



OSCAR JAVIER CARREÑO TOLEDO

**Síntese de nanopartículas do espinélio Fe_2CoO_4 e
investigação do seu potencial catalítico na oxidação
de uma matéria-prima oriunda da pirólise da madeira.**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de PósGraduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira

Rio de Janeiro

Agosto de 2017



OSCAR JAVIER CARREÑO TOLEDO

Síntese de nanopartículas do espinélio Fe_2CoO_4 e investigação do seu potencial catalítico na oxidação de uma matéria-prima oriunda da pirólise da madeira.

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Rogerio Navarro Correia de Siqueira

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. Alexandre Vargas Grilo

Instituto Federal do Rio de Janeiro - IFRJ

Prof. Francisco Jose Moura

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. Marcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 29 de agosto de 2017.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Oscar Javier Carreño Toledo

Gradou-se em Engenharia Química pela Universidade Industrial de Santander, Colômbia, em 2014.

Ficha Catalográfica

Carreño Toledo, Oscar Javier

Síntese de nanopartículas do espinélio Fe_2CoO_4 e investigação do seu potencial catalítico na oxidação de uma matéria-prima oriunda da pirólise da madeira; Orientador: Rogerio Navarro Correia de Siqueira; – 2017

103 f.: il; color.; 30 cm

Dissertação (mestrado) –Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de materiais, 2016.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Ferrita de Cobalto. 3. Termogravimetria. 4. Sol-Gel 5. Catálise. 6. I. Siqueira, Rogério Navarro Correia de. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Ao senhor Deus pai todo poderoso para
meus pais, Orlando e Maria, pelo apoio e
confiança dada durante todo o processo.

Agradecimentos

A Deus pai celestial, orientador e iluminador da minha vida, onde consegui refúgio nos momentos de desamparo e energia nos momentos cansativos e de desesperança.

A meus pais, que com todo o seu carinho e amor me incentivaram para chegar até o Brasil e fazer o Mestrado, ampliando meu espírito de trabalhador e estudante na vida.

A meus irmãos, pelo apoio durante todo o processo de estudo neste projeto.

A meu primo Halbert, quem desde Colômbia, me apoiou nos momentos de fraqueza e desesperança, permitindo-me ter um melhor desempenho durante minha estadia.

Ao meu orientador Professor Doutor Rogerio Navarro, pelo acompanhamento e apoio recebido e a todos os professores que contribuíram com seu conhecimento neste projeto.

Aos meus amigos e colegas de Mestrado pela ajuda em todas as dificuldades e dúvidas e aos funcionários da PUC-Rio pela amizade e acompanhamento.

A PUC-Rio pelo apoio acadêmico durante o período de Mestrado.

Ao laboratório de Difração de Rios-X e Cristalografia da PUC pelas análises realizadas neste trabalho.

A CAPES pelo suporte financeiro durante o período de Mestrado.

A todos os professores e pessoa que fizeram possível o sonho de chegar ao Brasil. Graças a sua avaliação e confiança consegui desenvolver uma das melhores experiências da minha vida. Obrigado por me permitir acreditar que os sonhos existem.

A todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Resumo

Carreño Toledo, Oscar Javier; Navarro Correia, Rogério de Siqueira. **Síntese de nanopartículas do espinélio Fe_2CoO_4 e investigação do seu potencial catalítico na oxidação de uma matéria-prima oriunda da pirólise da madeira.** Rio de Janeiro, 2017. 103p. Dissertação de Mestrado-Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nanopartículas de óxidos metálicos têm sido objeto de estudo devido suas propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas diferenciadas. Além disso, espinélios, em particular a ferrita de cobalto (Fe_2CoO_4), tem se destacado dado o crescente número de aplicações voltadas à exploração do seu potencial catalítico, principalmente no âmbito dos processos de química verde. Neste contexto, o presente trabalho tem como foco a síntese de nanopartículas do espinélio Fe_2CoO_4 , no âmbito de uma rota de processamento sol-gel, as quais são em seguida caracterizadas visando ao estudo de características relevantes, tais como, composição química elementar, desordem catiônica, tamanho e morfologia dos cristais, via microscopia eletrônica (MEV/EDS) e difração de raios – x (DRX). Finalmente, o potencial catalítico das nanopartículas produzidas foi investigado no que diz respeito à oxidação de uma matéria prima enriquecida em carbono oriunda da pirólise da madeira, mediante ensaios preliminares em forno tubular, bem como via experimentos de termogravimetria (TG). Neste contexto, amostras diversas foram produzidas variando-se a temperatura de calcinação (300 a 1000°C), procurando-se estabelecer correlações entre a atividade catalítica medida e as características intrínsecas de cada material. Os resultados obtidos sugerem que as amostras produzidas a 300 e 400°C com 6h de tratamento apresentaram superior atividade catalítica para a oxidação da matéria-prima a 600°C conduzida no forno tubular. A atividade catalítica foi igualmente comprovada via testes termogravimétricos conduzidos com a amostra calcinada a 400°C na faixa de temperatura entre 480 e 630°C. O óxido de interesse se mostrou estável na referida faixa de temperatura. O modelo do núcleo não reagido permitiu uma

avaliação quantitativa da cinética de oxidação do carvão na referida faixa de temperaturas, encontrando-se um único valor de energia de ativação – 50,1kJ/mol.

Palavras-Chave

Ferrita de cobalto; Termogravimetria; Sol-Gel; Catálise.

Abstract

Carreño Toledo, Oscar Javier; Navarro Correia, Rogério de Siqueira (Advisor). **Synthesis of Fe₂CoO₄ spinel nanoparticles and study of their catalytic potential for the oxidation of a raw material obtained through wood pyrolysis.** Rio de Janeiro, 2017. 103p. Dissertação de Mestrado-Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nanoparticles of metallic oxides have been studied because of their optical, electronic and magnetic properties. In addition, spinel, particularly cobalt ferrite (Fe₂CoO₄), has stood out due to the increasing number of applications aimed at exploiting its catalytic potential, especially in the field of green chemistry. In this context, the present work focuses on the synthesis of Fe₂CoO₄ spinel nanoparticles, within the scope of a sol-gel processing route, which are then characterized for the study of relevant characteristics such as elemental chemical composition, cationic disorder, Size and morphology of the crystals, via electron microscopy (SEM / EDS) and X - ray diffraction (XRD). Finally, the catalytic potential of the nanoparticles produced was investigated with respect to the oxidation of a carbon-enriched raw material from the pyrolysis of the wood, through preliminary tests in a tubular furnace, as well as via thermogravimetric (TG) experiments. In this context, several samples were produced by varying the calcination temperature (300 to 1000°C), aiming to establish correlations between the measured catalytic activity and the intrinsic characteristics of each material. The obtained results suggest that the samples produced at 300 and 400°C with 6h of treatment presented superior catalytic activity for the oxidation of the raw material at 600°C conducted in the tubular furnace. The catalytic activity was also verified through thermogravimetric tests conducted with the sample calcined at 400°C in the temperature range between 480 and 630°C. The oxide of interest was shown to be stable in said temperature range. The unreacted nucleus model

allowed a quantitative evaluation of the oxidation kinetics of the coal in said temperature range, with a single activation energy value of 50.1 kJ / mol.

Keywords

Cobalt ferrite; Thermogravimetry; Sol-Gel; Catalysis.

Sumário

1 . INTRODUÇÃO	17
2 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. Biomassa	21
2.2. Conversão da Biomassa	24
2.2.1. Combustão	25
2.2.2 . Gaseificação	25
2.2.3. Liquefação	26
2.2.4. Pirolise	27
2.3. Conversão da biomassa em carvão	28
2.4.. Espinélio	29
2.4.1. Estrutura do Espinélio	29
2.4.2. Termodinâmica da formação do Espinélio	30
2.5.. Espinélio de Ferrita	31
2.6. Ferrita de Cobalto	33
2.6.1. Estrutura da Ferrita de Cobalto	33
2.6.2 . Síntese	35
2.6.2.1. Método Sol-Gel	37
2.6.3. Propriedades catalíticas	39
3. FUNDAMENTOS TEORICOS	43
3.1. Termogravimetria (TG)	43
3.2. Aspectos Cinéticos	43
3.2.1. Reações Gás-Sólido	44
3.2.2. Modelo Matemático	46
3.2.3. Modelo de Núcleo Não Reagido	46
3.2.4. Efeito da temperatura	50
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	52
4.1. Materiais.	53
4.1.1. Preparação dos nitratos e agente precursor	53
4.2. Síntese do Fe_2CoO_4	53
4.2.1. Caracterização da Ferrita de Cobalto	55

4.2.1.1. Caracterização morfológica	55
4.2.1.2. Cristalinidade e fases	55
4.3. Otimização das variáveis empregadas	56
4.4. Estudos cinéticos	56
4.4.1. Experimentos Termogravimétricos dinâmicos e isotérmicos	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
5.1. Avaliação Termodinâmica	58
5.1.1. Decomposição do nitrato de Cobalto	58
5.1.2. Formação do espinélio Ferrita de Cobalto	60
5.1.3. Oxidação do carbono	61
5.2. Caracterização da matéria prima e catalizador	62
5.2.1. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura do carbono puro	62
5.2.2. Difração de Raios-X	66
5.2.3. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura da Ferrita de Cobalto	71
5.3. Comportamento catalítico no Forno Tubular	74
5.3.1 Carbonato Puro	74
5.3.2 Mistura de carbono e Ferrita de Cobalto	75
5.4. Comportamento Catalítico via Termogravimetria	78
5.4.1 TG Dinâmico do Carbono Puro e da Ferrita de Cobalto	78
5.4.2. Ensaio Isotérmico	79
6. CINÉTICA E ENERGIA DE ATIVAÇÃO CARBONO PURO	91
6.1 Curvas linearizadas e respectivos valores de k e f para cada isoterma.	91
7. CONCLUSÕES	95
8. TRABALHOS FUTUROS	97
9. BIBLIOGRAFIA	98

Lista de figuras

Figura 1 – Estruturas da (a) celulose, (b) alguns constituintes da hemicelulose e (c) lignina (adaptado de Mohan et al., 2006).	23
Figura 2 - Processos de conversão de biomassa, produtos e aplicações (Adaptado de Bridgwater, 2006).	24
Figura 3 - Célula de espinela $MgAl_2O_4$, os íons de magnésio são verdes, os íons de alumínio são cinza e os íons de oxigênio são vermelhos.	30
Figura 4 - Átomos expostos de acordo com as faces de $CoFe_2O_4$ (111), (110), (100). Em vermelho os átomos de oxigênio, em azul os átomos que ocupam os sítios octaédricos Fe^{3+}/Co^{2+} , e em laranja os sítios tetraédricos Fe^{3+} (Ballarini et al., 2009).	35
Figura 5 - Rota de processamento Sol-Gel	38
Figura 6 - Biocarvão de pirólise lenta, Miranda (2016).	41
Figura 7 - Diferentes tipos de comportamento de partículas reativas sólidas.	45
Figura 8 - Modelo de núcleo não reagido (Levenspiel, 1995).	47
Figura 9 - Representação das conversões dos reagentes e produtos no caso de uma partícula que diminui de tamanho (Levenspiel, 1995).	48
Figura 10 - Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho para as etapas de síntese, caracterização, determinação das variáveis ótimas e atividade catalítica do produto formado.	52
Figura 11 - Primeira etapa da formação do pó do Fe_2CoO_4	54
Figura 12 - Primeira etapa de calcinação.	54
Figura 13. –Representação do método de cálculo para a conversão	57
Figura 14 - Decomposição térmica do Nitrato de Cobalto.	58
Figura 15 – Decomposição térmica nitrato de cobalto em suas	

respetivas fases.	59
Figura 16 - Pressão parcial de equilíbrio de O ₂ para a formação de Fe ₂ CoO ₄ a partir de misturas equimolares de Fe ₂ O ₃ e Co ₃ O ₄ .	60
Figura 17 – Oxidação do biocarvão na temperatura de estudo Empregada.	61
Figura 18 - Visão geral do carbono região 1	63
Figura 19 - Visão geral do carbono região 2 (a-b).	63
Figura 20 - Espectro da composição química do biocarvão região 1	64
Figura 21 - Espectro da composição química do biocarvão região 2a.	64
Figura 22 - Espectro da composição química do biocarvão região 2b	64
Figura 23. Visão geral do biocarvão de pirolise lenta Miranda (2016).	66
Figura 24 - Padrão DRX obtido para o sistema Fe ₂ CoO ₄ a 300°C	67
Figura 25 - Difratoograma da amostra de Fe ₂ CoO ₄ tratada termicamente a uma temperatura de 300°C.	67
Figura 26 - Padrão DRX obtido para o sistema Fe ₂ CoO ₄ a 400°C.	68
Figura 27 - Difratoograma da amostra de Fe ₂ CoO ₄ tratada termicamente a uma temperatura de 400°C.	68
Figura 28 - Padrão DRX obtido para o sistema Fe ₂ CoO ₄ a 500°C.	69
Figura 29 - Difratoograma da amostra de Fe ₂ CoO ₄ tratada termicamente a uma temperatura de 500°C	69
Figura 30 - Padrão DRX obtido para o sistema Fe ₂ CoO ₄ a 1000°C.	70
Figura 31 - Difratoograma da amostra de Fe ₂ CoO ₄ tratada termicamente a uma temperatura de 1000°C.	70
Figura 32 - Visão geral de Fe ₂ CoO ₄ tratada termicamente a 400°C região 1.	71
Figura 33 - Visão geral de Fe ₂ CoO ₄ tratada termicamente a 400°C região 2 (a-b)	72
Figura 34 - Espectro da composição química de Fe ₂ CoO ₄ região 1	73
Figura 35 - Espectro da composição química de Fe ₂ CoO ₄ região 2a.	73
Figura 36 - Espectro da composição química de Fe ₂ CoO ₄ região 2b	73

Figura 37- Conversão do biocarvão	75
Figura 38 – Conversão de biocarvão e $\text{Fe}_2\text{CoO}_4 + \text{C}$ a 300°C síntese.	76
Figura 39 – Conversão de biocarvão e $\text{Fe}_2\text{CoO}_4 + \text{C}$ a 400°C síntese.	76
Figura 40 – Conversão de biocarvão e $\text{Fe}_2\text{CoO}_4 + \text{C}$ a 500°C síntese	76
Figura 41 – Conversão de biocarvão e $\text{Fe}_2\text{CoO}_4 + \text{C}$ a 1000°C síntese.	76
Figura 42 – Conversão de biocarvão e $\text{Fe}_2\text{CoO}_4 + \text{C}$ nas diferentes temperaturas de tratamento térmico em uma temperatura de oxidação de 600°C	77
Figura 43 – Tg dinâmico do biocarvão.	78
Figura 44 – Tg dinâmico de Fe_2CoO_4 .	79
Figura 45 – Tg isotérmico do biocarvão 530°C com uma taxa de aquecimento de 20 e $5^\circ\text{K}/\text{min}$.	80
Figura 46 – Tg isotérmico a 530°C da mistura de biocarvão e Fe_2CoO_4 tratada termicamente a 400°C	81
Figura 47 – Curva de conversão da isoterma 530°C , para o biocarvão e $\text{Fe}_2\text{CoO}_4 + \text{C}$.	82
Figura 48 – Padrão DRX obtido para o sistema Fe_2CoO_4 depois do teste via TG.	82
Figura 49 – Difratoograma da amostra de Fe_2CoO_4 tratada termicamente a uma temperatura de 400°C depois do teste via TG.	83
Figura 50 Visão geral Fe_2CoO_4 depois tratamento via TG.	83
Figura 51 – Espectro da composição química de Fe_2CoO_4 após do tratamento via TG.	84
Figura 52 – Tg isotérmico do biocarvão 580°C com uma taxa de aquecimento de 20 e $5^\circ\text{k}/\text{min}$.	84
Figura 53 – Tg isotérmico a 580°C da mistura de biocarvão e Fe_2CoO_4 tratada termicamente a 400°C .	85
Figura 54 – Curva de conversão da isoterma 580°C , para o biocarvão e $\text{Fe}_2\text{CoO}_4 + \text{C}$.	85
Figura 55 – Tg isotérmico do carbono puro 630°C com uma taxa de aquecimento de 30 e $3^\circ\text{k}/\text{min}$.	86

Figura 56 – Tg isotérmico a 630°C da mistura de biocarvão e Fe ₂ CoO ₄ tratada termicamente a 400°C	86
Figura 57 – Curva de conversão da isoterma 630°C, para o biocarvão e Fe ₂ CoO ₄ +C	87
Figura 58 – Tg isotérmico a 630°C da mistura de biocarvão Fe ₂ CoO ₄ novo tratado termicamente a 400°C.	87
Figura 59 - Curva da conversão da isoterma 630°C para duas amostras preparadas em diferentes tempos sobre as mesmas condições de operação.	88
Figura 60 – Tg isotérmico do biocarvão 480°C com uma taxa de aquecimento de 30 e 3 ^o k/min.	88
Figura 61 – Tg isotérmico a 480°C da mistura de biocarvão e Fe ₂ CoO ₄ novo tratado termicamente a 400°C.	89
Figura 62 – Curva de conversão da isoterma 480°C, para o biocarvão e Fe ₂ CoO ₄ +C.	89
Figura 63 – Curva do ajuste da isoterma 480°C.	91
Figura 64 – Curva do ajuste da isoterma 530°C.	92
Figura 65 – Curva do ajuste da isoterma 580°C.	92
Figura 66 – Curva do ajuste da isoterma 630°C.	93
Figura 67 – Representação de LnK vs 1/T para o cálculo da energia de ativação	94

Lista de tabelas

Tabela 1 – Rendimentos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise. (Adaptado de Bridgwater, 2003).	27
Tabela 2 – Produtos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise (Adaptado de Rocha, 1997, Mohan et al. 2006, Huber et al., 2006).	28
Tabela 3 - Compostos de espinélio de ferrita testados como sensores de Gás.	32
Tabela 4 - Valores de parâmetro de rede associados à distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura de CoFe_2O_4 .	34
Tabela 5. – Comparação tamanho de partículas Fe_2CoO_4 em difentes métodos de síntese.	37
Tabela 6 – EDS da visão geral do biocarvão região 1.	65
Tabela 7 – EDS da visão geral do biocarvão região 2a.	65
Tabela 8 – EDS da visão geral do biocarvão região 2b.	65
Tabela 9– Composição elementar da visão geral do biocarvão de pirolise lenta Miranda (2016).	66
Tabela 10 - Tamanho médio de partícula (nm) das nanopartículas Fe_2CoO_4 determinadas a partir de XRD.	71
Tabela 11 – EDS da visão geral da ferrita de cobalto região 1.	74
Tabela 12 – EDS da visão geral da ferrita de cobalto região 2a.	74
Tabela 13 – EDS da visão geral da ferrita de cobalto região 2b.	74
Tabela 14 – EDS da visão geral de Fe_2CoO_4 após tratamento via TG.	84
Tabela -15 Parâmetros calculados para cada curva de ajuste.	93

1.

Introdução

O planeta Terra enfrenta uma crise de energia devido a uma grande demanda mundial de energia, à dependência contínua dos combustíveis fósseis para a geração e transporte de energia e ao aumento da população mundial, que ultrapassa os sete bilhões de pessoas e que cresce constantemente. A queima excessiva de combustíveis fósseis não é apenas o esgotamento dos recursos naturais, mas resulta em um aumento constante das emissões de dióxido de carbono, que os especialistas acreditam ser responsável pelo aumento das temperaturas médias globais. Embora, as variações cíclicas naturais ocorram em climas regionais e globais, há um amplo consenso entre as comunidades científicas e os governos de que as mudanças climáticas recentes estão se acelerando como resultado da intervenção humana e que serão necessárias medidas rápidas e aprofundadas para reduzir os impactos prejudiciais.

A evolução do ser humano descreve uma trajetória de demanda crescente sobre os recursos naturais, sendo que uma parcela superior ao 50% da superfície terrestre e sua produtividade já são utilizadas (Vitousek et al., 1997). Estima-se, por exemplo, que a escassez de água atingirá 40% da população do Planeta em 2030 (ONU, 2002).

A partir do processo de industrialização da sociedade humana, com a Revolução Industrial como marco inicial comumente aceito, a utilização de energia observou aumento exponencial. Com isto, carvão e petróleo exemplo para uma das mais rápidas e intensas modificações das sociedades humanas em sua história no Planeta.

O processo de geração de energia é considerado um dos grandes marcos de referência na história da humanidade. É tido como limitante, e como forte obstáculo para o desenvolvimento sócio-econômico mundial. Nesse contexto, surge uma pergunta muito importante, ¿fontes de energias renováveis é a solução? Esta é uma pergunta um tanto quanto importante para ser respondida, ao longo dos anos novas expansões nos setores energéticos do país foram implementados, as energias renováveis são vertentes que

impulsionam novas fontes de gerar energia limpa e sustentável, aproveitar dos recursos naturais como o vento, sol, biomassa, entre outros, é uma alternativa de expandir os horizontes para contribuir com o meio ambiente e gerar mais oferta de energia para toda a população, além de atrair novos investidores e gerar mais empregos, as energias renováveis movimentam a indústria com a demanda de equipamentos específicos para gerar painéis solares, turbinas eólicas e instalações próprias.

As pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para a produção de combustíveis que possam substituir os derivados do petróleo, o que coloca a biomassa em um papel de destaque, em razão de sua natureza renovável, ampla disponibilidade, viabilidade, biodegradabilidade, baixo custo é o único recurso orgânico renovável disponível em todos os lugares, e pode ser produzida de maneira sustentável, especialmente pela menor emissão de gases de efeito estufa em comparação a outras fontes de energia (Suarez et al., 2009; Vichi et al., 2009)

A biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou de microrganismos, suscetível a ser transformada em energia. O aproveitamento energético da biomassa pode ser feito de diferentes maneiras para a obtenção de diferentes fontes de energia, entre essas fontes, o biocarvão (carvão vegetal) é um importante subproduto da madeira obtido através de um processo conhecido como Pirólise.

O biocarvão pode ser considerado como vetor energético de uso amplo, na indústria metalúrgica que ele encontra seu melhor nicho de mercado por favorecer a produção de ferro-gusa, principalmente por ser praticamente isento de enxofre, fósforo e outros elementos indesejáveis. Assim, o biocarvão despertou o interesse de pesquisadores e da iniciativa privada, passando a ser visto como alternativa para o sequestro de carbono e como matriz energética menos poluente e renovável. Além disso, o carvão vegetal funciona como um suporte catalítico o qual proporciona maior resistência mecânica e uma distribuição homogênea de fase ativa, possibilitando a obtenção de elevados valores de áreas superficiais, ajudando assim, a melhora do potencial catalítico em diferentes tipos de nanomateriais.

Nanopartículas de óxido de metal têm sido objeto de interesse atual por causa de suas propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas incomuns. Partículas magnéticas nanocristalinas estão ganhando atração devido a muitas

aplicações importantes, tais como ferrofluidos, entrega de drogas magnética, hipertermia no tratamento do câncer. Neste contexto, os materiais de ferrita de nanoestrutura (MFe_2O_4) foram encontrados em uma ampla gama de aplicações em muitas áreas, como fluidos magnéticos para recuperação e armazenamento de informações, mídia de gravação magnética, aprimoramento de imagem de ressonância magnética, entrega de fármacos guiada magneticamente, catálise, sensores, pigmentos etc. (Vasundhara et al., 2013; Sangmanee e Maensiri, 2009). Assim, ganhou grande interesse nas últimas décadas devido às suas excelentes propriedades magnéticas e elétricas (Vasundhara et al., 2013; Sangmanee e Maensiri, 2009; Trad et al., 2011; Zhang et al., 2006).

A nanopartícula $CoFe_2O_4$ de ferrita de cobalto é uma das ferritas mais fascinantes (MFe_2O_4) que atraem muita atenção devido às suas propriedades magnéticas notáveis, anisotropia magnética relativamente grande e magnetização de saturação moderada. A ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) pertence à estrutura de espinela inversa na qual a metade dos íons Fe^{3+} ocupam os sítios tetraédricos e a outra metade ocupa os sítios octaédricos com íons Co^{2+} . Na estrutura de espinela inversa, o momento magnético de Fe^{3+} nos locais tetraédricos está alinhado em sentido oposto ao de Fe^{3+} nos locais octaédricos e, portanto, o momento magnético líquido produzido a partir de Fe^{3+} é zero. Assim, o momento magnético líquido de $CoFe_2O_4$ é devido ao momento magnético de Co^{2+} nos locais octaédricos (Zhang et al., 2005). A distribuição do momento magnético não associado de Co^{2+} nos locais octaédricos resulta em anisotropia magnetocristalina em $CoFe_2O_4$, de modo que a ferrite de cobalto pertence a materiais ferromagnéticos. A $CoFe_2O_4$ com estruturas estruturais tridimensionais ligadas FeO_4 -tetraedra e boas propriedades magnéticas tornam esta ferrita um excelente material de núcleo para transformadores de potência em aplicações eletrônicas, de memória e de telecomunicações (Goldman, 2005; Kahlenberg e Fischer, 2001).

A técnica Sol-gel foi desenvolvida para produzir materiais magnéticos e elétricos. Assim, o processo sol-gel é considerado um método químico atraente para a formação de alta pureza, alta homogeneidade e estruturas porosas, cerâmicas e filmes a baixa temperatura (Brinker et al., 1992; Elnahrawy e Ali, 2014). Além disso, os materiais sol-gel fornecem a possibilidade de controlar a forma, tamanho e distribuição das partículas no sistema (Yang et al., 2009; Haroun et al., 2014; Elabd et al., 2016).

Neste contexto, o principal objetivo desta pesquisa foi a obtenção de Nanopartículas do espinélio de ferrita de cobalto Fe_2CoO_4 , no âmbito de uma rota de processamento sol-gel, empregando-se como estabilizadores PVA (álcool poli-vinílico). O trabalho contemplará um estudo detalhado de diversas características das nanopartículas sintetizadas, tais como, a composição química, desordem catiônica, tamanho e morfologia, através da utilização de técnicas de natureza diversa - MEV, DRX. Em um segundo momento, o potencial catalítico das nanopartículas produzidas será investigado no que diz respeito à oxidação de matéria-prima enriquecida em carbono oriunda da pirólise da madeira mediante ensaios de Termogravimetria (TG). Neste contexto, amostras diversas, produzidas variando-se a temperatura de calcinação, procurando-se estabelecer correlações entre a atividade catalítica medida, tamanho e morfologia

2.

Revisão Bibliográfica

2.1

Biomassa

Existem várias definições do termo biomassa, entre elas a quantidade total de matéria orgânica que vive em nosso sistema ecológico; o material das plantas produzido constantemente pela fotossíntese; a massa das células de plantas, animais e microorganismos usados como matérias-primas em processos microbiológicos.

Recentemente foi sugerida uma definição de biomassa no contexto de utilização industrial. O termo “biomassa industrial” significa qualquer matéria orgânica que está disponível em base recorrente ou renovável, incluindo plantas, resíduos agrícolas, plantas aquáticas, madeira e resíduos de madeira, dejetos de animais, resíduos urbanos e outros resíduos usados para produção industrial de energia, combustíveis, químicos e materiais (Kamm et al., 2006).

As plantas convertem o dióxido de carbono e água em carboidratos (açúcares) e oxigênio usando a energia solar, através da reação de fotossíntese. Os açúcares são armazenados na forma de um polímero como celulose, hemicelulose ou amido. Cerca de 75% da biomassa é constituída desses polímeros (Huber et al., 2006).

A biomassa lignocelulósica é constituída de celulose, hemicelulose, lignina e pequenas quantidades de extrativos e minerais. A celulose, o principal componente presente na biomassa lignocelulósica (40-80%), é um polímero cristalino linear de alta massa molecular (10^6 ou mais) de beta-1,4-Dglucopirranose na conformação 4C_1 , com algumas regiões amorfas, cuja fórmula empírica é $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Figura 1.a). A unidade básica do polímero de celulose consiste de duas unidades de anidroglicose, chamada de celobiose. O grau de polimerização é de cerca de 10000 na madeira e 15000 no algodão (HUBER et al., 2006). A hemicelulose é o segundo componente em maior quantidade (15-40%). A hemicelulose é um polímero amorfo composto de

açúcares com 5 átomos de carbono, 7 xilose e arabinose, com 6 átomos de carbono a galactose, glicose e manose, e ácido glicurônico (Figura 1.b). A hemicelulose possui menor peso molecular e menor grau de polimerização que a celulose. A hemicelulose junta com a celulose é chamada de holocelulose (Huber et al., 2006; Mohan et al., 2006). A lignina é o terceiro componente em maior proporção (10-30%). A lignina é uma substância polifenólica de estrutura tridimensional altamente ramificada constituída de uma variedade de unidades de fenil-propano substituídas com hidroxilas ou radicais metoxi. Essas unidades de fenil-propano monoméricas exibem a estrutura do cumaril, coniferil (guaiacil) e sinapil (siringil) (Figura 1.c). A lignina funciona como um ligante para aglomeração da celulose e hemicelulose protegendo contra a destruição dos micróbios e microorganismos das fibras da celulose (Huber et al., 2006; (Mohan et al., 2006).

A biomassa também contém compostos inorgânicos que aparecem na forma de cinzas após a pirólise. Seu teor é desprezível em madeiras (0,3 a 1%p/p), contudo, pode ser maior em resíduos como no bagaço de cana (3%p/p) ou significativamente elevado como na palha de arroz (23% p/p). Os principais elementos encontrados nas cinzas são: Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg (Rocha, 1977).

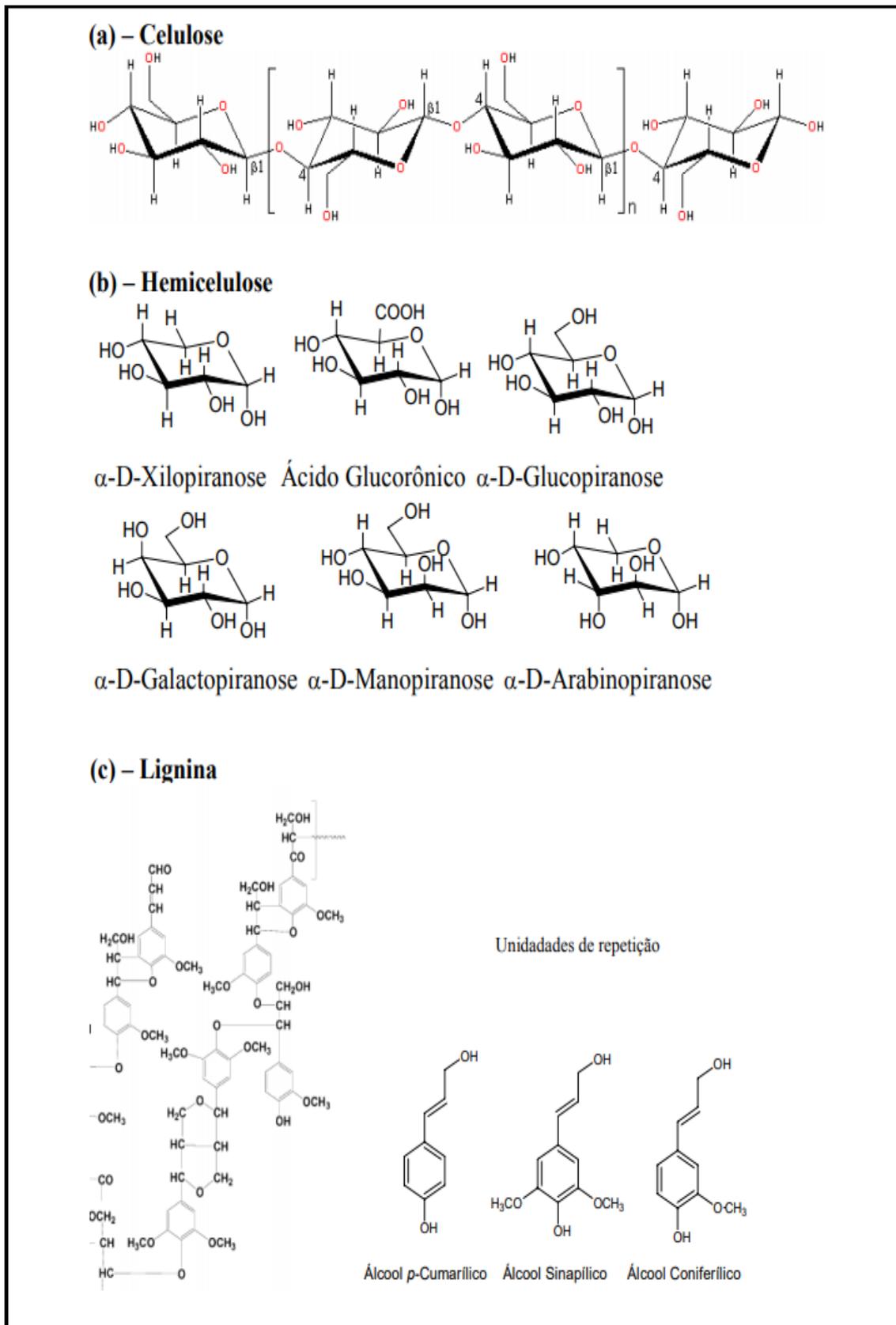


Figura 1. – Estruturas da (a) celulose, (b) alguns constituintes da hemicelulose e (c) lignina (adaptado de MOHAN et al., 2006).

2.2

Conversão da Biomassa

A biomassa precisa ser convertida a combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos que serão usados para gerar eletricidade, fornecer calor ou para mover automóveis. Essa conversão é feita através de processos termoquímicos, bioquímicos e mecânicos. Na Figura 2 são mostrados os processos de conversão e seus possíveis produtos. Combustão, gaseificação, pirólise e liquefação são exemplos de processos termoquímicos. Dentre os processos bioquímicos temos a fermentação, para converter açúcar em etanol, e a digestão anaeróbica para produção de biogás. Os processos mecânicos não são exatamente um processo de conversão, uma vez que eles não alteram o estado físico da biomassa. Exemplos de processos mecânicos são a compactação de resíduos na forma de peletes, moagem ou picagem de palha, extração mecânica do óleo em filtro prensa (Bridgwater, 2006).

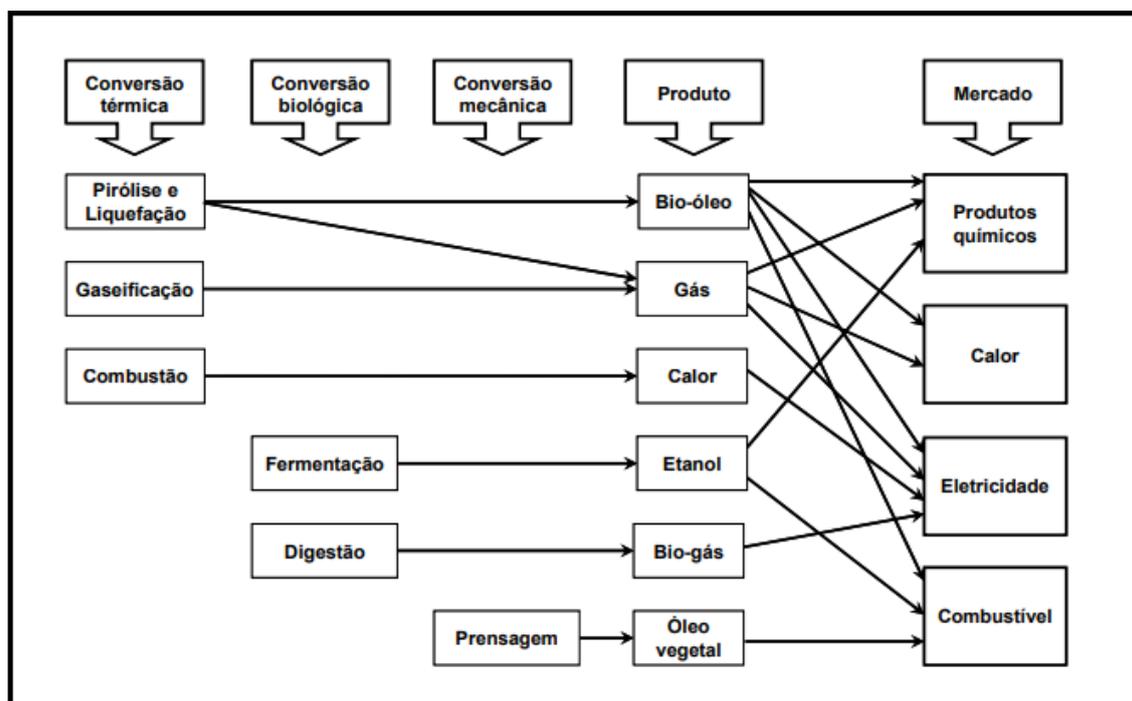


Figura 2. – Processos de conversão de biomassa, produtos e aplicações (Adaptado de BRIDGWATER, 2006).

Existem dois mecanismos para a formação de biocarvão (carvão vegetal): um iniciado e catalisado por cinzas e o outro causado por reações não-catalíticas de

pirólise, tais como BioOil (Agblevor et al. 1994). Os processos que exploram essas reações para a produção de biocarvão são denominados de carbonização (Antal & Gronli 2003). Adicionalmente, podem ser obtidos gases (conhecido comumente como Syngas) e alcatrão o (compostos poliaromáticos) aquecendo-se vapores voláteis acima de 800°C (Marsh et al. 2004) na presença de pequenas quantidades de um agente oxidante. Esse processo industrial, denominado gaseificação, ocorre a temperaturas entre 800 e 1.800 °C a temperatura exata depende das características dos reagentes.

2.2.1

Combustão

A combustão de biomassa é largamente empregada para produzir calor para o aquecimento de ambientes, gerar vapor em caldeiras e movimentar turbinas geradoras de eletricidade. Apesar da baixa eficiência para geração de eletricidade, 15% para plantas pequenas e 30% para plantas maiores e mais modernas, o custo é competitivo quando são usados rejeitos ou resíduos. Emissões de monóxido de carbono, devido à queima incompleta, de particulados e o manuseio de cinzas ainda são problemas técnicos a serem melhorados. Esta tecnologia é largamente disponível no mercado com muitos casos de sucesso na Europa e América do Norte, geralmente utilizando resíduos agrícolas, florestais e industriais (Bridgwater, 2003). Como exemplos de sucesso tem-se a queima do bagaço da cana-de-açúcar e da lixívia (licor negro), que é um resíduo da indústria de papel e celulose, e o carvão vegetal que é usado em usinas siderúrgicas como termo-redutor (Bajay et al., 2005).

2.2.2

Gaseificação

A gaseificação é um processo em que um líquido ou sólido a base de carbono, como biomassa, biocarvão, bio-óleo ou gasóleo, reage com o ar, oxigênio puro ou vapor produzindo um gás que contém monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metano e nitrogênio. A gaseificação de biomassa compreende as seguintes etapas seqüenciais: secagem para evaporação da umidade; pirólise para obtenção de gases, vapores do alcatrão e

carvão; e gaseificação ou oxidação parcial do carvão, alcatrão e gases gerados na pirólise. A gaseificação com o ar produz um gás com baixo poder calorífico ($\sim 5\text{MJ/m}^3$), devido à diluição com o nitrogênio, que pode ser queimado em turbinas para gerar eletricidade ou em caldeiras de vapor. A gaseificação com oxigênio puro ou com vapor produz um gás com médio poder calorífico, 10-12 MJ/m^3 e 15- 20 MJ/m^3 , respectivamente. Esse gás é mais adequado para produzir combustíveis líquidos, via síntese de Fischer-Tropsch, e químicos. As tecnologias de gaseificação de biomassa têm sido demonstradas com sucesso nas escalas protótipo e industrial, contudo, seu custo ainda é elevado quando comparado com a energia produzida a partir dos combustíveis fósseis. A integração da gaseificação com outros processos, por exemplo, em uma biorefinaria, é fundamental para viabilizar economicamente esta rota (Bridgwater, 2003).

2.2.3

Liquefação

A Liquefação é a transformação da biomassa em produtos líquidos através de um processo a altas pressões (50-200 atm) e moderadas temperaturas (250 – 450°C). Nesse processo a carga é uma suspensão de biomassa em um solvente e a reação é conduzida sob atmosfera redutora de hidrogênio e ou monóxido de carbono na presença ou não de catalisadores. O solvente normalmente usado é água (liquefação hidrotérmica), mas são também empregados outros solventes orgânicos como álcoois, fenóis, óleo creosoto e etileno glicol. O bio-óleo obtido através da liquefação possui um menor teor de oxigênio que o bio-óleo oriundo da pirólise, contudo, possui uma viscosidade maior. Um processo chamado de HTU (“Hydrothermal upgrading”) foi desenvolvido pela Shell, contudo, tem sido questionado se essa tecnologia pode ser rapidamente comercializada (Huber et al., 2006).

2.2.4

Pirólise

A pirólise é a decomposição térmica na ausência de oxigênio. É a primeira etapa dos processos de combustão e gaseificação. A pirólise da biomassa produz gás, líquido e sólido. O gás é composto de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves. O líquido de coloração escura é chamado de bio-óleo e o sólido de carvão vegetal. Os rendimentos e a qualidade dos produtos são influenciados pelas condições operacionais empregadas. A pirólise recebe diferentes denominações dependendo das condições utilizadas. Na pirólise lenta, ou carbonização, são empregadas baixas temperaturas e longos tempos de residência favorecendo a produção de carvão vegetal. Altas temperaturas e longos tempos de residência favorecem a formação de gases. Temperaturas moderadas e baixo tempo de residência dos gases favorecem a produção de líquidos (bio-óleo). Na Tabela 1 são mostrados alguns exemplos do perfil de rendimentos dos produtos para diferentes condições de processo da pirólise (Bridgwater, 2003).

Tabela 1 – Rendimentos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise. (Adaptado de BRIDGWATER, 2003)

Processo	Condições operacionais	Líquido (%p/p)	Sólido (%p/p)	Gás (%p/p)
Pirólise lenta (Carbonização)	Temperatura baixa ~ 400°C Tempo de residência - horas/dias	30	35	35
Pirólise rápida	Temperatura moderada ~ 500°C Tempo de residência dos vapores baixo ~ 1s	75	12	13
Pirólise tipo Gaseificação	Temperatura elevada ~ 800°C Tempo de residência dos vapores longo	5	10	85

Na Tabela 2 são mostrados alguns tipos de pirólise com suas respectivas condições operacionais típicas.

Tabela 2 – Produtos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise (Adaptado de ROCHA, 1997, MOHAN et al. 2006, HUBER et al., 2006)

Processo	Tempo de residência	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento	Produto principal
Pirólise lenta (Carbonização)	horas/dias	300-500	Muito baixa	Carvão vegetal
Pirólise convencional	5-30min	400-600	Baixa	Bio-óleo, Carvão e gases
Pirólise rápida	0,5 – 5s	400-650	Alta	Bio-óleo
Pirólise flash				
- Líquidos	< 1s	400-650	Alta	Bio-óleo
- Gases	< 1s	> 650	Alta	Químicos e gás comb.
Ultra-rápida	< 0,5s	1000	Muito alta	Químicos e gás comb.

2.3

Conversão da Biomassa em Carvão

A principal vantagem do uso do carvão vegetal sobre o carvão fóssil ou mineral é que o primeiro, praticamente, não contém enxofre ou mercúrio e apresenta baixa concentração de nitrogênio e cinzas. Estas propriedades fazem do carvão vegetal especialmente atrativo para gaseificação e combustão. Devido a sua inerente porosidade, biocarvão frequentemente apresenta uma elevada superfície específica e são excelentes adsorventes para limpeza de ar e água.

Carvão vegetal pode ser processado para baixos teores de alcatrão, e limpo syngas através do processo convencional de gaseificação. O syngas após ser limpo pode ser usado em muitas aplicações tais como conversão catalítica para químicos. Carvão vegetal pode também ter muitas aplicações na agricultura. O carvão vegetal tem sido proposto e utilizado como um condicionador do solo e redutor das emissões de gases de efeito estufa (Antal e Gronli 2003).

Brasil é o maior produtor mundial de carvão vegetal, responsável por cerca de 28% da produção mundial, sendo também o país de maior consumo de carvão vegetal, principalmente na indústria siderúrgica onde é usado com termoreductor. O Brasil manteve sua indústria baseada em carvão vegetal em parte devido à ocorrência de grandes jazidas de ferro no território brasileiro e poucas jazidas de carvão mineral. Produtos manufaturados com carvão vegetal representam cerca de 30% da indústria siderúrgica (pig-iron industry), 14,6% da produção das aciarias e 98% da produção de ferroalloy. O custo do carvão vegetal representa de 60 % a 70% dos custos da produção de ferro gusa (Muylert et al., 1999).

2.4

Espinélio

Espinélio, é um mineral composto de óxido de magnésio-alumínio ($MgAl_2O_4$) ou qualquer membro de um grupo de minerais formados de rocha, todos os quais são óxidos metálicos com a composição geral de $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$. A e B também podem ser o mesmo metal com valências diferentes, como é o caso da magnetita, Fe_3O_4 (Fe^{2+} ; Fe_3^{+2} ; O_4^{2-}), que é o membro mais abundante do grupo espinela. Os espinélios são agrupados em série pelo cátion B (Ernst, W. G. 1969).

2.4.1

Estrutura do Espinélio

Na estrutura do espinélio, os íons de A são geralmente cátions bivalentes que ocupam posições tetraédricas e os íons B são cátions trivalentes em sítios octaédricos, com um empacotamento cúbico próximo de 32 íons de oxigênio, com 16 íons B metálicos que ocupam os interstícios octaédricos e, 8 íons A metálicos que ocupam os interstícios tetraédricos. Há um total de 8 unidades de fórmula spinel dentro da célula unitária, conforme é ilustrado na Figura 3.

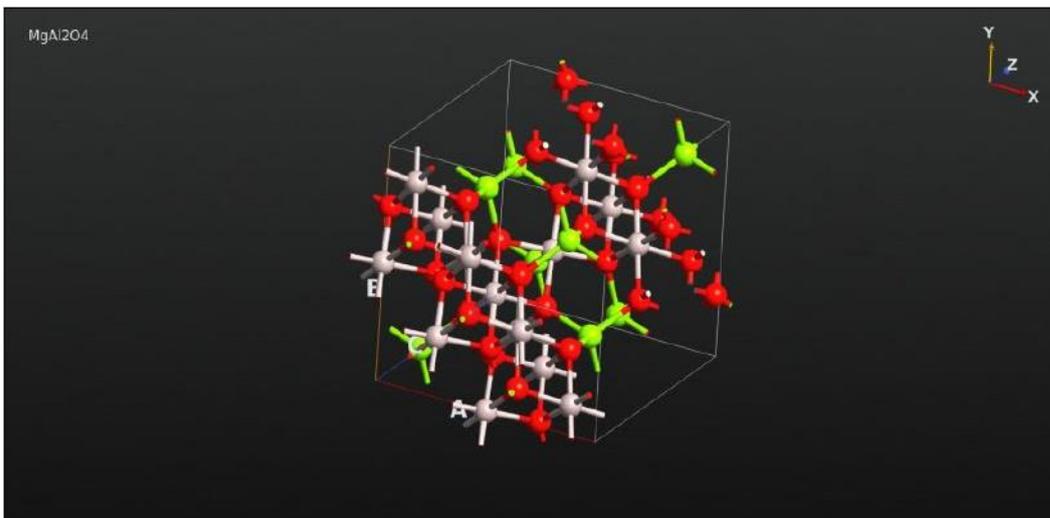


Figura 3. - Célula de espinela $MgAl_2O_4$, os íons de magnésio são verdes, os íons de alumínio são cinza e os íons de oxigênio são vermelhos.

Os interstícios tetraédricos são formados por 4 íons O^{2-} com o íon A^{2+} em seu centro e os interstícios octaédricos são formados por 6 íons O^{2-} com íon B^{3+} no centro para o arranjo clássico de espinela. No entanto, também é possível ter íons A^{4+} e íons B^{2+} ocupando as mesmas posições espaciais.

As estruturas de espinela inversa têm uma distribuição de cátions diferente, na qual todos os cátions de A e a metade dos cátions de B ocupam sítios octaédricos, enquanto a outra metade dos cátions de B ocupam os sítios tetraédricos. Um exemplo de um spinel inverso é Fe_3O_4 .

2.4.2

Termodinâmica da formação do Espinélio

Um spinel geral (AB_2O_4) pode ser formado através da reação representada pela equação 1, assim:



Enquanto A representa um metal no estado de valência $+2$ e B outro metal no estado $+3$. Considerando o fato de que a maioria dos metais de transição podem mudar a valência dependendo do potencial oxidante do meio circundante (gasoso ou líquido), a constituição química deve ser controlada para cada condição de temperatura e pressão.

Enquanto que a formação do espinélio desejado se desenvolve inteiramente no estado sólido em uma fase gasosa circundante, conclui-se que a reação (1) só pode acontecer se a composição química da atmosfera puder ser de alguma forma fixada, mantendo os átomos B no estado $+3$ e átomos A no estado $+2$.

2.5

Espinélio de Ferrita

As ferritas são materiais homogêneos compostos por vários óxidos contendo óxido de ferro (Fe_2O_3) como seu principal constituinte. O interesse pelas ferritas de espinélio nanométrica aumentou muito nos últimos anos devido à sua importância na compreensão dos fundamentos do nanomagnetismo, bem como sua ampla gama de aplicações como a tecnologia de ferrofluido, armazenamento de dados de alta densidade, tecnologia de sensores, entrega de medicamentos guiada magneticamente, catálise heterogênea e imagem de ressonância magnética (Zhou C. et al., 2006). As propriedades físicas únicas dos materiais magnéticos em nanoescala, como o superparamagnetismo, geraram considerável interesse por sua utilização em uma ampla gama de aplicações. (Sun S. et al., 2000).

O espinélio de ferrita é um bom material alternativo para o mercado de sensores de gás. O ponto mais interessante para as ferritas de espinélio na detecção de gás é a composição e estrutura química, dois sítios de cátions diferentes são ocupados por cátions de transição ou pós-transição. Os cátions que diferem em natureza química e estado de carga estão dispostos em dois tipos de poliedros (a uma energia de ligação diferente), situados entre os cátions e o oxigênio da rede circundante (Mathew, D.S. e Juang, R.S, 2007). A combinação de vários cátions metálicos de transição e pós-transição em ferritas de espinélio traz novas possibilidades para o projeto do material do sensor de gás para melhorar muitas características, como sensibilidade e seletividade, resposta e estabilidade a longo prazo. Devido as propriedades físico-químicas e possibilidades de modificação através da substituição de cátions, controle de estequiometria ou otimização de condições de síntese o espinélio de ferrita são os mais investigados para aplicações de sensores de gás.

Vários compostos de espinélio de ferrita testados em diferentes gases são reunidos na Tabela 3. O mais facilmente detectado é H₂O, seguido dos compostos orgânicos voláteis (VOC), logo o CO, NH₃, gases elementares e H₂S. Muitas poucas composições de espinela podem sentir NO₂, e apenas a ferrite MgFe₂O₄ pode sentir o SO_x.

Tabela 3 - Compostos de espinélio de ferrita testados como sensores de gás.

Type of spinel ferrite	Structure type	Gases								
		Elemental gases	NO _x	SO _x	VOC's	CO	NH ₃	H ₂ S	H ₂ O	
Simple	ZnFe ₂ O ₄	Normal	✓	✓		✓	✓		✓	✓
	NiFe ₂ O ₄	Inverse	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓
	CdFe ₂ O ₄	Normal	✓			✓	✓		✓	✓
	MgFe ₂ O ₄	Inverse	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	CuFe ₂ O ₄	Inverse	✓			✓	✓	✓	✓	✓
	CoFe ₂ O ₄	Inverse	✓			✓	✓	✓	✓	✓
Solid solutions	NiZnFe ₂ O ₄	Mixed				✓		✓	✓	
	MgZnFe ₂ O ₄	Mixed	✓			✓	✓			
	NiCoFe ₂ O ₄	Inverse				✓	✓	✓		
	ZnMnFe ₂ O ₄	Mixed				✓	✓			✓
	CuMnFe ₂ O ₄	Inverse	✓			✓	✓	✓		
	MnNiFe ₂ O ₄	Mixed				✓				✓
	CuZnFe ₂ O ₄	Mixed								✓
	MgCuFe ₂ O ₄	Inverse								✓
NiCuZnFe ₂ O ₄	Mixed								✓	

Além disso, caracterização da síntese e da estrutura magnética de nanoferritas metaestáveis com espinela tem sido investigada com muito interesse. Entre estas ferritas de espinela, o tipo inverso é particularmente interessante devido à sua alta anisotropia magnetocristalina, magnetização de alta saturação de um cristal típico e estrutura magnética.

As propriedades dos materiais sintetizados são influenciadas pela composição e microestrutura, que são sensíveis à metodologia de preparação utilizada na sua síntese.

Entre as ferritas, a ferrita de cobalto (Fe₂CoO₄) atrai considerável atenção devido a sua boa estabilidade química, dureza mecânica, comportamento magnético e atividade catalítica (Mathew, D.S. e Juang, R.S, 2007), além disso, de ser o tema principal na realização deste trabalho.

2.6

Ferrita de Cobalto (Fe_2CoO_4)

A ferrita de cobalto, uma cerâmica ferromagnética, emergiu como um dos materiais importantes devido à alta resistência elétrica. As nanopartículas de ferrita de cobalto atraíram muita atenção devido às suas propriedades eletrônicas, magnéticas e catalíticas, todas as quais são diferentes das suas contrapartes em massa. A ferrita de cobalto tem sido amplamente estudada devido ao seu alto desempenho eletromagnético, excelente estabilidade química, dureza mecânica, alta coercividade e magnetização de saturação moderada, que o tornam um bom candidato para os componentes eletrônicos usados em computadores, dispositivos de gravação e cartões magnéticos (Alivisatos, A. P. 1996) (Fan, H. M. et al., 2009).

As propriedades magnéticas e elétricas são regidas pela escolha dos cátions junto com íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e a sua distribuição entre os sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) da rede de espinela, bem como condições de preparação, composição química, temperatura de sinterização, tempo de sinterização, aditivos dopantes e o método de preparação (Vishwanathan, B e Murthy, V.R.K. 1990)

Para adquirir materiais com as propriedades físicas e químicas desejadas, a preparação de nanopartículas de ferrita de cobalto através de rotas diferentes tornou-se uma área importante de pesquisa e desenvolvimento.

2.6.1

Estrutura da Ferrita de Cobalto

As Ferritas de cobalto são materiais cerâmicos de estrutura cubica do tipo espinélio. Nesta estrutura, os átomos de cobalto (II) podem ocupar sozinho os sítios tetraédricos, onde a estrutura é tida como normal, ou podem ocupar os sítios octaédricos, dividindo-os com átomos de ferro (III). Neste último caso, a estrutura é dita inversa. O arranjo estrutural de ferrita de cobalto mais comum é aquela em que os átomos de cobalto ocupam parcialmente os sítios tetraédricos e octaédricos, o que caracteriza a uma estrutura do tipo mista.

Além disso, em alguns casos se pode ter a presença de átomos de cobalto (III) e de ferro (II), além de cobalto (II) e ferro (III). Com base nisto, a quantificação da presença dos átomos na estrutura espinélio de ferrita de cobalto (Fe_2CoO_4) pode ser feita através de análise de difração de raios X. A Tabela 4 mostra os valores esperados dos parâmetros de rede de acordo com a distribuição de cátions Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} nos sítios cristalográficos da estrutura CoFe_2O_4 .

Tabela 4 - Valores de parâmetro de rede associados à distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura de CoFe_2O_4 .

Distribuição de cátions na estrutura (Sítio tetraédrico)[Sítio octaédrico]O_4	Parâmetro de rede (nm)
$(\text{Co}^{2+})[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4$	0,84091
$(\text{Fe}^{3+})[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$	0,83702
$(\text{Co}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$	0,83439
$(\text{Fe}^{2+})[\text{Co}^{3+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$	0,83004

A Figura 4 mostra as estruturas ideais das possíveis faces de cristal de índice baixo (1 1 1), (1 1 0) e (1 0 0) da estrutura de espinela inversa CoFe_2O_4 . O plano (1 1 1) pode ser cortado de modo a que ele exponha exclusivamente (a) sítios tetraédricos Fe^{3+} ou (b) sítios octaédricos $\text{Co}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$. Do mesmo modo, a face (1 1 0) também pode ser cortada de modo que expõe (c) apenas uma mistura de sítios octaédricos e tetraédricos ou (d) apenas sítios octaédricos. Finalmente a face (1 0 0) pode expor (e) uma mistura de sítios octaédricos $\text{Co}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ e tetraédrico Fe^{3+} ou (f) apenas sítios octaédricos $\text{Co}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ (Ballarini et al., 2009).

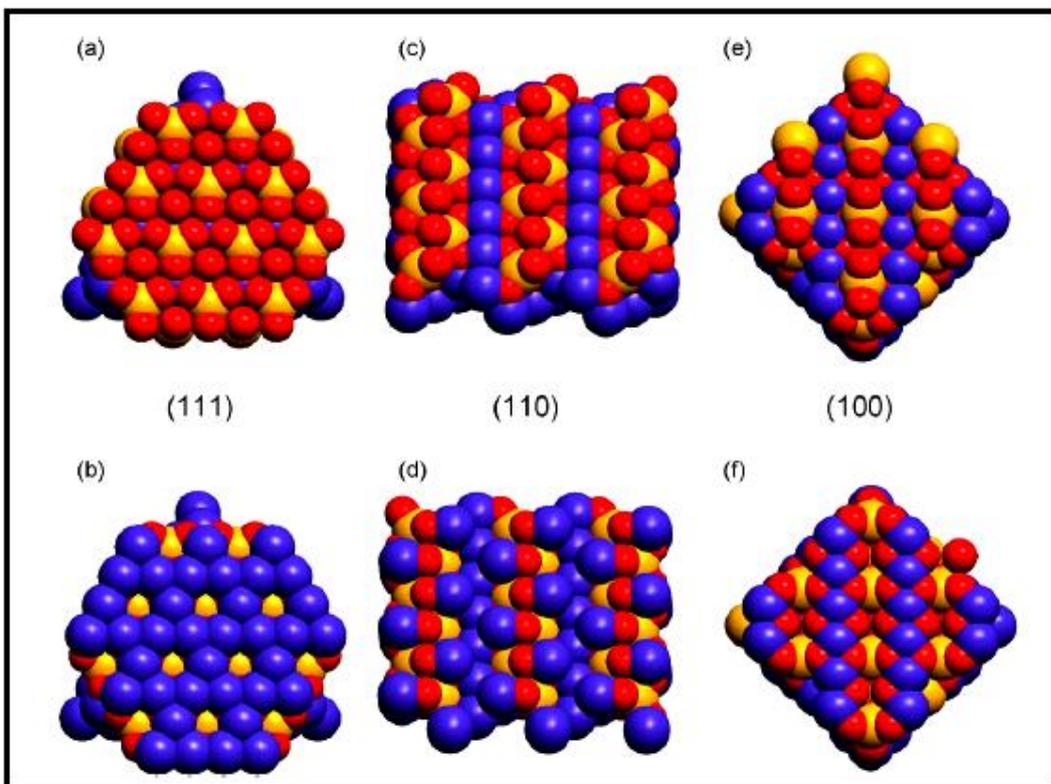


Figura 4 - Átomos expostos de acordo com as faces de CoFe_2O_4 (111), (110), (100). Em vermelho os átomos de oxigênio, em azul os átomos que ocupam os sítios octaédricos $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, e em laranja os sítios tetraédricos Fe^{3+} (Ballarini et al., 2009).

2.6.2

Síntese

O desenvolvimento de estudos para a síntese de nanopartículas de óxido é um desafio atual e, essencialmente os métodos de preparação correspondentes podem ser agrupados em dois grupos principais com base na natureza líquido-sólido e gás-sólido das transformações. As transformações líquido-sólidas são possivelmente as mais amplamente utilizadas para controlar características morfológicas com certa versatilidade química e geralmente seguem uma abordagem “bottom-up”. Uma série de métodos específicos foram desenvolvidos, entre os mais relevantes tem-se:

- i) Métodos de co-precipitação: Isso envolve a dissolução de um precursor de sal (cloreto, nitrato, etc.) em água ou outro solvente para precipitar a forma de oxo-hidróxido com a ajuda de uma base

(D'Souza et al., 2007). Este método é muito usado por sua simplicidade e segurança.

- ii) **Processamento Sol-gel:** A técnica Sol-gel foi desenvolvida para produzir materiais magnéticos e elétricos. Assim, o processo sol-gel considera um método químico atraente para a formação de alta pureza, alta homogeneidade e estruturas porosas, cerâmicas e filmes a baixa temperatura (Interrante, L.V., e Hampen-Smith, M.J, 1998).
- iii) **Técnica de microemulsão:** A microemulsão de micelas diretas e inversas representa uma abordagem baseada na formação de vasos micro / nano-reação sob uma mistura ternária contendo água, um surfactante e óleo (Uskokovick, V.e Drofenik, M., 2005).
- iv) **Métodos isotérmicos:** Os complexos metálicos são decompostos termicamente, seja por ferver em uma atmosfera inerte ou usando uma autoclave com a ajuda de pressão.

Os métodos de transformação gás-sólidos com ampla utilização no contexto da síntese de pó de óxido ultrafino são restritos a deposição química de vapor (CVD) e deposição a laser pulsada (PLD). Tem-se uma série de processos CVD utilizados para a formação de nanopartículas entre as quais podemos destacar as metodologias clássicas, metalorgânicas, assistida por plasma (Ohring, J. 1992). As vantagens desta metodologia consistem em produzir nanopartículas e filmes uniformes, puros e reproduzidos, embora exija uma configuração inicial cuidadosa dos parâmetros experimentais.

Entretanto, as propriedades das nanopartículas dependem da composição química e das características microestruturais, que podem ser controladas nos processos de fabricação e síntese. Dito isto, para adquirir materiais com as propriedades físicas e químicas desejadas, a preparação de nanopartículas de ferrita de cobalto através de rotas diferentes tornou-se uma área importante de pesquisa e desenvolvimento.

Além disso, vários agentes de precipitação são utilizados para preparar nanopartículas de ferrita de cobalto de um tamanho e forma específicos, por exemplo, hidróxido de metal no método de coprecipitação, surfactante e amônia nas micelas reversas, métodos de microemulsão e métodos de poliol. A maioria

desses métodos atinge nanopartículas dos tamanhos e microestruturas exigidos, mas são difíceis de aplicar em escalas maiores por causa de seus procedimentos caros e complicados, altas temperaturas de reação, longos tempos de reação, reagentes tóxicos e subprodutos.

Tendo em visto que o presente trabalho procura adquirir a produção de um material com uma morfologia definida e com propriedades magnéticas e catalíticas o método sol-gel surge como uma medida de desenvolvimento para produzi-lo devido a que o processo sol-gel considera um método químico atraente para a formação de alta pureza, alta homogeneidade e estruturas porosas, cerâmicas e filmes a baixa temperatura, além de produzir materiais com boas propriedades magnéticas, elétricas e gerar materiais com um tamanho de partícula menor, em temperaturas de calcinação baixas em comparação com outros métodos Tabela 5. Também, os materiais sol-gel fornecem a possibilidade de controlar a forma, tamanho e distribuição das partículas no sistema.

Tabela 5. – Comparação tamanho de partículas Fe_2CoO_4 em difentes métodos de síntese.

Método de síntese	Temperatura de Processo (°C)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Autor
Sol-Gel	280-570	11-40	Victoria L et al.
Sol-Gel	400-600	8-30	Macêdo M.A
Co-Precipitação	800-1000	15-21	Amanda Defendi Arelaro
Isotérmico	300-400	20-30	Maaz K et al.
Microemulsão	750	28	Han M et al.

2.6.2.1

Método Sol-Gel

O método sol-gel é uma rota química úmida utilizada na síntese de suspensões coloidais de materiais inorgânicos ou híbridos. Ele é amplamente utilizado na ciência de materiais, principalmente na produção de cerâmicas, e é um dos métodos mais comuns na síntese de óxidos metálicos complexos,

materiais metaestáveis e compostos híbridos orgânico-inorgânicos. As baixas temperaturas envolvidas e a homogeneidade em pequenas escalas são as principais vantagens deste processo.

Apesar de existirem vários modos nos quais este método pode ser implementado, existem passos básicos compartilhados por todos: Um “sol” (solução) dos precursores evolui gradualmente para um gel através da condensação das moléculas contidas na mistura. Os precursores são tipicamente alcóxidos ou sais orgânicos e inorgânicos de metais, dissolvidos em meio aquoso ou em solventes. Comumente, catalisadores, aditivos tais como surfactantes e polímeros e agentes gelantes (ácidos carboxílicos) podem ser adicionados à mistura no intuito de direcionar a reação para formatos ou tamanhos finais desejados.

Neste contexto, o processo sol-gel permite a preparação de materiais amorfos e policristalinos com características especiais na sua composição e propriedades. Sol-gel é uma via química que começa com a síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas ou cúmulos em um líquido (sol) e a hidrólise e condensação deste sol para formar um material sólido cheio com solvente (gel). O solvente é extraído do gel simplesmente permitindo que ele permaneça a temperatura ambiente por um período de tempo chamado envelhecimento, em que o gel irá encolher, expulsando o solvente e águas residuais. No final do tempo de envelhecimento, solventes e água geralmente estão presentes no material, além do tamanho considerável dos poros. Para resolver isso, o material é submetido a um tratamento térmico, no final do qual obteremos nosso material sob a forma de monolito ou filme fino. O processo sol-gel é esquematizado na Figura 5.

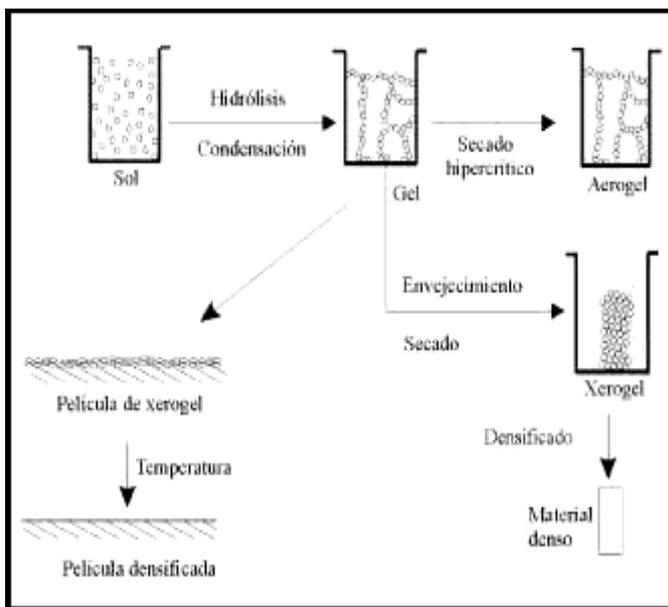


Figura 5 - Rota de processamento Sol-Gel.

Neste presente trabalho, nanopartículas de ferrita de cobalto foram sintetizadas pelo método Sol-Gel, a partir de uma solução aquosa contendo nitratos metálicos, álcool polivinílico (PVA) como precursor e água deionizada, usando um método de tratamento térmico, seguido pela moagem do material e sua respectiva calcinação a diferentes temperaturas a tratar. Este método não requer a adição de outros produtos químicos à solução e tem as vantagens da simplicidade, baixo custo, ausência de efluentes por produto e uma operação amigável com o meio ambiente. As características textuais, morfológicas e a capacidade catalítica de nanopartículas de ferrita de cobalto preparados foram estudados com as várias técnicas, tais como MEV, DRX E TG que serão detalhadas mais para frente neste trabalho.

2.6.3

Propriedades Catalíticas

O uso de nanopartículas como catalisadores em transformações orgânicas atraiu um interesse considerável nos últimos anos. Embora o uso de um catalisador em dimensões nanométricas possa alcançar um aprimoramento substancial em sua atividade catalítica, o importante desafio para a química verde é a inovação de novas tecnologias para separação e reciclagem de catalisadores para substituir procedimentos convencionais. Neste contexto, foi

dada muita atenção à utilização de óxido de metal magnético, como catalisadores heterogêneos e facilmente reciclados para várias reações orgânicas (Polshettiwar, V. e Varma, 2010).

Nos últimos anos, as propriedades catalíticas da ferrita foram estudadas devido à sua atividade e à sua estabilidade em condições de redução ou oxidação (Ramankutty, C.G. e Sugunan, S., 2001). As propriedades catalíticas da ferrita dependem da distribuição de cátions em locais tetraédricos e octaédricos. Sua atividade catalítica é devido à posição dos locais octaédricos, que são mais externos que os locais tetraédricos na estrutura dos cristalitos. Portanto, os sites tetraédricos estão inativos e não contribuem para essa atividade (Jacobs, J.B et al., 1994). As ferritas são importantes em catálise, porém seus pós podem-se aglomerar, reduzindo a área superficial específica exposta e, conseqüentemente, sua atividade catalítica. A dispersão de ferritas em uma matriz inerte pelo processo sol-gel pode produzir um material poroso com boa atividade catalítica.

Nesse contexto, os materiais catalíticos estruturados foram desenvolvidos mediante a utilização do processo sol-gel o que fez que ganhara um impulso, porque possibilita a preparação de catalisadores com maior estabilidade (Panjok, G.M, 1997). Sabe-se que a eficiência catalítica de metais e óxidos aumenta com a diminuição do tamanho de partícula e o conseqüente aumento da área superficial. As propriedades catalíticas dos óxidos metálicos suportados são afetadas pelo suporte, a dispersão e a concentração de o íon metálico na matriz, as características microestruturais e as mudanças de superfície que ocorrem durante a reação catalítica e os ciclos redox (Carreno, N.L.V. et al., 2002).

Estudos feitos por (Stevens, P.D et al., 2005; Yoon, H et al., 2007; Guin, D et al., 2007 e Polshettiwar, V et al., 2009) mostraram que tanto Fe_3O_4 como Fe_2O_3 foram utilizados como catalisadores em diversos processos, mas comparados com CoFe_2O_4 , apresentam algumas desvantagens. Fe_3O_4 poderia ser facilmente preparado e foi eficientemente utilizado em muitas reações orgânicas, mas foi bastante reativo aos ambientes ácidos e oxidativos e Fe_2O_3 também não foi termicamente estável. Pelo contrário, as nanopartículas CoFe_2O_4 tiveram uma estabilidade química notável e foram utilizadas em vários campos. Em outro trabalho, Senapati et al., usou um nanocatalizador CoFe_2O_4 (40-50 nm) como um catalisador eficiente para uma reação de condensação de

Knoevenagel de vários aldeídos com cianoacetato de etilo, onde conseguiu recuperar o catalisador da mistura reaccional com a ajuda de um imã externo. A oxidação aeróbia de ciclo-hexano para ciclo-hexanol ou ciclo-hexanona também catalisada por nanocristais CoFe_2O_4 magnéticos em condições livres de solventes.

Em outro relatório, a decomposição de metanol em H_2 e CO foi estudado por Manova et al. usando óxidos de espinela de ferro e nanopartículas de ferro como catalisadores. Também outros pesquisadores Dantas J et al., mostraram a utilização de ferrita de cobalto como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação e esterificação do óleo de algodão, onde mostram que por ser um catalisador sólido manométrico possui um alto potencial de aplicação, devido à sua grande área superficial, a qual eleva a área de contato entre catalisador e substrato.

Outros pesquisadores Juliana B. Silva et al., prepararam nanocompósitos formados com partículas de ferrita de cobalto dispersas em uma matriz de sílica onde foram produzidos por meio do método sol-gel, onde as nanopartículas de ferrita apresentaram boa atividade catalítica para esta reação devido à sua atividade redox e sua estabilidade sob condições oxidativas. Preetil Lahiral e Susanta K mostraram que a Ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 , uma espinela inversa, catalisa a decomposição de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 até tal ponto que se assemelha aos catalisadores altamente poderosos e caros como platina, paládio ou óxido de prata.

Neste trabalho, o potencial catalítico das nanopartículas produzidas foi investigado no que diz respeito à oxidação de uma matéria prima enriquecida em carvão vegetal oriundo da pirólise da madeira sendo este um dos materiais estudados por Miranda (2016).

Froehlinch e Moura (2014), afirmam que a madeira é a principal matéria prima para a fabricação de carvão vegetal. A madeira, em base seca, é constituída de 88% a 99,9% de componentes orgânicos. Celulose, hemicelulose e lignina formam essa parte orgânica (Salazar e Connor, 1984). Além disso, a madeira possui pequenas quantidades de compostos minerais, comumente conhecidos como cinzas. Em geral, o conteúdo dos componentes inorgânicos não passa de 1% da massa seca. Os mais comuns são o cálcio, magnésio, potássio, sódio, fósforo, silício, ferro, cobre e manganês na forma de carbonatos, cloretos, oxalatos, fosfatos e silicatos (Castro, 2011).

A pirólise é um processo de conversão térmica, um processo de oxidação-redução na qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono, entretanto, a outra parte, é oxidada e hidrolisada dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Os produtos da pirólise são denominados como carvão vegetal, alcatrão e gases (Rocha et al., 2004). Neste contexto, o biocarvão utilizado no presente trabalho foi produzido a partir de resíduos de serralherias localizadas em Mogi Mirim -SP, em reator de pirólise lenta (forno vertical), com 25 minutos de residência no forno a 450°C Miranda (2016). Na figura 6 é possível observar uma imagem de microscopia ótica do referido carvão.



Figura 6 - Biocarvão de pirólise lenta, Miranda (2016).

3.

Fundamentos Teóricos

3.1

Termogravimetria (TG)

Na técnica da Análise Termogravimétrica ou Termogravimetria diferencial (TG) uma substância e/ou composto químico é submetido a uma análise onde é possível determinar dados quantitativos do comportamento térmico da amostra quanto a sua variação de massa, sendo o instrumental básico da TG uma balança de precisão acoplada a um forno que permite programar o aumento de temperatura ou tempo, e ainda condicionar a atmosfera para a análise. Os resultados são apresentados sob forma de uma curva TG, onde a variação de massa está em função da temperatura ou do tempo (Cienfuegos, 2000).

Segundo (Mothe et al, 2002). Os principais parâmetros fornecidos pela TG são: a temperatura inicial de cada composição, temperatura em que a velocidade de cada decomposição é máxima (máxima de pico da derivada originária do ponto de inflexão da curva TG) e a temperatura final de decomposição, além da massa perdida da amostra que é proporcional a área de cada pico da derivada.

3.2

Aspectos Cinéticos

A cinética das reações químicas estuda a taxa de reação dos processos químicos em função da concentração, das espécies que reagem, dos produtos da reação, dos catalisadores e inibidores, dos diferentes meios solventes, da temperatura e de todas as demais variáveis que pode afetar a velocidade de uma reação.

A cinética tem dois sistemas que podem ser identificados como heterogêneo e homogêneo. No primeiro sistema são reações envolvendo mais de uma fase. Embora mais fases possam estar presentes, somente duas fases (interface) estão envolvidas nos processos heterogêneos. Já no segundo sistema, as reações se processam de forma homogênea em todo o volume ocupado pela fase, seja ela, gasosa, líquida ou sólida (Fogler, 2005).

Neste trabalho as reações de interesse são heterogêneas e ocorrem na interfase entre uma fase sólida (Carbono) e uma fase gasosa (mistura de ar sintético e nitrogênio diluído). Por esse motivo, será realizada uma apreciação dos dois principais fundamentos teóricos para o estudo cinético dessas reações e que darão suporte à avaliação dos dados experimentais obtidos no trabalho.

3.2.1

Reações gás-sólido

As reações tipo gás-sólido são referidas como reações heterogêneas em que um gás está em contato com um sólido, reage com ele e o transforma em um produto. Essas reações podem ser representadas pelas equações (2,3,4):



As partículas sólidas não mudam de tamanho durante a reação quando contêm uma grande quantidade de impurezas, que são aderidas como cinzas, ou se um produto material consolidado é formado de acordo com as reações correspondentes às equações (3) e (4). No entanto, as partículas diminuem de tamanho durante a reação quando é formada não aderente cinza ou um produto material não consolidado. Esses comportamentos são mostrados na Figura 7.

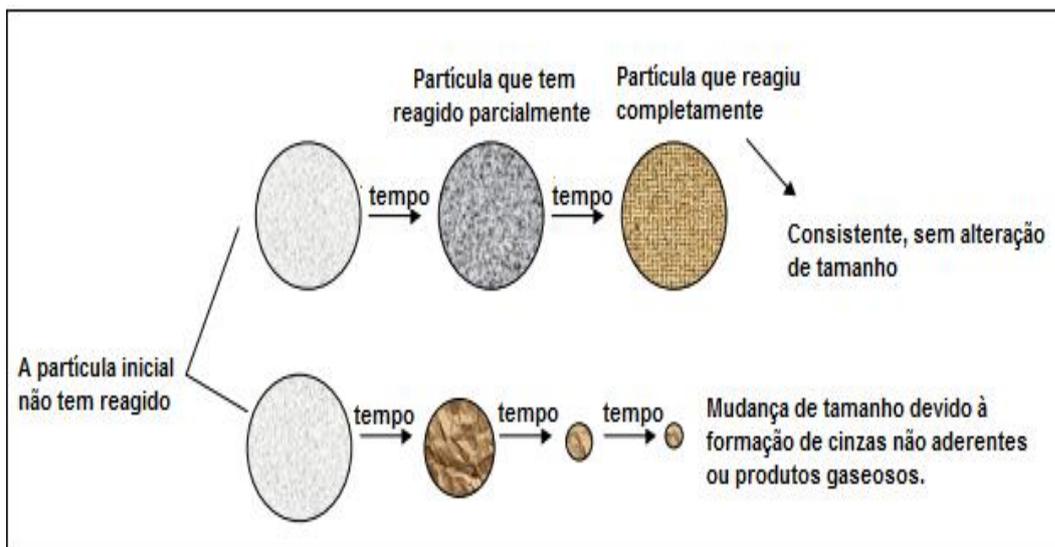


Figura 7. - Diferentes tipos de comportamento de partículas reativas sólidas.

Além disso, as reações do tipo gás-sólido são consideradas complexas, pois existem diversas variáveis envolvidas, sendo assim, é difícil determinar o seu verdadeiro mecanismo Yang, V. & Hlavacek, V. (1999).

As reações do tipo gás-sólido se caracterizam por envolver as etapas descritas a seguir Yang, V. & Hlavacek, V. (1999):

- i) Difusão dos reagentes (ou produtos) gasosos através da camada limite de gás, para a superfície do sólido (ou para a corrente gasosa).
- ii) Difusão dos reagentes (ou produtos) gasosos através dos poros dos produtos sólidos ou do sólido parcialmente reagido.
- iii) Adsorção dos reagentes gasosos na (ou dessorção dos produtos gasosos) superfície do sólido.
- iv) Reação química entre os reagentes adsorvidos e o sólido.

Neste contexto é importante determinar qual é a etapa controladora da reação, sendo esta, a mais lenta. Apesar da maioria das vezes as reações do tipo gás-sólido sejam controladas por uma das etapas, pode também ocorrer o controle simultâneo de duas ou mais. Desta maneira, essas reações podem enquadrar-se em três tipos de controle Yang, V. & Hlavacek, V. (1999):

- i) Controle difusional;
- ii) Controle químico;
- iii) Controle misto.

Onde, para uma energia de ativação alta (>40 KJ/mol) predomina o controle químico, para uma energia de ativação baixa (<30 KJ/mol) predomina o controle difusional e para uma energia de ativação intermediária tem-se um controle misto.

Através do tipo do controle do processo, os parâmetros podem assumir dimensões de maior ou menor importância. Assim, por exemplo, em um sistema onde o controle é difusional, a porosidade é um dos parâmetros fundamentais. Entretanto, quando o controle é químico, a temperatura e a concentração são fatores que se destacam na cinética do processo.

O estudo cinético do ataque de uma partícula de reagente sólido por um gás tem por objetivo determinar sua velocidade de transformação, bem como parâmetros associados à lei cinética envolvida, energia de ativação e ordem globais do processo.

3.2.2

Modelo Matemático

O modelo a ser adotado no projeto é aquele que representa a realidade e que pode ser tratado sem muita complexidade matemática. Nas situações reais, usualmente, encontramos material sólido (núcleo) que não reagiu envolvido por uma camada de cinza. Obviamente, o contorno deste núcleo não tem uma forma bem definida. O modelo ideal é um misto destes dois modelos (que mantém o tamanho), o modelo do núcleo não reagido aproxima-se mais das situações reais. Neste contexto, entre os modelos das reações gás-sólido apresentados na literatura, optou-se pelo Modelo do Núcleo Não Reagido.

3.2.3

Modelo de Núcleo não Reagido

Neste modelo, considera-se que a reação ocorre primeiro na superfície externa da partícula. A zona de reação move-se então para o interior do sólido, deixando para trás material completamente convertido e sólido inerte. Este sólido inerte é chamado de "cinzas". Assim, a qualquer momento, há um núcleo de material que não reagiu que encolhe durante a reação, como se vê na Figura 8.

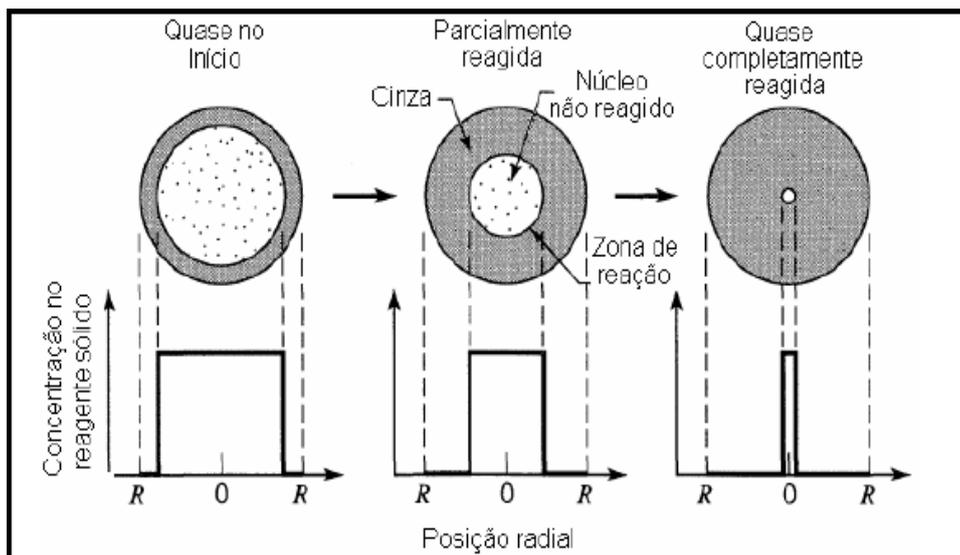


Figura 8 - Modelo de núcleo não reagido (Levenspiel, 1995).

O presente trabalho, foca em reações com temperaturas variando de 480 a 630°C e a pressão parcial do gás reagente O_2 a 0,15 atm. Dentro destas condições, o sistema é do tipo gás-sólido, sendo CO_2 e CO os principais produtos. Uma vez que os produtos estão em estado gasoso e nenhuma cinza é formada na superfície das partículas sólidas durante a reação, a partícula carbono diminui à medida que a reação ocorre, até ela desaparecer por completo controle Yang, V. & Hlavacek, V. (1999).

O fenômeno da difusão bem como a reação na superfície sólido não-poroso são estipulados como estágios que ocorrem na seguinte sucessão, sendo estes ilustrados pelo desenho na Figura 9.

Passo 1. Difusão do reagente gasoso O_2 , a partir da corrente de fluxo gasoso através da camada limite para a superfície da partícula sólida carbono, através da camada limite. Deve ser enfatizado que cada partícula individual não é porosa.

Passo 2. A reação do reagente gasoso O_2 com a partícula sólida carbono, na superfície sólida.

Passo 3. A difusão dos produtos reacionais (CO e CO_2), a partir da superfície do sólido através da camada limite de volta para a corrente gasosa.

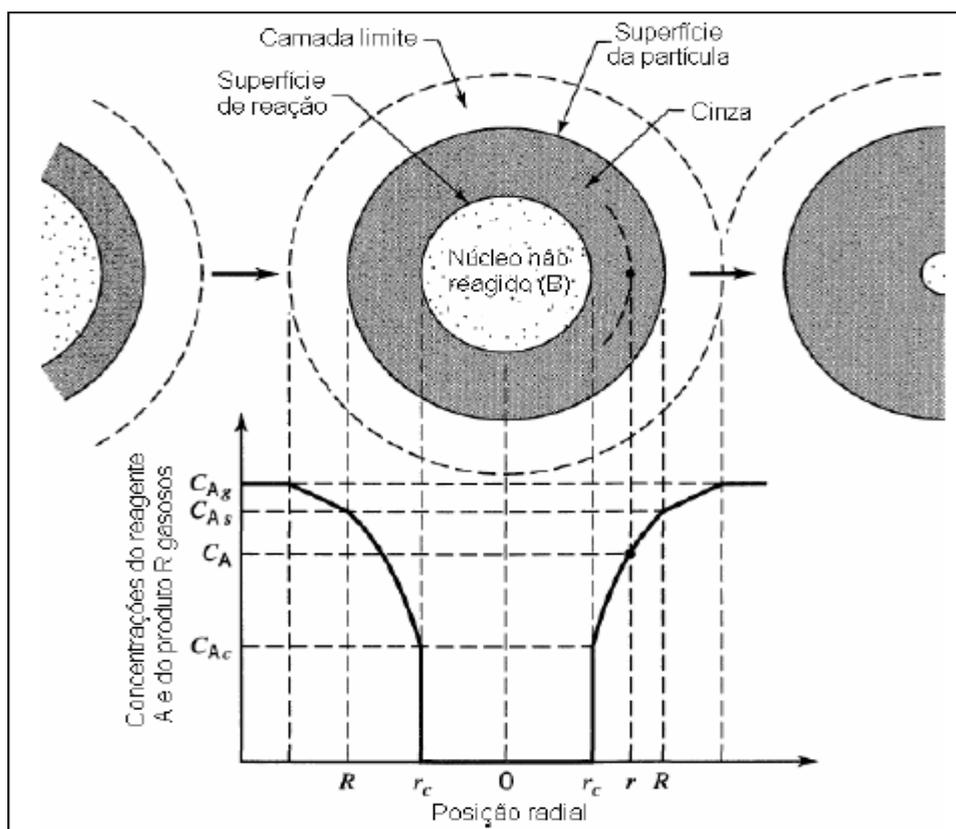


Figura 9. - Representação das conversões dos reagentes e produtos no caso de uma partícula que diminui de tamanho (Levenspiel, 1995).

Supondo que a reação é irreversível e que a partícula de C tem geometria esférica, a velocidade da reação pode ser calculada como segue Yang, V. & Hlavacek, V. (1999):

$$-\frac{1}{4\pi r^2} \cdot \frac{dN_C}{dt} = k_s p_{O_2}^n \quad (5)$$

Onde N_C é o número de mols de carbono, k_s é a constante de velocidade para a reação de superfície e p_{O_2} é a pressão parcial do oxigênio, e n a ordem global do processo.

A redução do número de mols de carbono presente na partícula pode ser correlacionada diretamente com a redução do seu tamanho (raio).

$$\begin{aligned}
 -dN_C &= -d(\rho_C V) = -\rho_C dV = -\rho_C d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) \\
 &= -4\pi\rho_C r^2 dr
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

Onde ρ_C é a densidade do carbono e V o volume da partícula esférica. Substituindo a equação (6) na (5), tem-se a taxa em termos do raio do núcleo não reagido Yang, V. & Hlavacek, V. (1999):

$$-\rho_C \frac{dr}{dt} = k_s p_{O_2}^n \tag{7}$$

Após a integração da equação (7), temos:

$$-\rho_C \cdot \int_{r_0}^r dr = k_s p_{O_2} \int_0^t dt \tag{8}$$

$$t = \frac{\rho_C}{k_s p_{O_2}} \cdot (r_0 - r) \tag{9}$$

Onde r_0 representa o raio inicial da partícula e t o tempo. O tempo necessário para o completo desaparecimento da partícula (τ) pode ser calculado quando $r=0$.

$$\tau = \frac{\rho_C r_0}{k_s p_{O_2}} \tag{10}$$

A conversão de C em um instante qualquer pode ser correlacionada com o raio da esfera no mesmo instante.

$$1 - X_C = \frac{V_{\text{não reagiu}}}{V_{\text{total}}} = \frac{4/3 \pi r^3}{4/3 \pi r_0^3} = \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \tag{11}$$

Combinando-se as equações (9), (10) e (11), pode-se obter a seguinte correlação entre o tempo de reação, raio da partícula e conversão de C.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r}{r_0} \tag{12}$$

Conclui-se, portanto, que a equação final para o ajuste dos dados de conversão experimentais segundo o modelo do núcleo não reagido pode ser expressa por:

$$1 - (1 - X_C)^{\frac{1}{3}} = kt \quad (13)$$

Onde, X_C é a conversão do C, $k = \frac{k_s \cdot p_{O_2}^n}{(r_0 \cdot \rho_C)}$ e t = tempo.

A Equação (13) pode ser generalizada considerando-se partículas com geometrias diversas (Eq. 14). Onde f representa uma constante associada diretamente com a geometria das partículas, sendo igual a um para placas, dois para cilindros e três, partículas esféricas.

$$1 - (1 - X)^{1/f} = kt \quad (14)$$

3.2.4

Efeito da Temperatura

O estudo do efeito da temperatura é usualmente avaliado através da Equação de Arrhenius, que indica o possível mecanismo de controle da reação através do valor da energia de ativação, que pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (15)$$

Onde k é a constante cinética da reação, A o fator pré-exponencial (constante), E é a energia de ativação global, R é a constante universal dos gases e T , a temperatura em que a reação é conduzida.

Para a obtenção do valor de E , faz-se um gráfico $\ln k$ versus $1/T$ (Eq. 16). A partir da inclinação (coeficiente angular) da curva calcula-se a energia de ativação global do processo.

$$E = -R \frac{d \ln k}{dt} \quad (16)$$

Quando ocorrem grandes variações na energia de ativação, torna-se possível identificar mudanças no mecanismo da reação.

Energias de ativação "baixas" sugerem um controle difusional, da mesma forma que valores elevados sugerem um controle químico. No entanto, a natureza do modelo cinético utilizado tem como premissa um controle químico. O aumento do tamanho de partícula tende a reduzir a área de contato com a fase gasosa, podendo ser motivo para restrições difusionais.

4.

Metodologia experimental

A Figura 10 apresenta um fluxograma representativo da metodologia empregada neste estúdio.

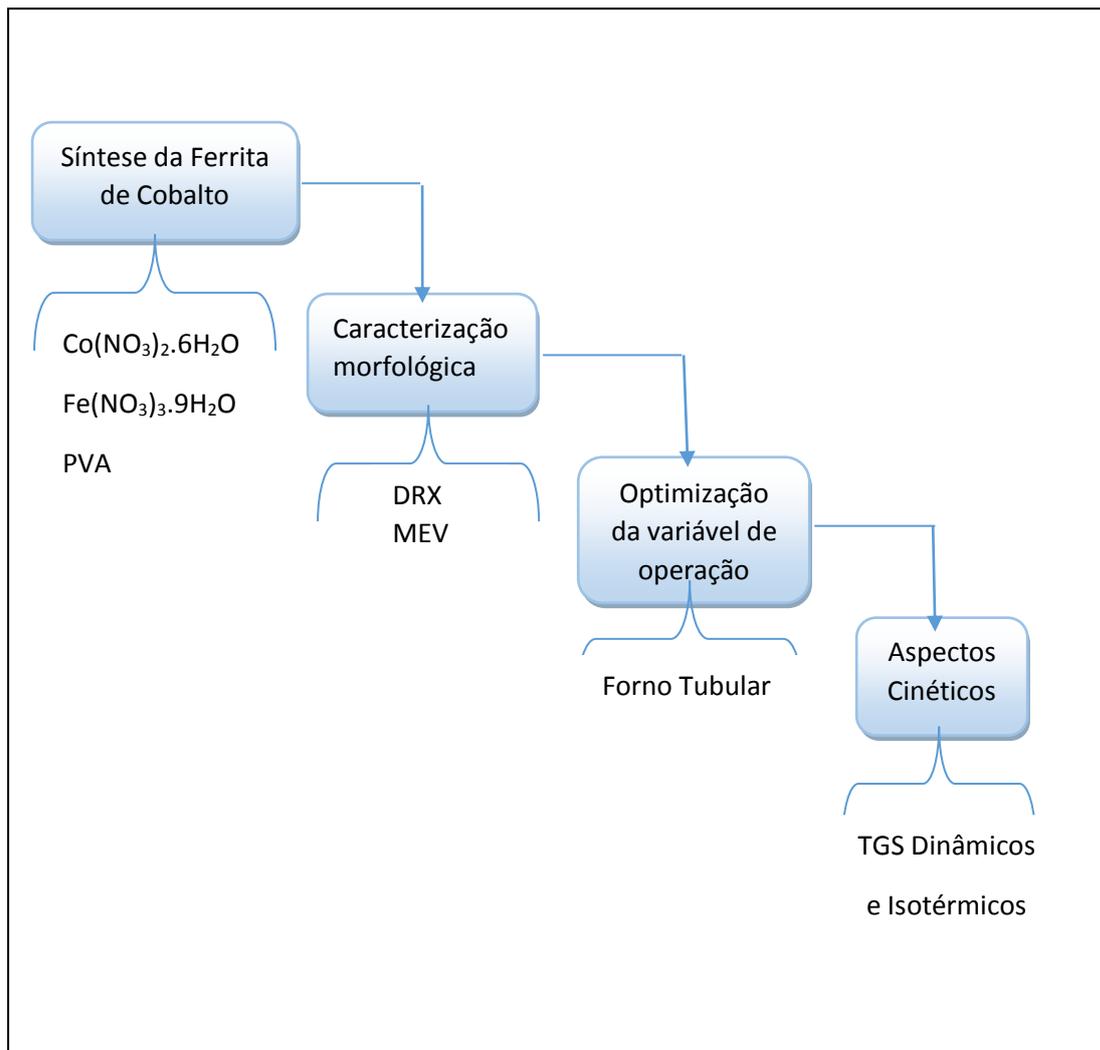


Figura 10 - Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho para as etapas de síntese, caracterização, determinação da variável ótima e da atividade catalítica do produto formado

4.1

Materiais

Para a síntese da ferrita de cobalto, nitrato de ferro (III) nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e nitrato de cobalto (II) hexahidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram usados como fontes dos íons metálicos e álcool polivinílico (“poly vinyl alcohol”, PVA como agente precursor).

4.1.1

Preparação dos Nitratos e Agente Precursor.

Quantidades de 10,1 g (0,05M) de nitrato de ferro e 7,28 g (0,05M) de nitrato de cobalto foram dissolvidos por separado em 150 ml de água deionizada dentro de um balão de 150mL. A mistura foi colocada sobre agitação contínua à temperatura ambiente até dissolução total de cada componente.

Para a preparação do agente precursor, álcool polivinílico (“poly vinyl alcohol”, PVA 10% w/w) e água deionizada são misturados na proporção de 16,6 gramas de PVA para cada 150 ml de água dentro de um béquer. Essa mistura é aquecida por volta de 60°C, com agitação magnética, por aproximadamente duas horas, até formar-se um gel branco com grande viscosidade.

4.2

Síntese do Fe_2CoO_4

Uma solução de nitrato de ferro e nitrato de cobalto é preparada separadamente do gel (PVA), numa razão de 1:2 de Co:Fe (40ml de Co e 80 ml de Fe), em seguida, a essa solução é adicionado 13,6 ml de PVA. Essa mistura é aquecida a 90°C com agitação magnética, por aproximadamente 24 horas, figura 11. Esse aquecimento foi feito dentro de uma capela, pois os gases provenientes dessa reação são tóxicos, portanto as devidas medidas de segurança foram tomadas. Ao final da etapa observou-se que a solução se tornou em pó metálico de cor marrom.

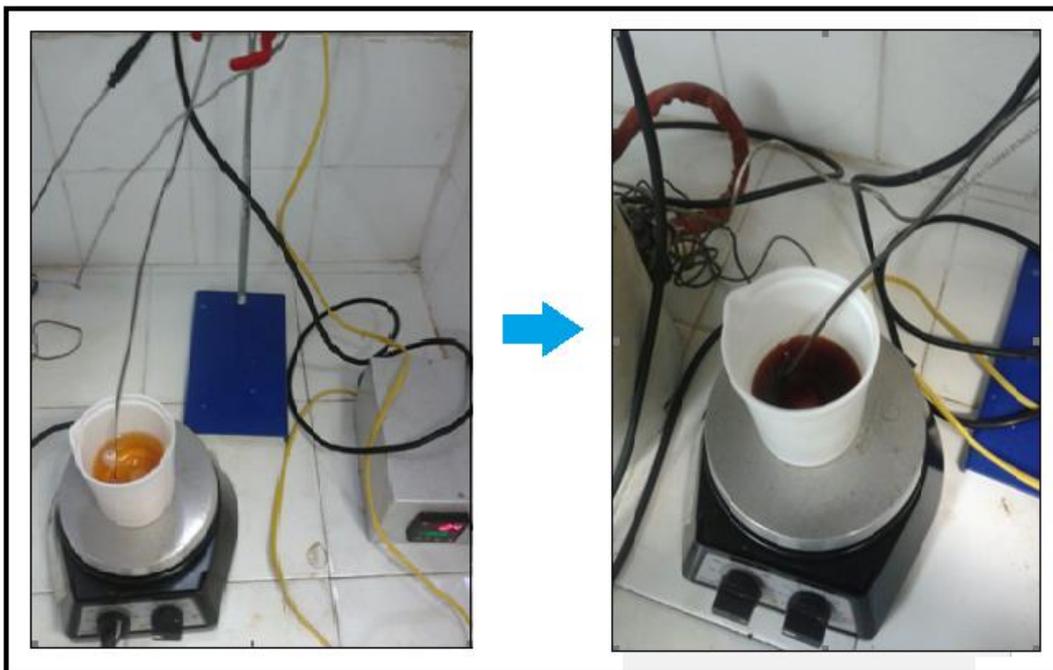


Figura 11 - Primeira etapa da formação do pó do Fe_2CoO_4

Na primeira amostra, observou-se a formação de uma pequena crosta. Em seguida, o material retirado moído e transferido para um cadinho feito de material cerâmico refratário, para a primeira etapa de calcinação. A amostra foi colocada em uma mufla a 350°C por mais duas horas figura 12. Nessa etapa pode ser observada a formação de componentes gasosos, tais quais, CO , CO_2 , NO_x , Fe_2O_3 e Co_3O_4 .

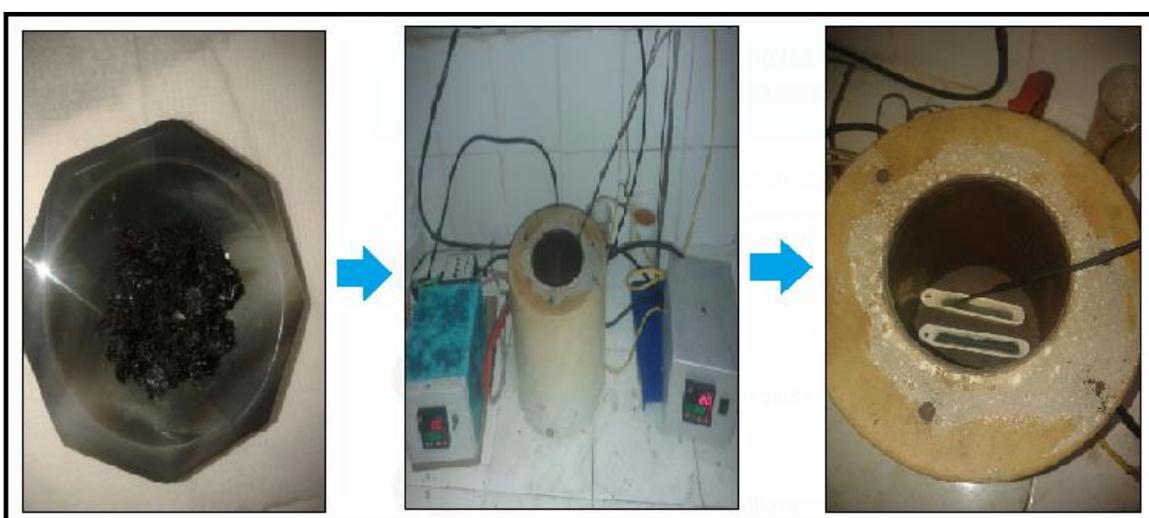


Figura 12 - Primeira etapa de calcinação.

Em seguida, é feito mais um tratamento térmico, que consiste na segunda etapa de calcinação, aquecendo o material resultante da etapa anterior em um forno em temperaturas de 300, 400, 500 e 1000°C durante 6 horas, a fim de avaliar o efeito da temperatura, o qual foi a variável de interesse neste trabalho. O tratamento térmico faz com que todos os elementos evaporem, deixando apenas o Fe_2CoO_4 (Ferrita de Cobalto) como produto de interesse na avaliação dos diferentes parâmetros a tratar neste trabalho.

4.2.1

Caracterização de Fe_2CoO_4

4.2.1.1

Caracterização Morfológica

A análise morfológica das amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV) empregou um microscópio HITACHI, modelo TM3000, operado a 15 kV. A preparação da amostra consistiu em depositar o pó sintetizado sobre uma fita de carbono amorfo, previamente anexada a uma porta amostras de alumínio. No estudo de materiais cerâmicos, o MEV é útil por possibilitar a visualização de imagens em três dimensões das amostras, fornece informações sobre a composição das mesmas, e também por permitir um controle fino do aumento da imagem. O sistema EDS (Energy Disperse System) acoplado foi utilizado como uma técnica analítica qualitativa dos elementos em fração mássica ou percentual e caracterização química pontual, fornecendo uma estimativa da composição da amostra.

4.2.1.2

Cristalinidade e Fases

A cristalinidade das ferritas obtidas foi avaliada pela técnica de difração de raios x (DRX), utilizando um difratômetro PHILIPS (modelo X'Pert MPD), equipado com um monocromador de grafite e um ânodo rotativo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. As análises foram realizadas em uma faixa 2θ de 5°-80°, com passo de 0,05°/s, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$. A difratometria de raios-X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Sua principal aplicação é a identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos. Na difração, os planos cristalinos e suas respectivas distâncias interplanares, assim como as densidades de átomos ao longo de cada plano, são características específicas e únicas de cada material

cristalino. De acordo com estes parâmetros será então gerado um padrão difratométrico, permitindo a identificação do material através das posições angulares e intensidades relativas dos feixes difratados (Kahn, 2009; Antoniassi, 2010).

4.3

Optimização da temperatura de calcinação

Amostras de ferrita de cobalto, preparadas em diferentes temperaturas de calcinação, 300, 400, 500 e 1000°C foram colocadas em mistura com carbono puro, em uma proporção mássica 50:50, espinélio:carbono, em barquetes cerâmicas em um forno tubular. Esta análise permitiu a pesagem contínua da mistura de carbono e ferrita de cobalto, em um forno tubular com uma temperatura de oxidação de 600°C aberto para atmosfera. As curvas de variação de massa em função do tempo a diferentes temperaturas de calcinação, permitiram tirar conclusões sobre: estabilidade térmica da amostra e como o grau de conversão é influenciado pela temperatura de calcinação, determinando assim, as melhores condições de operação para ter uma boa atividade catalítica no material estudado.

4.4

Estudos Cinéticos

4.4.1 Experimentos Termogravimétricos Dinâmicos e Isotérmicos

Análise termogravimétrica (ATG) permitem determinar a variação da massa e da energia de uma amostra em função da temperatura. Análise ATG foram realizadas sobre a mistura de pós de ferrita de cobalto e carbono em um Netzsch STA 449 F3 Jupiter, sob um fluxo de 50 ml/min de ar sintético e 20 ml/min de nitrogênio diluído na gama de temperatura de 25 a 1000°C com uma taxa de aquecimento de 20°C/min (testes dinâmicos). Os testes isotérmicos foram realizados mediante aquecimento em atmosfera de nitrogênio com duas rampas (30°C/min e 3°C/min) injetando-se ar sintético no momento em que a temperatura de interesse era alcançada. Antes de cada conjunto de análises foi realizado um branco (cadinho vazio) que era subtraído do sinal obtido com a amostra.

O cálculo para a conversão é representado mediante a Eq. 17:

$$X = \frac{\Delta m_0 - \Delta M}{m_0} \quad (17)$$

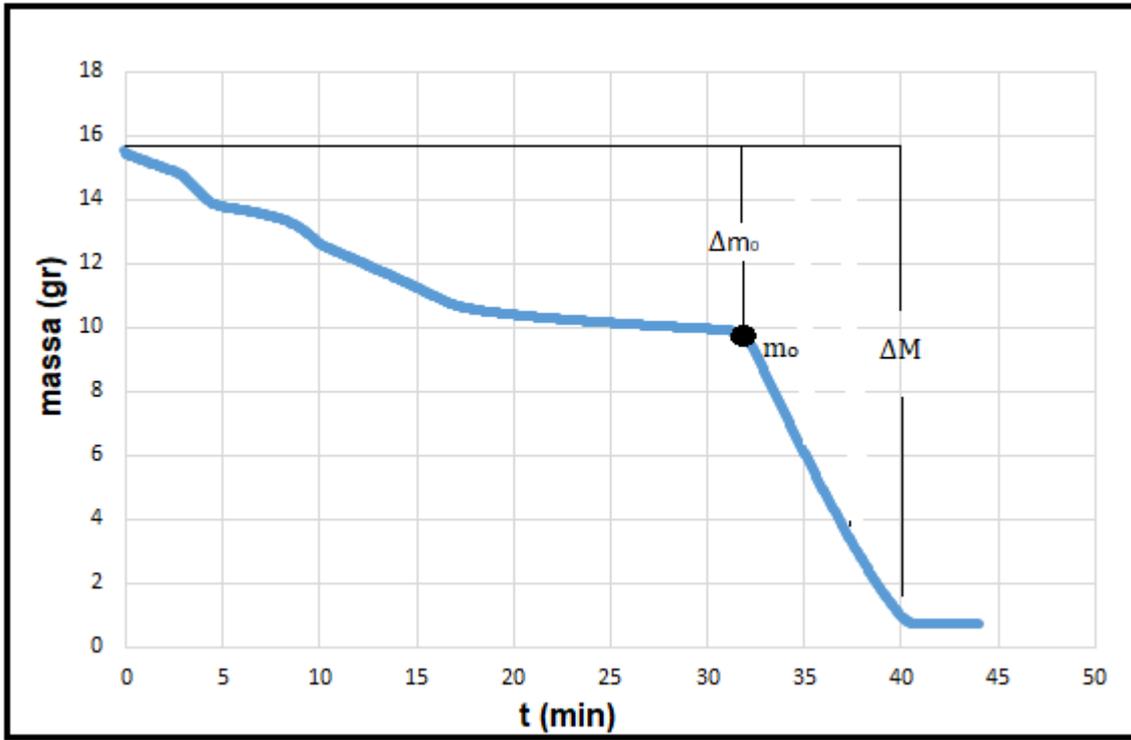


Figura 13. –Representação do método de cálculo para a conversão.

5.

Resultados e Discussões

5.1

Avaliação Termodinâmica

A continuação é feita a avaliação termodinâmica onde se determina como é feita a formação de Fe_2CoO_4 .

5.1.1

Decomposição do Nitrato de Cobalto

Na Figura 14 é apresentada a decomposição térmica do nitrato de cobalto no intervalo de temperatura de interesse.

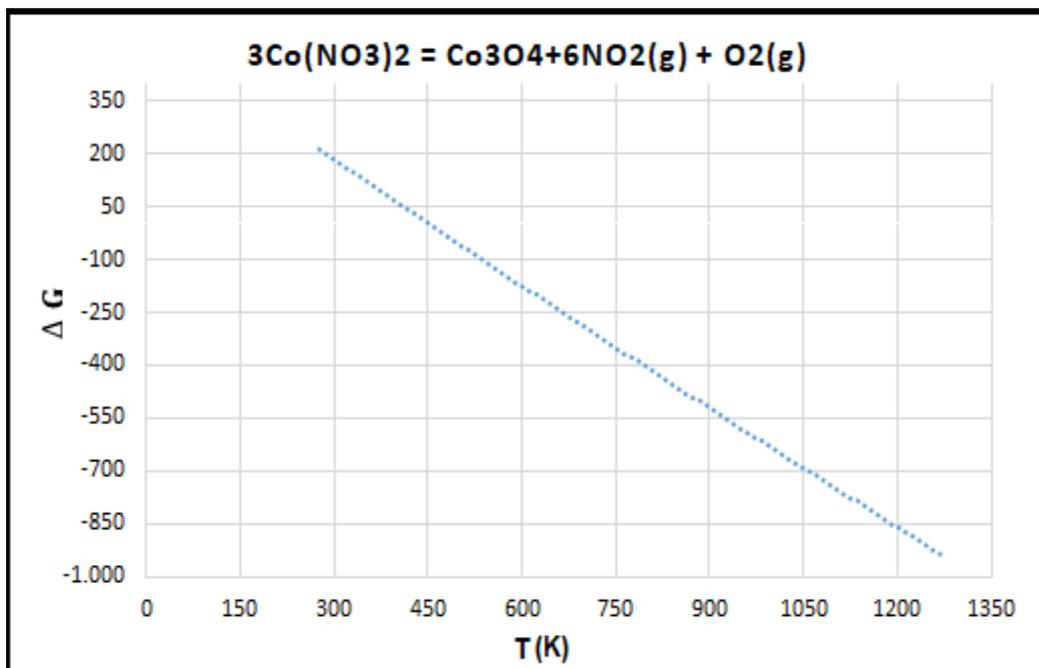


Figura 14 - Decomposição térmica do Nitrato de Cobalto.

Pode-se observar na figura 14 a decomposição térmica do nitrato de cobalto em função da sua energia de Gibbs na faixa de temperatura estudada, permitindo observar que partir de 453 K a reação começa a favorecer a sua decomposição.

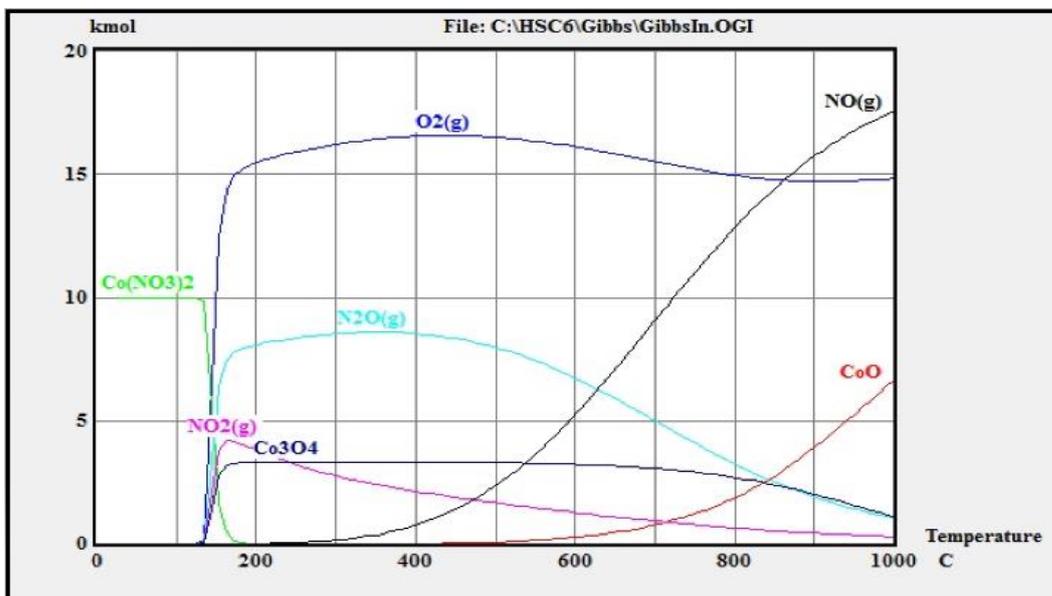


Figura 15 – Decomposição térmica nitrato de cobalto em suas respectivas fases.

Pode-se observar na Figura 15 que a decomposição térmica do nitrato de cobalto é possível, e em temperaturas elevadas, o nitrato de cobalto é convertido em CoO.

O caso no nitrato de ferro tal avaliação não se fez possível pois não há na base de dados disponível um modelo para sua energia de Gibbs, no entanto, resultados recentes Navarro (2014) demonstram que esse nitrato se decompõe plenamente nas condições propostas na presente dissertação.

5.1.2

Formação do Oxido Fe_2CoO_4

Para avaliar a viabilidade termodinâmica foi construído um diagrama de predominância apresentado na Figura 16.

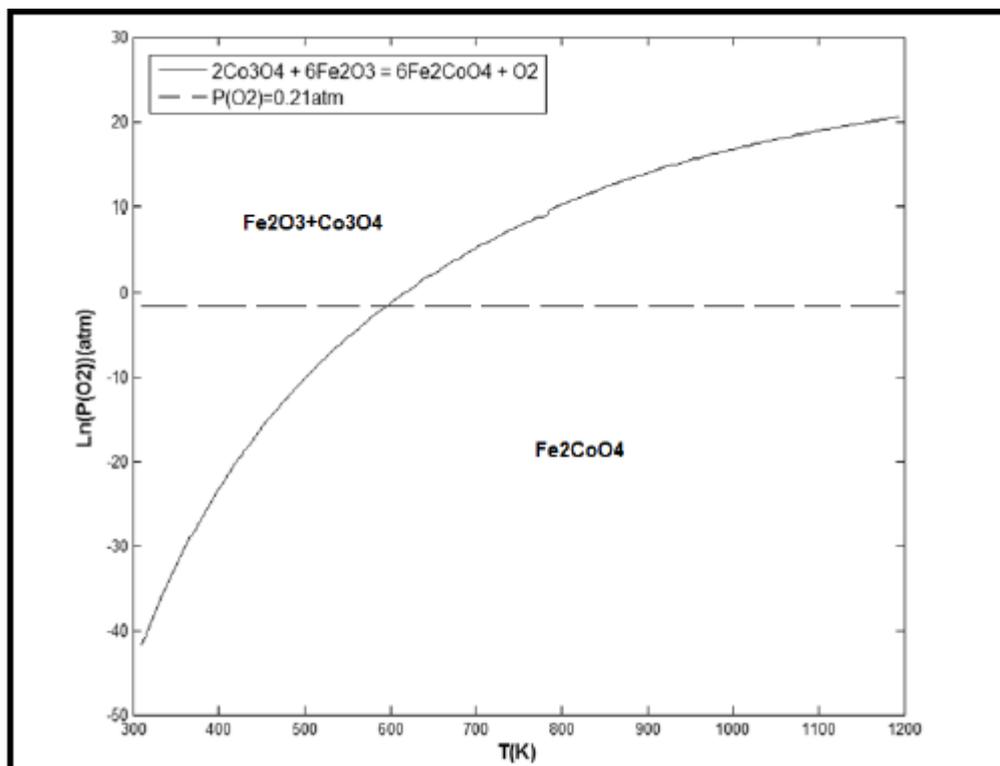


Figura 16 - Pressão parcial de equilíbrio de O_2 para a formação de Fe_2CoO_4 a partir de misturas equimolares de Fe_2O_3 e Co_3O_4 .

De acordo com a Figura 16, a formação de Fe_2CoO_4 a partir de misturas equimolares Co_3O_4 e Fe_2O_3 através de tratamento térmico sob o ar para temperaturas acima de 597K, a reação de formação é termodinamicamente possível. A área de predominância do espinélio de interesse é expressiva, consequência disso, em uma atmosfera usando 0,21 de pressão parcial de oxigênio e temperatura acima de 597K, seria possível fazer acontecer a reação de formação. Os modelos de energia de Gibbs para fazer os diagramas vieram da base de dados sub 3 (Spencer P, 1996).

5.1.3

Oxidação do Biocarvão

Na figura 17 é apresentada a oxidação do biocarvão na temperatura de interesse.

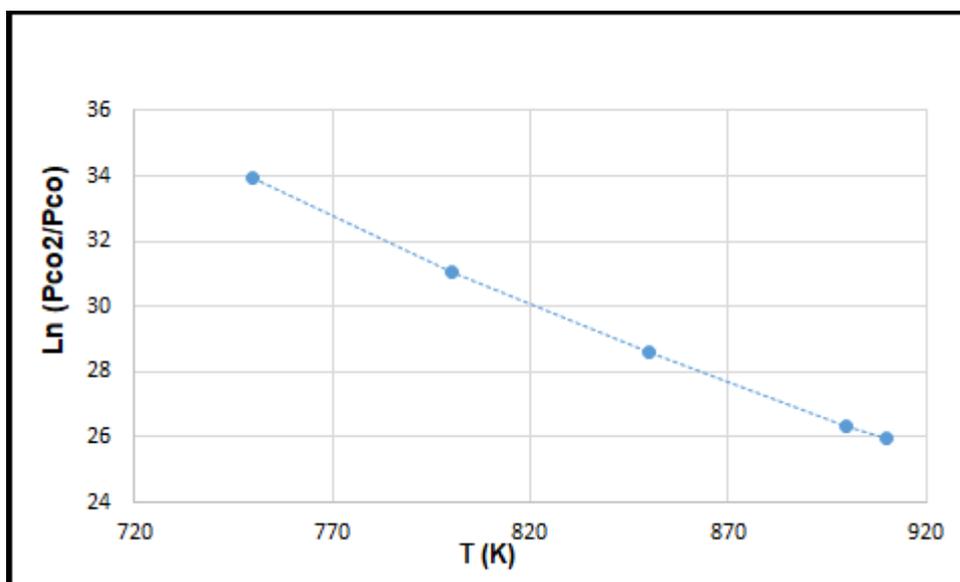


Figura 17 – Oxidação do biocarvão na temperatura de estudo empregada.

A oxidação do biocarvão dá como resultado as seguintes reações:



Onde as constantes de equilíbrio para as equações (20) e (21) são:

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{O}_2}} \quad (20)$$

$$K_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{CO}}}{(P_{\text{O}_2})^{0,5}} \quad (21)$$

Pode-se observar que em na faixa de temperatura estudada predomina a formação de CO₂ calculada a partir das constantes de equilíbrio (k) e da pressão

parcial de oxigênio mediante a equação 26 a partir das equações 24 e 25, também se pode observar que o processo é termodinamicamente viável onde as pressões calculadas são muito altas.

$$\frac{K_{CO_2}}{K_{CO}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \times \frac{1}{(P_{O_2})^{0,5}} \quad (22)$$

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{K_{CO_2}}{K_{CO}} \times (P_{O_2})^{0,5} \quad (23)$$

$$\ln \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \ln \frac{K_{CO_2}}{K_{CO}} + 0,5 \ln p_{O_2} \quad (24)$$

5.2

Caracterização da Matéria Prima e Catalisador

5.2.1

Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura biocarvão

A seguir serão mostradas algumas das imagens obtidas durante o ensaio de microscopia eletrônica de varredura para o biocarvão em diferentes regiões. Primeiramente é interessante observar o aspecto geral do carbono e identificar, através do EDS, suas composições de forma qualitativa. Essa análise foi feita com as amostras em forma de pó, no equipamento Hitachi TM3000 Tabletop Microscope, o qual é acoplado ao sistema EDS.

Nas seguintes Figuras e Tabelas se apresentam os resultados da análise realizada no biocarvão, as Figuras indicam presença das fibras onde se podem observar claramente partículas de cinzas.

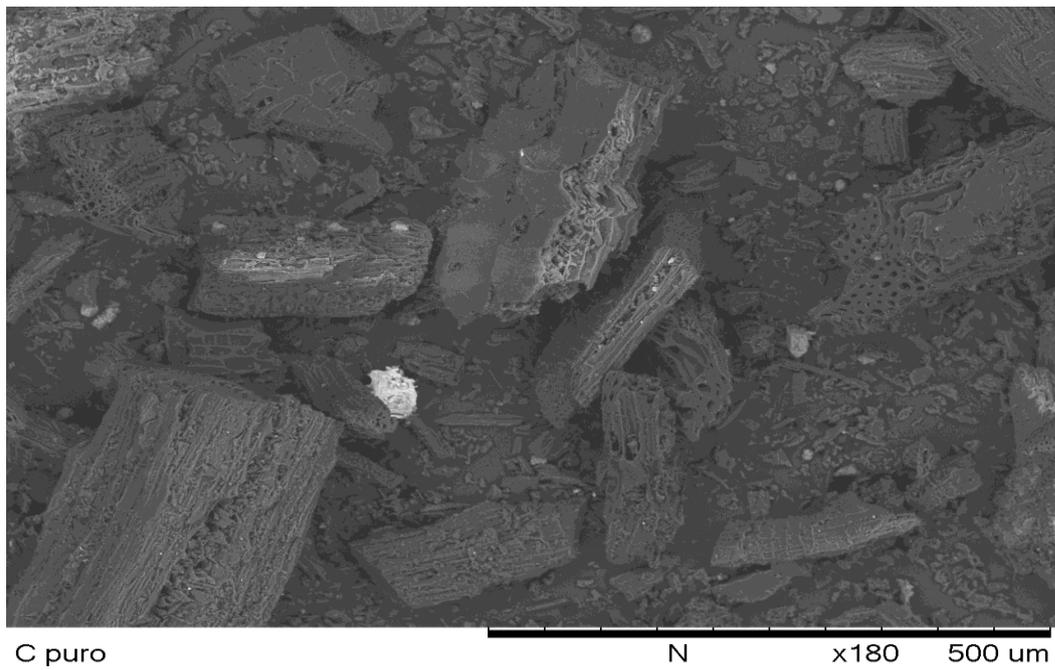


Figura 18- Visão geral do biocarvão região 1

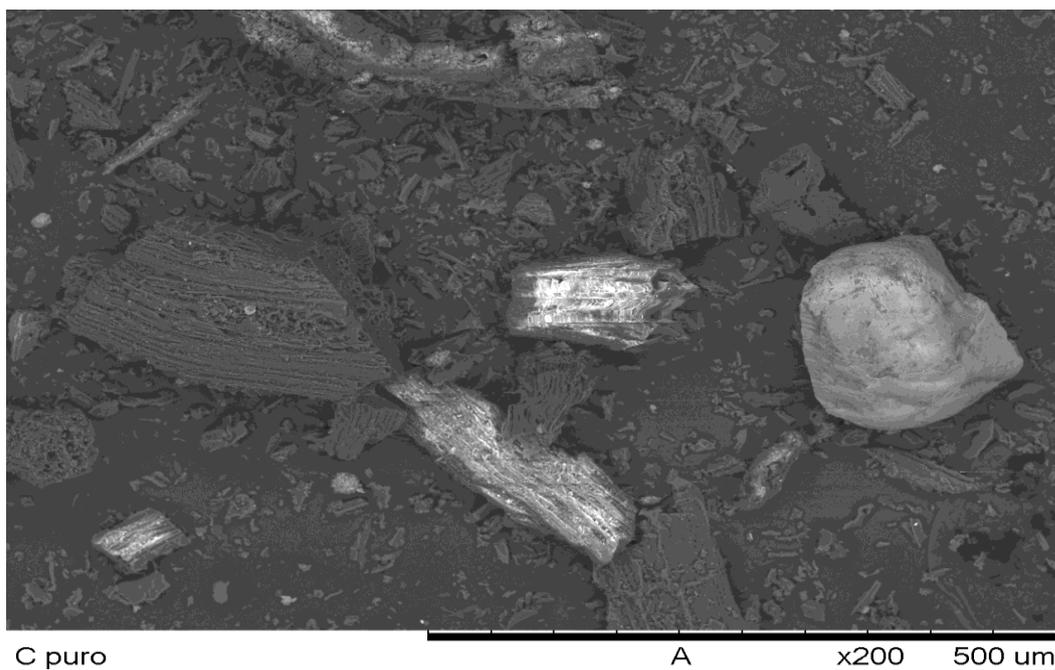


Figura 19 - Visão geral do biocarvão região 2 (a-b).

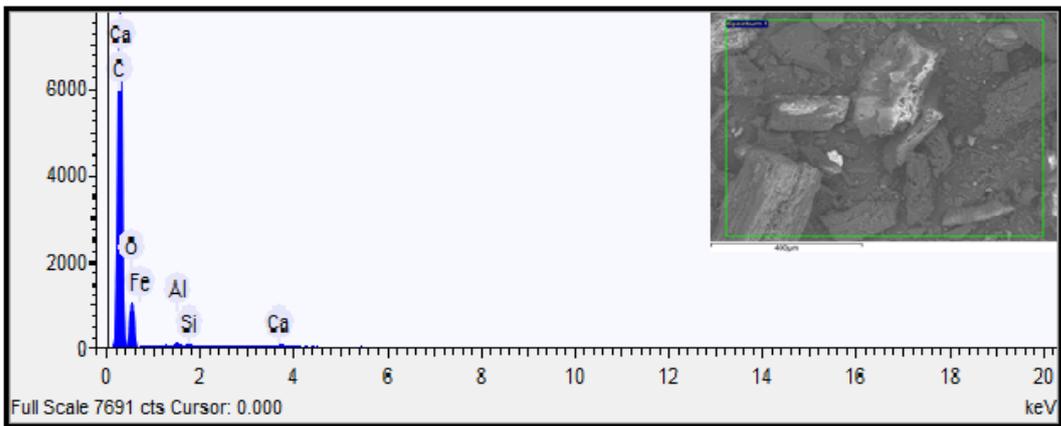


Figura 20 - Espectro da composição química do biocarvão região 1.

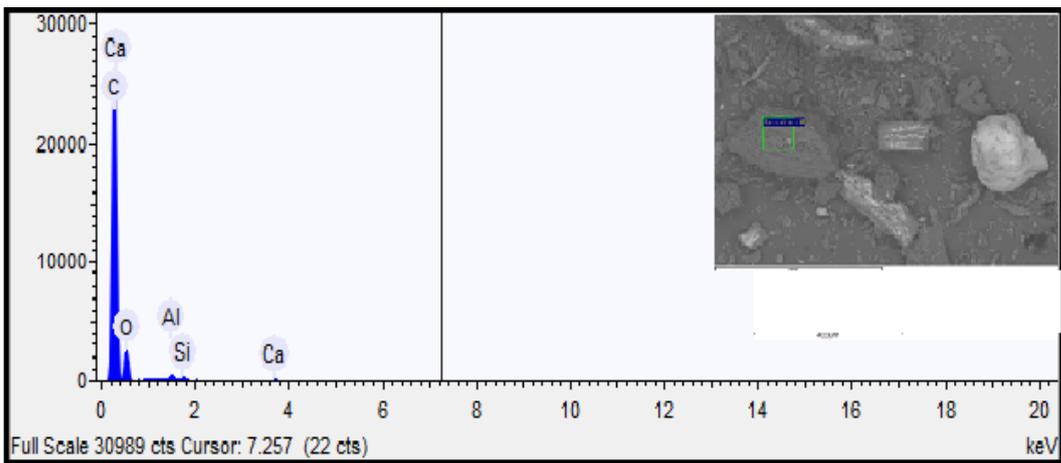


Figura 21 - Espectro da composição química do biocarvão região 2a.

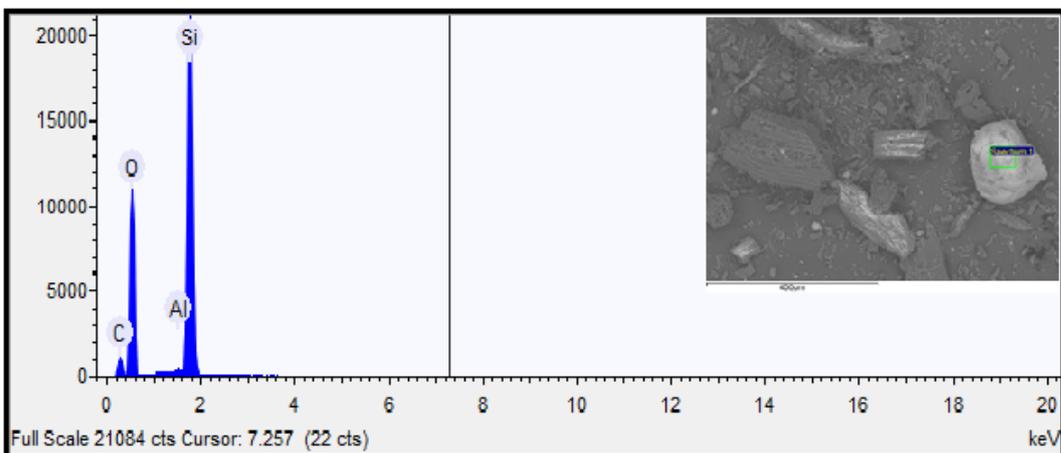


Figura 22 - Espectro da composição química do biocarvão região 2b.

Tabela 6 – EDS da visão geral do biocarvão região 1.

Elemento	Carbono	Oxigênio	Alumínio	Cálcio	Silício	Ferro
Peso (%)	70.679	27.995	0.212	0.497	0.199	0.417

Tabela 7 – EDS da visão geral do biocarvão região 2a.

Elemento	Carbono	Oxigênio	Alumínio	Cálcio	Silício
Peso (%)	74.907	24.076	0.398	0.279	0.340

Tabela 8 – EDS da visão geral do biocarvão região 2b.

Elemento	Carbono	Oxigênio	Alumínio	Silício
Peso (%)	17.558	54.942	0.188	27.312

A composição das amostras, identificadas pelo sistema EDS feita em 3 regiões diferentes, são basicamente carbono e oxigênio, seguido de elementos em menores quantidades. Entretanto, a região 2b feita especificamente sobre cinza, apresenta um número menor de elementos, com quantidades apreciáveis de silício e oxigênio sugerindo a presença de silicatos. Os elementos identificados em menor quantidade são advindos dos nutrientes presentes na biomassa vegetal. Os valores detectados para o Alumínio e Silício podem ser imprecisos devido à porta amostra utilizado, o qual é composto por estes elementos. Estes dados, podem ser comparados com o trabalho de Miranda (2016), feito sobre um carvão vegetal (biocarvão) oriundo da pirolise lenta, corroborando assim, a presença dos mesmos elementos químicos, tendo como elementos principais carbono e oxigênio. Figura 23, tabela 9.

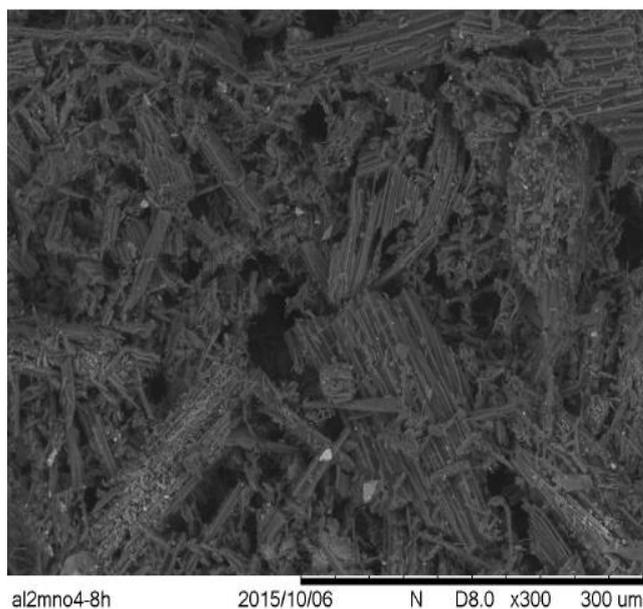


Figura 23. Visão geral do biocarvão de pirolise lenta Miranda (2016).

Tabela 9– Composição elementar da visão geral do biocarvão de pirolise lenta Miranda (2016).

Elemento	Carbono	Oxigênio	Alumínio	Cálcio	Magnésio	Silício	Potássio
Peso (%)	71,766	25,956	0,309	0,768	0,159	0,283	0.653

5.2.2

Difração de Raios X

A cristalinidade da amostra calcinada foi identificada por difração de raios-X em pó. Os seguintes gráficos apresentam os difratogramas do material tratado a 300, 400 500 e 1000°C.

As Figuras 24 e 25 apresentam os difratogramas de Raios-X obtidos para a amostra de Fe_2CoO_4 tratada termicamente a 300°C.

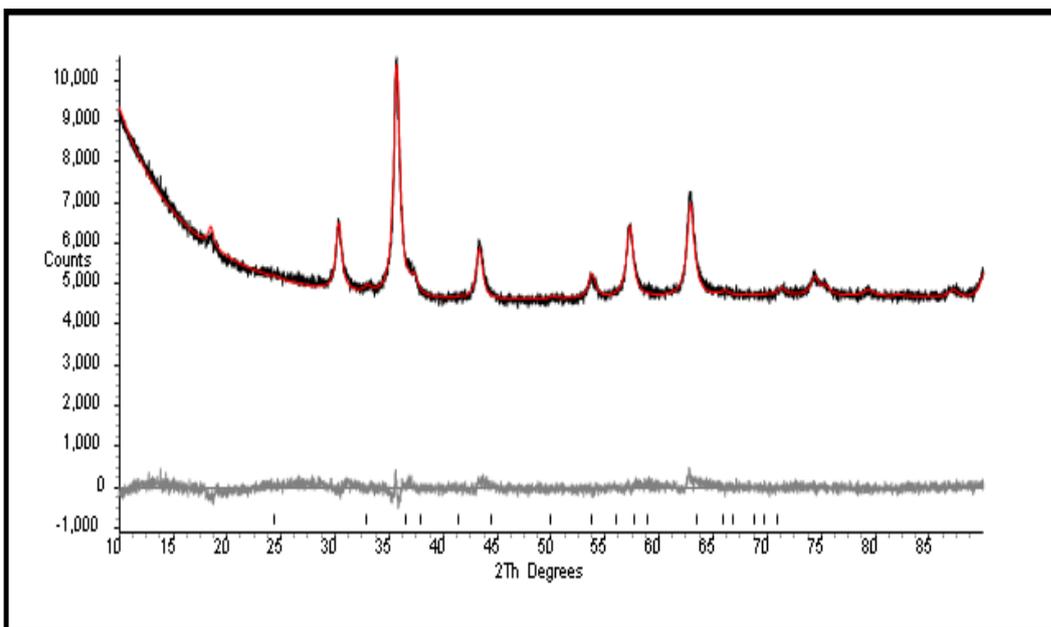


Figura 24 - Padrão DRX obtido para o sistema Fe_2CoO_4 a 300°C .

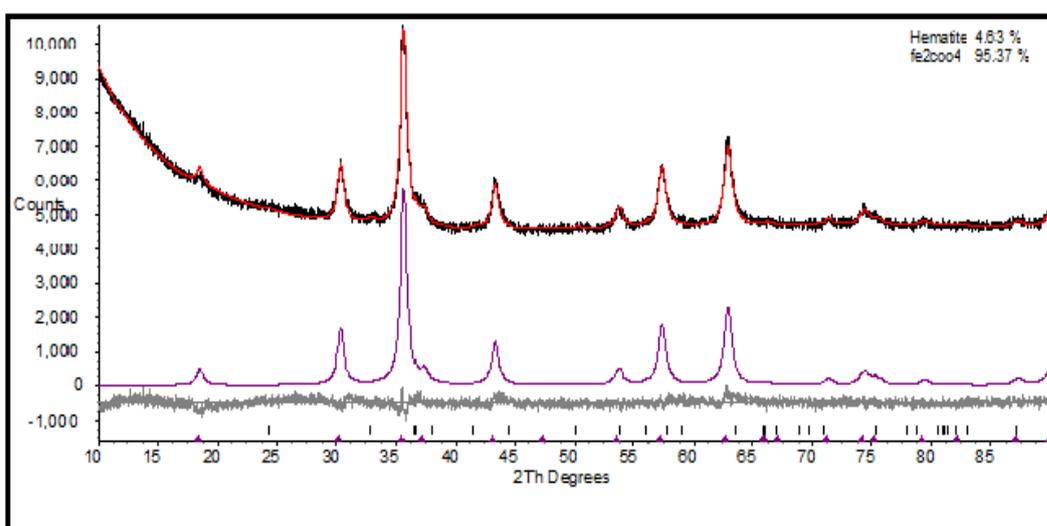


Figura 25 - Difratoograma da amostra de Fe_2CoO_4 tratada termicamente a uma temperatura de 300°C .

Pode ser visto a partir das intensidades relativas e posições de todos os picos que a estrutura cristalina do produto confirmou a presença de Fe_2CoO_4 com uma pureza de 95,37% e com uma impureza de hematita de 4,63%.

As Figuras 26 e 27 apresentam os difratogramas de Raios-X obtidos para a amostra de Fe_2CoO_4 tratada termicamente a 400°C .

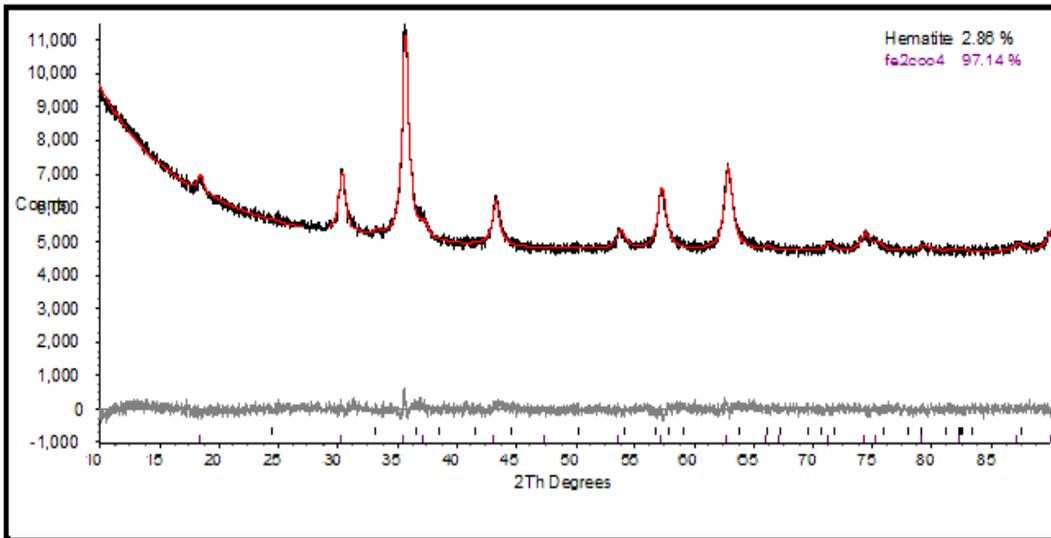


Figura 26 - Padrão DRX obtido para o sistema Fe_2CoO_4 a 400°C .

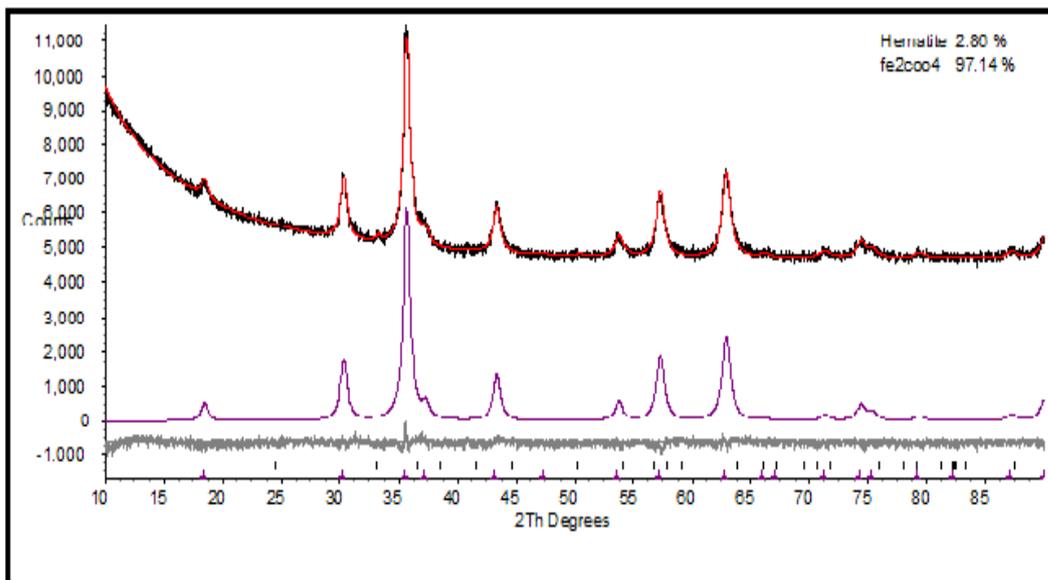


Figura 27 - Difratoograma da amostra de Fe_2CoO_4 tratada termicamente a uma temperatura de 400°C .

Pode ser visto a partir das intensidades relativas e posições de todos os picos que a estrutura cristalina do produto confirmou a presença de Fe_2CoO_4 com uma pureza de 97,14% e uma impureza de hematita de 2,86%.

As Figuras 28 e 29 apresentam os difratogramas de Raios-X obtidos para a amostra de Fe_2CoO_4 tratada termicamente a 500°C .

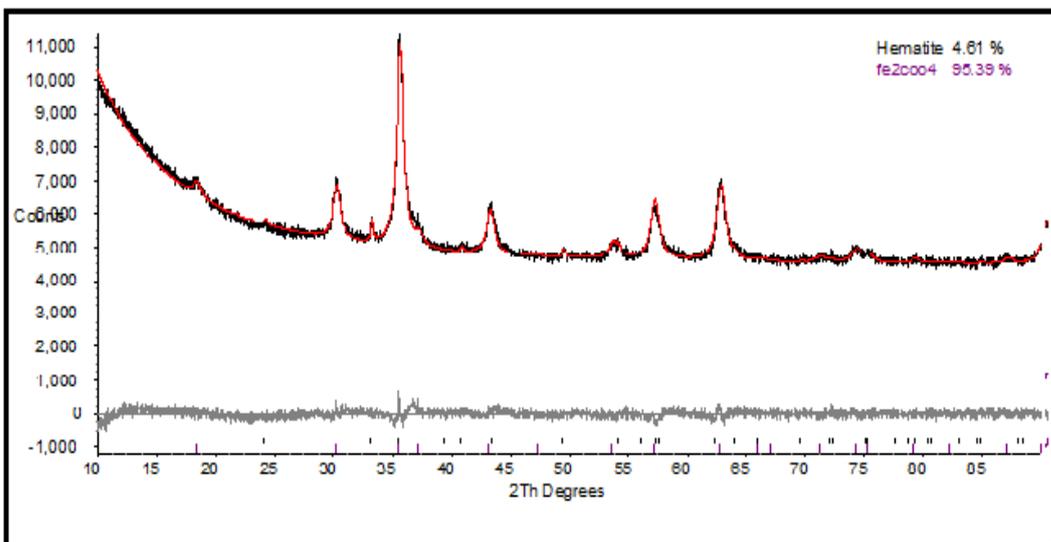


Figura 28 - Padrão DRX obtido para o sistema Fe_2CoO_4 a 500°C .

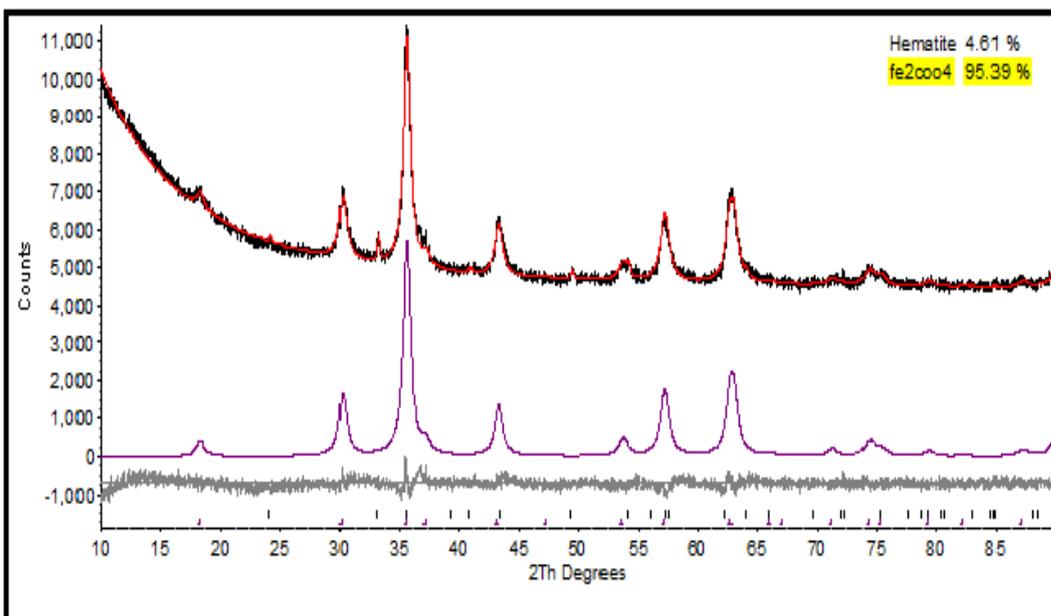


Figura 29 - Difratoograma da amostra de Fe_2CoO_4 tratada termicamente a uma temperatura de 500°C .

Pode ser visto a partir das intensidades relativas e posições de todos os picos que a estrutura cristalina do produto confirmou a presença de Fe_2CoO_4 com uma pureza de 95,39% e uma impureza de hematita de 4,61%.

As Figuras 30 e 32 apresentam os difratogramas de Raios-X obtidos para a amostra de Fe_2CoO_4 tratada termicamente a 1000°C .

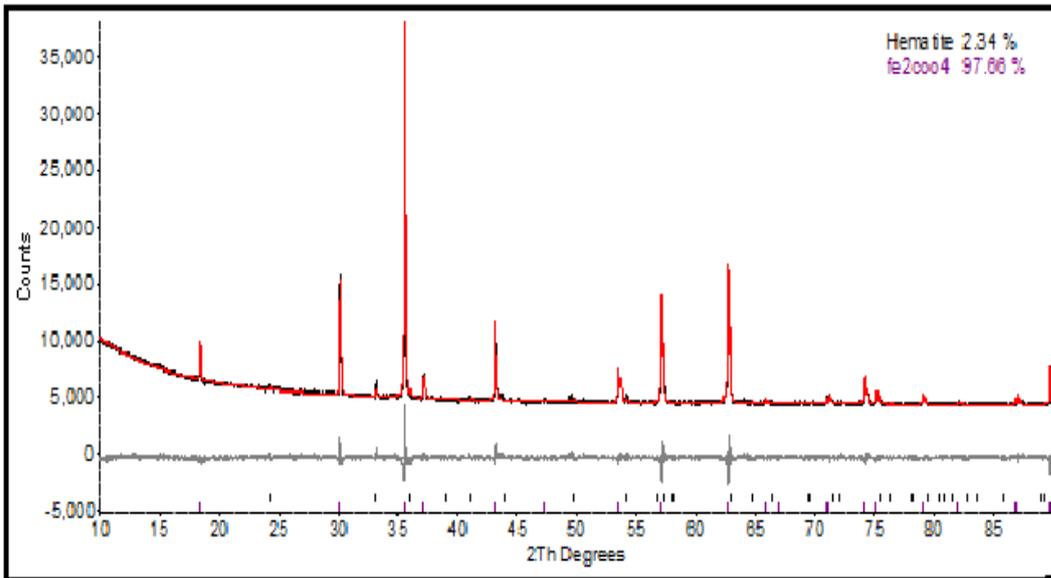


Figura 30 - Padrão DRX obtido para o sistema Fe_2CoO_4 a 1000°C .

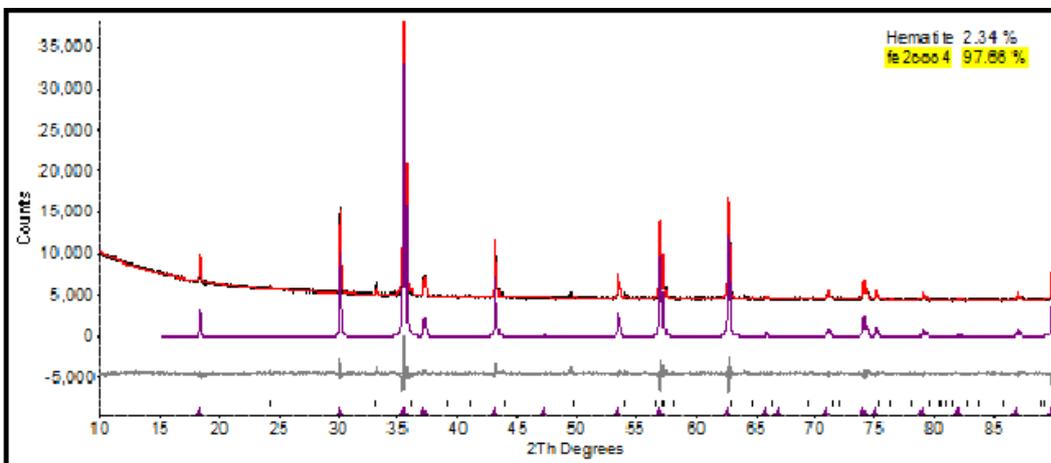


Figura 31 - Difractograma da amostra de Fe_2CoO_4 tratada termicamente a uma temperatura de 1000°C .

Pode ser visto a partir das intensidades relativas e posições de todos os picos que a estrutura cristalina do produto confirmou a presença de Fe_2CoO_4 com uma pureza de 97,6% e uma impureza de hematita de 2,34%.

As amostras calcinadas em 300 , 400 , 500 e 1000°C confirmam a presença de Fe_2CoO_4 com uma estrutura cúbica centrada na face (Jiang J. & Aí L. H., 2010). Além disso, os resultados mostraram que, para uma temperatura de calcinação alta, os picos de difração tornam-se mais nítidos e mais estreitos e

sua intensidade aumenta. Isso indica uma intensificação na cristalinidade que se origina a partir do incremento da relação de volume cristalino devido ao aumento de tamanho de partícula dos núcleos, (Sui Y et al., 2003) Tabela 10. A fase impura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é encontrada em todas as amostras calcinadas. Esta impureza ocorre naturalmente como hematita (Laokul P et al., 2011).

Tabela 10 - Tamanho médio de partícula (nm) das nanopartículas Fe_2CoO_4 determinadas a partir de XRD

Amostra	Temperatura de calcinação (°C)	Tamanho meio de cristalito (nm)
1	300	14,7
2	400	14,1
3	500	13
4	1000	178,6

5.2.3

Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura de Fe_2CoO_4

A seguir serão mostradas algumas das imagens obtidas durante o ensaio de microscopia eletrônica de varredura para Fe_2CoO_4 em diferentes regiões. A mostra escolhida para este análise, foi a que apresento a melhor condição de operação nos testes de forno tubular o qual será discutido no seguinte item, com uma temperatura e tempo de calcinação de 400°C e 6h, porém, será a amostra usada nos diferentes testes catalíticos via TG. Essa análise foi feita com as amostras em forma de pó, no equipamento Hitachi TM3000 Microscope, o qual é acoplado ao sistema EDS.

Nas seguintes Figuras e Tabelas se apresentam os resultados da análise realizada Fe_2CoO_4

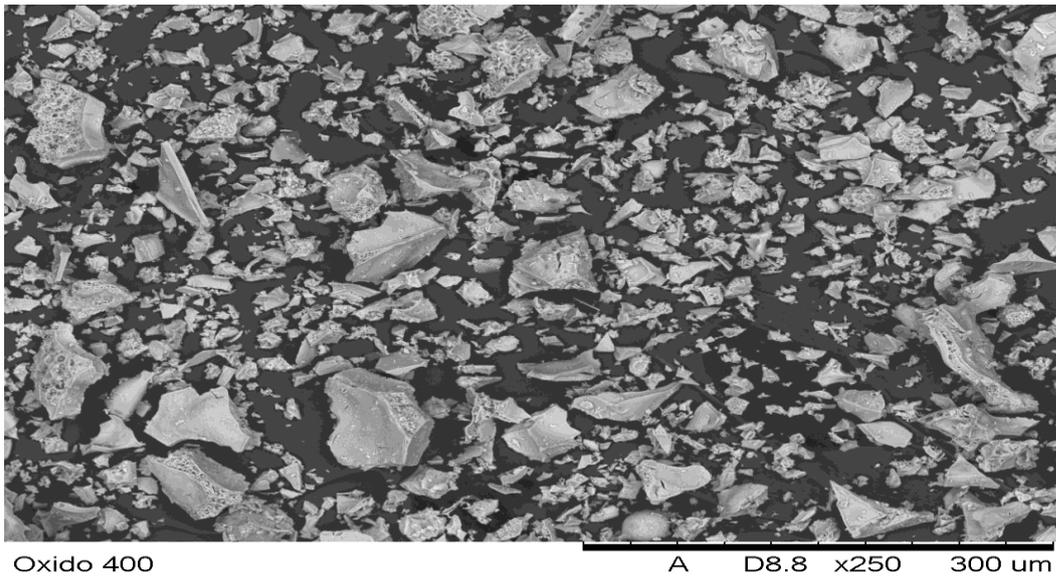


Figura 32 - Visão geral de Fe_2CoO_4 tratada termicamente a 400°C região 1.

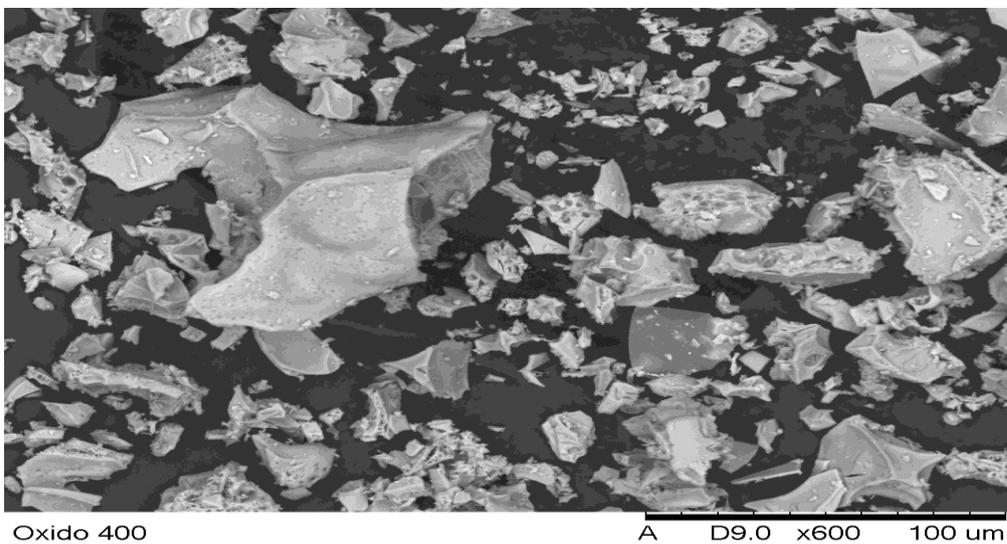


Figura 33 - Visão geral de Fe_2CoO_4 tratada termicamente a 400°C região 2 (a-b)

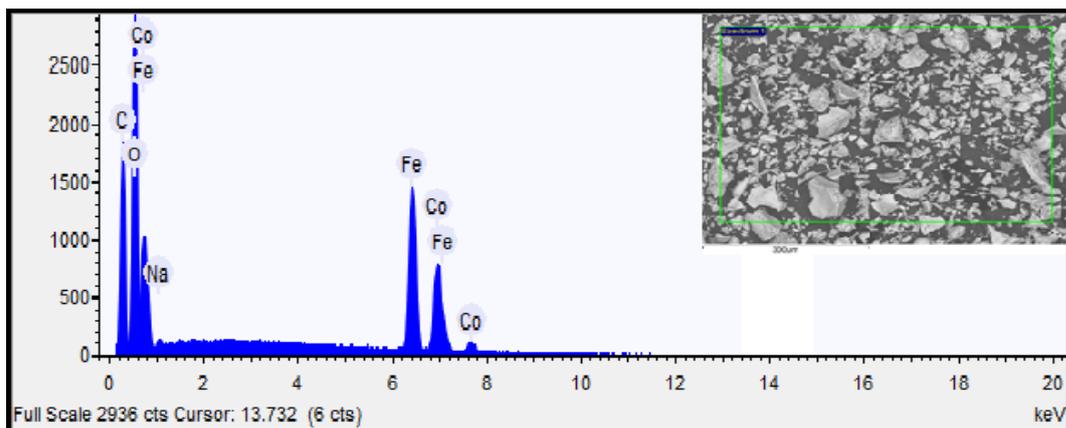


Figura 34 - Espectro da composição química de Fe_2CoO_4 região 1

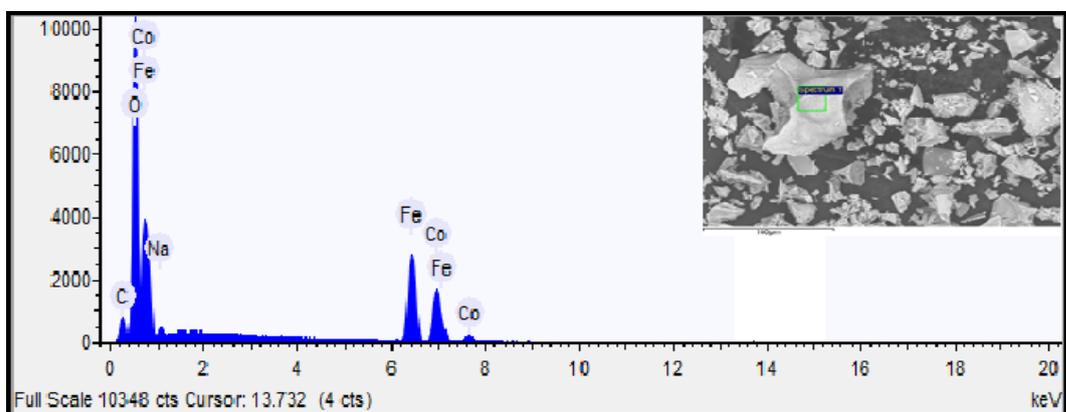


Figura 35 - Espectro da composição química de Fe_2CoO_4 região 2a.

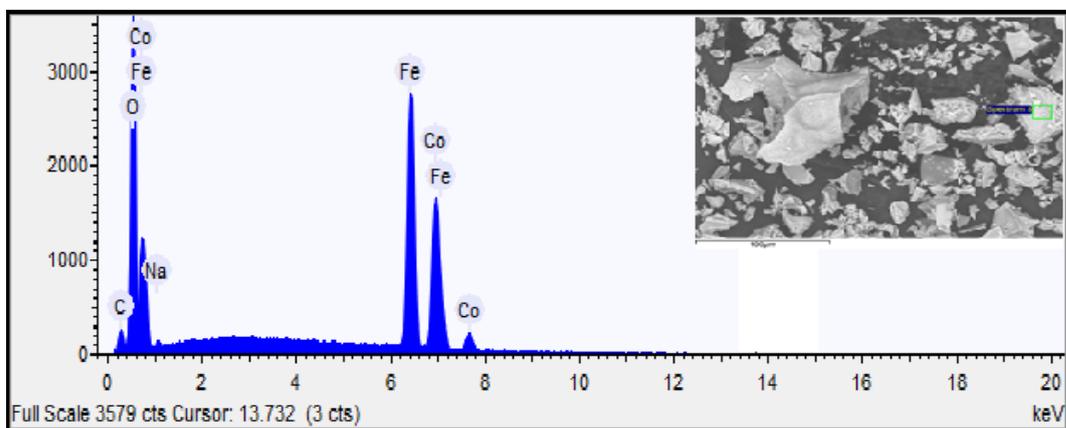


Figura 36 - Espectro da composição química de Fe_2CoO_4 região 2b.

Tabela 11 – EDS da visão geral da ferrita de cobalto região 1.

	Carbono	Oxigênio	Sódio	Cálcio	Cobalto	Ferro
Peso (%)	29.064	28.617	0.454	0.497	16.596	25.269

Tabela 12 – EDS da visão geral da ferrita de cobalto região 2a

Elemento	Carbono	Oxigênio	Sódio	Cobalto	Ferro
Peso (%)	7.508	39.207	1.338	22.433	29.514

Tabela 13 – EDS da visão geral da ferrita de cobalto região 2b

Elemento	Carbono	Oxigênio	Sódio	Cobalto	Ferro
Peso (%)	5.100	20.997	0.569	31.073	42.261

Verifica-se a partir da Figura 32 e 33 um contraste característico de um material monofásico cuja composição química determinada via EDS em três regiões diferentes envolve a presença predominante de ferro, cobalto e oxigênio, corroborando os resultados de difração de Raios-X Figura 26-27.

5.3

Comportamento Catalítico no Forno Tubular

5.3.1

Biocarvão

A seguir será mostrada na Figura 37 a conversão obtida durante o ensaio de forno tubular. O resultado apresentado foi determinado a partir da média das duplicatas com uma temperatura de oxidação de 600°C.

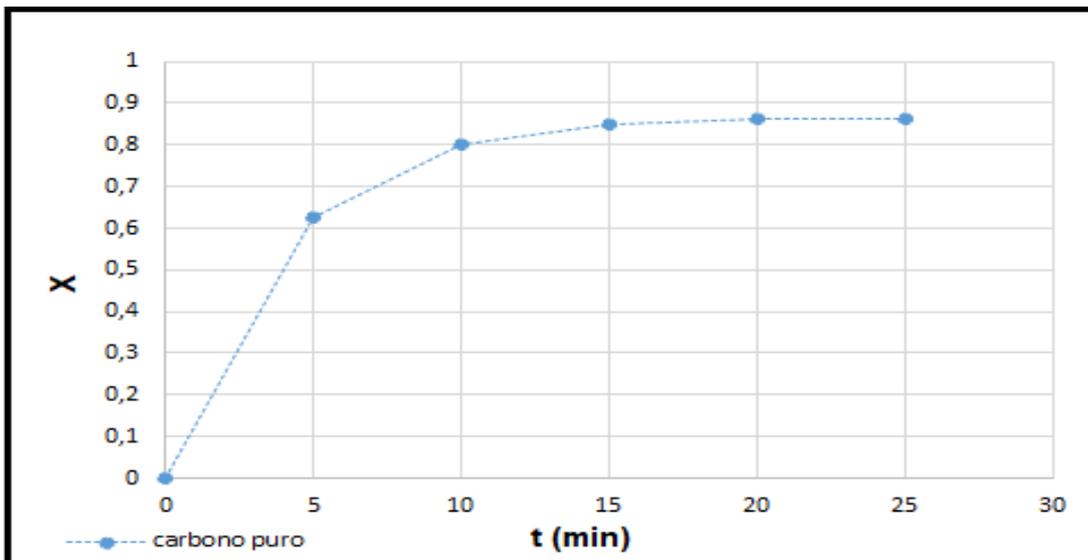


Figura 37- Conversão do biocarvão.

Pode-se ver que o carbono puro atinge uma elevada conversão (86%), começando a ficar constante a partir de um tempo de 20 minutos. O fato da conversão não atingir um valor de 100% poderia ser explicado pela presença de cinzas no material após a oxidação

5.3.2

Mistura de Biocarvão e Fe_2CoO_4

A seguir serão mostradas as Figuras da conversão obtidas durante os ensaios de forno tubular. Primeiramente foi calculada a temperatura de tratamento térmico ótima para a obtenção do material. Os resultados apresentados foram determinados a partir das médias das duplicatas com uma temperatura de oxidação de 600°C.

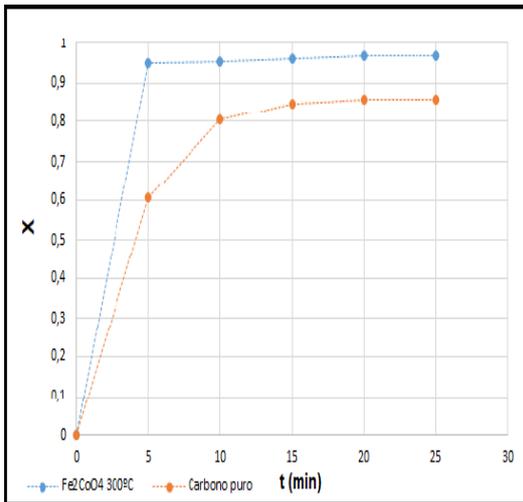


Figura 38 – Conversão de biocarvão e Fe₂CoO₄ + C a 300°C síntese.

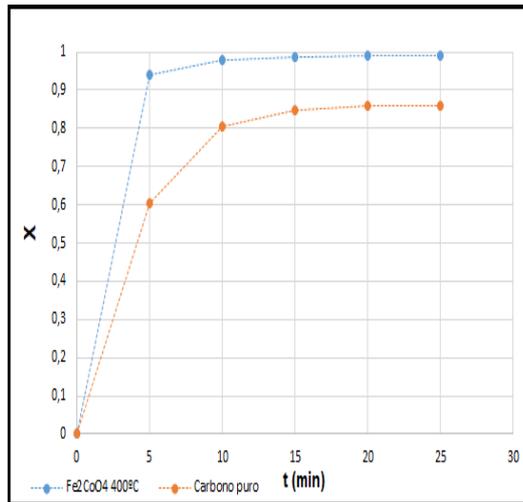


Figura 39 – Conversão de biocarvão e Fe₂CoO₄ + C a 400°C síntese.

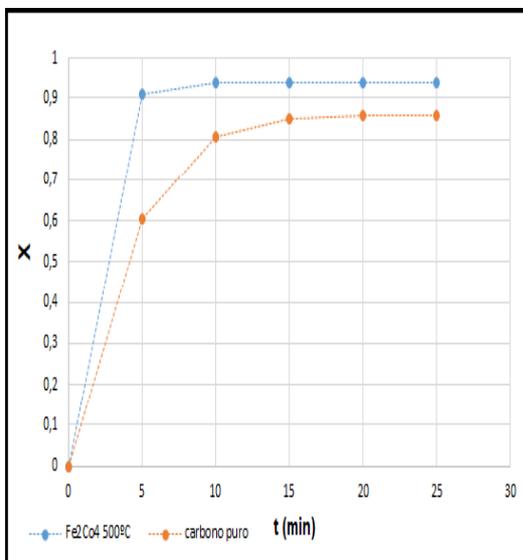


Figura 40 – Conversão de biocarvão e Fe₂CoO₄ + C a 500°C síntese.

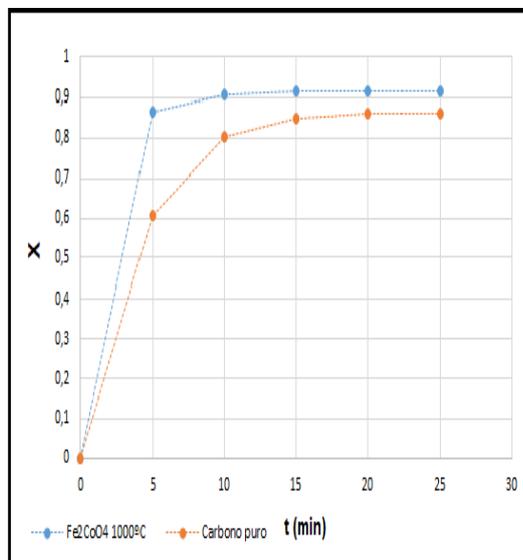


Figura 41 – Conversão de biocarvão e Fe₂CoO₄ + C a 1000°C síntese.

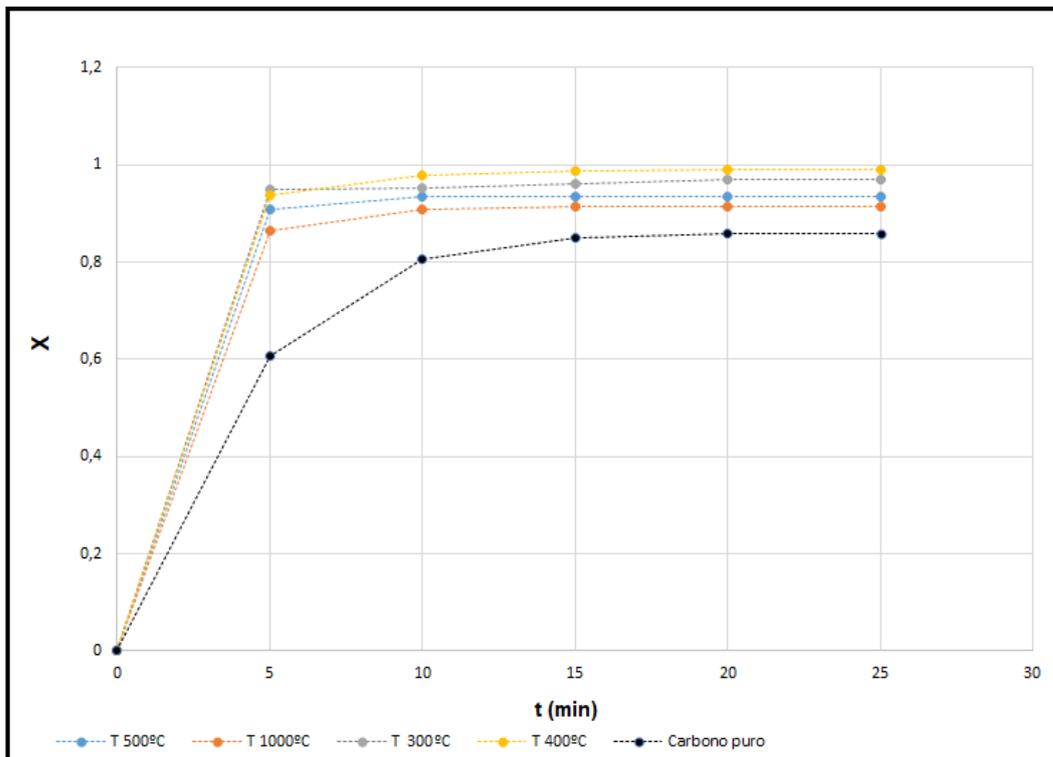


Figura 42 – Conversão de biocarvão e $\text{Fe}_2\text{CoO}_4 + \text{C}$ nas diferentes temperaturas de tratamento térmico em uma temperatura de oxidação de 600°C

Nas Figuras 38, 39, 40 e 41 pode-se apreciar o comportamento da mistura de Fe_2CoO_4 e biocarvão nas diferentes temperaturas de tratamento térmico, alcançando-se em todas uma conversão superior ao biocarvão. Na Figura 42, pode-se apreciar que a melhor temperatura de operação para obter a maior conversão foi a temperatura de 400°C , ficando constante a partir dos 15 minutos. Estes resultados sugerem que Fe_2CoO_4 sintetizado apresenta atividade catalítica para oxidação do biocarvão.

5.4

Comportamento Catalítico via Termogravimetria

A seguir serão apresentadas as curvas obtidas nos ensaios dinâmicos de termogravimetria em presença de ar sintético e nitrogênio, configurando uma atmosfera diluída em O_2 .

5.4.1

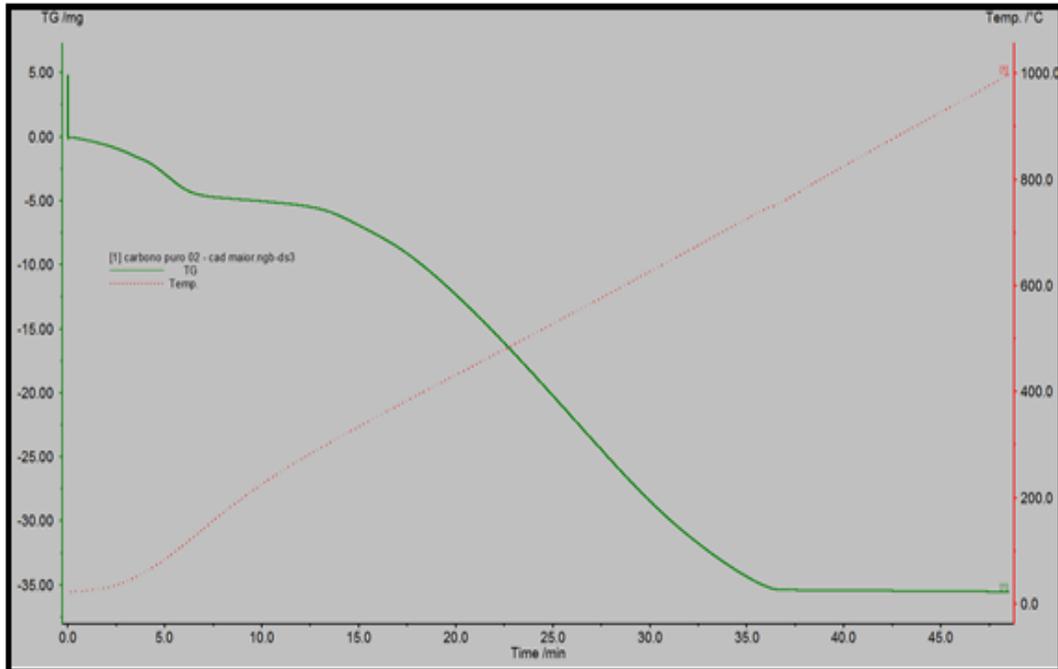
TG Dinâmico do Biocarvão e de Fe_2CoO_4 

Figura 43 – Tg dinâmico do biocarvão.

Na Figura 43, está representada a curva de perda de massa para o carbono puro com uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, onde pode-se observar no primeiro evento, tem-se perda de massa por saída de umidade, e na sequência a perda de massa por reação com oxigênio da atmosfera comprovando que a oxidação do biocarvão utilizado na faixa de temperatura entre 300 e 700°C , mesmo na presença de uma atmosfera diluída em O_2 .

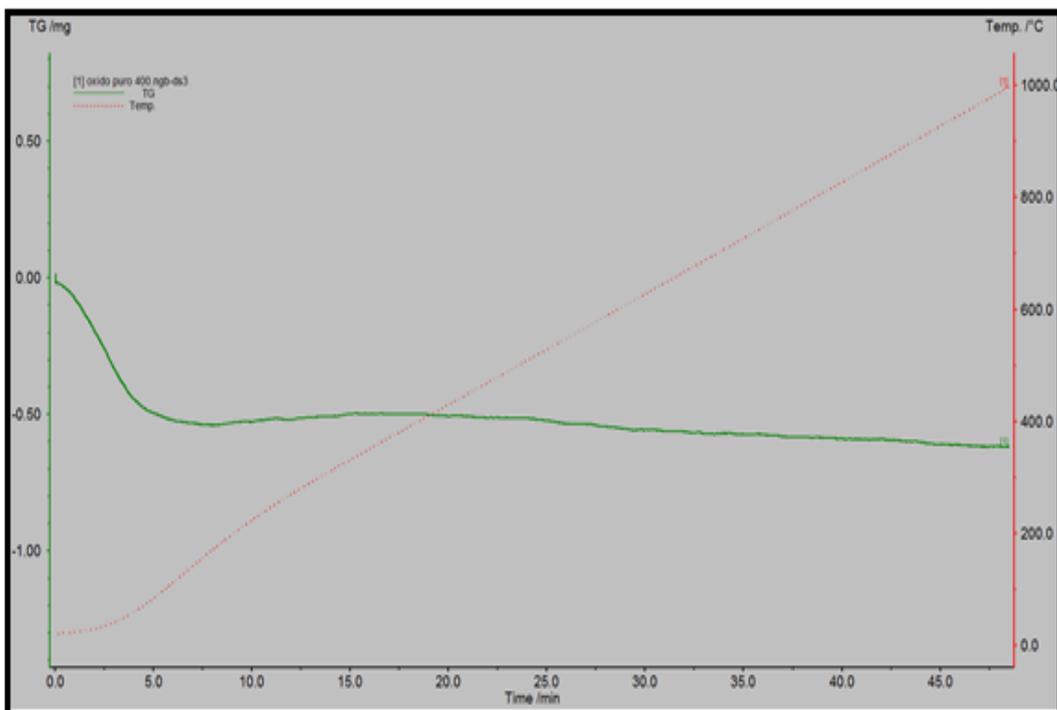


Figura 44 – Tg dinâmico de Fe₂CoO₄.

Na Figura 44, está representada a curva de perda de massa de Fe₂CoO₄, note-se que só tem perda por umidade, ou seja, que o material não reage e não se decompõe termicamente, permanecendo estável durante todo o processo.

5.4.2

Ensaio Isotérmico

A seguir serão apresentadas as curvas obtidas nos ensaios isotérmicos de termogravimetria na faixa de temperatura de operação escolhida 480-630°C em presença de ar sintético e nitrogênio. Convém comentar que a atmosfera foi mantida inerte até que a temperatura de interesse fosse alcançada, injetando-se o ar a partir desse instante.

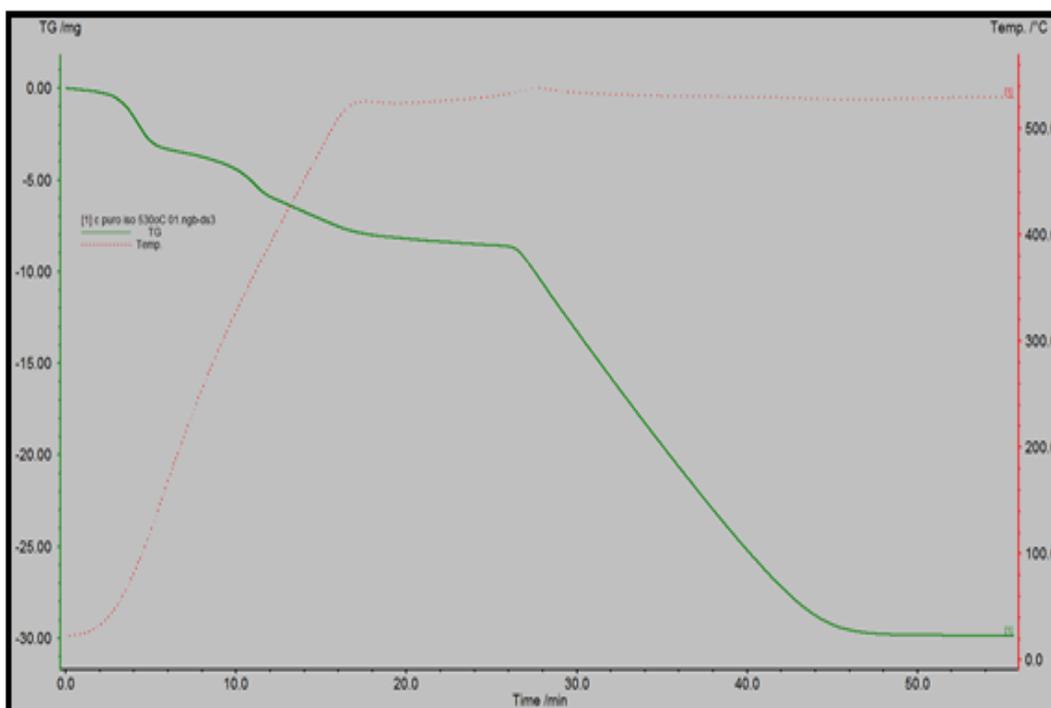


Figura 45 – Tg isotérmico do biocarvão 530°C com uma taxa de aquecimento de 20 e 5°K/min.

Na Figura 45, está representada a curva de perda de massa para o biocarvão na temperatura de 530°C. Neste, é possível observar três regiões sendo a primeira referente a saída da umidade, na segunda referente decomposição de resíduos celulósicos (celulose e hemicelulose) e, finalmente, a terceira, onde ocorre a oxidação do biocarvão.

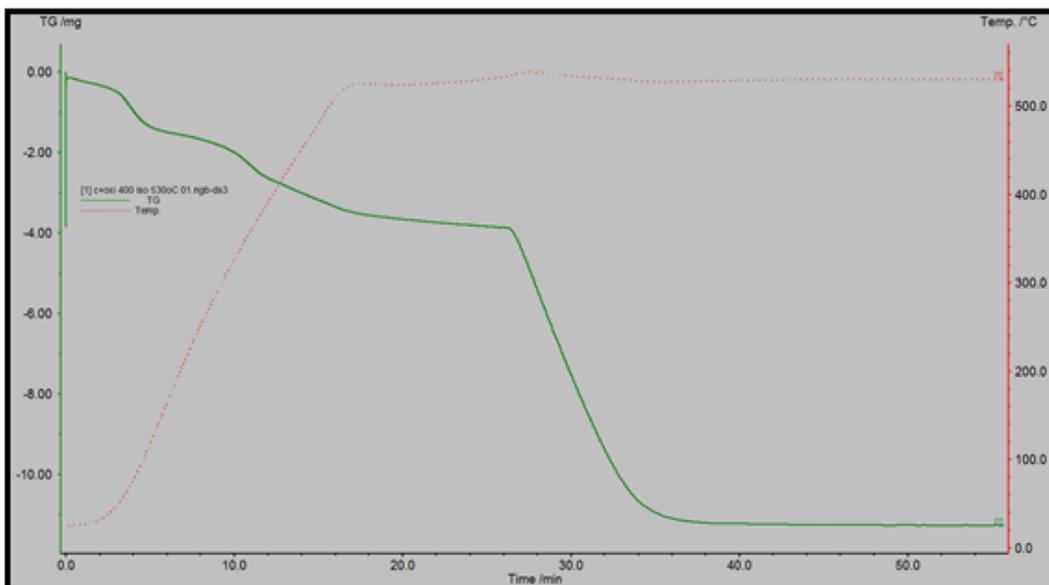


Figura 46 – Tg isotérmico a 530°C da mistura de biocarvão e Fe_2CoO_4 tratada termicamente a 400°C.

A Figura 46 permitiu observar a presença das mesmas reações identificadas no caso do biocarvão. Através do cálculo das conversões alcançadas em cada caso com base na equação 17 e a Figura 42 pode-se verificar que de fato as conversões na presença do óxido são bem mais significativas. Evidência para a atividade catalítica, consistente com os dados medidos nos experimentos no forno tubular. Além disso pode-se verificar via DRX, que o óxido Fe_2CoO_4 se encontra presente e continua sendo a fase majoritária, com um tamanho médio de cristalito de 67,1 nm superior ao obtido na análise do mesmo óxido logo após a síntese (Tabela 10), que pode ser explicada pela sinterização parcial dos cristais presentes.

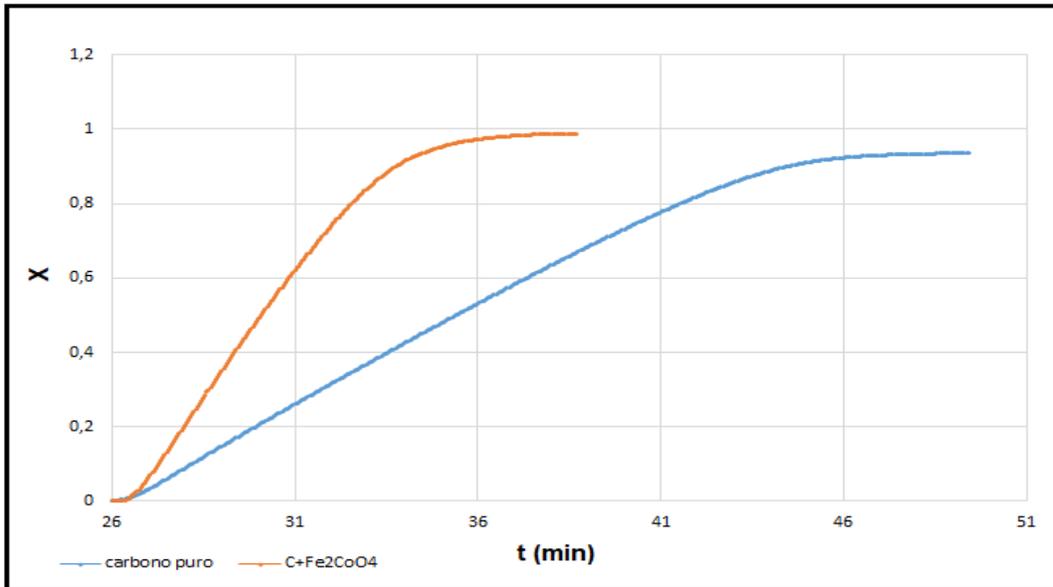


Figura 47 – Curva de conversão da isoterma 530°C, para o biocarvão e Fe_2CoO_4 +C.

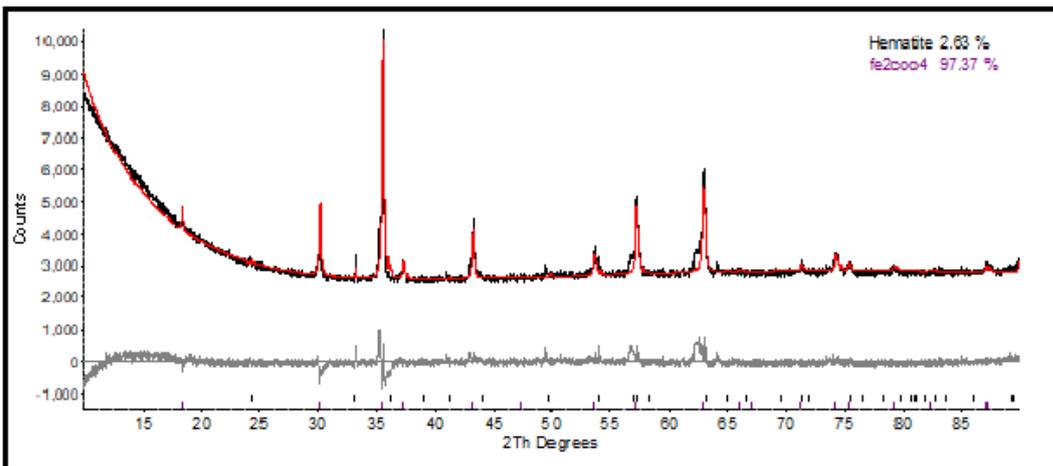


Figura 48 - Padrão DRX obtido para o sistema Fe_2CoO_4 depois do teste via TG.

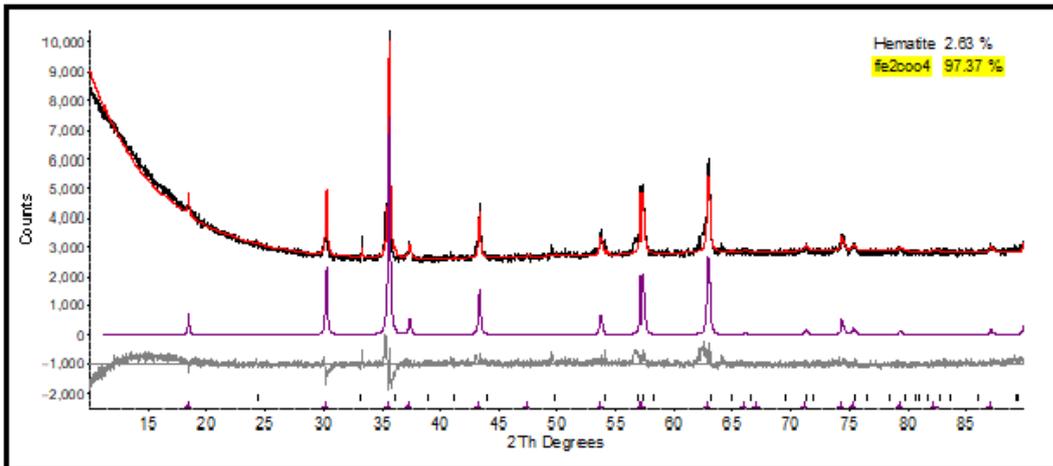


Figura 49 - Difratoograma da amostra de Fe_2CoO_4 tratada termicamente a uma temperatura de 400°C depois do teste via TG.

Este resultado é consistente com os dados provenientes do teste de Tg com o óxido puro, que sugere que este não reage durante a análise, conforme esperado para a ação de um catalisador. A presença do espinélio ao final do processo foi igualmente comprovada mediante análise de MEV-EDS.

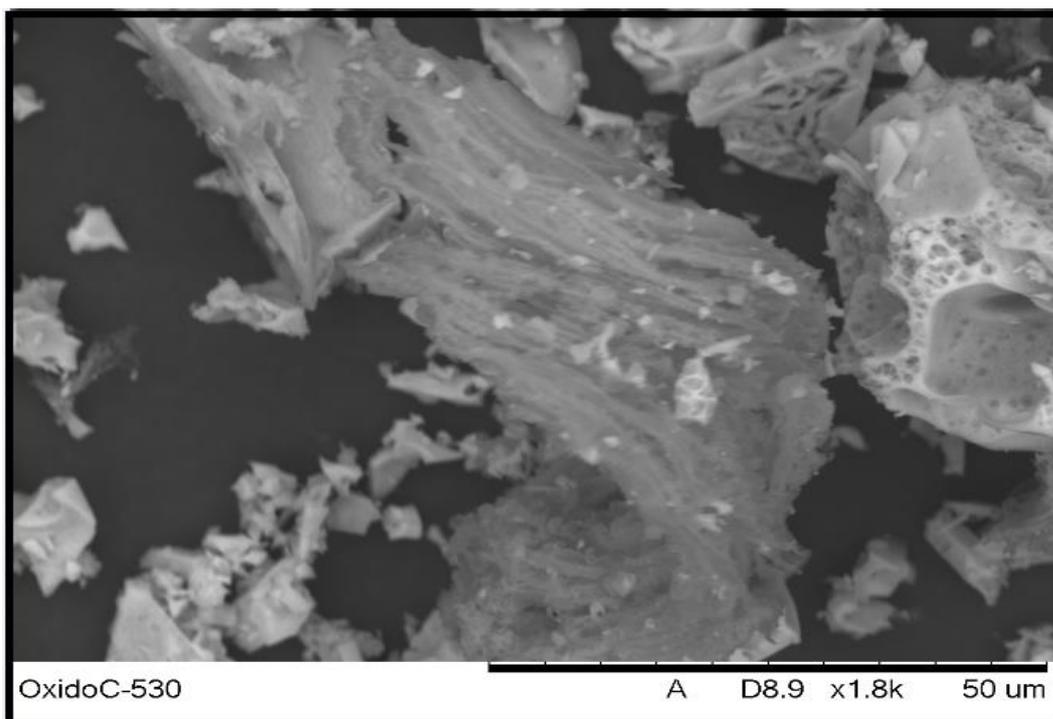


Figura- 50. Visão geral Fe_2CoO_4 depois tratamento via TG.

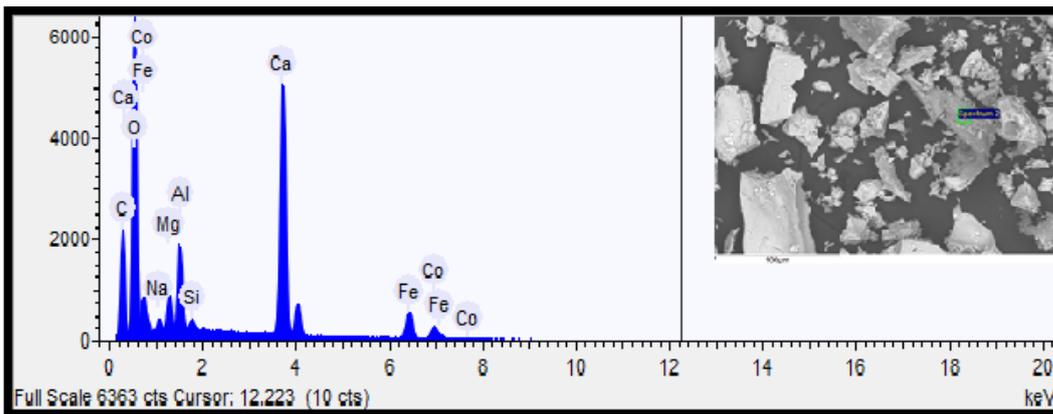


Figura 51 - Espectro da composição química de Fe_2CoO_4 após do tratamento via TG.

Tabela 14 – EDS da visão geral de Fe_2CoO_4 após tratamento via TG.

Elemento	Carbono	Oxigênio	Alumínio	Cálcio	Magnésio	Silício	Ferro	Sódio	Cobalto
Peso (%)	17.875	51.21	2.99	15.56	1,43	0,39	6.24	0.74	3.55

A seguir serão apresentadas as curvas obtidas nos ensaios isotérmicos de termogravimetria a 580°C

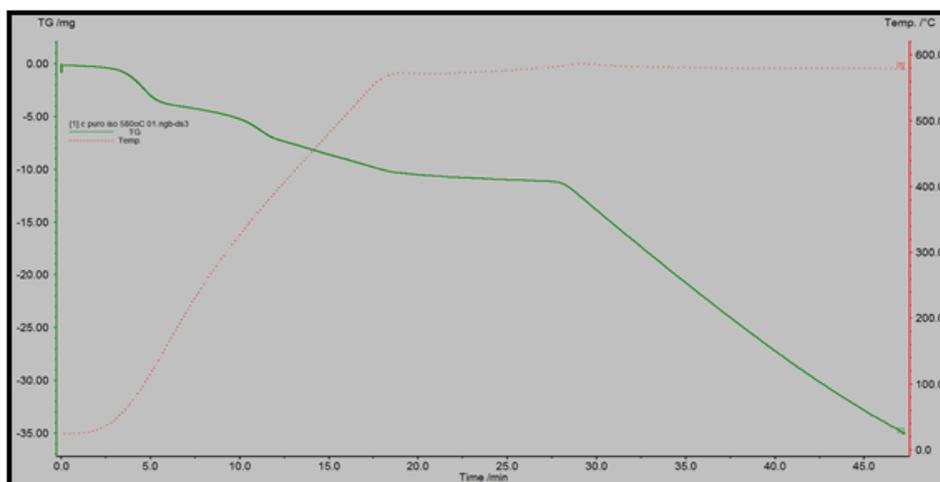


Figura 52 – Tg isotérmico do biocarvão 580°C com uma taxa de aquecimento de 20 e 5°k/min.

Pode-se observar um comportamento similar apresentado no Figura 53. Nota-se claramente a existência de três zonas de perda de massa.

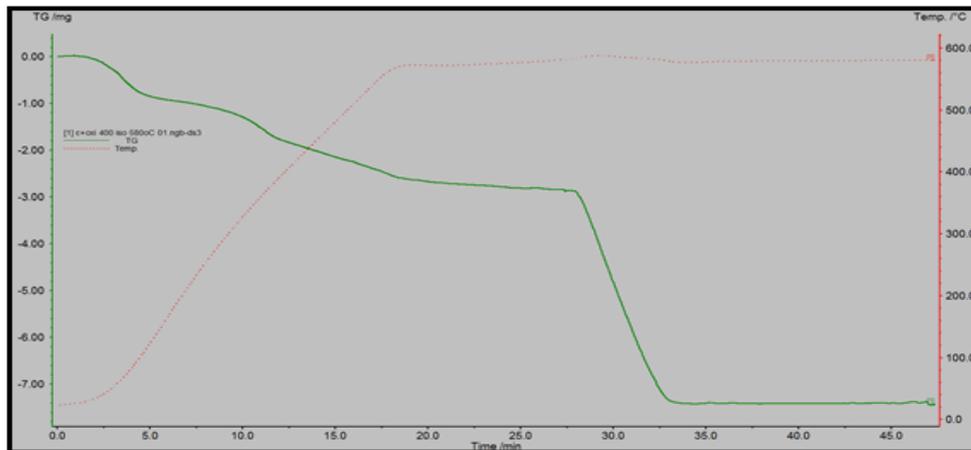


Figura 53 – Tg isotérmico a 580°C da mistura de biocarvão e Fe_2CoO_4 tratada termicamente a 400°C.

Note-se a presença das mesmas reações, porém sugerindo uma cinética de oxidação mais significativa neste caso como se pode observar na Figura 54.

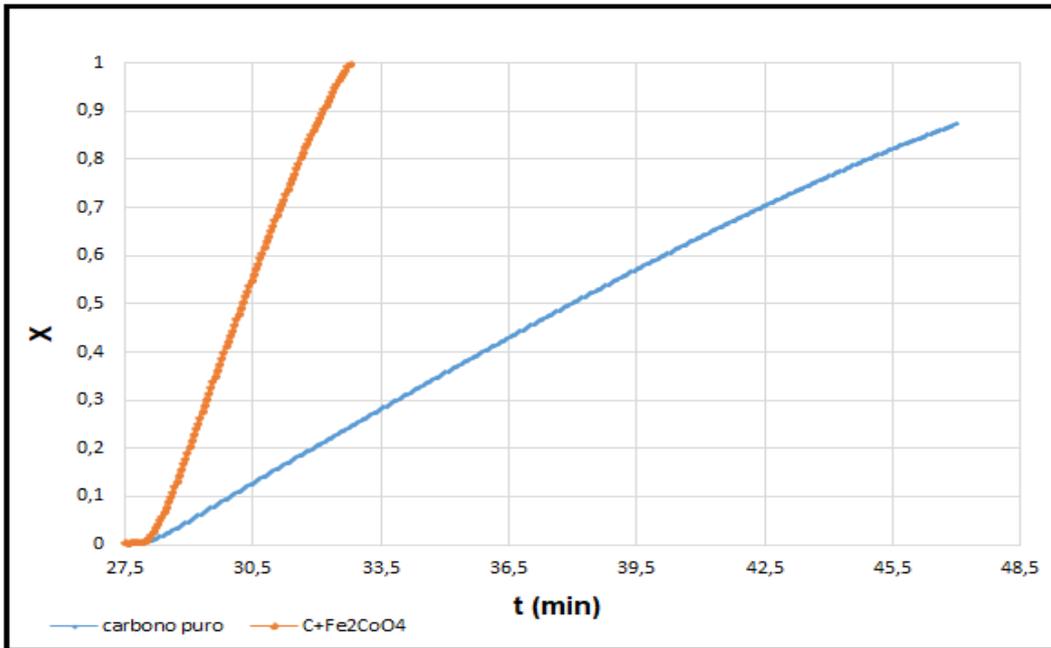


Figura 54 – Curva de conversão da isoterma 580°C, para o biocarvão e Fe₂CoO₄ +C.

Na Figura 54 as curvas de conversão mostram a mesma tendência observada no teste a 530°C. O Fe₂CoO₄ em presença de biocarvão, permite alcançar conversões significativamente maiores para o mesmo tempo de reação.

A seguir serão apresentadas as curvas obtidas nos ensaios isotérmicos de termogravimetria a 630°C. Observa-se um comportamento similar as demais análises isotérmicas realizadas

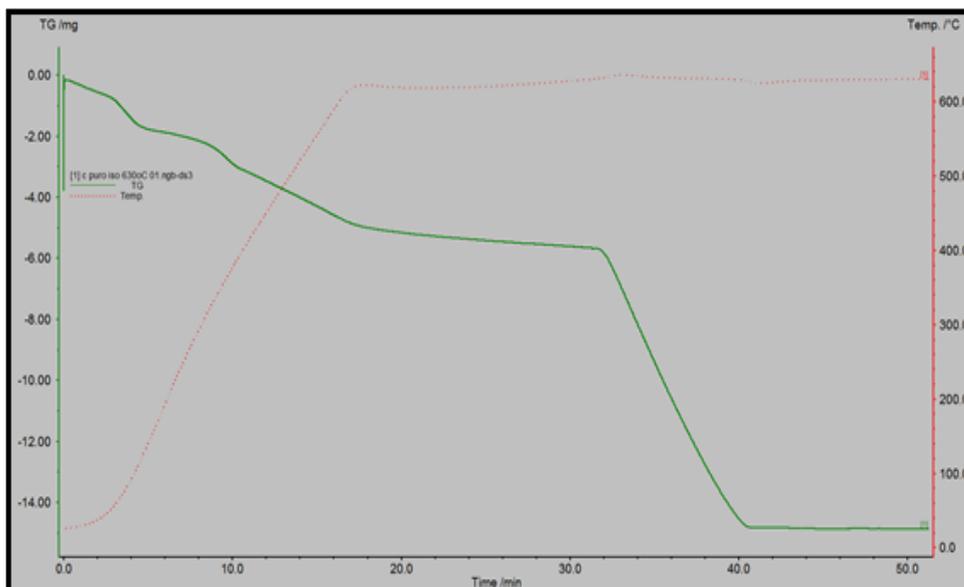


Figura 55 – Tg isotérmico do carbono puro 630°C com uma taxa de aquecimento de 30 e 3°k/min.

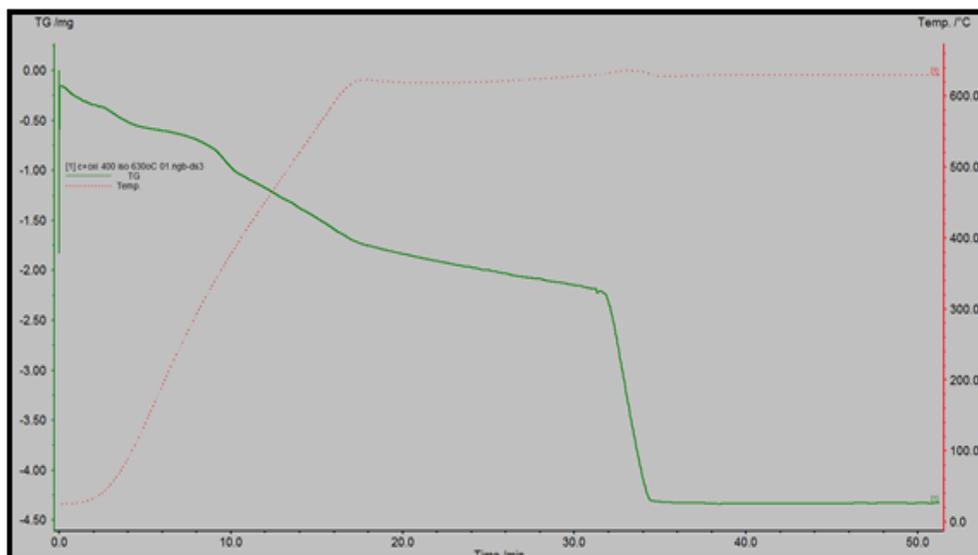


Figura 56 – Tg isotérmico a 630°C da mistura de biocarvão e Fe_2CoO_4 tratada termicamente a 400°C.

Pode-se observar a presença das mesmas reações, sendo a cinética de oxidação na presença do óxido, mas significativa quando comparada ao biocarvão, de forma similar aos resultados anteriores.

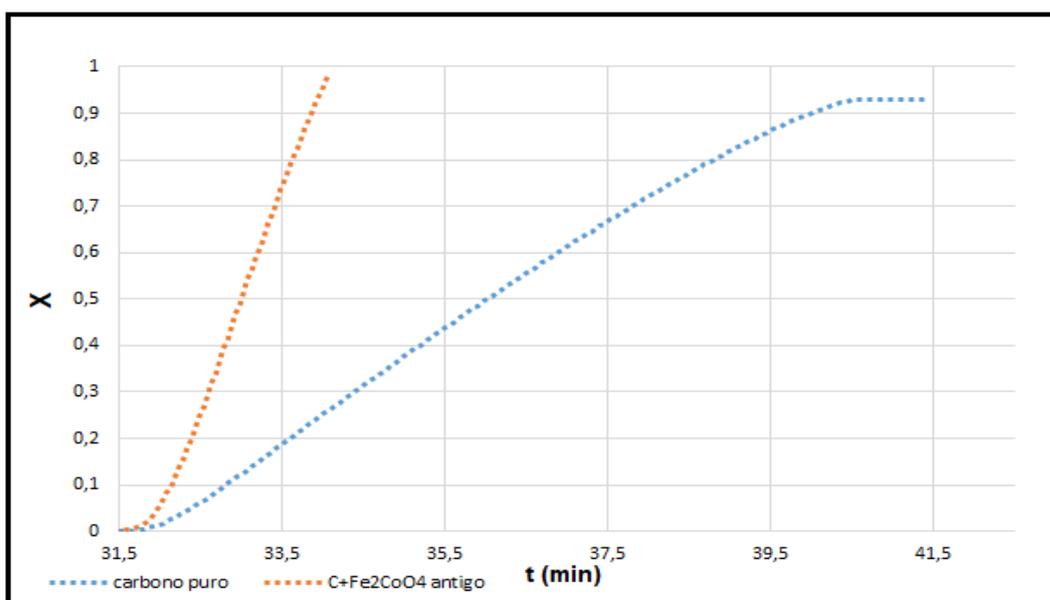


Figura 57 – Curva de conversão da isoterma 630°C, para o biocarvão e Fe_2CoO_4 +C.

Além disso, para estas mesmas condições de operação, foi feito um teste com uma amostra do óxido recém preparada para determinar se houve alguma desativação com o tempo de armazenamento.

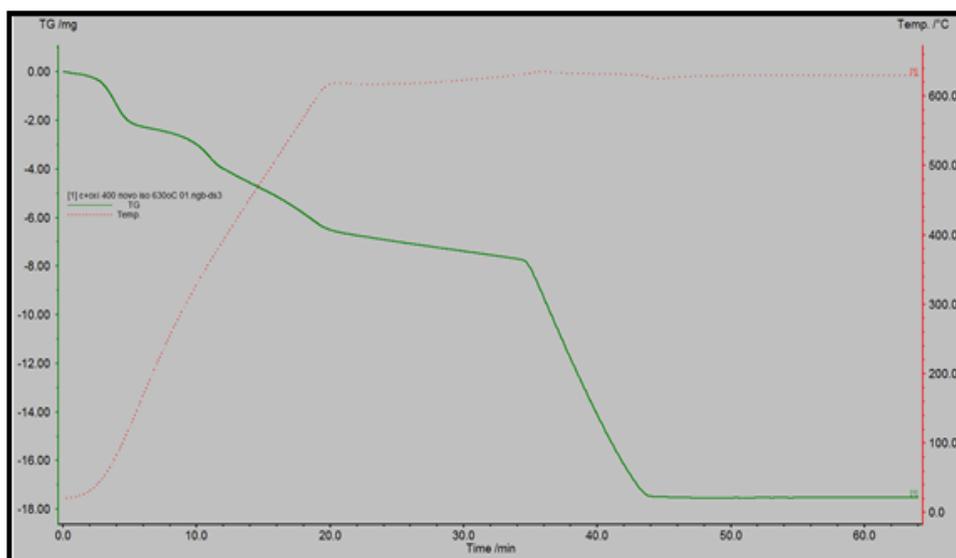


Figura 58 – Tg isotérmico a 630°C da mistura de biocarvão Fe_2CoO_4 novo tratado termicamente a 400°C.

Na Figura 58 é possível ver que as duas amostras apresentam um comportamento muito similar, sugerindo que não houve desativação durante o armazenamento em exposição ao ar atmosférico.

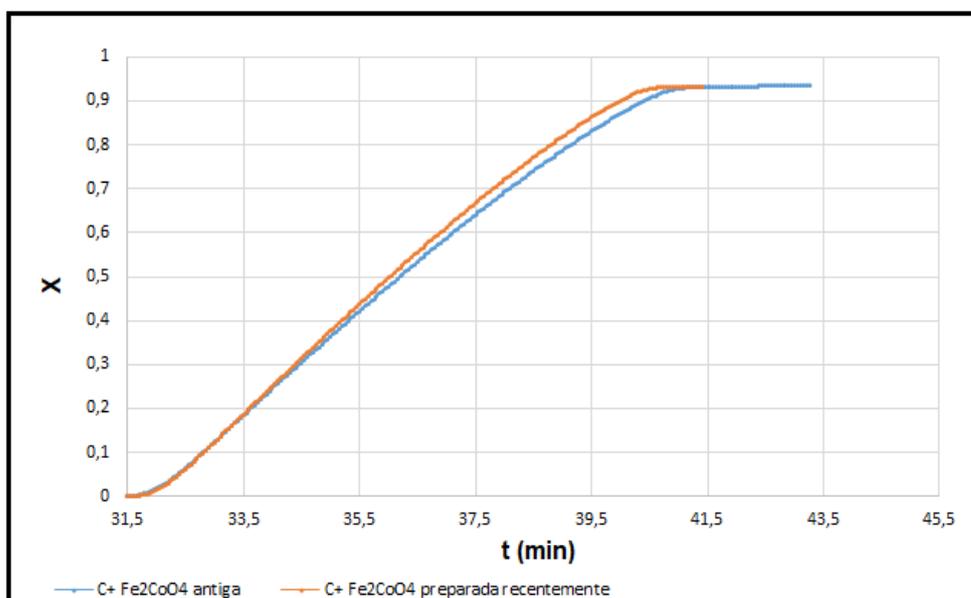


Figura 59 - Curva da conversão da isoterma 630°C para duas amostras preparadas em diferentes tempos sobre as mesmas condições de operação.

A seguir serão apresentadas as curvas obtidas nos ensaios isotérmicos de termogravimetria a 480°C.

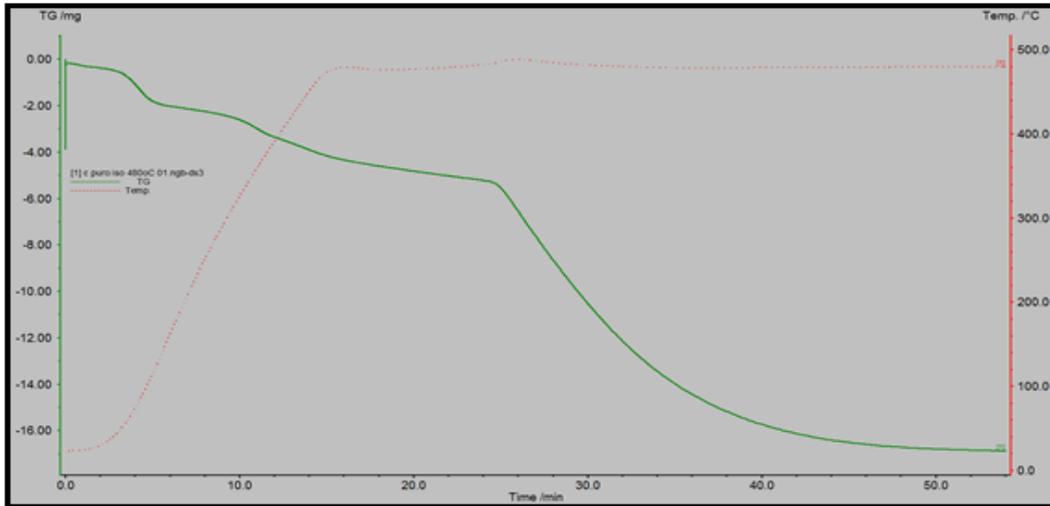


Figura 60 – Tg isotérmico do biocarvão 480°C com uma taxa de aquecimento de 30 e 30k/min.

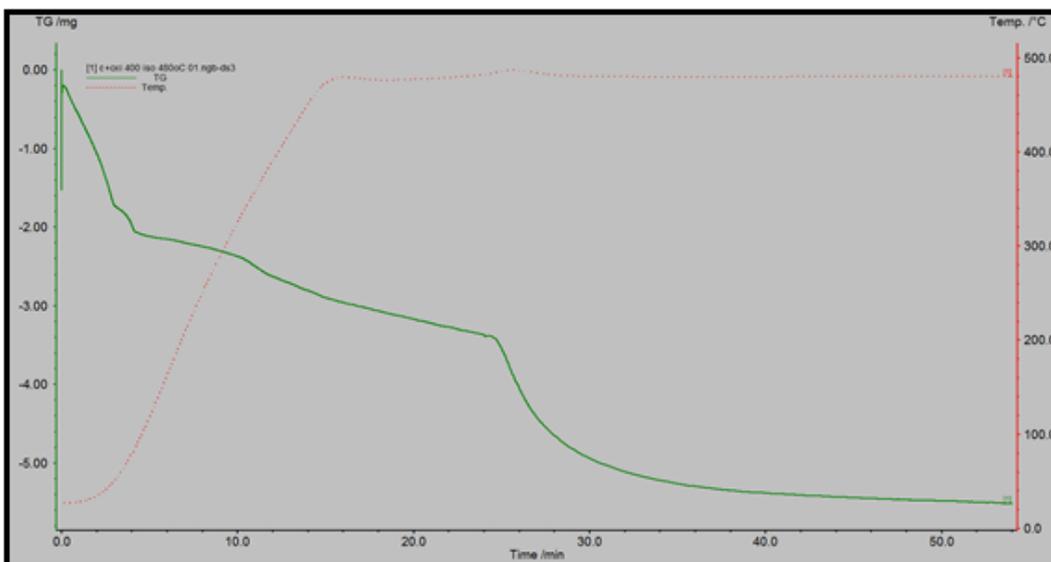


Figura 61 – Tg isotérmico a 480°C da mistura de biocarvão e Fe_2CoO_4 novo tratado termicamente a 400°C.

Note-se a presença das mesmas reações, porém sugerindo uma cinética de oxidação mais significativa na presença do catalizador conforme sugerido pelos dados da Figura 62.

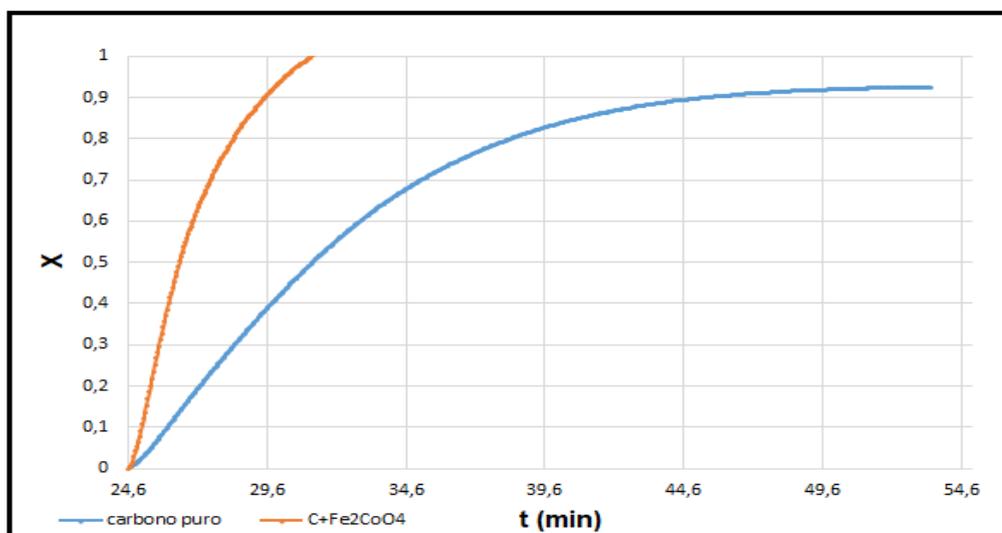


Figura 62 – Curva de conversão da isoterma 480°C, para o biocarvão e Fe_2CoO_4 +C.

Finalmente, pode-se dizer que os dados apresentados acima confirmam a existência de atividade catalítica para o óxido em questão na faixa de temperatura entre 480 e 630°C.

6.

Cinética e Energia de Ativação Carbono Puro

No presente tópico serão apresentados os dados dos ajustes das conversões medidas para as amostras de carvão puro com base nos testes isotérmicos de TG.

6.1

Curvas linearizadas e respectivos valores de k e f para cada isoterma

O ajuste pode ser considerado satisfatório para todas as temperaturas dado que o coeficiente de correlação apresenta valores superiores a 90% em todos os casos, sugerindo que o modelo cinético proposto permite representar a realidade física do sistema com elevada confiabilidade. Os desvios encontrados podem ser explicados pelo fato da temperatura em cada teste não ter permanecido constante.

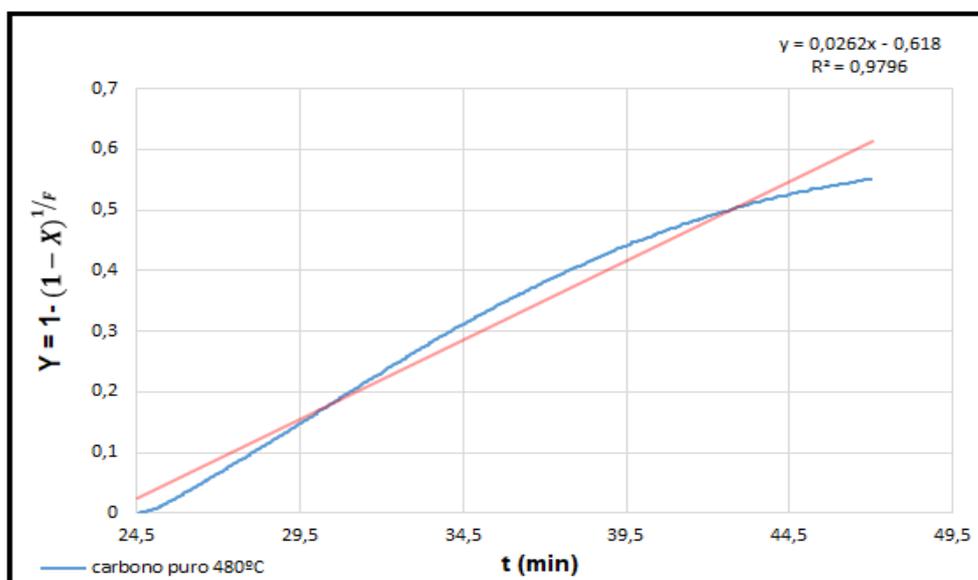


Figura 63 – Curva do ajuste da isoterma 480°C.

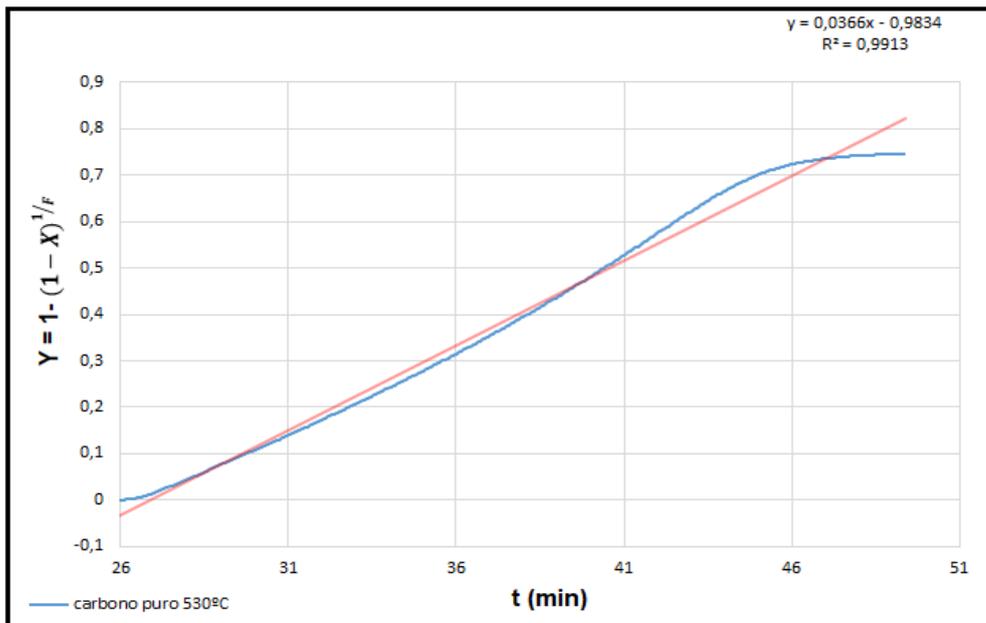


Figura 64 – Curva do ajuste da isoterma 530°C.

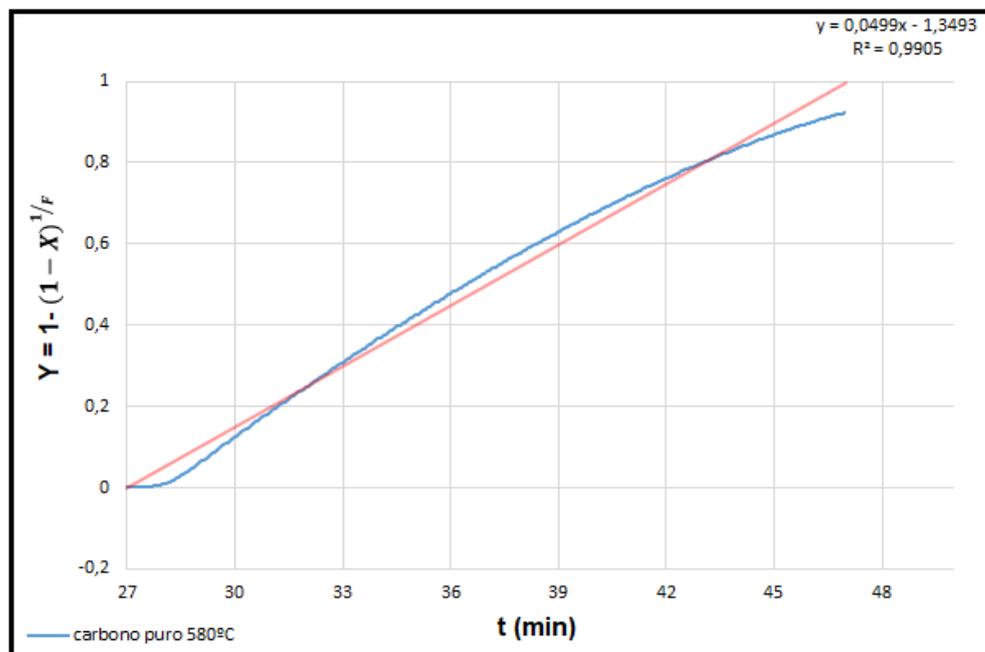


Figura 65 – Curva do ajuste da isoterma 580°C.

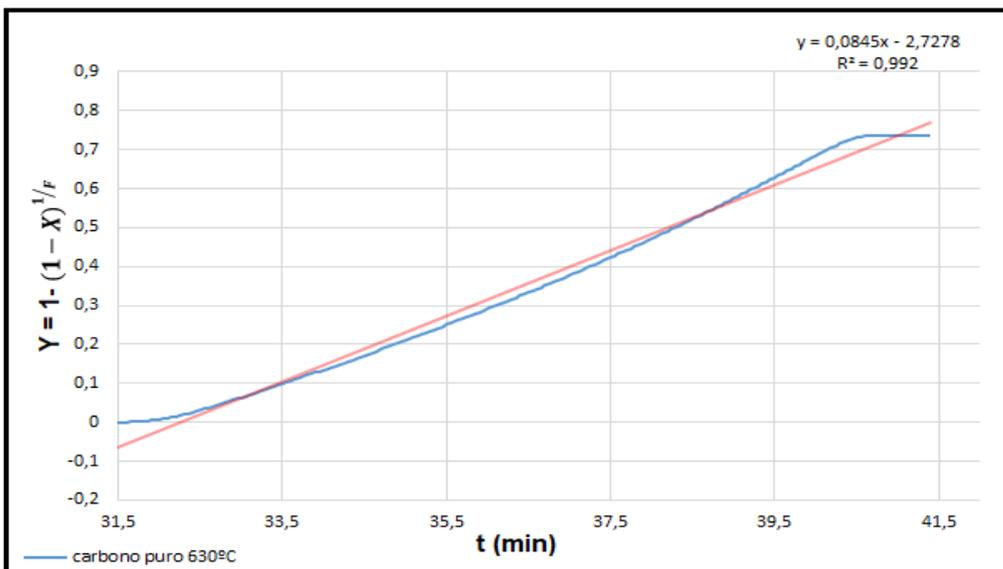


Figura 66 – Curva do ajuste da isoterma 630°C.

Tabela -15 Parâmetros calculados para cada curva de ajuste.

Temperatura (°C)	f	R	K	LnK	1/T
480	3	0,9796	0,0262	-3,642	0,001328
530	2	0,9913	0,0366	-3,30771	0,001245
580	0,8	0,9905	0,0499	-2,9977	0,001172
630	2	0,992	0,0845	-2,471	0,001107

Com base nestes dados foi possível calcular a energia de ativação presente no sistema mediante a determinação do coeficiente angular da reta apresentada na Figura 67, resultando em um valor igual a 50,1kJ/mol. Pode-se observar uma única energia em toda a faixa de temperatura, consistente com a existência de uma única reação, que, de acordo com os dados da Figura 17 deve resultar na formação exclusiva de CO₂. Além disso, assume-se que a reação é sensível à temperatura ($E_a > 40$ kJ), ou seja, o controle é químico.

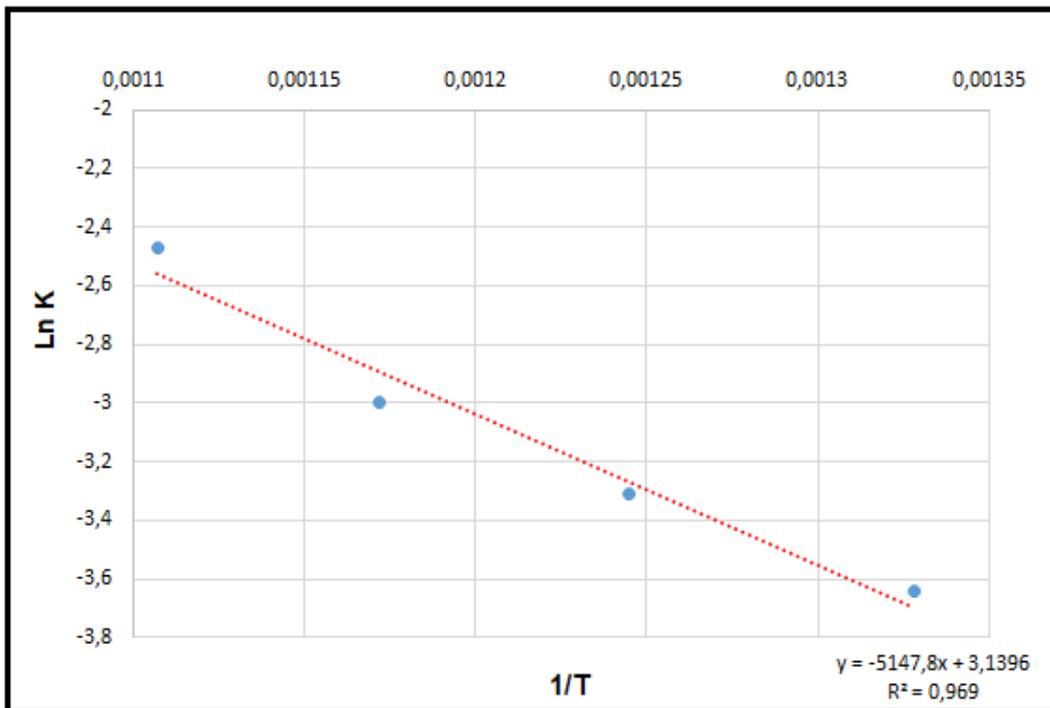


Figura 67 – Representação de LnK vs 1/T para o cálculo da energia de ativação.

7.

Conclusões

O método de síntese foi bem-sucedido nas condições propostas e consistente com a avaliação termodinâmica, permitindo um adequado controle da composição química e viabilizando a produção de um material com conteúdo nanoestruturado.

Verificou-se a possibilidade de síntese da Ferrita de Cobalto em temperaturas usualmente mais baixas do que é visto na literatura (300 – 500°C).

Tanto mediante ensaios no forno tubular (Figura 42) quanto via termogravimetria (Figuras 45-62) em atmosfera oxidante foi possível comprovar a atividade catalítica do óxido Fe_2CoO_4 para a reação do carbono com o oxigênio do ar na faixa de temperatura entre 480 e 630°C.

A referida atividade catalítica se mostrou função da temperatura de calcinação, pois esta afeta o tamanho das partículas/cristalitos, conforme verificado via análise de DRX nas amostras produzidas a 300, 400, 500 e 1000°C (Figuras 38 - 41).

A amostra produzida a 1000°C, por apresentar um tamanho médio de cristalito significativamente superior às demais amostras (Tabela 10) deve estar associada a uma área de contato consideravelmente menor, o que explicaria seu inferior desempenho catalítico.

O óxido de interesse se mostrou estável na faixa de temperatura empregada no estudo, fato este detectável tanto a partir dos dados de TG em condições dinâmicas com o óxido puro (Figura 44), bem como a partir da análise de DRX da mistura após a oxidação do carbono a 530°C (Figura 48-49).

O óxido envelhecido apresentou um comportamento similar em comparação com o óxido novo, sugerindo que não houve desativação durante o armazenamento em exposição ao ar atmosférico.

Na faixa de temperatura do estudo, cálculos termodinâmicos sugerem a preferência para a formação de CO_2 (Figura 17). Nesta faixa, os dados cinéticos puderam ser ajustados em nível quantitativo com o modelo do núcleo não reagido (Figuras 63 - 66), sugerindo um controle químico.

O fator de forma (f) apresentou uma variação com a temperatura, sendo iguala 3 a 480°C e 2 a 630°C . A redução de f com a elevação da temperatura pode estar associada a uma mudança nas características do leito, mediante sinterização parcial do biocarvão utilizado.

Na faixa de temperatura investigada, somente uma energia de ativação foi encontrada (50 kJ/mol), consistente com a ocorrência preferencial de uma única reação de oxidação $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$, conforme sugerido pela avaliação termodinâmica (Figura 67).

8.

Trabalhos Futuros

Utilizar o modelo do núcleo não reagido para o cálculo da energia de ativação da reação de interesse na presença do óxido Fe_2CoO_4 . Conforme sugerido pelos valores calculados de conversão em cada temperatura, espera-se que tal energia seja inferior ao valor determinado para o biocarvão.

Repetir os ajustes mediante a construção de um código no Matlab que permita o ajuste simultâneo de f e k . Acredita-se que com essa iniciativa seja possível obter valores do fator de forma mais confiáveis.

Avaliar o efeito do tempo de calcinação, dado que este pode afetar o tamanho das partículas de Fe_2CoO_4 produzidas, e com isso a área de contato do catalisador com o biocarvão.

Investigar o efeito da fração mássica de óxido sobre a atividade catalítica, explorando-se misturas mais diluídas em Fe_2CoO_4 .

Investigar a possível reutilização do catalisador mediante testes consecutivos com o mesmo material após separação magnética.

Desenvolver um estudo mais aprofundado da distribuição de tamanhos e morfologia das partículas de Fe_2CoO_4 produzidas a 400°C com diferentes tempos via MET.

9.

Referência bibliográfica

ALIVISATOS, A. P. **“Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots”** Science, vol. 271, no. 5251, pp. 933–937, 1996.

AMANDA DEFENDI ARELARO. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita.** Universidade de São Paulo. Instituto de Física. 2008.

ANTONIASSI J. L. **A difração de Raios-X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de porto trombetas, PA. São Paulo, 2010. 111p. Dissertação (Mestrado)** – Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

BAJAY, S.V., FERREIRA, A.L. **“A energia de biomassa no Brasil”.** In: Rosillocal, F.; Bajay, S.V.; Rothman, H. **Uso da Biomassa para produção de energia na indústria brasileira.** Campinas, SP : Editora da UNICAMP, 2005. Cap. 2, p.71-120.

BALLARINI, N.; CAVANI, F.; PASSERI, S.; PESARESI, L.; LEE, A. F.; WILSON, K. **Phenol methylation over nanoparticle CoFe₂O₄ inverse spinel catalysts: The effect of morphology on catalytic performance.** Applied Catalysis A: General, v. 366, p. 184-192, 2009.

BRIDGWATER, A. V., 2003. **“Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass”.** Chemical Engineering Journal, v. 91, n. 2-3, p. 87-102.

BRIDGWATER, A.V., 2007. **“Biomass Pyrolysis - an overview prepared by Task 34”.** In: TUSTIN, J., IEA Bioenergy Annual Report 2006, disponível em: www.ieabioenergy.com. Acesso em 19 de junho de 2011.

BRINKER, J. C., J. A. HURD, R. P. SCHUNK, C.G. FRYE, S.C. ASHLEY, 1992. **Review of Sol Gel Thin Film Formation. J. of Non-Crystalline Solids, 147-148, 424-436.**

CARRENO, N.L.V, LEITE, E.R, SANTOS, L.P.S, et al., **Qui´m. Nova 25 (6) (2002) 935.**

CIENFUEGOS, F et al. **Análise Instrumental**. Interciência. Rio de Janeiro, 2000.

CIOLA R, **Fundamentos da catalise**. 1a ed. São Paulo: Ed Moderna; 1981

D.W. SCHINDLER, W.H. SCHLESINGER E D.G.TILMAN. 1997.**Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences**. Ecol. Appl. 7, 737-750.

DANTAS, J, SILVA, A., COSTA, N. L. FREITAS " **Síntese, caracterização dos espinélios NiFe₂O₄ e CoFe₂O₄ e avaliação do desempenho na transesterificação e esterificação do óleo de algodão**". 2004.

ELABD, A. A., O. A. ELHEFNAWY AND A. M. EL NAHRAWY, 2016. **A new organic-silica based nanocomposite prepared for spectrophotometric determination of uranyl ions**, The Royal Society of Chemistry (RSC Adv),6, 9563–9570.

ELNAHRAWY, A. M., A. I. ALI, 2014. **Influence of Reaction Conditions on Sol-Gel Process Producing SiO₂ and SiO₂-P₂O₅ Gel and Glass**, New Journal of Glass and Ceramics, 4, 42-47.

ELNAHRAWY, A. M., A. I. ALI, 2014. **Influence of Reaction Conditions on Sol-Gel Process Producing SiO₂ and SiO₂-P₂O₅ Gel and Glass**, New Journal of Glass and Ceramics, 4, 42-47.

FAN, H. M.; YI, J.B.; YANG, Y. et al., **"Single-crystalline MFe₂O₄ nanotubes/nanorings synthesized by thermal transformation process for biological applications,"** ACS Nano, vol. 3, no. 9, pp. 2798–2808, 2009.

FENG HUIXIA, CHEN BAIYI, ZHANG DEYI, ZHANG JIANQIANG, TAN LIN. **Preparation and characterization of the cobalt ferrite nanoparticles by reverse coprecipitation**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 356, p.69-72, 2014

FOGLER, H.S. GURMEN. M.N **Elements of Chemical Reaction Engineering**. Fourth Edition. 2005.

FROEHLICH, P.L. E MOURA, A.B.D. **Carvão vegetal: Propriedades físico-químicas e principais aplicações**. Tecnologia e Tendências. Ano 13, Volume 9. 2014.

GOLDMAN, A., 2005. **Modern Ferrite Technology**, Springe

Guin, D., Baruwati, B. and Manorama, S.V. **“Pd on amine-terminated ferrite nanoparticles: a complete magnetically recoverable facile catalyst for hydrogenation reactions”**, Org. Lett., 9, pp. 1419–1421 (2007).

HAN M., VESTAL C.R., ZHANG Z.J., PHYS J. CHEM. B 108, 583 (2004).

HAROUN, A. A., AMANY M. **El Nahrawy and Philippe Maincent, 2014. Enoxaparin-immobilized poly(caprolactone)-based nanogels for sustained drug delivery systems, Pure Appl. Chem. 86(5): 691–700.**

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A., 2006. **“Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering”**. Chemical Reviews, v. 106, n. 9, p. 4044-4098.

J. ANTAL JR, M & GRØNLI, MORTEN. (2003). **The Art, Science, and Technology of Charcoal Production**. Industrial & Engineering Chemistry Research. 42. 1619-1640. 10.1021/ie0207919.

JACOBS, J.B., PONEC, V., BRONGERSMA, H. J. CATAL. 147 (1994) 294.

JIANG J., AND AI L. H., **“Synthesis and characterization of Fe-Co binary ferrosinell nanospheres via one-step nonaqueous solution pathway,”** Materials Letters, vol. 64, no. 8, pp. 945– 947, 2010.

KAHLENBERG, V., R.X. FISCHER, 2001. **Structural characterization of strontium monoferrite SrFe₂O₄, a new stuffed framework compound, Solid State Sci. 3, 433–439.**

KAHN, H. **Apostila Difração de Raios-X**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas. 2009.

KAMM, B.; KAMM, M.; GRUBER, P. R., 2006. **“Biorefineries Systems – Na Overview”**. In: Kamm, B.; Gruber, P. R.; KAMM, M. Biorefineries – Industrial Processes and Products. v.1. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weiheim, Germany.

LAOKUL P., AMORNKITBAMRUNG V, SERAPHIN S., AND MAENSIRI S., **“Characterization and magnetic properties of nanocrystalline CuFe₂O₄, NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄ powders prepared by the Aloe vera**

extract solution,” Current Applied Physics, vol. 11, no. 1, pp. 101–108, 2011.

MAAZ K., MUMTAZ A., HASANAIN S.K., **Journal of Magnetism and Magnetic Materials 308 (2007) 289.**

MACÊDO M.A, SASAKI J. M, **Processo de fabricação de pós nanoparticulados**, Patente PI 02033876-5/BR.

MANOVA, E., TSONCHEVA, T., ESTOURNE, C., PANEVA, D., TENCHEV, K., MITOV, I. AND PETROV, L. **“Nanosized iron and iron-cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition”**, Appl. Catal. A, 300, pp. 170–180 (2006).

MARSH R, DAVID & SCHROEDER, DIRK & DEARDEN, KIRK & STERNIN, JERRY & STERNIN, MONIQUE. (2004). **The Power of Positive Deviance.** BMJ (Clinical research ed.). 329. 1177-9. 10.1136/bmj.329.7475.1177

MATHEW, D.S., JUANG, R.S. **An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions.** Chemical Engineering. Journal, v. 129,p.51-65, 2007.

MIRANDA, G. **Caracterização de biocarvões e suas capacidades de retenção de nutrientes.** p.86, 2016.

MOHAN, D.; PITTMAN, C.U.; STEELE, P.H. **Pyrolysis of Wood/Biomass for Biooil: A Critical Review.** 20: 848-889, p. 2006.

MOREIRA, E.; FRAGA, L.A.; MENDONC, M.H.; MONTEIRO, O.C. **Synthesis, optical, and photocatalytic properties of a new visible-light-active ZnFe₂O₄-TiO₂ nanocomposite material.** Journal of Nano particle Research, v. 14, p. 937-947, 2012. Ernst, W. G. (1969). Earth Materials (Print ed.). Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall. p. 58.

MOTHE, CHEILA G et al. **Análise térmica de materiais.** iEditora: São Paulo, 2002.

PANJOK, G.M. Catal. Today 35 (1997) 319.

POLSHETTIWAR, V. AND VARMA, R.S. **“Green chemistry by nanocatalysis”**, Green Chem., 12, pp. 743–754 (2010).

POLSHETTIWAR, V., BARUWATI, B. AND VARMA, R.S. **“Nanoparticle-supported and magnetically recoverable nickel catalyst: a robust and economic hydrogenation and transfer hydrogenation protocol”**, Green Chem., 11, pp. 127–131 (2009).

PREETI LAHIRI E SUSANTA K. **“Spinel ferrites as catalysts: A study on catalytic effect of coprecipitated ferrites on hydrogen peroxide decomposition”**, Can. J. Chem. 69, pp 33 (1991).

RAMANKUTTY, C.G., SUGUNAN, S. APPL. CATAL. A: GEN. 212 (2001) 39.

ROCHA, J.D. , MESA PEREZ, J.M. E CORTEZ, L.A.B. **Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. Curso "Energia na Indústria de Açúcar e Álcool"**. UNIFEI, Itajubá, 12-16 de julho de 2004.

ROCHA, J.D. 1997, **Bio-óleo por hidropirólise de biomassa como precursor de materiais carbonosos**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP, Brasil

SALAZAR, C. M.; CONNOR, M. A. **Kinetic studies of pyrolysis of wood, with particular reference to eucalyptus regnans. In: Australian Conference on Chemical Engineering, 11., 1983, Birsbane, Australia. Proceedings...** Sidney: Institute of Engineering Australian, 1984. p.753-761.

SANGMANEE, M., S. MAENSIRI, 2009. **Nanostructures and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) fabricated by electrospinning.** Appl Phys A 97: 167–177.

SANGMANEE, M., S. MAENSIRI, 2009. **Nanostructures and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) fabricated by electrospinning.** Appl Phys A 97: 167–177.

SENAPATI, K.K., BORGOHAIN, C. AND PHUKAN, P. **“Synthesis of highly stable CoFe₂O₄ nanoparticles and their use as magnetically separable catalyst for Knoevenagel reaction in aqueous medium”**, J. Mol. Catal. A, 339, pp. 24–31 (2011).

STEVENS, P.D., LI, G., FAN, J., YEN, M. AND GAO, Y. **“Recycling of homogeneous Pd catalysts using superparamagnetic nanoparticles as novel soluble supports for Suzuki, Heck, and Sonogashira cross-coupling reactions”**, Chem. Commun., 4435, pp. 4435–4437 (2005).

SUI Y., HUANG X., Z.MA ET AL., **“The effect of thermal annealing on crystallization in a-Si:H/SiO₂ multilayers by using layer by layer plasma oxidation,”** Journal of Physics Condensed Matter, vol. 15, no. 34, pp. 5793–5800, 2003.

SUN S., MURRAY C.B., WELLER D., FOLKS L., MOSER., Science 287 (2000).

TRAD, T. M., R. M. ALVAREZ, E. J. MCCUMISKEY, AND C. R. TAYLOR, 2011. **Capped CoFe₂O₄ nanoparticles: nonhydrolytic synthesis, characterization, and potential application as magnetic extractants and in ferrofluids.** J. of Advances in Nanomaterials and Nanostructures, 155-162.

VASUNDHARA, K., S. N. ACHARY, S. K DESHPANDE, P. D. BABU, S. S. MEENA AND A. K. TYAGI, 2013. **Size dependent magnetic and dielectric properties of nano CoFe₂O₄ prepared by a salt assisted gel-combustion method.** J. Appl. Phys. 113, 194101.

VISHWANATHAN, B; MURTHY, V.R.K. **Chemistry of Ferrites, Norosa Publication House, New Delhi, 1990, p. 58.**

VITOUSEK, P.M., J.D. ABER, R.W. HOWARTH, G.E. LIKENS, P.A. MATSON,

YANG, J., T. ZHANG, M. NI, L.DING, W.F. Zhang, 2009. **Structural and optical properties of Ba(Ti_{1-x}Ni_x)O₃ thin films prepared by sol-gel process, Applied Surface Science 256, 1, 17-20.**

YANG, V. E HLAVACEK, V. **Kinetic study of chlorination of niobium (V) oxide with chlorine and carbón monoxide.** Powder Tecnology, p. 177-183, 1999.

YOON, H., KO, S. AND JANG, J. **“Nitrogen-doped magnetic carbon nanoparticles as catalyst supports for efficient recovery and recycling”**, Chem. Commun., pp. 1468-1470 (2007).

ZHANG, D. E., X. J. ZHANG, X. M. NI, J. SONG, H. G. ZHENG, 2006. **Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ octahedrons via an EDTA-assisted route** J. of Magnetism and Magnetic Materials, 305, 68-70.

ZHOU C, SCHULTHESS T.C., LANDAU D.P., Appl J. Phys. 99 (2006) 08H90.