

Desenvolvimento e análise estrutural de nanopartículas compostas por hexaaluminato de estrôncio (SrAl_2O_9)

L. S. Neiva^{1*}, C. R. P. B. Borges¹, M. I. Brasileiro¹, L. M. Novaes², P. A. M. Silva², J. B. L. Oliveira²

¹Universidade Federal do Cariri, Departamento de Engenharia de Materiais

²Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Químico.

*Av. Tenente Raimundo Rocha – s/n, Cidade Universitária, 63040 – 630, Juazeiro do Norte – CE, Brasil

(Recebido em 11/09/2015; revisado em 22/10/2015; aceito em 03/11/2015)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O objetivo desse trabalho é desenvolver amostras de catalisadores cerâmicos cujas estruturas sejam constituídas por hexaaluminato do metal alcalino terroso estrôncio - SrAl_2O_9 - na forma de pó cerâmico, por meio dos métodos de síntese Pechini e reação de combustão. Ambos os métodos de síntese empregados neste trabalho mostraram-se eficientes para 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 estrôncio contendo menores teores residuais de matéria orgânica remanescentes dos procedimentos de preparação; além disso, estas mesmas amostras apresentaram características texturais mais apropriadas para um material cerâmico destinado a processos catalíticos heterogêneos de cargas gasosas como, por exemplo, o gás de síntese.

Palavras-chave: Catalisadores; hexa-aluminatos; síntese cerâmica; análise estrutural.

Abstract:

The aim of this work is to develop samples of ceramic catalysts whose structures are composed by hexaaluminate of strontium - SrAl_2O_9 - in the form of ceramic powder by means of methods of synthesis and Pechini combustion reaction. 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 hexaaluminate of strontium containing lower residual amounts of organic matter remnants from the synthesis methodology, additionally, these same samples showed textural characteristics more suited to a ceramic material destined to catalytic heterogeneous processes of gaseous loads such as the syngas.

Keywords: Catalysts; hexaaluminate; ceramic synthesis; structural analysis.

1. 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 , NO_x , SO_x , 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. A 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

*Email: laedna.neiva@ufcg.edu.br (L.S. Neiva)

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 do metal alcalino terroso estrôncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$), na forma de pó. Para isso, serão utilizados dois métodos distintos de síntese de materiais cerâmicos: Pechini e combustão. Analisar a influência dos métodos de síntese sobre as características estruturais e físicas dos materiais obtidos faz parte dos objetivos deste trabalho.

2. Materiais e Métodos

A metodologia deste trabalho foi dividida em duas etapas, a diferença entre as duas etapas consiste, basicamente, no tipo do método de síntese empregado para a produção das amostras dos catalisadores cerâmicos compostos por hexa-aluminato de estrôncio - $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Na primeira etapa, a amostra do catalisador com a composição supramencionada foi obtida por meio do método de síntese Pechini. Na segunda etapa, a amostra do catalisador com a mesma composição foi obtida por meio do método de síntese da reação de combustão. Após as sínteses, em ambas as etapas, as amostras de catalisadores obtidas foram encaminhadas para as caracterizações estruturais.

2.1. Primeira Etapa

Nesta etapa foi sintetizada uma amostra de catalisador cerâmico, por meio do método Pechini. A amostra sintetizada

nesta etapa foi preparada para apresentar a seguinte composição teórica: hexa-aluminato de estrôncio - $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ - a mesma foi então denominada pelo código HSP. Inicialmente, para sua obtenção, 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 e de Sr e, por fim, o ácido cítrico foi adicionado à mistura. A mistura obtida (com $\text{pH}=1$) foi submetida à agitação constante sob uma temperatura máxima de 60°C por 8 horas. Em seguida, a temperatura da mistura foi elevada para 120°C , temperatura que favorece a ocorrência da reação de polimerização para a formação de uma resina orgânica, cujas macromoléculas ficarão, automaticamente, totalmente intercaladas pela presença dos íons metálicos fornecidos pelos nitratos metálicos adicionados inicialmente à solução. Para a formação desta resina, foi adicionado à mistura em questão 10 mL de etilenoglicol. Uma vez formada a resina orgânica, a mesma foi submetida a uma etapa de pirólise, ou pré-calcinação, em um forno mufla sob a temperatura de 400°C por 8 h. O produto desta etapa 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 devidamente desagregado em almofariz e, em seguida, peneirado em malha 325 mesh (abertura de $44\ \mu\text{m}$). O produto do peneiramento foi submetido a uma calcinação sob 1200°C por 5 horas para a eliminação dos resquícios remanescentes de matéria orgânica e, principalmente, para a formação da fase desejada do hexaaluminato metálico. O produto desta etapa de calcinação é a amostra do catalisador cerâmico, teoricamente com a composição desejada, na forma de pó; o mesmo foi submetido a diferentes técnicas de caracterizações estruturais. Os cálculos estequiométricos que iniciaram esta metodologia de síntese foram realizados para a obtenção de 10 gramas do produto final, na forma de pó cerâmico.

2.2. Segunda Etapa

Nesta etapa foi sintetizada uma amostra de catalisador cerâmico, dessa vez por meio do método de síntese da reação de combustão. A amostra obtida nesta etapa também foi preparada para apresentar a seguinte composição teórica: hexa-aluminato de estrôncio - $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ - a mesma foi então denominada pelo código HSC.

Para a obtenção da amostra HSC utilizou-se um cadinho de sílica vítrea como recipiente para as sínteses por reação de combustão. A reação de combustão foi realizada sobre uma placa de aquecimento. O processo de síntese envolveu uma mistura redutora contendo os íons catiônicos metálicos, fornecidos pelos nitratos de alumínio e de estrôncio, [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 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 dos mesmos. 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 temperatura de 691°C, aferida com um pirômetro óptico com mira a laser. Após o cessar da chama da combustão, que teoricamente define o término da reação, o produto da mesma permaneceu sobre a placa aquecedora durante 10 minutos para a eliminação de possíveis resquícios de voláteis remanescentes. A síntese completa desta amostra, denominada pelo código HSC, por meio do método de síntese da reação de combustão, durou aproximadamente 8,5 minutos. O produto que se apresentou após o cessar da chama da combustão, na forma de flocos leves e de fácil desaglomeração, é a amostra de catalisador cerâmico, teoricamente com a composição desejada, na forma de pó; o mesmo foi submetido para a etapa de caracterizações estruturais.

Na Tabela 1 está apresentada a nomenclatura utilizada neste trabalho para amostras produzidas.

Tabela 1. Nomenclatura das amostras produzidas

Código da Amostra	Composição da Amostra	Método de Síntese para Obtenção da Amostra
HSP	SrAl ₁₂ O ₁₉	Pechini
HSC	SrAl ₁₂ O ₁₉	Reação de Combustão

2.3. Caracterizações

As duas amostras de catalisadores cerâmicos produzidas neste trabalho foram submetidas às seguintes técnicas de caracterizações: infravermelho médio (FTIR) em um espectrofotômetro de infra vermelho Shimadzu, modelo IRPrestige-21; difração de raios x (DRX) em um difratômetro Rigaku, modelo MiniFlex; microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico ZEISS, modelo DSM 940 e análise química por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) em um espectrômetro Shimadzu, modelo EDX - 720/800HS.

3. Resultados e Discussão

Os difratogramas referentes aos dados coletados no ensaio de difração de raios X das amostras HSP e HSC estão apresentados na Figura 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 das mesmas.

De acordo com os resultados do ensaio de difração de raios x realizado para estas duas amostras, pôde-se constatar, de acordo com a ficha cristalográfica 26-0976 do banco de dados do JCPDS, a presença majoritária da fase do hexa-aluminato de estrôncio - SrAl₁₂O₁₉ - nas estruturas de ambas as amostras investigadas. Constatou-se também para as

mesmas amostras a presença de uma fase segregada constituída por alpha-alumina (α - Al₂O₃) (10-0173), com um percentual mássico de aproximadamente 16% nas estruturas das duas amostras, quantificação feita por método de Rietveld. A presença da fase α - Al₂O₃ sugere que houve uma eficiente quelação dos íons do metal alcalino terroso - estrôncio - na estrutura do retículo do hexa-aluminato metálico desejado, isto é, teoricamente não sobrou íons de estrôncio para formar fases espúrias distintas da desejada. Evidentemente, percebe-se ainda que a concentração de íons de alumínio foi suficiente para formar a fase α - Al₂O₃, além da grande fração de íons de alumínio que se associou ao estrôncio formando a fase majoritária do retículo - SrAl₁₂O₁₉.

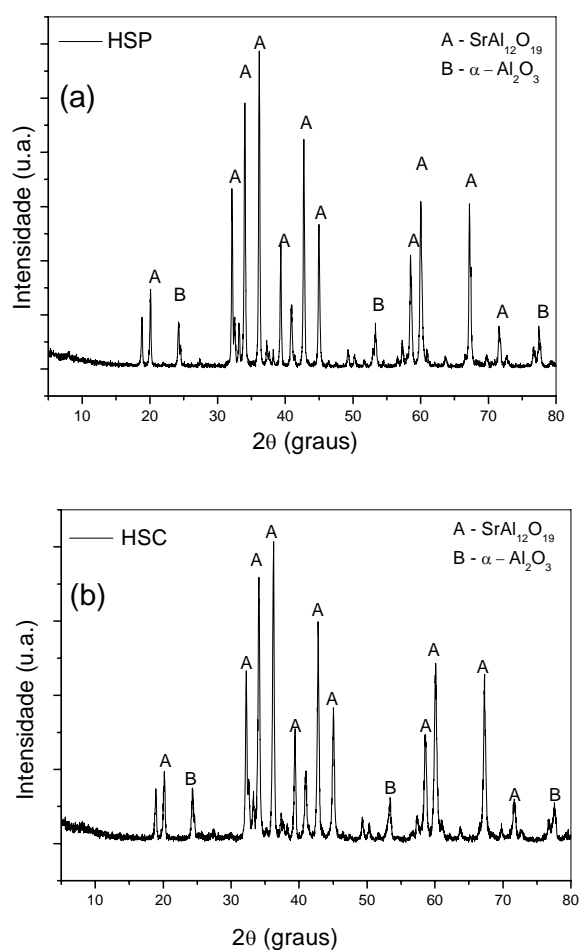


Figura 1. Difratogramas de raios x das amostras de catalisadores cerâmicos sintetizadas neste trabalho, ambas compostas por SrAl₁₂O₁₉. (a) Obtida por método Pechini e (b) Obtida por reação de combustão

Resultados obtidos em pesquisas anteriores sobre síntese de materiais cerâmicos com estrutura de espinélio também envolvendo metais alcalinos terrosos [8-10] mostraram que após a calcinação de um composto de aluminato de cálcio a 800°C durante 2h, o pó cerâmico obtido apresentava-se amorfo; mas, ao elevar-se a temperatura de calcinação para

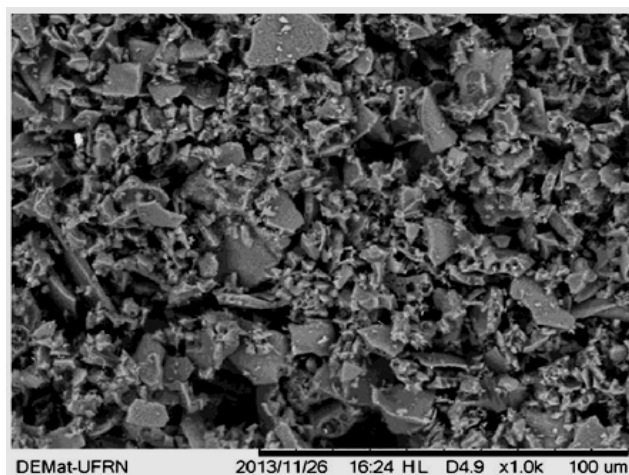
1000°C a cristalinidade aumentou consideravelmente e a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ era identificada nas estruturas dos materiais obtidos. Aumentando-se a temperatura de calcinação para 1100°C a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ desaparecia e o composto $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ começava a cristalizar-se. Neste trabalho, tanto o método de síntese Pechini quanto o método da reação de combustão reproduziram o hexa-aluminato de estrôncio na forma de um material com estrutura cristalina majoritariamente constituída pela fase desejada, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, com detecção de uma fase intermediária ou fase espúria constituída, em ambos os casos, pela fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Analisando e comparando os difratogramas apresentados na Figura 1 observa-se uma semelhança muito bem pronunciada entre os gráficos referentes as amostras HSP e HSC (hexa-aluminatos de estrôncio sintetizados por meio das técnicas Pechini e combustão, respectivamente) tanto no percentual mássico da fase majoritária, representada nos dois difratogramas pela maioria pela quantidade de picos de difração identificados referentes a fase $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, quanto no percentual da fase segregada, neste caso constituída por $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Com base nos resultados Dessa forma, é possível observar afirmar que os dois métodos distintos de síntese de materiais cerâmicos empregados neste trabalho exerceram influências muito similares no tocante ao tipo de fase formada nas estruturas desejadas e obtidas, assim como, sobre a concentração mássica das mesmas.

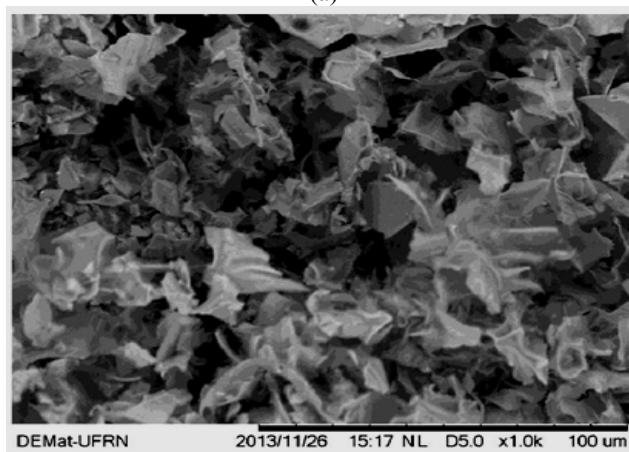
As micrografias obtidas como resultado da análise morfológica, realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), das amostras HCP e HBP estão ilustradas na Figura 3. As micrografias a seguir estão apresentadas com ampliação de 1000X.

Por meio das micrografias ilustradas na Figura 3, observa-se que de um modo geral, as amostras de materiais cerâmicos denominadas de HSP e HSC apresentam uma forte tendência a um estado de aglomeração das suas partículas o que pode ser explicado pelo fato de suas estruturas serem constituídas por compostos de caráter iônico, de forma que pode-se deduzir a elevada concentração de atrações eletrostáticas de natureza secundária do tipo van der Waals que unem as partículas unitárias que compõem estas amostras, a elevada concentração de ligações secundárias, conhecidas por apresentar baixa intensidade, caracterizam estes materiais como sendo facilmente desaglomerados, característica muito peculiar dos materiais cerâmicos que se apresentam na forma de pó.

Observa-se ainda que o evidente estado de aglomeração das partículas levou à formação de ilhas construindo uma estrutura perceptivelmente porosa. Esse aspecto morfológico mostra-se muito apropriado sob o ponto de vista das potenciais propriedades catalíticas que são esperadas para esses materiais cerâmicos. 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 carga gasosa ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{H}_2 + \text{CO}$, dependendo do processo) que estará em processamento quando no momento da ocorrência da reação catalítica para a qual o material em estudo deve ser destinado.



(a)



(b)

Figura 3. Micrografias obtidas por MEV para as amostras de catalisadores cerâmicos sintetizadas neste trabalho, ambas compostas por $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. (a) Obtida por método Pechini e (b) Obtida por reação de combustão

Aparentemente as amostras de materiais sintetizadas neste trabalho apresentam características físicas desejáveis para catalisar um dos processos reacionais típicos do setor petroquímico, destinados, por exemplo, à produção do H_2 como um combustível gasoso ambientalmente correto, exemplos desses processos catalíticos são: a reação de reforma a vapor do metano ou o processo de oxidação preferencial do monóxido de carbono do gás de síntese (produto da reforma a vapor do metano), conforme estudos previamente realizados por Neiva e Leal [11,12].

Por meio das micrografias exibidas na Figura 3 observa-se que as características físicas das amostras HSP e HSC, na forma de pó cerâmico, apresentaram aspectos morfológicos diferentes entre si. Visivelmente as partículas obtidas pelo método da reação de combustão apresentaram-se em maior tamanho, conseqüentemente, isso leva a aglomerados de partículas maiores, bem como, a diâmetro médio de poros interpartículas também maior. Observa-se ainda que a amostra sintetizada pelo método da reação de combustão apresentou-

se formada por aglomerados de partículas unitárias com dimensões bastante irregulares; no entanto, estes aglomerados mostraram-se com aspectos finos e visivelmente porosos, na forma de placas, característicos da morfologia típica da α - Al_2O_3 pura preparada por reação de combustão conforme os experimentos de [13,14].

Estão apresentados na Figura 4 os espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos como resultado do ensaio de espectroscopia de infravermelho realizado nas amostras HSP e HSC, sintetizadas neste trabalho.

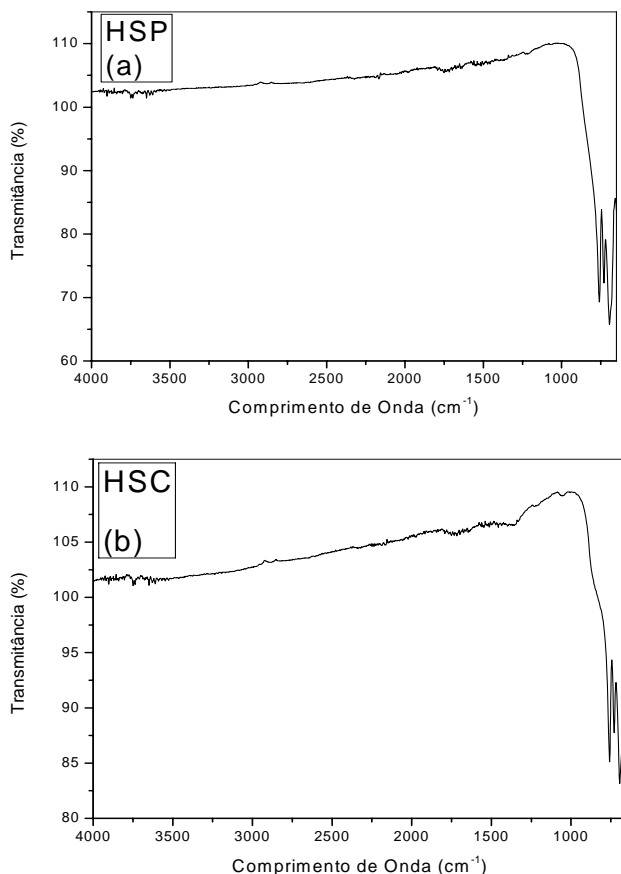


Figura 4. Perfis gráficos representativos dos espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de catalisadores cerâmicos sintetizadas neste trabalho, ambas compostas por $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. (a) Obtida por método Pechini e (b) Obtida por reação de combustão

Observando-se os espectros referentes as amostras HSP e HSC constata-se que a única banda visível expressiva ao longo do intervalo investigado está compreendida entre 800-600 cm^{-1} . Para Raskar e Gaikwad, 2014 [15], esta faixa de comprimento de onda corresponde à ligação metal-oxigênio, mais precisamente pode estar relacionada a possíveis frequências de alongamento alumínio-oxigênio. Na faixa de comprimento de onda entre 1500-1750 cm^{-1} é possível perceber uma banda de absorção nos espectros das duas amostras estudadas, visivelmente a banda mostra-se mais

acentuada na amostra HSC - sintetizada por reação de combustão, a referida banda é atribuída a presença de resquícios de matéria orgânica [14 e 16]. Dessa forma, no caso das amostras de materiais inorgânicos sintetizadas por meio do método Pechini, quaisquer resquícios remanescentes de carbono residual detectados poderão ser atribuídos ao etilenoglicol empregado na metodologia de síntese deste método também conhecido como método dos precursores poliméricos. Como pode ser observado nos perfis gráficos exibidos na Figura 4 a banda atribuída à presença de matéria orgânica apresentou-se com maior discricção na amostra HSP quando comparada à amostra HSC; isso é um indicativo de que a etapa de calcinação, que faz parte da metodologia de síntese Pechini, foi suficientemente eficiente para eliminar quase que a totalidade da resina orgânica envolvida na preparação do material.

Como o método de síntese por reação de combustão não conta com uma etapa de calcinação do produto obtido, é compreensível a presença mais pronunciada de absorções alusivas a resquícios de carbono na amostra HSC. No caso desta última amostra, as discretas absorções na faixa do comprimento de onda entre 1300-1400 cm^{-1} e entre 1600-1700 cm^{-1} estão atribuídas à presença de resíduos de carbono oriundos do combustível uréia empregado na síntese desta amostra; tais absorções correspondem às vibrações de estiramento C-O e C=C, respectivamente. A realização de uma etapa de calcinação no produto obtido por reação de combustão, possivelmente, seria capaz de eliminar os referidos resíduos a níveis de pouca significância. Por fim, e com base nas referências supramencionadas, pode-se completar afirmando que para as duas amostras analisadas, HSP e HSC, as absorções detectadas em aproximadamente 1350 cm^{-1} estão associadas à flexão de H_2O molecular. O resultado da análise qualitativa e semiquantitativa para a amostra HSP, determinado por meio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), está apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Concentrações mássicas e atômicas dos elementos químicos que constituem a amostra HSP, sintetizada pelo método Pechini

Elemento	Concentração Mássica (%)	Concentração Atômica (%)
Oxigênio	48,84	79,80
Alumínio	5,66	5,48
Bromo	39,81	13,02
Estrôncio	5,68	1,70

O espectro de EDS para a área analisada na amostra HSP e a micrografia de MEV da referida área, com ampliação de 2000X, estão apresentados na Figura 5.

O espectro de EDS para a área analisada na amostra HSC e a micrografia de MEV da referida área, com ampliação de 2000X, estão apresentados na Figura 6.

De acordo com os resultados da análise química apresentados na Tabela 2, relacionada à amostra HSP, com a corroboração dos dados que compõem o espectro exibido na Figura 5, constatou-se que nesta amostra, cuja composição

teórica corresponde a hexa-aluminato de estrôncio - $SrAl_{12}O_{19}$, sintetizada pelo método Pechini, foi detectada uma contaminação relacionada com a presença do elemento bromo, isto é, foi detectado um elemento distinto dos já esperados. Esta contaminação, certamente, foi ocasionada por impurezas em algum dos reagentes empregados na síntese ou na placa refratária usada como suporte para a calcinação deste material. Por outro lado, na análise da amostra denominada HSC, sintetizada por reação de combustão e também de composição correspondente a $SrAl_{12}O_{19}$, não foram registradas presença de contaminantes, isto é, aparentemente nesta amostra não havia impurezas em concentração passível de detecção por meio da técnica EDS, de tal forma que nesta amostra foram detectados unicamente os elementos que constituem a composição teórica.

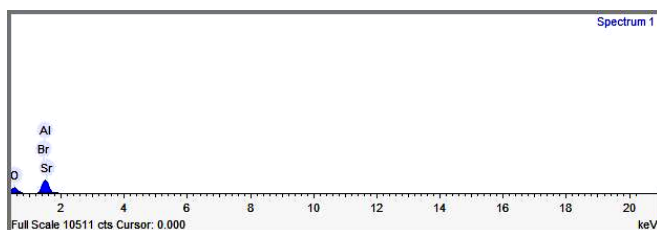
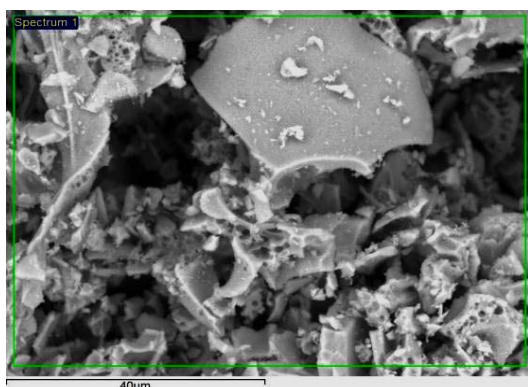


Figura 5. Micrografia de MEV da área analisada pela sonda de EDS e o espectro de energia dispersiva da mesma (à direita) referente à amostra HSP, sintetizada pelo método Pechini

Tabela 3. Concentrações mássicas e atômicas dos elementos químicos que constituem a amostra HSC, sintetizada pelo método da reação de combustão

Elemento	Concentração Mássica (%)	Concentração Atômica (%)
Oxigênio	57,07	70,70
Alumínio	38,52	28,30
Estrôncio	4,40	0,99

Os valores dos percentuais mássicos e atômicos coletados por esta análise química estão em conformidade com a fórmula do composto iônico denominado de hexa-aluminato de metal alcalino terroso - $MA_{12}O_{19}$ - onde M é um metal alcalino terroso. Uma vez que na referida fórmula existe um átomo de metal alcalino terroso (neste caso, o Sr) para cada

unidade de construção do retículo da estrutura, entenda-se para cada célula unitária, enquanto que para a mesma unidade existem 12 átomos de alumínio e 19 átomos de oxigênio. De acordo com os resultados desta análise ficou constatado que as proporções Al/Sr obtidas estão muito próximas da relação teórica conforme a fórmula estrutural - $SrAl_{12}O_{19}$.

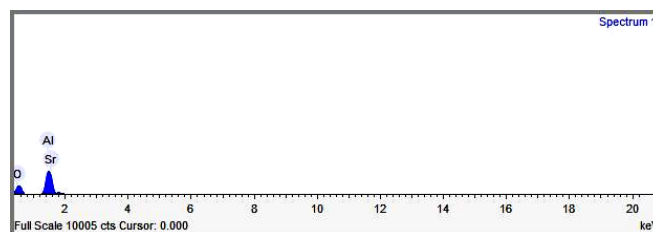
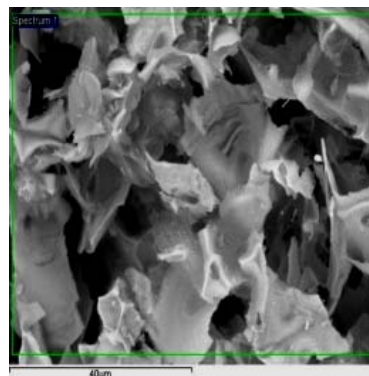


Figura 6. Micrografia de MEV da área analisada pela sonda de EDS e o espectro de energia dispersiva da mesma (à direita) referente à amostra HSC, sintetizada pelo método da reação de combustão

4. Conclusões

Os métodos de síntese de materiais cerâmicos denominados de Pechini e reação de combustão, empregados individualmente, se mostraram eficientes para reproduzir amostras de materiais cerâmicos, na forma de pó, constituídas por hexa-aluminatos de estrôncio - $SrAl_{12}O_{19}$. De acordo com a análise morfológica, realizada por meio de MEV, ficou constatado que a amostra sintetizada por meio do método Pechini apresentou características físicas mais finas ou menores, no que se refere ao tamanho das partículas unitárias e seus respectivos aglomerados. Os dois métodos de sínteses utilizados e analisados neste trabalho deixaram resquícios de matéria orgânica remanescentes nas amostras obtidas. As duas amostras sintetizadas neste trabalho têm significativo potencial para aplicação na reação catalítica de reforma do metano a vapor ou na reação de oxidação preferencial do CO - reação de PROX, dadas as suas características estruturais e físicas que estão em conformidade ao que se espera e se relata na literatura para esta finalidade. Sendo assim, com base nos resultados deste trabalho recomenda-se o método de síntese Pechini para a reprodução destes materiais cerâmicos catalíticos compostos por hexa-aluminato de estrôncio.

Agradecimentos

À ANP e a Petrobras, por meio do PRH-PB222, pelo apoio financeiro destinado à realização deste trabalho.

Referências

- [1] Chen, L., Wang, M., Han, K., Zhang, P., Gloaquen, F., Sun, L. A super-efficient cobalt catalyst for electrochemical hydrogen production from neutral water with 80 mV overpotential. *Energy & Environmental Science*, 7, 329-334, 2014.
- [2] Neiva, L. S., Leal, E., Andrade, H. M. C., Gama, L., Synthesis of the CuO/CeO₂ catalytic system by polymerization with citric acid. In book: *Citric Acid: Synthesis, Properties and Applications*. New York: Nova Science Publishers; 2012.
- [3] Karimi, A., Fatehifar, E., Alizadeh, R., Synthesis and characterization of nanostructured CuO/CeO₂ catalysts via ultrasound assisted techniques used for selective oxidation of CO. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 10 (3), 51-59, 2013.
- [4] Cunha, F. A. P., Fonseca, M. G. Da., Oliveira, J. B. L. Da. Ferritas de níquel como catalisadores para reação de combustão do metano na modelagem para aplicação em combustores de gás natural [tese de doutorado]. João Pessoa: Departamento de Química: Universidade Federal da Paraíba; 2009.
- [5] Laarissi, S., Bion, N., Duprez, D., Alamdaria H., Royer, S. Role of Mn⁺ cations in the redox and oxygen transfer properties of BaM_xAl_{12-x}O₁₉ (M = Mn, Fe, Co) nanomaterials for high temperature methane oxidation. *Catalysis & Science. Technology*, 3, 2259-2269, 2013.
- [6] Kim, S., Lee, D.-W., Lee, J. Y., Eom, H. J., Lee, H. J., Cho, H.-I., Lee, K.-Y., Catalytic combustion of methane in simulated PSA offgas over Mn-substituted La-Sr-hexaaluminate (La_xSr_{1-x}MnAl₁₁O₁₉). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 335, 60-64, 2011.
- [7] Cimino, S., Nigro, R., Weidmann, U., Holzner, R., Catalytic combustion of methanol over La, Mn-hexaaluminate catalysts. *Fuel Processing Technology*, 133, 1-7, 2015.
- [8] Gao, J., Jia, C., Zhang, M., Gu, F., Xu, G., Zhong, Z., Su, F. Template preparation of high-surface-area barium hexaaluminate as nickel catalyst support for improved CO methanation. *Royal Society of Chemistry*, 3, 18156-18163, 2013.
- [9] Rodriguez, M. A., Aguillar, C. L., Aghayan M. A., Solution combustion synthesis and sintering behavior of CaAl₂O₄. *Ceramic International*, 38, 395-399, 2012.
- [10] Chandradass, J., Bal, D.S., Kim, K.H., Synthesis of calcium hexaaluminate (CaAl₁₂O₁₉) via reverse micelle process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, 2429-2432, 2009.
- [11] Neiva, L. S., Síntese de catalisadores de Cu/CeO₂ para utilização na oxidação preferencial do CO (PROX) [tese de doutorado]. Campina Grande: Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais: Universidade Federal de Campina Grande; 2011.
- [12] Leal, E., 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 de doutorado]. Campina Grande: Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais: Universidade Federal de Campina Grande; 2013.
- [13] Cheng, P., Liu, T., Zhang, J., Wang, B. B., Ying, J., Liu, F., Zhang, X. B. Influence of phase and morphology on thermal conductivity of alumina particle/silicon rubber composites. *Applied Physics A*, 117, 1985-1992, 2014.
- [14] Neiva, L. S., Bonifácio, M. A., Andrade, H. M. C., Gama, L. Avaliação de sistemas catalíticos à base de CuO/CeO₂ na reação de oxidação preferencial do CO em presença de H₂. *Cerâmica*, 61, 104-109, 2015.
- [15] Raskar, Y., Gaikwad, A.G., The uses of copper and zinc aluminates to capture and convert carbon dioxide to syn-gas at higher temperature. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 9, 1-15, 2014.
- [16] Babuta, R., Lazau, I., Pacurariu, C., Study of CaO.2Al₂O₃ formation by polymeric precursor method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 112, 339-344, 2013.