra de composição $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ HBP. Inicialmente, definiu-se a fórmula da fase desejada e, em seguida, por balanço estequiométrico foram realizados os cálculos para determinação das quantidades mássicas dos reagentes. Após isso, em um becker com capacidade de 600 mL adicionou-se aproximadamente 100 mL de água deionizada para dissolução dos nitratos de Al, de Ca e de Ba e, por fim, o ácido cítrico foi adicionado à mistura. A mistura obtida (pH = 1) foi submetida a agitação constante sob uma temperatura máxima de 60 °C por 8 h. Em seguida, a temperatura da mistura foi elevada para 120 °C, que favorece a ocorrência da reação de polimerização para a formação de uma resina orgânica, cujas macromoléculas estejam totalmente intercaladas pela presença dos íons metálicos fornecidos pelos nitratos metálicos adicionados inicialmente à solução. Para isso, foi adicionado à mistura 10 mL de etilenoglicol. Uma vez formada a resina, foi submetida a uma etapa de pirólise, ou pré-calcinação, em um forno mufla a 400 °C por 8 h. O produto da calcinação exibiu um aspecto de material semicarbonizado, com coloração preta, resultado da remoção da água e da liberação do carbono da resina com conseqüente liberação de CO_2 . O produto da etapa da pirólise foi desagregado em almofariz e, em seguida, peneirado em malha 325 mesh (abertura 44 μm). O produto do peneiramento foi submetido a uma calcinação a 1200 °C por 5 h para a eliminação dos resquícios remanescentes de matéria orgânica e, principalmente, para a formação da fase desejada do hexa-aluminato metálico. O produto desta calcinação é a amostra de catalisador cerâmico, teoricamente com a composição desejada, na forma de pó; o mesmo foi submetido a diferentes técnicas de caracterizações estruturais.

Segunda etapa: foram sintetizadas mais duas amostras de catalisadores cerâmicos pelo método de síntese da reação de combustão. As amostras também apresentam as seguintes composições: hexa-aluminatos de Ca e Ba - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ e $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$. A amostra de composição $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ foi denominada HCC e a amostra de composição $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ HBC. Primeiramente utilizou-se um cadinho de sílica vítrea como recipiente. As reações ocorreram sobre uma placa de aquecimento. O processo de síntese envolveu uma mistura redutora contendo os íons catiônicos metálicos, fornecidos pelos nitratos de cálcio, de bário e de alumínio, [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, respectivamente] e como combustível e agente redutor foi utilizada a uréia [$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$]. Os reagentes foram misturados em solução aquosa, onde a mistura dos reagentes, contida no cadinho, foi colocada sobre a placa aquecedora com temperatura de aproximadamente 120 °C para a dissolução dos reagentes, seguida da desidratação. Após a dissolução a mistura exibiu uma solução viscosa com formação de bolhas e intensa volatilização de gases. A temperatura da placa aquecedora foi elevada para 280 °C no auge da volatilização dos gases com a ignição da combustão visivelmente iminente. Durante a ocorrência da reação

de combustão a amostra em processo de síntese atingiu o valor máximo de 680 °C, aferida com um pirômetro óptico com mira a laser. Após cessar da chama da combustão, que teoricamente define o término da reação, o produto permaneceu sobre a placa aquecedora durante 10 min para a eliminação de possíveis resquícios de voláteis. A síntese completa de cada amostra obtida neste trabalho, por meio do método de síntese da reação de combustão, durou em média 8,5 min. O produto desta síntese é a amostra de catalisador cerâmico, teoricamente com a composição desejada, na forma de pó; o mesmo foi submetido a diferentes técnicas de caracterizações estruturais.

Na Tabela I está apresentado um resumo das principais informações que compõem a metodologia deste trabalho de pesquisa.

Tabela I - Resumo da metodologia de síntese das amostras de catalisadores cerâmicos produzidas neste trabalho.

[Table I - Summary of synthesis methodology of ceramic catalysts samples produced in this work.]

Código	Composição	Método de Síntese
HCP	CaAl ₁₂ O ₁₉	Pechini
HBP	BaAl ₁₂ O ₁₉	Pechini
HCC	CaAl ₁₂ O ₁₉	Combustão
HBC	BaAl ₁₂ O ₁₉	Combustão

Caracterizações

As quatro amostras de catalisadores cerâmicos denominadas HCP, HBP, HCC e HBC foram submetidas às seguintes técnicas de caracterização: infravermelho (FTIR) em um espectrofotômetro de Shimadzu IRPrestige-21, difração de raios X em um difratômetro Rigaku MiniFlex, microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico Zeiss DSM 940, e análise química por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva em um espectrômetro Shimadzu EDX - 720/800HS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X das amostras HCP e HBP estão apresentados na Fig. 1. Esse ensaio foi realizado a fim de identificar as fases constituintes das estruturas das amostras sintetizadas pelo método Pechini, bem como, verificar as características de cristalinidade.

No difratograma de raios X da amostra HCP, Fig. 1, referente à composição teórica do hexa-aluminato de cálcio, constata-se, de acordo com o arquivo JCPDS 84-1613, a presença majoritária da fase do hexa-aluminato de cálcio - CaAl₁₂O₁₉. Constatou-se para a mesma amostra a presença de uma fase segregada constituída por aluminato de cálcio - CaAl₂O₄, com um percentual mássico de aproximadamente 18%. A presença da fase aluminato de cálcio sugere que não houve uma eficiente quelação dos íons do metal alcalino terroso, cálcio, na estrutura do hexa-aluminato desejado.

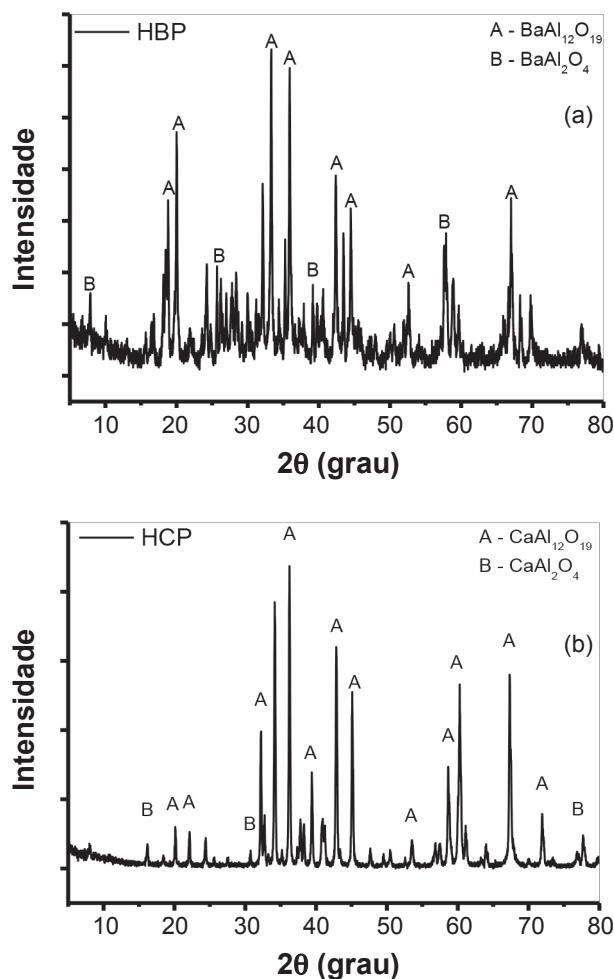


Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras compostas por hexa-aluminatos de cálcio (amostra HCP) e de bário (HBP) sintetizadas pelo método Pechini.

[Figure 1: XRD patterns of samples composed by calcium and barium hexaluminates, HCP and HBP respectively, both synthesized by the Pechini method.]

Resultados obtidos em pesquisas anteriores sobre síntese de materiais cerâmicos com estrutura de espinélio [8-10] mostraram que após a calcinação de um composto de aluminato de cálcio a 800 °C durante 2 h, o pó cerâmico apresentava-se amorfo; mas, ao elevar-se a temperatura de calcinação para 1000 °C, a cristalinidade aumentou consideravelmente e a fase α -Al₂O₃ era identificada nas estruturas dos materiais obtidos. Aumentando-se a temperatura de calcinação para 1100 °C, a fase α -Al₂O₃ desaparecia e o composto CaAl₁₂O₁₉ começava a cristalizar-se. A 1200 °C os picos de difração referentes à fase do hexa-aluminato de cálcio obtido tornavam-se mais nítidos e evidentes, o que indica o crescimento das partículas devido ao aumento da temperatura, certamente, pelo coalescimento de pequenos monocristais. Neste trabalho, o método de síntese Pechini reproduziu o hexa-aluminato de cálcio na forma de um produto cristalino predominantemente constituído pela fase desejada, CaAl₁₂O₁₉, com nenhuma evidência de

intermediários ou fases espúrias. O difratograma referente à amostra HBP apresentou ruídos e indicou que para a formação desta amostra, composta teoricamente por hexa-aluminato de bário, $BaAl_{12}O_{19}$, também foram necessárias temperaturas elevadas para a obtenção da fase desejada. De acordo com dados do arquivo JCPDS 26-0135, a amostra HBP apresentou predominantemente a fase constituída por $BaAl_{12}O_{19}$; no entanto, para essa mesma amostra foi detectada a formação de uma fase constituída por aluminato de bário, $BaAl_2O_4$, correspondendo a um percentual mássico de 19,5% da estrutura da amostra. Ambas amostras sintetizadas neste trabalho, por meio do método Pechini e calcinadas a 1200 °C por 5 h, tiveram os picos de difração indexados como pertencentes ao sistema cristalino hexagonal. Os difratogramas referentes aos dados coletados no ensaio de difração de raios X das amostras HCC e HBC estão apresentados na Fig. 2.

Analisando e comparando os difratogramas de raios X,

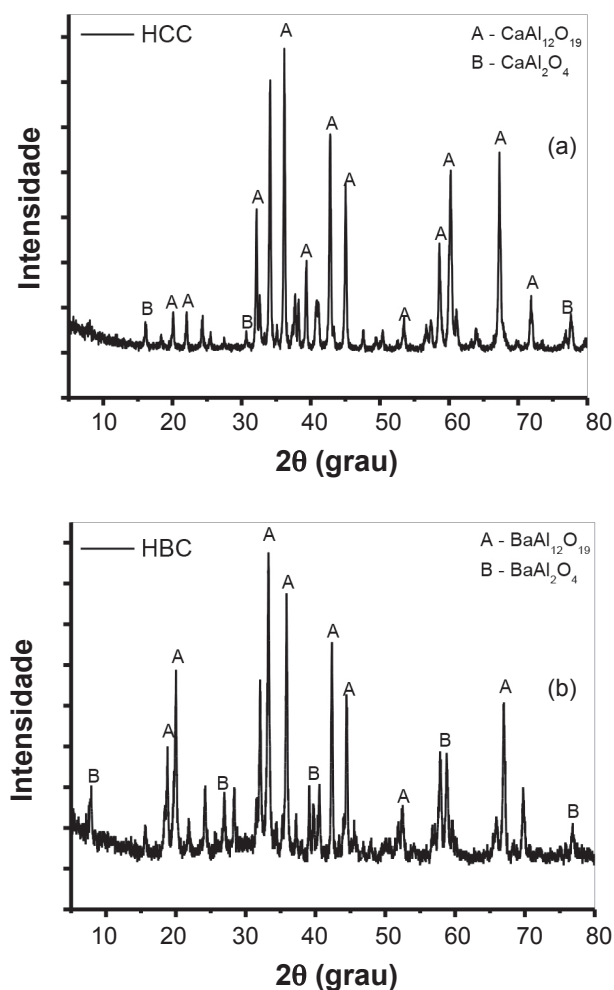


Figura 2: Difratogramas de raios X das amostras compostas por hexa-aluminatos de cálcio (HCC) e de bário (HBC) sintetizadas pelo método da reação de combustão.

[Figure 2: XRD patterns of samples composed by calcium and barium hexaluminates, HCC and HBC, respectively, synthesized by the combustion reaction method.]

Figs. 1 e 2, observa-se uma semelhança entre os gráficos referentes às amostras HCP e HCC e das amostras HBP e HBC tanto no percentual mássico da fase secundária constituída por aluminato do metal alcalino terroso, representada pela quantidade de picos de difração identificados referentes a referida fase, como nos tipos de fases formadas nas estruturas das amostras sintetizadas tanto por meio do método Pechini quanto por meio da combustão. Dessa forma, é possível afirmar que os métodos de síntese de materiais cerâmicos empregados neste trabalho não exerceram influência sobre o tipo de fase formada nas estruturas desejadas e nem sobre a concentração mássica das mesmas.

As micrografias obtidas como resultado da análise morfológica das amostras HCP e HBP estão ilustradas na Fig. 3.

De um modo geral as amostras de materiais cerâmicos HCP e HBP apresentam uma forte tendência a um estado de aglomeração das partículas, o que pode ser explicado pelo

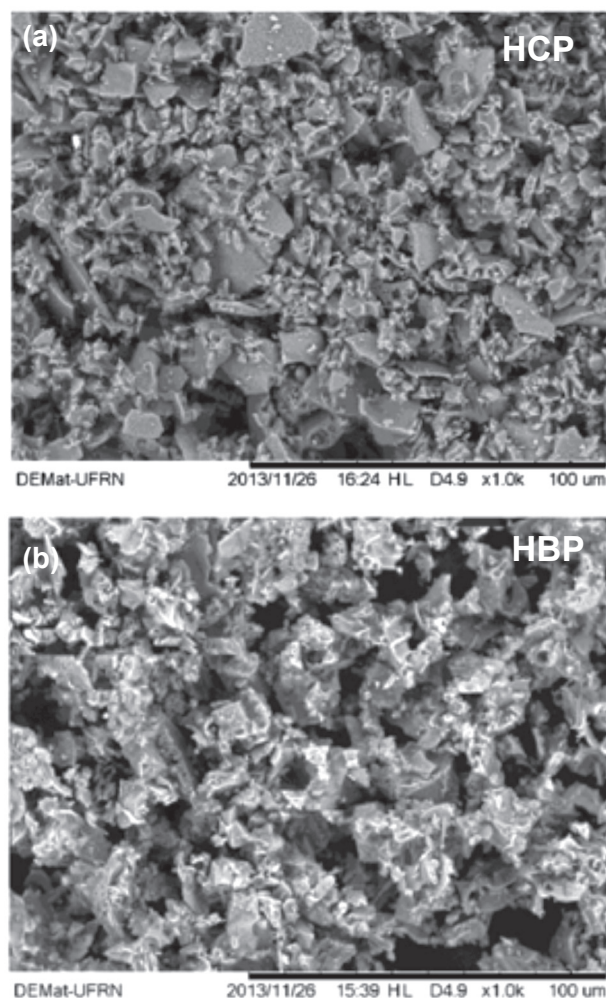


Figura 3: Micrografias obtidas por MEV das amostras de materiais cerâmicos compostas por (a) hexa-aluminatos de cálcio (HCP) e (b) hexa-aluminato de bário (HBP) sintetizadas pelo método Pechini.

[Figure 3: SEM micrographs of samples composed by (a) calcium and barium hexaluminates, HCP and (b) HBP, respectively, synthesized by the Pechini method.]

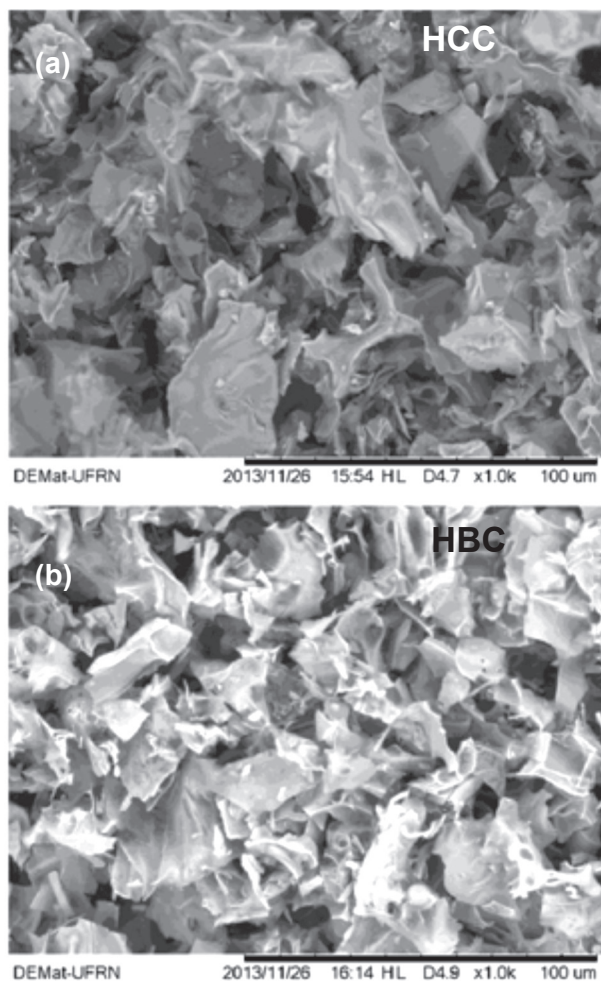


Figura 4: Micrografias obtidas por MEV das amostras de materiais cerâmicos de hexa-aluminatos de cálcio (HCC) e hexa-aluminato de bário (HBC) sintetizadas pelo método da combustão.

[Figure 4: SEM micrographs of samples composed by calcium and barium hexaluminates, HCC and HBC respectively, synthesized by the combustion reaction method.]

fato de suas estruturas serem constituídas por compostos de caráter iônico, de forma que pode-se deduzir a elevada concentração de ligações químicas de natureza secundária do tipo van der Waals, que une as partículas unitárias que as compõem, a elevada concentração de ligações secundárias, conhecidas por apresentar baixa intensidade, caracterizam estes materiais como sendo facilmente desaglomerados, peculiar dos materiais cerâmicos na forma de pó. Observa-se ainda que o evidente estado de aglomeração das partículas levou à formação de ilhas construindo uma estrutura porosa. Esse aspecto morfológico mostra-se muito apropriado sob o ponto de vista das potenciais propriedades catalíticas que são esperadas para esses materiais. Considerando que é necessário que o material catalítico apresente uma estrutura porosa quer seja para favorecer a impregnação de uma espécie ativa catalítica, quer seja para otimizar a interação do sistema catalítico com a carga gasosa ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) que estará em processamento quando no momento da ocorrência

da reação catalítica para a qual o material em estudo deve ser destinado; pode-se afirmar então que as amostras de materiais sintetizadas neste trabalho apresentam características físicas bastante desejáveis para catalisar uma reação de reforma a vapor do metano, conforme estudos previamente realizados [11, 12]. As micrografias das amostras HCC e HBC estão ilustradas na Fig. 4.

As características físicas das amostras HCC e HBC, na forma de pós, apresentaram um aspecto morfológico diferente dos hexa-aluminatos obtidos pelo método Pechini. Visivelmente as partículas obtidas pelo método da combustão apresentaram-se em maior tamanho; conseqüentemente, isso leva a aglomerados de partículas maiores, bem como, a diâmetro médio de poros interpartículas também maior. De acordo com as micrografias da Fig. 4 as amostras HCC e HBC são formadas por aglomerados irregulares de partículas finas e porosas, na forma de placas, característicos da morfologia típica da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura preparada por reação de

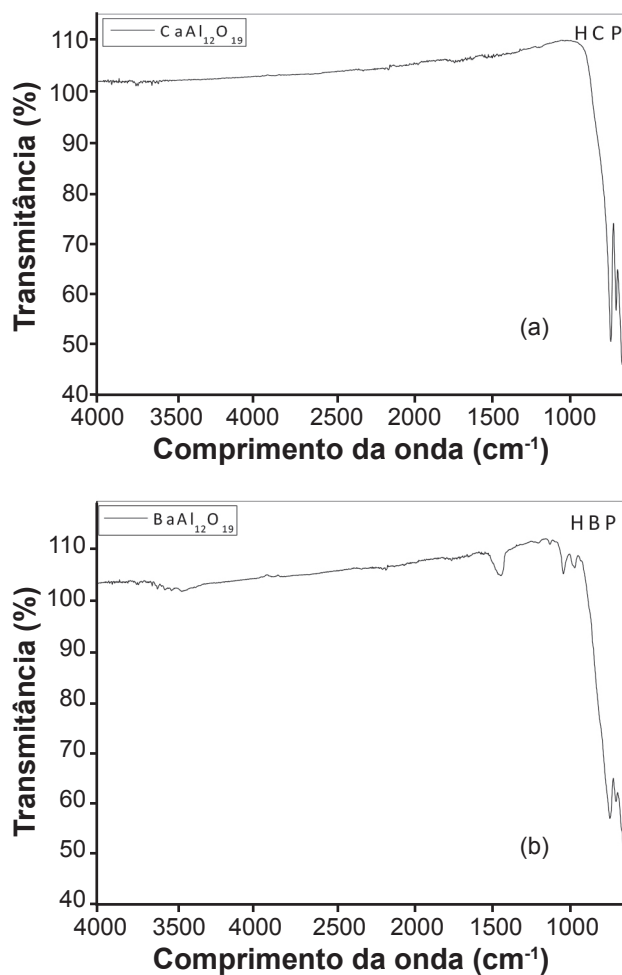


Figura 5: Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de hexa-aluminatos de cálcio (HCP) e de bário (HBP) obtidas pelo método Pechini.

[Figure 5: Vibrational spectra in the infrared region of samples composed by calcium and barium hexaluminates, HCP and HBP, respectively, synthesized by the Pechini method.]

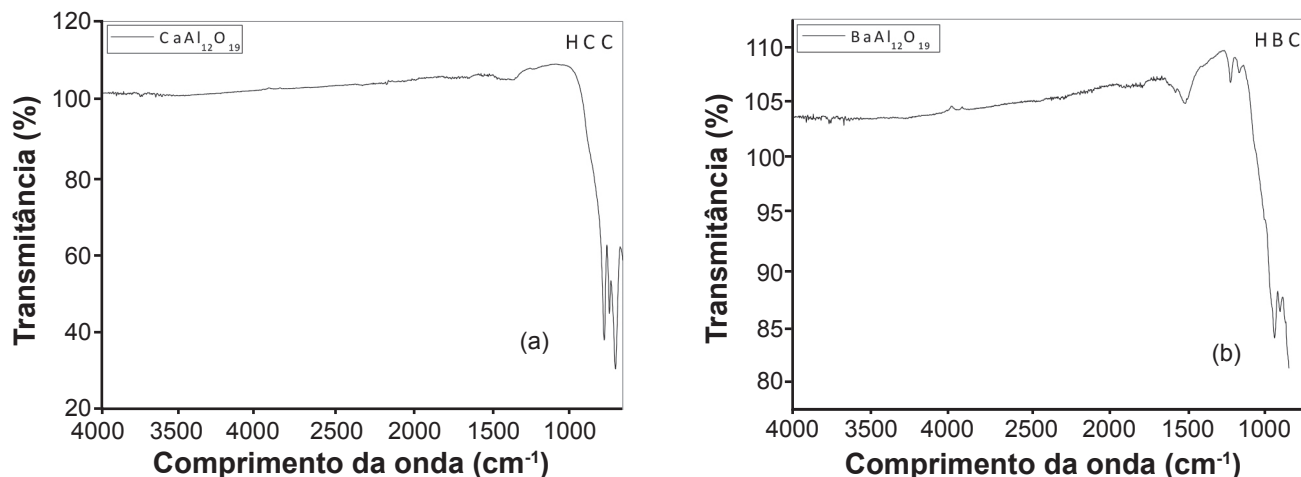


Figura 6: Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras hexa-aluminatos de cálcio (HCC) e de bário (HBC) obtidas pelo método da combustão.

[Figure 6: Vibrational spectra in the infrared region of samples composed by calcium and barium hexaluminates, HCP and HBP, respectively, synthesized by the combustion reaction method.]

combustão conforme experimentos reportados [13].

Estão apresentados na Fig. 5 os espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos como resultado do ensaio de espectroscopia de infravermelho realizado nas amostras HCP e HBP, sintetizadas pelo método Pechini.

A única banda visível está compreendida entre 800 e 600 cm^{-1} . Esta faixa de comprimento de onda corresponde à ligação metal-oxigênio [14], mais comumente pode estar relacionada a possíveis frequências de alongamento alumínio-oxigênio. Na faixa de comprimento de onda entre 1500-1600 cm^{-1} é possível perceber uma banda de absorção no espectro da amostra HBP, atribuída à presença de resquícios de matéria orgânica [15]. Dessa forma, no caso das amostras de materiais inorgânicos sintetizadas por meio do método Pechini, quaisquer resquícios remanescentes de matéria orgânica detectados poderão ser atribuídos ao etilenoglicol empregado na metodologia de síntese do método Pechini.

Tabela II - Concentrações mássicas e atômicas dos elementos químicos que constituem a amostra HCP, sintetizada pelo método Pechini.

[Table II - Mass and atomic concentrations of the chemical elements that make up the PCR sample, synthesized by the Pechini method.]

Elemento	Concentração Mássica (%)	Concentração Atômica (%)
Oxigênio	55,726	69,044
Alumínio	37,733	27,721
Cálcio	6,540	3,235

Estão apresentados na Fig. 6 os espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos nas amostras HCC e HBC, sintetizadas pelo método da combustão.

Para ambos os espectros podem ser observadas

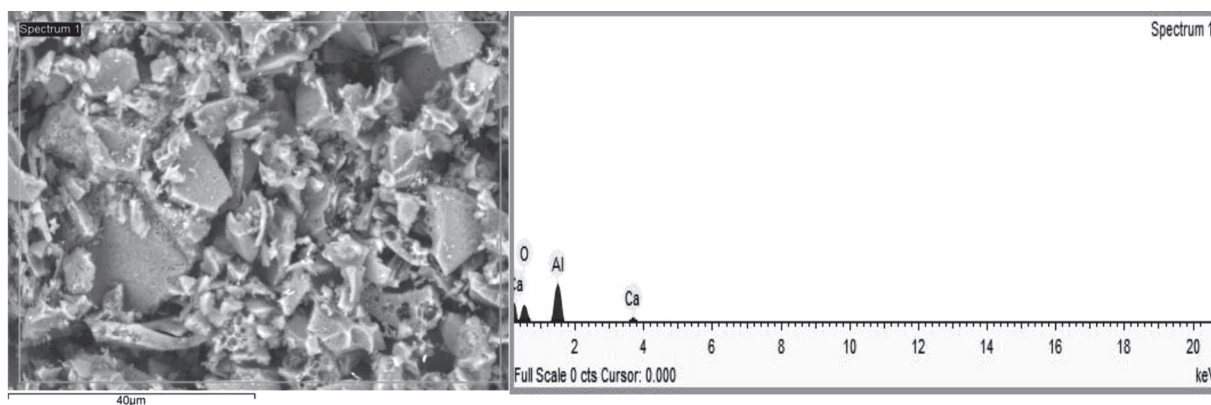


Figura 7: Micrografia de MEV da área analisada pela sonda de EDS e o espectro de energia dispersiva da mesma (à direita) referente à amostra HCP, sintetizada pelo método Pechini.

[Figure 7: SEM micrograph of the area analyzed by EDS for sample composed by calcium hexaluminate synthesized by the Pechini method.]

absorções discretas na faixa do comprimento de onda entre 1300 e 1400 cm^{-1} e entre 1600 e 1700 cm^{-1} ; estas absorções, atribuídas à presença de resíduos oriundos do combustível uréia, correspondem a vibrações de estiramento C-O e C=C, respectivamente. As bandas detectadas em baixa frequência na faixa 700-800 cm^{-1} correspondem às vibrações dos óxidos metálicos envolvidos na composição da amostra, ou seja, são correspondentes à ligação metal-oxigênio ou

possíveis frequências de alongamento alumínio-oxigênio. As absorções em aproximadamente 1350 cm^{-1} estão associadas à flexão de H_2O molecular. As absorções alusivas às presenças de resíduos de matéria orgânica apresentaram-se de forma mais pronunciada nas amostras sintetizadas por reação de combustão - HCC e HBC. A explicação para isto pode ser o fato deste método de síntese não contar com uma etapa de calcinação do produto.

Tabela III - Concentrações mássicas e atômicas dos elementos químicos que constituem a amostra HBP, sintetizada pelo método Pechini.

[Table III - Mass and atomic concentrations of the chemical elements that constitute BPH sample, synthesized by Pechini method.]

Elemento	Concentração Mássica (%)	Concentração Atômica (%)
Oxigênio	54,241	76,289
Alumínio	24,196	20,178
Bário	21,564	3,533

Tabela IV - Concentrações mássicas e atômicas dos elementos químicos que constituem a amostra HCC, sintetizada pelo método da combustão.

[Table IV - Mass and atomic concentrations of the chemical elements that make up the HCC sample, synthesized by the combustion method.]

Elemento	Concentração Mássica (%)	Concentração Atômica (%)
Oxigênio	47,272	61,427
Alumínio	44,571	34,342
Cálcio	8,157	4,231

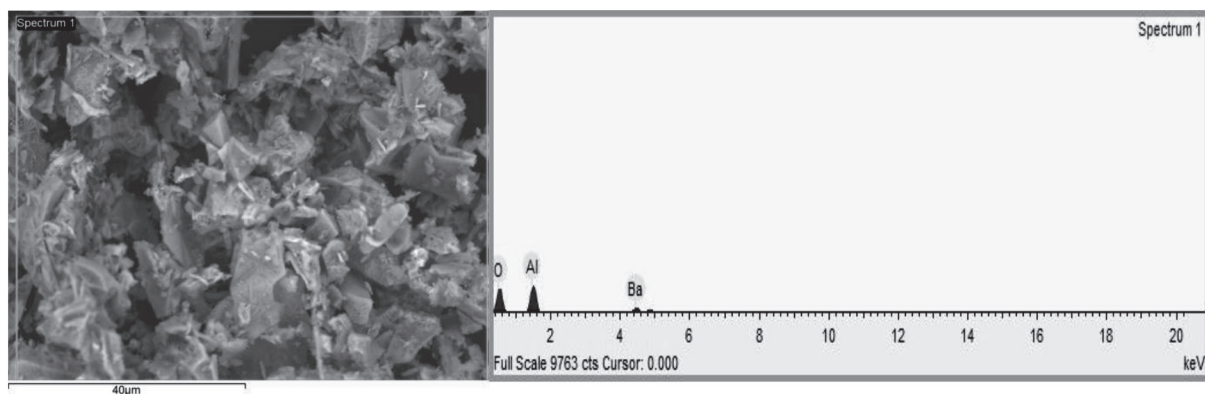


Figura 8: Micrografia de MEV da área analisada pela sonda de EDS e o espectro de energia dispersiva (à direita) referente à amostra HBP, sintetizada pelo método Pechini.

[Figure 8: SEM micrograph of the area analyzed by EDS for sample composed by barium hexaluminat synthesized by the Pechini method.]

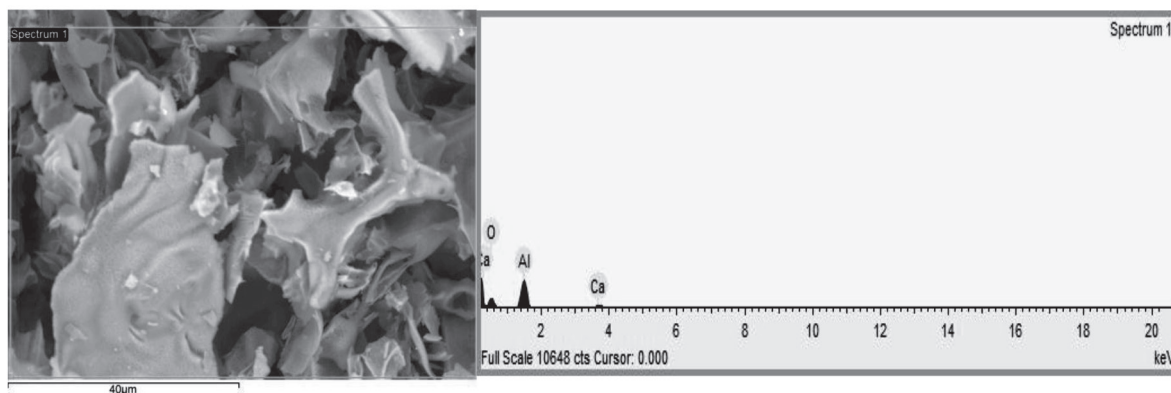


Figura 9: Micrografia de MEV da área analisada pela sonda de EDS e o espectro de energia dispersiva da mesma (à direita) referente à amostra HCC, sintetizada pelo método da combustão.

[Figure 9: SEM micrograph of the area analyzed by EDS for sample composed by calcium hexaluminat synthesized by the combustion reaction method.]

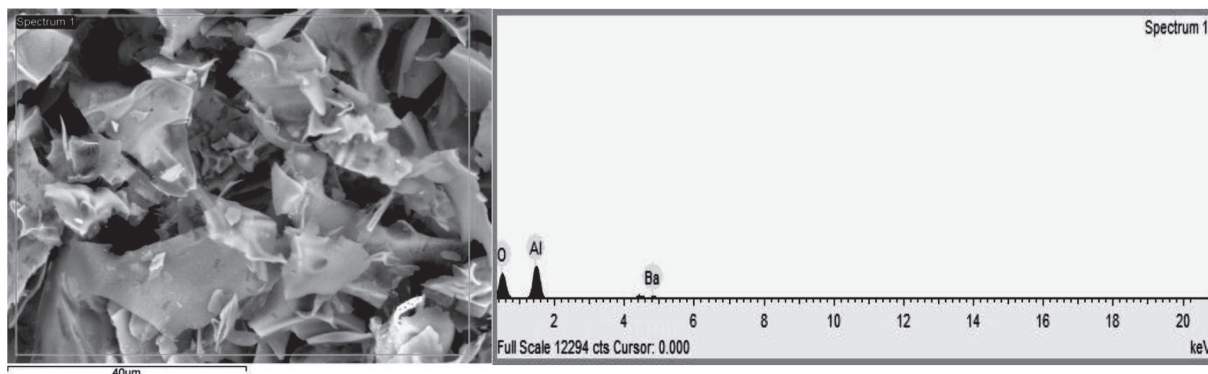


Figura 10: Micrografia de MEV da área analisada pela sonda de EDS e o espectro de energia dispersiva da mesma (à direita) referente à amostra HBC, sintetizada pelo método da combustão.

[Figure 10: SEM micrograph of the area analyzed by EDS for sample composed by barium hexaluminat synthesized by the combustion reaction method.]

O resultado da análise qualitativa e semiquantitativa para a amostra HCP, determinado por meio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), está apresentado na Tabela II.

O espectro de EDS para a área analisada na amostra HCP e a micrografia de MEV da referida área estão apresentados na Fig. 7.

O resultado da análise qualitativa e semiquantitativa para a amostra HBP, determinado por meio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), está apresentado na Tabela III.

O espectro de EDS para a área analisada na amostra HBP e a micrografia de MEV da referida área estão apresentados na Fig. 8.

De acordo com os resultados da análise química apresentados nas Tabelas I e II, com a corroboração dos dados que compõem os espectros exibidos nas Figs. 7 e 8, constata-se que as amostras HCP e HBP, cujas composições teóricas correspondem a hexa-aluminatos de cálcio e de bário, respectivamente, não apresentaram contaminações detectáveis. Os resultados desta análise estão em conformidade com a fórmula do composto iônico denominado hexa-aluminato de metal alcalino terroso. Uma vez que na referida fórmula existe um átomo de metal alcalino terroso (neste caso, Ca ou Ba) para cada unidade de construção do retículo da estrutura, enquanto que para a mesma unidade existem 12 átomos de alumínio e 19 átomos de oxigênio.

O resultado da análise qualitativa e semiquantitativa para a amostra HCP, determinado por meio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), está apresentado na Tabela IV.

O espectro de EDS para a área analisada na amostra HCC e a micrografia de MEV da referida área estão apresentados na Fig. 9.

O resultado da análise qualitativa e semiquantitativa para a amostra HBC, determinado por meio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), está apresentado na Tabela V.

O espectro de EDS para a área analisada na amostra HBC e a micrografia de MEV da referida área estão apresentados na Fig. 10.

Assim como para as amostras obtidas por Pechini, as amostras sintetizadas por meio da reação de combustão também apresentaram resultados da análise química em conformidade com as composições teóricas das amostras HCC e HBC - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ e $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, respectivamente.

CONCLUSÕES

Os métodos de síntese de materiais cerâmicos Pechini e de reação de combustão se mostraram eficientes para reproduzir amostras de materiais cerâmicos, na forma de pó, constituídas por hexa-aluminatos de cálcio e de bário - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ e $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, respectivamente. De acordo com resultados de difração de raios X, as amostras constituídas por hexa-aluminato de cálcio, obtidas por ambos os métodos, apresentaram maior definição nos picos de difração em comparação com as amostras constituídas por hexa-aluminato de bário que apresentaram difratogramas de raios X que correspondem a estruturas cristalinas que, muito certamente, são constituídas com um grau de ordenação atômica inferior as primeiras amostras mencionadas. Por meio da análise morfológica, foi constatado que as duas amostras sintetizadas pelo método Pechini apresentaram características físicas mais finas ou menores, no que se refere ao tamanho das partículas unitárias e seus respectivos aglomerados. Consequentemente, estas amostras apresentaram porosidade com dimensão menor do que as amostras sintetizadas por reação de combustão. Os dois métodos de síntese deixaram resquícios de matéria orgânica nas amostras; no entanto, as amostras sintetizadas por reação de combustão apresentam maior concentração desse resíduo, segundo os espectros vibracionais na região do infravermelho. Todas as amostras sintetizadas têm significativo potencial para aplicação na reação catalítica de reforma do metano, dadas suas características estruturais e físicas em conformidade ao que se espera e se relata na

literatura. No entanto, é desejável que materiais cerâmicos destinados à reforma catalítica do metano apresentem baixíssimos ou nenhum teor residual à base de carbono e ainda que apresentem-se com a menor dimensão possível em relação à porosidade, preferencialmente porosidade média na faixa de microporos < 2 nm, a fim de otimizar a interação entre o material catalítico e a carga gasosa a ser processada. Sendo assim, com base nos resultados deste trabalho, recomenda-se o método Pechini para a reprodução destes materiais cerâmicos catalíticos à base de hexa-aluminatos de metais alcalinos terrosos.

AGRADECIMENTOS

À ANP e a Petrobras, por meio do PRH-PB222, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] L. Chen, M. Wan, K. Han, P. Zhang, F. Gloaquen, L. Sun, *Energy Environ. Sci.* **7** (2014) 329.
- [2] L. S. Neiva, E. Leal, H. M. C. Andrade, L. Gama, "Citric Acid: Synthesis, Properties and Applications", Nova Science Publ. New York, EUA (2012) 119.
- [3] A. Karimi, E. Fatehifar, R. Alizadeh, *Iran. J. Chem. Eng.* **10** (2013) 51.
- [4] F. A. P. Cunha, M. G. da Fonseca, J. B. L. da Oliveira, Tese Dr., "Ferritas de Níquel como Catalisadores para Reação de Combustão do Metano na Modelagem para Aplicação em Combustores de Gás Natural" (2009)
- [5] S. Laarissi, N. Bion, D. Duprez, H. Alamdari, S. Royer, *Catal. Sci. Technol.* **3** (2013) 2259.
- [6] S. Kim, D.-W. Lee, J.Y. Lee, H.J. Eom, H.J. Lee, H.-I. Cho, K.-Y. Lee. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **335** (2011) 60.
- [7] S. Cimino, R. Nigro, U. Weidmann, R. Holzner, *Fuel Process. Technol.* **133** (2015) 1.
- [8] J. Gao, C. Jia, M. Zhang, F. Gu, G. Xu, Z. Zhong, F. Su, *Royal, Soc. Chem.* **3** (2013) 18156.
- [9] M. A. Rodriguez, C. L. Aguillar, M. A. Aghayan, *Ceram. Int.* **38** (2012) 395.
- [10] J. Chandradass, D. S. Bal, K. H. Kim, *J. Non-Cryst. Solids* **355** (2009) 2429.
- [11] L. S. Neiva, "Síntese de catalisadores de Cu/CeO₂ para utilização na oxidação preferencial do CO(PROX)", Tese Dr., Programa de Pós-Graduação Ci. Eng. Mater., UFCG, Campina Grande, PB (2011).
- [12] E. Leal, "Efeito do combustível e da fonte de aquecimento na reação de combustão do ZnAl₂O₄ e avaliação do seu desempenho na produção de biodiesel por transesterificação", Tese Dr., Programa de Pós-Graduação Ci. Eng. Mater., Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB (2013).
- [13] J. P. Cheng, T. Liu, J. Zhang, B. B. Wang, J. Ying, F. Liu, X. B. Zhang, *Appl. Phys. A* **117** (2014) 1985.
- [14] R. Y. Raskar, A. G. Gaikwad, *Bull. Chem. Rea. Eng. Catal.* **9** (2014) 1.
- [15] R. Babuta, I. Lazau, C. Pacurariu, *J. Therm. Anal. Calorim.* **112** (2013) 339.
(*Rec. 03/03/2015, Ac. 05/05/2015*)