

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Priscila Bueno

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES
SÓLIDOS A BASE DE TITANATO DE ALUMÍNIO DOPADO COM
ÉRBIO NA HIDRÓLISE DE ÉSTERES DE FOSFATO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade
Federal de Santa Catarina para a obtenção do
Grau de Mestre em Química.

Orientador: Haidi D.Fiedler

Coorientador: Faruk Nome

Florianópolis
2014

Priscila Bueno

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES
SÓLIDOS A BASE DE TITANATO DE ALUMÍNIO DOPADO COM
ÉRBIO NA HIDRÓLISE DE ÉSTERES DE FOSFATO**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do Título de Mestre em Química no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 05 de agosto de 2014

Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof^{ra}. Dr^a. Haidi D.Fiedler
Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Faruk Nome
Coorientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. José Carlos Gesser
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. João Pedro Asumpção Bastos
Universidade Federal de Santa Catarina

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bueno, Priscila
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES SÓLIDOS A
BASE DE TITANATO DE ALUMÍNIO DOPADO COM ÉRIBIO NA HIDRÓLISE
DE ÉSTERES DE FOSFATO / Priscila Bueno ; orientadora,
Haidi D. Fiedler ; coorientador, Faruk Nome. -
Florianópolis, SC, 2014.
74 p.

Dissertação (mestrado profissional) - Universidade
Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Titanato de alumínio. 3. Dopagem com Érbio.
4. Fluorescência de raios-x. 5. Catálise Heterogênea. I.
Fiedler, Haidi D.. II. Nome, Faruk. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Química. IV. Título.

AGRADECIMENTOS

À minha família, por todo o incentivo e carinho recebidos, pela educação e compreensão.

Aos professores Haidi Fiedler e Faruk Nome pela oportunidade de ingressar no grupo de pesquisa, pela orientação e exemplo de comprometimento à pesquisa.

Aos professores, José Carlos Gesser e João Pedro Asumpção Bastos que estão participando como banca examinadora.

Aos colegas de laboratório, que sempre me auxiliaram e me proporcionaram momentos de descontração.

Aos colegas do laboratório 203 e 312, principalmente à Gizelli Almerindo e ao Eduardo Wanderlind, pela contribuição direta neste trabalho e pelas discussões e esclarecimento de dúvidas. .

Ao Professor Ivan H. Bechtold e o aluno de doutorado Fabrício Luiz Fanta, do Departamento de Física da UFSC, pelas análises de difração de raios-x e pela assistência.

Ao INMETRO pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), ao Departamento de Química, à Central de Análises e ao Programa de Pós-graduação em Química, pela infra-estrutura.

Aos servidores técnico-administrativos da UFSC, em especial aos funcionários da secretaria de Pós-graduação em Química, Graça Hoeller e Jadir Carminatti, pela dedicação e competência.

Ao INCT-Catálise, CNPq, CAPES e FAPESC, pela infraestrutura e apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades físico-químicas de suportes sólidos em escala nanométrica, a base de óxidos mistos de alumina e dióxido de titânio, como é o caso do titanato de alumínio (Al_2TiO_5). A influência da deposição de Er^0 na superfície desses suportes e a atuação deste tipo de material na catálise heterogênea de ésteres de fosfato também foram estudadas. A composição dos catalisadores obtidos foi avaliada a partir do método quali-quantitativo de espectrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (EDXRFS), no qual as amostras analisadas foram homogeneizadas através da fusão de seus compostos e transformadas em novas matérias geralmente denominados pérolas ou discos de vidro. A partir dessa técnica foi possível obter-se a análise semi-quantitativa e quantitativa dos compostos em estudo, e através dessa análise foi possível avaliar a composição elementar dos catalisadores. Para caracterizar cada catalisador, foram realizados estudos da morfologia e estrutura cristalina dos materiais a partir de técnicas microscópicas (SEM) e difração de raios-x (XRD), análise da área superficial (BET), volume e tamanho dos poros (BJH) por adsorção física de nitrogênio. Os catalisadores foram aplicados na degradação do Paraoxon Metílico (DMPNPP) e os resultados obtidos mostraram elevada atividade dos catalisadores utilizados.

Palavras-chave: Suportes. Érbio. Catalisadores. Fluorescência de Raios-X. Catálise Heterogênea.

ABSTRACT

This present work reports the study of the physicochemical properties of nanoscale solid supports, obtained by the mix of alumina and titanium dioxide, such as aluminum titanate (Al_2TiO_5). The influence of the deposition of Er^0 on the surface of such supports and the performance of this type of material in heterogeneous catalysis of phosphate esters were also studied. The composition of the catalysts obtained was evaluated using a quali-quantitative method better known as X-Ray Fluorescence Spectrometry by Dispersive Energy (EDXRFS), in which the analyzed samples were homogenized by merging its compounds and turned into a new material usually called beads or glass discs. Based on this technique it was possible to ensure a semi-quantitative and a quantitative analysis of the compounds, and through this analysis it was possible to evaluate the elemental composition of the catalysts. To characterize each catalyst, studies of the morphology and crystalline structure of the materials were performed by microscopic techniques (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis of size surface area (BET) and pore volume (BJH) by nitrogen adsorption. The catalysts were applied in the degradation of Paraoxon (DMPNPP) and the results showed high activity of the catalysts used.

Keywords: Supports.Catalysts.Erbium.X-Ray Fluorescence.Heterogeneous Catalysis.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação esquemática do funcionamento da Fluorescência de Raio-X por Comprimento de Onda. 26
- Figura 2.** Representação esquemática do funcionamento da Fluorescência de Raio-X por Energia Dispersiva. 27
- Figura 3.** Representação esquemática da transição dos elétrons quando são excitados. Teoria de Bohr. 28
- Figura 4.** Representação esquemática da transição dos elétrons quando são excitados. Nomenclatura de Siegbahn. 28
- Figura 5.** Fotografia de duas pastilhas (parte superior) e duas pérolas (parte inferior) de TiO_2 . 29
- Figura 6.** Amostradores utilizados para comportar amostras líquidas. 30
- Figura 7.** Fórmula estrutural do DMDNPP. 33
- Figura 8.** Representação esquemática do método de preparo do **Catalisador 1**. 37
- Figura 9.** Representação esquemática do método de preparo do **Catalisador 2**. 37
- Figura 10.** Curva de Calibração para quantificação dos elementos presente nos catalisadores fornecida pelo software Spectra EDX. 42
- Figura 11.** Curva de calibração para quantificação do érbio nos catalisadores. 43
- Figura 12.** Espectro de XRFS do **Catalisador 2**. As energias foram determinadas independentemente com: i) 20 KV, sem filtro; ii) 40 KV, filtro de Al de 500 μm . 45
- Figura 13.** Espectro de XRFS para a análise semi-quantitativa do **Catalisador 2**. As energias foram determinadas independentemente com: i) 20 KV, sem filtro; ii) 50 KV, filtro de Cu 250 μm e; iii) 40 KV, filtro de Al 500 μm . 49

Figura 14. a) Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ e b) Distribuição do tamanho do poro para o Titanato de Alumínio.	51
Figura 15. a) Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ e b) Distribuição do tamanho do poro para o Catalisador 1.	52
Figura 16. a) Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ e b) Distribuição do tamanho do poro para o Catalisador 2.	52
Figura 17. Perfil da Isotherma de tipo IV segundo a IUPAC.	53
Figura 18. Perfil de TGA para os Catalisadores.	54
Figura 19. Espectro de XRD do Titanato de Alumínio calcinado à 450°C.	55
Figura 20. Espectro de XRD do Catalisador 1 calcinado à 450°C.	56
Figura 21. Espectro de XRD do Catalisador 2 calcinado à 450°C.	56
Figura 22. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (STEM) do titanato de alumínio em magnificações de 200.000x e 250.000x, respectivamente.	57
Figura 23. Imagens de Microscopia Eletrônica de varredura do Catalisador 2 com magnificações de 700.000x e 900.000x respectivamente.	58
Figura 24. Espectro de refletância do Catalisador 1 (a) e do Catalisador 2 (b).	59
Figura 25. Perfil cinético do Catalisador 2 na reação de propanólise com o DMPNPP a) e perfil cinético do Catalisador 2 na reação com o DMDNPP b).	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Variação de energia para diferentes comprimentos de onda.	25
Tabela 2. Reagentes utilizados.	36
Tabela 3. Proporção dos elementos utilizados para a construção da Curva de Calibração.	41
Tabela 4. Valores de concentração calculados pelo software (Spectra EDX).	42
Tabela 5. Valores de concentração previamente calculados.	43
Tabela 6. Análise quantitativa para o Titanato de Alumínio por XRFS.	44
Tabela 7. Análise quantitativa do Catalisador 1 por XRFS.	44
Tabela 8. Análise quantitativa do Catalisador 2 por XRFS.	45
Tabela 9. Análise semi-quantitativa para o titanato de alumínio por XRFS .	47
Tabela 10. Análise semi-quantitativa do Catalisador 1 por XRFS.	48
Tabela 11. Análise semi-quantitativa do Catalisador 2 por XRFS.	48
Tabela 12. Energia das transições do érbio e seus respectivos interferentes.	49
Tabela 13. Resultados da análise da área superficial, volume e tamanho de poros para o Titanato de Alumínio .	51
Tabela 14. Resultados da análise da área superficial, volume e tamanho de poros para o Catalisador 1 .	52
Tabela 15. Resultados da análise da área superficial, volume e tamanho de poros para o Catalisador 2 .	53
Tabela 16. Classificação do tamanho dos poros segundo seu diâmetro.	53

Tabela 17. Resultados de análise semi-quantitativa obtidos para o **Titanato de Alumínio** através da Microanálise por Energia Dispersiva. 58

Tabela 18. Resultados de análise semi-quantitativa obtidos para o **Catalisador 2** através da Microanálise por Energia Dispersiva. 59

Tabela 19. Valores de constante de velocidade do **Catalisador 2** e respectivo coeficiente de correlação. 61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BET: método matemático para determinação da área superficial específica – Brunauer-Emmett-Teller.
- BJH: método matemático para determinação de volume de poros – Barrett-Joyner-Halenda.
- UV-vis: ultra-violeta visível.
- EDXRFS: Fluorescência de raios-x por energia dispersiva.
- WDXRFS: Fluorescência de raios-x por comprimento de onda.
- TXRFS: Fluorescência de raios-x por reflexão total.
- TGA: análise termogravimétrica.
- XRD: difração de raios-x de pó.
- SEM: microscopia eletrônica de varredura.
- DMPNPP: dimetil 4-dinitrofenil fosfato.
- DMDNPP: dimetil 2,4-dinitrofenil fosfato.
- LaCFI: Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais.
- ASTM: American Society for Testing and Materials.
- LOI: loss on ignition (perda de massa).
- BCR: bureau community of reference.
- ISO :International Organization for Standardization.
- NIST: National Institute for Standards and Technology.
- IRMM: Insitute for Reference Materials and Measurements.
- INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia.
- IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.
- KeV: Quilo elétron Volt.
- KV: Quilo Volt.

SUMÁRIO

JUSTIFICATIVA	18
1 INTRODUÇÃO	20
1.1 NANOPARTÍCULAS DE TITANATO DE ALUMÍNIO	20
1.1.1 Óxidos mistos de Al_2O_3/TiO_2	21
1.1.2 Nanopartículas aplicadas à Catálise Heterogênea	22
1.2 PROPRIEDADES E UTILIZAÇÃO DOS TERRAS RARAS NA DOPAGEM DE SUPORTES CATALÍTICOS	23
1.3 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	24
1.3.1 Análise Semi-Quantitativa	30
1.3.2 Análise Quantitativa (Elementar)	30
1.4 MATERIAIS DE REFERÊNCIA	31
1.5 CATÁLISE HETEROGÊNEA DE ÉSTERES DE FOSFATO	32
2 OBJETIVOS	34
2.1 OBJETIVO GERAL	34
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
3 MÉTODOS E REAGENTES	36
3.1 REAGENTES	36
3.2 SINTESE DOS CATALISADORES	36
3.3 PROCEDIMENTO PARA CATÁLISE HETEROGÊNEA	38
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	38
3.4.1 Espectrometria de Fluorescência de Raio-X	38
3.4.2 Área superficial (BET) e Volume de poros (BJH)	39
3.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	39
3.4.4 Difração de Raios-X	39
3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	39
3.4.6 Refletância de Absorção	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 ANÁLISE DA COMPISÇÃO ELEMENTAR DOS CATALISADORES POR EDXRFs	41
4.1.1 Análise Quantitativa (Elementar)	41
4.1.2 Análise Semi-Quantitativa	47
4.2 ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL E VOLUME DE POROS	50

4.3 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS CATALISADORES	53
4.4 ESTRUTURA DOS CATALISADORES	55
4.5 ESTUDO DAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS DOS CATALISADORES E DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES	57
4.6 ESTUDO CINÉTICO DAS REAÇÕES	60
5 CONCLUSÕES	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
APÊNDICE A	71
APÊNDICE B	74

JUSTIFICATIVA

A degradação de pesticidas é um problema atual em qualquer sociedade, já que o controle de pragas, saúde pública e produção de alimentos estão intrinsecamente associados à utilização dos mesmos. Neste sentido, o desenvolvimento de catalisadores para degradar fosfatos orgânicos é um problema muito importante e nosso grupo tem trabalhado no desenvolvimento de catalisadores sólidos para este fim (Zimmermann *et al.*, 2010; 2013).

Neste trabalho apresenta-se catalisadores heterogêneos baseados em óxidos mistos dopados com terras raras, que possuem propriedades adequadas para promover a hidrólise de triésteres de fosfato e compostos organofosforados similares, os quais são prejudiciais para o meio ambiente e para o ser humano.

Os catalisadores heterogêneos idealmente devem degradar esses compostos e absorver os produtos obtidos na reação. Por essa razão seleciona-se óxidos mistos como base do suporte catalítico e, apresenta-se o estudo de alguns aspectos da físico-química do estado sólido, que são importantes para entender esta dissertação.

1 INTRODUÇÃO

1.1 NANOPARTÍCULAS DE TITANATO DE ALUMÍNIO

O Titanato de Alumínio (Al_2TiO_5) é um misto de óxidos à base de Al_2O_3 e TiO_2 . Entre as principais características e propriedades do titanato de alumínio (Al_2TiO_5) está a sua excelente resistência ao choque térmico entre 0-800 °C. Os componentes produzidos com esse material tendem a resistir até as mudanças de temperatura mais bruscas (> 800 °C) sem sofrer danos ou mudanças morfológicas (Yoleva *et al.*, 2009).

Esta resistência ao choque térmico é o resultado de uma expansão térmica muito baixa e uma certa porosidade na sua estrutura. É bastante utilizado em metalurgia devido à baixa umidade do material cerâmico com metais fundidos. Atualmente uma das aplicações do Titanato de Alumínio neste setor é como um material de suporte para conversores catalíticos na indústria automobilística.

Uma desvantagem no uso deste tipo de material está na sua baixa força mecânica e instabilidade térmica. Por exemplo, em temperaturas que variam entre 800 °C e 1300 °C, o Al_2TiO_5 puro tende a se decompor em Al_2O_3 e TiO_2 (Kim, 2010). Para controlar a decomposição desse tipo de material são utilizados estabilizantes durante sua síntese: sendo os mais empregados os óxidos como MgO e SiO_2 . Estes aditivos, além de impedir a decomposição do material, não possuem grande influência na estabilidade térmica, o que resulta na utilização de outros compostos capazes não só de impedir a decomposição bem como aumentar a estabilidade térmica como é o caso da mulita e do ZrTiO_4 . Um método de síntese bastante utilizado para obtenção do titanato de alumínio é a partir da reação em estado sólido da α -alumina com o TiO_2 , na forma cristalina de anatase na presença destes óxidos estabilizantes (Morishima *et al.*, 1987).

Este tipo de material pode ser utilizado em catálise heterogênea, já que o titanato de alumínio pode ser obtido comercialmente, como um pó nanoparticulado (tamanho de partículas < 25 nm (BET)) cuja fase cristalina é um óxido misto de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

Para aumentar ainda mais a atividade catalítica desse óxido misto de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, são realizados estudos de dopagem com Terras Raras como o Érbio. A superfície cristalina do material resultante pode ser estudada por diversos métodos, como por exemplo, por espectrometria de fluorescência de raios-x e difração de raios-x (Almeida *et al.*, 2011).

1.1.1 Óxidos mistos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

O dióxido de titânio é um sólido cristalino estável e anfótero que existe em três formas cristalinas: rutilo tetragonal, anatase tetragonal e broquita ortorrômbica. Os mais utilizados são os dois primeiros, principalmente o rutilo devido ao seu maior índice de refração, estabilidade e alta densidade. Anatase é utilizado em algumas situações específicas e duas propriedades são bastante importantes na utilização deste óxido: o índice de refração e o tamanho da partícula (Atkins, 2006).

O dióxido de titânio, quando dopado com óxido de metal, é também um foto-catalisador sob qualquer comprimento de onda do espectro visível ou UV. Esse catalisador é utilizado em reações de hidrólise e de degradação de composto orgânicos como os ésteres de fosfato utilizado em pesticidas e gases de guerra (Fujishima *et al.*, 2000).

A dopagem do óxido de titânio com certos metais pode ser obtida através de várias rotas sintéticas. Essa dopagem modifica a superfície cristalina do mesmo. A eficiência catalítica do dióxido de titânio ainda pode ser melhorada aumentando sua área superficial. Para isso vários materiais podem ser utilizados como suporte, como a sílica e a alumina (Bernardes *et al.*, 2011).

Um suporte com boa atuação na área de catálise necessita possuir certas propriedades que lhe garantam uma alta eficiência: como ser inerte a no meio reacional em estudo, ter alta estabilidade mecânica, elevada área superficial, elevada porosidade e baixo custo. Dentre os suportes baseados em óxidos de metais que possuem estas características, destaca-se a se a alumina.

As propriedades de suportes inorgânicos como a alumina são bastante estudadas devido às vantagens que o suporte possui principalmente no que se refere a sua estabilidade química e mecânica. Este tipo de sólido inorgânico apresenta elevada área superficial e um grande volume de poros, o que aumenta a capacidade catalítica do óxido a ser suportado (Okada *et al.*, 1997).

Sendo assim pode-se dizer que, compostos do tipo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, são bons candidatos a apresentar uma capacidade catalítica maior do que o TiO_2 anatase, por exemplo, e até mesmo maior do que TiO_2 dopado com outros óxidos metálico.

1.1.2 Nanopartículas aplicadas à Catálise Heterogênea

A nanociência se refere ao estudo do fenômeno e da manipulação de sistemas físicos que produzam informações significativas, em uma escala conhecida como nano (10^{-9} m = 1 nm). Por definição os materiais nano estruturados apresentam, pelo menos, uma de suas dimensões em tamanho nanométrico. Nessa escala de tamanho, os materiais apresentam novas propriedades, antes não observadas em outros tamanhos (Drexler & Minsky, 1987).

Alguns produtos em nanoescala já estão sendo comercializados, tais como dióxido de titânio, ouro, prata e cobre que, quando adicionados a certos materiais, melhoraram o seu desempenho (Rashba & Gamota, 2003).

O comprimento de escala de importância em catálise heterogênea é de escala nanométrica ou menor, isso porque o aumento da atividade catalítica se dá pela alta área de contato obtida entre a superfície do nanocatalisador e os reagentes. O maior número de átomos expostos da partícula catalisadora leva a um número superior de colisões efetivas entre os átomos envolvidos na reação e, portanto, a velocidade de transformação é aumentada.

A catálise heterogênea recebeu um novo impulso com o advento da nanotecnologia graças aos avanços das técnicas de caracterização e das metodologias de preparação de nanopartículas metálicas. As técnicas atuais prometem maior controle de morfologia, tamanho e dispersão das propriedades desses materiais do que os tradicionais métodos de preparação de catalisadores heterogêneos (Somorjai & Borodko, 2001).

A catálise heterogênea é provavelmente a área mais antiga da nanotecnologia. Os catalisadores metálicos são geralmente preparados como nanopartículas, dispersas em suportes com áreas superficiais específicas elevadas e estáveis, tal como a alumina (Kung & Kung, 2003).

Do ponto de vista catalítico, a síntese de nano materiais visa desenvolver nanopartículas em um estado altamente disperso, com diâmetro de partículas menores que 10 nm. Os processos de preparação envolvem geralmente o uso de agentes redutores.

O termo nanocatalisador se refere às propriedades dos catalisadores e não a catálise. Os nanocatalisadores possuem pelo menos uma dimensão em nanoescala e sua atuação na reação depende criticamente do tamanho da partícula. As propriedades relacionadas ao tamanho nanométrico das partículas metálicas suportadas, por exemplo, afetam diretamente a atividade catalítica.

Devido à necessidade de um controle rigoroso de certas propriedades do meio reacional, como a temperatura de calcinação, tem-se investigado diferentes métodos de preparação dos catalisadores, os quais afetam o tamanho e a forma das nanopartículas, visando estabilizar as mesmas e aumentar sua atividade catalítica.(Drinkel *et al.*, 2013; Zimmermann *et al.*, 2010).

1.2 Propriedades e utilização das terras raras na dopagem de suportes catalíticos

As terras raras são um grupo de 17 elementos químicos (número atômico entre 57 a 71) começando por lantânio (La) e terminando por lutécio (Lu), um grupo de 14 elementos químicos compostos por: cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio e itérbio. Além dos lantanídeos ainda fazem parte das terras raras o ítrio, o escândio e o lantânio. Estes elementos estão contidos, principalmente, nos minerais dos grupos da bastnaesita (Ce, La)CO₃F, monazita (Ce, La,)PO₄, argilas iônicas portadoras de terras raras e xenotímio (YPO₄).

Embora sejam abundantes, os metais de terras raras, recebem esse nome por serem de difícil extração e principalmente separação, devido em parte, às suas semelhanças químicas. Em geral, são macios, maleáveis, dúcteis e de coloração que varia de cinza escuro a prateado. Com o número limitado de locais economicamente viáveis para se minerar terras raras, a reciclagem se tornou fundamental para a disponibilidade do elemento pelo mundo. De acordo com estimativas, somente 1% de todos os elementos que compõe o grupo dessa substância química é reciclada atualmente. No entanto, o processo de reciclagem é complicado, pois após recolher o material, ele deve passar por um processo químico de separação. Devido à presença comum de tório e urânio em minérios de terras raras, torna-se um perigo minerá-los, refiná-los e reciclá-los, já que esses dois elementos são radioativos.

A demanda pelos elementos das terras raras vem se intensificando, devido ao uso diversificado em setores de alta tecnologia da indústria, como catalisadores para o refino de petróleo, veículos automotores, baterias para carros híbridos, telas planas de televisão e de computadores, lasers, cerâmica.

Suas propriedades químicas e físicas são utilizadas em uma grande variedade de aplicações tecnológicas. Os elementos terras raras são conhecidos como metais de transição interna, pois seus elétrons internos

estão protegidos da interação direta com o meio pelos elétrons que se encontram nos orbitais 5s e 5p, localizados externamente (Abrão, 1994). A química dos elementos terras raras é predominantemente baseada em interações iônicas e determinada principalmente pelo raio iônico de seus cátions trivalentes. Estes elementos quando ionizados sob a forma trivalente têm o orbital 4f blindado pelas camadas mais externas sendo, as transições 4f-4f praticamente insensíveis à matriz se tratada como campo ligante, e também a pequenas variações de temperatura (Yen, 1986).

Na indústria é comum a utilização de catalisadores à base de metais preciosos como Pd e Pt durante reações de redução, porém esses catalisadores não são termicamente estáveis. Neste contexto surge então o estudo da utilização de outros catalisadores como aqueles a base de alumina que devido a sua alta área superficial atua como um excelente suporte e aqueles a base de outros óxidos metálicos (ex.: óxido de cério, lantânio, níquel, zircônio e bário) que têm papel de promotores ou estabilizadores. As terras raras são então utilizados neste caso, na dopagem de suportes catalíticos com o intuito de aumentar a estabilidade dos catalisadores (Hongmei *et al.*, 2000).

Dentro desta gama de terras raras utilizadas no preparo de catalisadores, o mais comumente utilizado no craqueamento de petróleo é o cério, porém em estudos recentes são relatados a utilização de diversos lantanídeos como érbio, térbio, cério e európio (Martins *et al.*, 2007).

O érbio é utilizado na dopagem de lentes para lasers e amplificadores ópticos em fibras ópticas. Pode ser também utilizado para aumentar a estabilidade de suportes catalíticos e aumentar a atividade catalítica de catalisadores em diversas reações (Ribeiro *et al.*, 1998).

1.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Os Raios-x são uma radiação eletromagnética que possuem comportamento dual (dualidade partícula/onda):

- Como onda apresentam características típicas como a difração.
- Como partículas possuem a capacidade de colidir com outras partículas e interagir com elas.

Em termos de energia, os raios-x encontram-se abaixo da Luz Ultravioleta e acima da Radiação Gama como pode ser visto na **Tabela 1** a seguir.

Tabela 1. Variação de energia para diferentes comprimentos de onda.

Energia (keV)	Comprimento de Onda	Descrição
$< 10^{-7}$	cm - km	Ondas de Rádio
$< 10^{-3}$	μm - cm	Microondas
$< 10^{-3}$	μm - mm	Infravermelho
0,0017-0,0033	380-750 nm	Luz Visível
0,0033-0,1	10-380 nm	Luz Ultravioleta
0,1-100	0,01-10 nm	Raios-x
10-5000	0,0002-0,12 nm	Radiação Gama

Segundo a IUPAC, a Fluorescência de Raios-X é a emissão de raios-x característica de um átomo, como um resultado da interação da radiação electromagnética com os seus elétrons. A análise por Fluorescência de Raios-X é um tipo de análise baseada na determinação das energias e intensidades de raios-x, característicos, emitidos por uma amostra após a irradiação com radiação electromagnética (McNaught & Wilkinson, 1997).

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X é um método analítico quali-quantitativo baseado na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando esta é devidamente excitada. Diferentes processos podem ocorrer quando fótons de raios X incidem sobre um determinado material. Esses processos dependem da energia dos fótons da radiação primária e da decomposição do material irradiado (Nascimento *et al.*, 1991). Entre eles estão:

- Efeito Rayleigh (espalhamento coerente): neste caso a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e energia em relação à onda incidente.
- Efeito Compton (espalhamento incoerente): neste caso a onda espalhada não tem direção definida, não mantém a fase nem a energia.
- Efeito Fotoelétrico: o fóton incidente é completamente absorvido e parte da sua energia é utilizada para ejetar um elétron.

A técnica caracteriza-se principalmente pelo fato do preparo das amostras ser simples e em alguns casos nem ser necessária, e tem a vantagem adicional de que o preparo muitas vezes não é destrutivo.

Com o intuito de se detectar tanto componentes majoritários e minoritários, quanto as impurezas de certos compostos, pode ser realizado um estudo utilizando espectrometria de fluorescência de raios-x.

A fluorescência de raios-x pode ser de três tipos diferentes:

- Fluorescência de raios-x por **dispersão por comprimento de onda**, WDXRFS (wave-length dispersive X-ray fluorescence);
- Fluorescência de raios-x por **dispersão de energia**, EDXRFS (energy dispersive X- ray fluorescence);
- Fluorescência de raios-x por **reflexão total**, TXRFS.

Na fluorescência de raios-x por comprimento de onda os elementos das amostras são analisados de acordo com seus comprimentos de onda específicos selecionados por uma fenda e um cristal difrator como pode ser visto na **Figura 1** a seguir. A radiação é obtida de fontes radioativas.

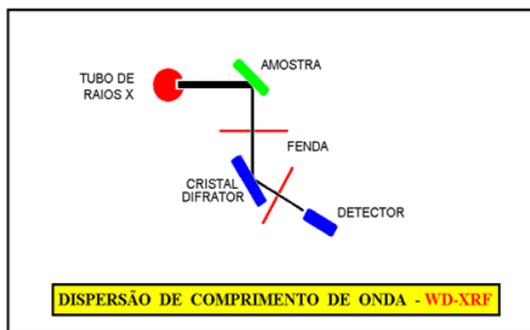


Figura 1. Representação esquemática do funcionamento da Fluorescência de Raio-X por Comprimento de Onda.

Já na fluorescência por energia dispersiva, a radiação da fonte incide diretamente na amostra e o sinal já é captado pelo detector. Neste caso a excitação ocorre por tubos de raios-x e, apesar da sensibilidade ser maior que a obtida com fontes radioativas, é necessária a utilização de filtros para minimizar os efeitos causados pela radiação branca (*continuum*) na região dos picos de radiação característicos. O detector tem como função separar as diferentes energias e contar os fótons de raios-x simultaneamente. O

mesmo acontece com a reflexão total, onde a única diferença é que, o ângulo de incidência da radiação primária é muito próximo a 0° e, a fonte não incide diretamente na amostra devido à presença de uma janela de berílio. Estas opções possuem alta sensibilidade e são capazes de analisar concentrações na faixa de ppb a ppm. Neste tipo de análise é possível analisar B, C, N, O e F, já em energia dispersiva isso não é possível, os elementos analisados vão do sódio ao urânio.

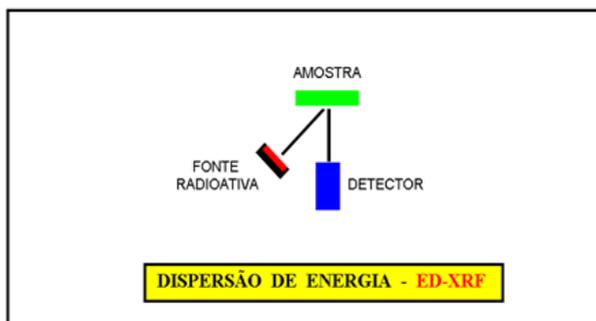


Figura 2. Representação esquemática do funcionamento da Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva.

A técnica de XRFS tem a capacidade de detectar elementos traços como Ba, Ce, Cr, Cu, Ga, La, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr (Enzweiler & Webb, 1996). Os limites de detecção típicos (LLD) variam de 1 a 10 ppm, dependendo do elemento a ser analisado. Para elementos mais pesados como platina e ouro, estes limites chegam próximos a 1 ppm, porém para elementos mais leves como fosfato e cloreto estes valores estão acima de 10 ppm (Fiedler *et al.*, 2013). Como estes valores variam de acordo com a matriz a ser analisada, é levado em consideração o limite de quantificação, no qual se considera os níveis traços das amostras como sendo os limites de quantificação para aquela análise, ou seja, o limite de quantificação de cada amostra varia de acordo com a sua matriz (Miller & Miller, 2010).

Nesta técnica, quando um elemento é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos e, como consequência disso, os elétrons dos níveis mais afastados ocupam a vacância deixada por esses elétrons, como pode ser observado na **Figura 3**.

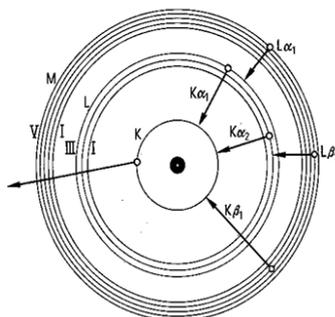


Figura 3. Representação esquemática da transição dos elétrons quando são excitados. Modelo Atômico de Bohr

Cada transição eletrônica consiste em uma perda de energia para o elétron e essa energia é emitida na forma de fótons de raios-x, que para cada elemento possuem uma energia característica. A fluorescência de raios-x determina a energia dos fótons de raios-x emitidos, podendo identificar os elementos, sendo essa a análise qualitativa. Pode ser realizada também a medida do número de fótons de raios-x a uma dada energia fazendo a correlação com a concentração dos elementos, sendo essa a análise quantitativa (Nascimento, 1999).

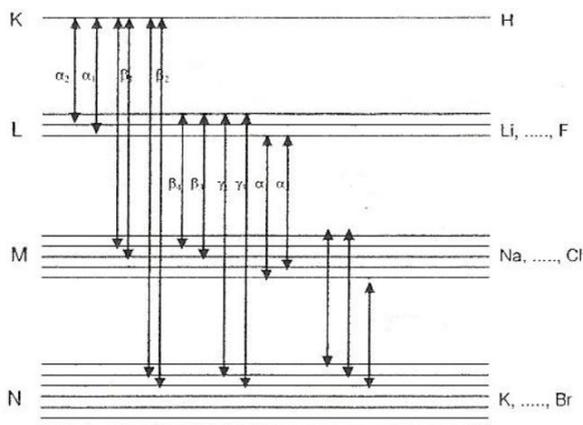


Figura 4. Representação esquemática da transição dos elétrons quando são excitados. Nomenclatura de Siegbahn

As amostras sólidas podem ser analisadas na forma de pérola (glass disk) onde as amostras são fundidas, ou na forma de pastilhas, onde as amostras são prensadas, **Figura 05**.

A fusão das amostras com fundentes e o posterior resfriamento produz um material *glass-like*. Esta forma de homogeneização da amostra facilita a determinação de elementos maiores e menores (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe). A preparação direta de pastilhas prensadas a partir das amostras pulverizadas encontra aplicação mais frequente na determinação de elemento-traço (Enzweiler, 2010).

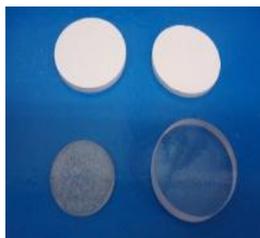


Figura 5. Fotografia de duas pastilhas (parte superior) e duas pérolas (parte inferior) de TiO_2 (Vieira *et al.*, 2012).

No caso de amostras sólidas para análise em fluorescência de raios-x por energia dispersiva, é necessário obter-se o teor de matéria orgânica do pó visto que este tipo de equipamento não analisa carbono e oxigênio. Para isso então é obtido o LOI (Loss on Ignition; CO_2 , SO_2 e material volátil) das amostras e o teor de umidade segundo a ASTM.

O valor obtido para o LOI é considerado então como sendo a porcentagem de material orgânico presente na amostra. No caso das pérolas como ocorre a fusão da amostra, essa porcentagem de material orgânico não é considerada inicialmente. Porém, para amostras com alto teor de matéria orgânica é necessário calcular os resultados considerando o valor do LOI para fazer as correções necessárias (Lide, 2002).

Amostras líquidas também podem ser analisadas, principalmente quantitativamente, utilizando padrões dos elementos desejados na construção de curvas de calibração. Amostras líquidas podem ser analisadas diretamente em copos de plástico com uma fina janela de polipropileno, colocadas no fundo do copo. A área da amostra no espectrômetro não pode ser evacuada, então a análise no espectrômetro deve ser realizada em atmosfera de hélio (Fiedler *et al.*, 2013).



Figura 6. Amostrador utilizado para amostras líquidas.

A utilização da técnica XRFS tem aplicação nas áreas industrial, geológica e de prospecção mineral. Vem ganhando grande destaque nos últimos anos devido a sua aplicação na arqueometria para a datação de artefatos e na quantificação de metais pesados como cádmio e chumbo em bijuterias, talheres, componentes eletrônicos e sucatas (Calza *et al.*, 2007). Na caracterização de catalisadores pode ser realizada tanto a análise semi-quantitativa, quanto a análise quantitativa (elementar).

1.3.1 Determinação Semi-Quantitativa

Neste tipo de análise é feita uma varredura completa da superfície da amostra a ser analisada e os elementos presentes são quantificados na forma de óxidos.

Ainda é possível analisar estes elementos qualitativamente a partir do espectro obtido na análise, no qual são apresentadas as energias das transições características de cada elemento e as intensidades de energia fornecidas para cada concentração.

Os dados podem ser tratados a partir da normalização dos resultados obtidos na forma de óxidos e/ou na sua forma elementar.

1.3.2 Determinação Quantitativa (Elementar)

São analisados elementos específicos previamente selecionados, os quais são determinados utilizando uma curva de calibração construída a partir da matriz dos elementos que se desejam analisar.

Neste caso o resultado é direto e os dados necessitam de pouco ou nenhum tratamento. A curva de calibração fornecida pelo espectrômetro é dada em função dos sinais de intensidade obtidos e da concentração calculada a partir do software Spectra EDX. Em geral, as intensidades

referentes a cada ponto da amostra, são graficadas em relação as concentrações que foram previamente calculadas para cada ponto. As intensidades das amostras desconhecidas são determinadas com essa curva.

1.4 Materiais de Referência

Segundo definição da ISO Guia 30, 1992, Material de Referência (MR) é um material ou substância homogênea que tem uma ou mais propriedades bem estabelecidas para ser usado para calibrar um equipamento, avaliar um método de medição ou ainda atribuir valores a materiais.

Estes materiais de referência podem ser divididos em três tipos diferentes:

- Material de referência corporativo: são padrões utilizados por empresas e indústrias no controle de produção com a finalidade de comparação de lotes produzidos.
- Material de referência normativo: são padrões definidos a partir de instituições metrológicas oficiais, como ASTM.
- Material de referência certificado (MRC): quando um material de referência corporativo é utilizado por várias empresas há a necessidade da normalização metrológica desses materiais, tornando-os assim materiais de referência normativos. As instituições metrológicas produzem esses materiais então para comercialização, sendo encontrados como materiais de referência certificados.

O material de referência certificado sempre é acompanhado de certificado de análise, mencionando os valores das grandezas de interesse e suas respectivas incertezas e a sua certificação é realizada utilizando diferentes metodologias e diferentes laboratórios, todos devidamente acreditados (Alves & Moraes, 2003).

Segundo a ISO Guia 31, 2004 é essencial para um Material de Referência Certificado ter o nome do material, produtor e código do produtor para o material, descrição geral do material; instruções para o uso apropriado; instruções para as condições de armazenamento; valores certificados com suas respectivas incerteza além das técnicas utilizadas para obtenção destes valores bem como os respectivos laboratórios nos quais foram obtidos os resultados apresentados. É necessário também apresentação da data de validade do material.

Estes materiais de referência são em sua maioria muito caros, visto que as etapas de certificações são demoradas e de custo elevado. Por esse

motivo a maioria dos materiais de referência é produzida por órgãos internacionais como a NIST (EUA) e pelo IRMM (Comissão Europeia), poucos são produzidos no Brasil. Com o intuito de aumentar essa produção entra a atuação do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), responsável por fornecer todos os padrões metrológicos adotados no país (INMETRO, 1998).

A aplicabilidade do Material de Referência certificado está principalmente relacionada à sua rastreabilidade química. Onde os valores obtidos pelas análises estão dentro dos padrões nacionais ou internacionais (Moura & Costa, 2009).

Obedecendo estes requisitos, como já foi dito anteriormente estão os materiais de referência certificados produzidos pelo IRMM, os BCRs (BCR- 126A, BCR- 032 e BCR-723). Estes materiais são bastante utilizados na análise de traços. Eles podem ser usados na validação de técnicas que variam desde as clássicas como calorimetria e gravimetria, até técnicas espectro químicas como absorção e emissão atômica, e espectrometria de fluorescência de raios-X.

1.5 Catálise Heterogênea da Degradação de Ésteres de Fosfato

O catalisador muda o mecanismo com que a reação se processa, levando a um caminho alternativo que exige uma menor energia de ativação para que a reação inicie e atinja o complexo ativado. Entre os diversos tipos de catálise, está a catálise heterogênea, aquela que ocorre quando o sistema apresenta mais de uma fase, ou seja, os reagentes e os produtos encontram-se num estado físico diferente do estado físico do catalisador.

Os ésteres de fosfato podem ser nomeados de acordo com o número de grupos ésteres presentes. Em geral triésteres de fosfato e compostos organofosforados similares, permitem desenvolver pesticidas, inseticidas e gases de guerra (Kirby *et al.*, 2011; 2013).

Esses ésteres de fosfato são muitas vezes prejudiciais para o meio ambiente e para o ser humano e, por isso existe um grande interesse na degradação desses ésteres. Para atingir esse objetivo, a preparação e o estudo das propriedades de novos catalisadores sólidos, capazes de catalisar a reação de quebra dessas ligações é de extrema importância (Kim *et al.*, 2011).

Os catalisadores heterogêneos, além de possuírem a capacidade de degradar esses compostos, são capazes de absorver os produtos obtidos na reação. Óxidos como o MgO, CaO e Al₂O₃, já possuem registro de sua utilização como catalisadores na hidrólise de ésteres de fosfato. Um caso

recente é o preparo e estudo do catalisador de $MgAl_2O_4$ espinélio, uma mistura de MgO e Al_2O_3 que possui relato na degradação de um organofosforado denominado Paraoxon Metílico, o DMPNPP, cuja estrutura pode ser observada na **Figura 7** (Zimmermann *et al.*, 2010; 2013).

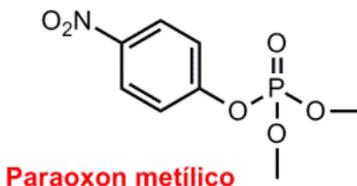


Figura 7. Fórmula estrutural do Paraoxon metílico (DMPNPP)

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Caracterizar óxidos mistos nanoestruturados de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ dopados com Érbio e estudar a atividade catalítica desses óxidos mistos na hidrólise de ésteres de fosfato.

2.2 Objetivos Específicos

- Síntese dos catalisadores.
- Preparação das amostras para caracterização por Fluorescência de Raios-X (Obtenção das pérolas).
- Análise multi-elementar das pérolas dos catalisadores por espectrometria de fluorescência de raios-X.
- Determinação da área superficial e volume de poros das amostras.
- Caracterização do pó por refletância.
- Estudo da perda de massa por análise termogravimétrica (TGA).
- Analisar a estrutura dos catalisadores por Difração de Raios-X (XRD).
- Estudar a distribuição dos elementos presentes na amostra bem como sua respectiva morfologia e tamanho de partícula utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) .
- Estudo da atividade catalítica dos catalisadores na hidrólise do DMPNPP (Paraoxon Metílico).
- Discussão do potencial catalítico de materiais contendo mistura de óxidos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ dopados com Er^0 .

3 MÉTODOS E REAGENTES

3.1 REAGENTES

Na **Tabela 2** é apresentada a lista de reagentes utilizados na síntese dos catalisadores e no preparo de amostras para as caracterizações.

Tabela 2. Reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza
Titanato de Alumínio	Al_2TiO_5	Sigma-Aldrich	98,5%
Érbio	Er^0	Sigma-Aldrich	99,0%
Tetraborato de Lítio e Metaborato de Lítio	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e LiBO_2	X-Ray Flux	_____
Brometo Lítio	LiBr	Alfa Aesar	99,9%
Alumina	Al_2O_3	Merck	_____
Dióxido de Titânio(IV)	TiO_2	Sigma-Aldrich	99,0%
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	Synth	_____
Ácido clorídrico suprapuro	HCl	Vetec	_____
Hidróxido de sódio	NaOH	Synth	99,0%
Cloreto de sódio	NaCl	Synth	99,0%
Alcool etílico absoluto	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Vetec	_____
Álcool propílico	$\text{C}_2\text{H}_8\text{O}$	Vetec	_____

Os substratos dimetil-2,4-dinitrofenilfosfato (DMDNPP) e dimetil-4-nitrofenilfosfato (DMPNPP, Paraoxon Metílico) foram sintetizados e disponibilizados pelo grupo LaCFI do laboratório 312, situado no Departamento de Química da UFSC.

3.2 SINTESE DOS CATALISADORES

Os compostos utilizados como catalisadores foram obtidos a partir de duas rotas sintéticas, sendo que a primeira não é aconselhável visto que pode existir a destruição das nanopartículas já que o material é praticamente dissolvido por completo. O **Catalisador 1** é obtido através da deposição de Er^0 (15% em massa) na superfície do titanato de alumínio (Sigma Aldrich), seguindo o procedimento ilustrado na representação esquemática da **Figura 8**. O érbio é dissolvido em HCl suprapuro 0,1 M juntamente o com o Titanato de Alumínio, o composto é então obtido por precipitação agregando NaOH 1M até alcalinizar completamente a solução (Jong, 2009). O material obtido é então centrifugado, lavado e filtrado até a redução do

pH da solução para próximo de 7. O material obtido é seco em estufa a uma temperatura de 105°C por 10 horas e calcinado por 4 horas a uma temperatura de 450°C . Neste caso ao invés de ocorrer somente a dissolução do érbio metálico, foi observada a dissolução parcial do titanato de alumínio, o que reduziu o rendimento do produto, e provavelmente mineralizou a amostra.

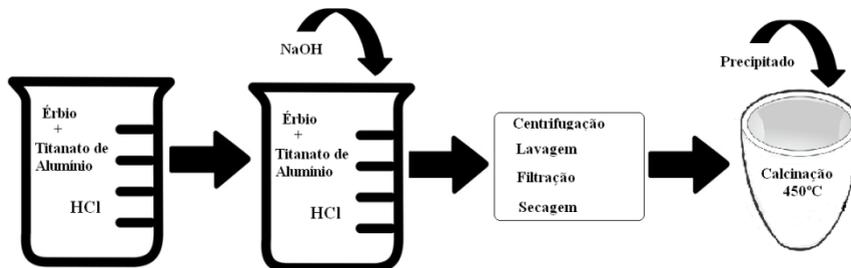


Figura 8. Representação esquemática do método de preparo do **Catalisador 1**.

O **Catalisador 2** foi obtido seguindo o procedimento ilustrado na representação esquemática da **Figura 9**. Inicialmente o Er^0 (15% em massa) foi dissolvido em HCl supra puro 0,1 M. O titanato de alumínio foi alcalinizado em NaOH 1M e então a solução ácida contendo Er^0 , foi adicionada lentamente, sob agitação, até formação completa da suspensão básica contendo o precipitado.

A solução é então centrifugada, lavada e filtrada até a neutralização do pH, e o material obtido foi seco em estufa a 105°C durante 10 horas e calcinado por 4 horas a uma temperatura de 450°C .

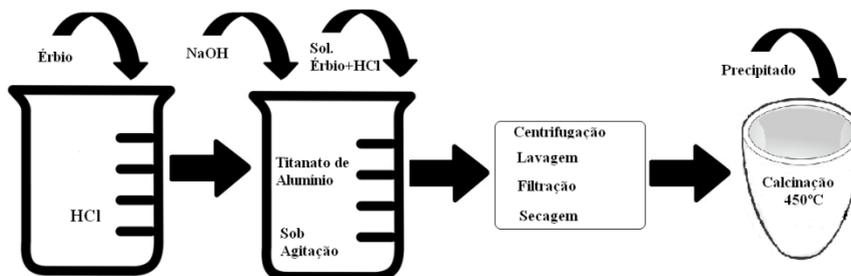


Figura 9. Representação esquemática do método de preparo do **Catalisador 2**.

3.3 PROCEDIMENTO PARA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 300 mg de catalisador (Óxidos Mistos), 20 mL de solvente (1-propanol) e 250 uL de substrato sob agitação e banho de glicerina termostatizado a 80 °C. A mesma reação foi feita também a 30 °C, utilizando H₂O₂ como solvente.

A reação é acompanhada utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Varian, modelo Cary 50. Para realizar as determinações, uma alíquota de 500 uL da mistura reacional foi retirada do balão e adicionada a um Eppendorf, juntamente com 200 uL de etanol e 200 uL de solução tampão (NaCl 4M/Tris 0,01M pH 9).

O Eppendorf foi agitado em um vórtex e centrifugado durante 1 minuto. Desse Eppendorf foi retirada uma alíquota de 700 uL do sobrenadante e adicionado a uma cubeta de quartzo juntamente com 1,1 mL de água e 200 uL de etanol.

Este procedimento foi repetido várias vezes em tempos diferentes, sendo a reação monitorada até o término da mesma. Os dados cinéticos foram tratados para obter as constantes de velocidade para as diferentes reações, realizando um ajuste não linear dos dados utilizando o programa Origin e uma equação de decaimento exponencial típica de reações de primeira ordem ($A_t = A_0 e^{-kt}$).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.4.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Na espectrometria de fluorescência de raios-X foi utilizado um equipamento de energia dispersiva, modelo S2 Ranger (Bruker), com tubos de Paládio, Detector de Si-Li e filtros de Al 40 KV, de Cu de 50 KV e um simples de 20 KV.

Quando analisado na forma de pastilha, o material é prensado juntamente com ácido bórico para dar maior consistência (Prensa PE-MAN). Já na forma de pérola, o material é fundido com um fundente à base de uma mistura de tetraborato de lítio e metaborato de lítio em uma máquina de fusão (PANAnalytical, modelo Eagon 2), utilizando brometo de lítio como desmoldante para conseguir retirar a pérola do molde após o resfriamento.

Foi utilizada uma máquina de fusão para preparação da amostra em forma de pérola (glass disk), a uma temperatura que pode chegar a 1250°C. O solvente no qual a amostra é dissolvida é um fundente sólido. A

proporção fundente amostra é otimizada para cada caso, sendo que neste trabalho essa proporção foi de 10:1, para preparação de cada pérola, onde para cada 1g de amostra temos 10 g de fundente. Como a temperatura é bastante elevada, são utilizados cadinhos de platina (com ouro e ródio) para a fusão das amostras.

3.4.2 Área superficial (BET) e Volume de poros (BJH)

Para determinar a área superficial e o volume dos poros dos catalisadores, o equipamento utilizado foi um Quantachome modelo NOVA 1200. Todos os materiais foram inicialmente desgaseificados a vácuo, a uma temperatura de 110 °C, durante 2 horas. Os resultados obtidos foram tratados pelos métodos BET para obter a área superficial e BJH para calcular o volume de poros, sendo que para o volume total do poro o valor do ponto máximo de pressão relativa (P/P_0) foi considerado.

3.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para se obter mais informações sobre perda de massa e de água dos catalisadores analisados, foi realizada a análise termogravimétrica dos mesmos, com o equipamento modelo TG-50 (Shimadzu) na faixa de temperatura de 25 °C a 500 °C com fluxo de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.4.4 Difração de Raios-X

As determinações de XRD foram realizadas utilizando um difratômetro modelo X'PERTPRO da marca PANalytical usando radiação de Cu K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) com potência aplicada de 1,2 kVA.

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no laboratório de Microscopia Eletrônica do INMETRO, utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo Magellan 400 (FEI Company) equipado com filamento por efeito de campo (FEG), operando em 15 kV e com 100 pA.

3.4.6 Refletância de Absorção

Com o objetivo de se obter as bandas de absorção e emissão do Érbio foram obtidos espectros de refletância de absorção dos pós. O equipamento utilizado foi um Cary 5000 UV-Vis- Nir.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Foram preparadas pérolas para realizar as análises, já que as mesmas possuem as vantagens de permanecer estáveis durante muito tempo, ter homogeneidade e facilitar a determinação de elementos maiores e menores. Foi otimizado um método específico de preparo na máquina de fusão, onde vários parâmetros são ajustados de acordo com os elementos presentes na amostra.

4.1.1 Análise Quantitativa

Para a determinação de Er⁰ em titanato de alumínio e sua respectiva quantificação, foram calculados os valores para cada reagente, de acordo com a **Tabela 3**. O recomendado é utilizar até 0,5 g de amostra para a preparação de pérolas, no entanto, é possível usar um mínimo de 0,4 g sem que a pérola fique fina o suficiente a ponto de trincar. Para o trabalho em questão, utilizou-se 0,4 g, devido a pouca quantidade de amostra.

A análise quantitativa do catalisador a base de titanato de alumínio dopado com Érbio, foi obtida a partir de uma curva contendo esses mesmos elementos. Como a fase cristalina do titanato de alumínio é um misto Al₂O₃/TiO₂ na proporção 1:1 (Sigma-Aldrich), a curva foi construída a partir desses elementos sabendo-se que o valor de partida do Érbio em massa é de aproximadamente 15%. A curva possui seis pontos de 0 a 50% de Er⁰, proporcional à mistura de TiO₂ e Al₂O₃.

Tabela 3. Proporção dos elementos utilizados para a construção da Curva de Calibração.

Proporção do Érbio na mistura de Al ₂ O ₃ e TiO ₂								
Pontos	TiO ₂ (g)	% (TiO ₂)	Al ₂ O ₃ (g)	% (Al ₂ O ₃)	Er (g)	% Er	Total (g)	% Total
1	0,176	44,00	0,224	56,00	0	0,00	0,4	100,00
2	0,158	39,50	0,202	50,50	0,04	10,00	0,4	100,00
3	0,141	35,25	0,179	44,75	0,08	20,00	0,4	100,00
4	0,123	30,75	0,157	39,25	0,12	30,00	0,4	100,00
5	0,106	26,50	0,134	33,50	0,16	40,00	0,4	100,00
6	0,088	22,00	0,112	28,00	0,2	50,00	0,4	100,00

Os resultados de análise elementar dos catalisadores foram então obtidos a partir da curva apresentada na **Figura 10** fornecida pelo software (Spectra EDX), com as concentrações e intensidades apresentadas na **Tabela 4**.

Tabela 4. Valores de concentração calculados pelo software.

Curva fornecida pelo Software	
Concentração (%)	Intensidade (Cps)
-0,5	0,4
9,5	647,5
21,3	1350,2
30,2	1854,0
40,5	2390,2
49,0	2795,7

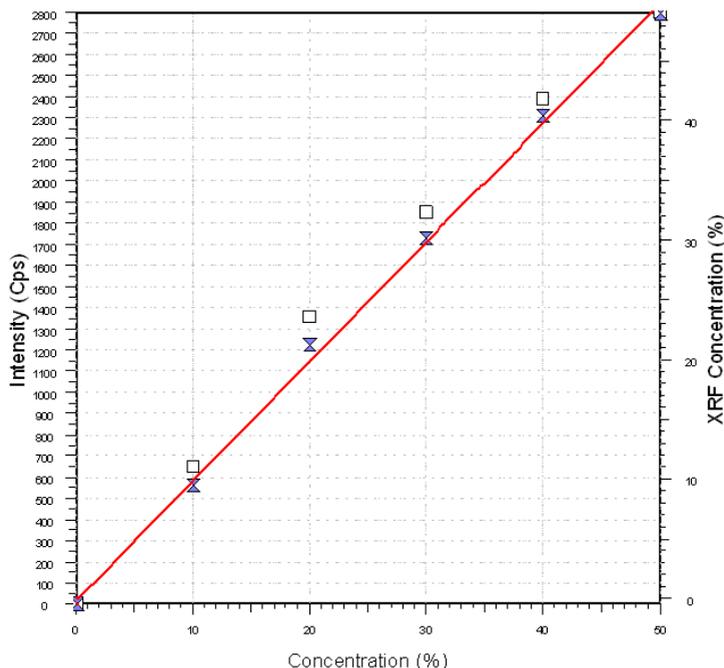


Figura 10. Curva de Calibração de érbio para quantificação dos elementos presente nos catalisadores fornecida pelo software Spectra EDX.

Como esta curva é obtida a partir da concentração calculada pelo próprio software, é plotada então uma nova curva (OriginPro 8) de coeficiente de correlação igual a 0,985 e equação da reta $Y = (98,59 \pm 77,18) + (56,31 \pm 2,55) X$ (ver **Figura 11**), com as intensidades da curva anterior, porém com as concentrações calculadas, como pode ser visto na **Tabela 5**.

Tabela 5. Valores de concentração previamente calculados.

Dados para o gráfico no programa Origin	
Concentração (%)	Intensidade (Cps)
0	0,4
10	647,5
20	1350,2
30	1854,0
40	2390,2
50	2795,7

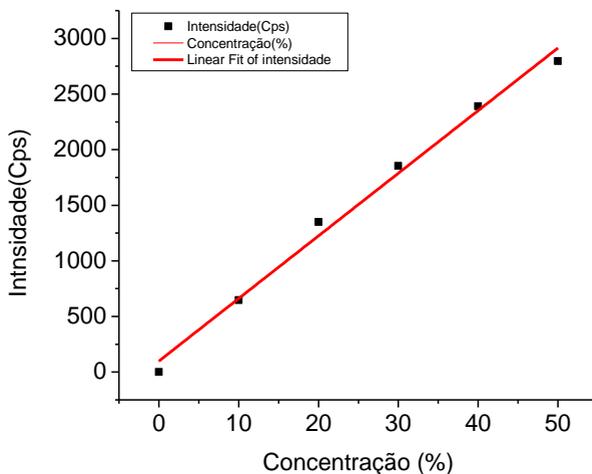


Figura 11. Curva de calibração para quantificação do érbio nos catalisadores.

Na **Tabela 6** são apresentados os valores de concentração dos elementos presentes no titanato de alumínio e suas respectivas intensidades e linhas de energia.

Tabela 6. Análise quantitativa para o **Titanato de Alumínio** por XRFs.

Composição do Titanato de Alumínio				
Expresso como	Concentração (%)	Intensidade (Cps)	Linha Espectral	Energia (keV)
Al₂O₃ (Al)	57,3 (30,3)	479,9	K α 1	1,5
TiO₂ (Ti)	40,4 (24,2)	887,8	K α 1	4,5
Parte mineral	97,7	-----	-----	-----
LOI n= 2 (450° C)	2,3 \pm 0,2	-----	-----	-----
TOTAL	100,0 \pm 0,2	-----	-----	-----

n = número individuais de determinações.

LOI = Perda ao Fogo = principalmente H₂O + CO₂

TEOR DE UMIDADE (ASTM D2216) = 1,5% \pm 0,1

Na **Tabela 7** são apresentados as concentrações dos elementos presentes no **Catalisador 1** e suas intensidades e linhas de energia.

Tabela 7. Análise quantitativa do **Catalisador 1** por XRFs.

Composição do Catalisador 1				
Expresso como	Concentração (%)	Intensidade (Cps)	Linha Espectral	Energia (keV)
Al₂O₃ (Al)	44,4 (23,5)	362,3	K α 1	1,5
TiO₂ (Ti)	31,3 (18,7)	590,2	K α 1	4,5
Er	20,3	1417	L α 1	7,0
Parte mineral	96,0	-----	-----	-----
LOI n= 2 (450° C)	4,0 \pm 0,3	-----	-----	-----
TOTAL	100,0 \pm 0,3	-----	-----	-----

n = número individuais de determinações.

LOI = Perda ao Fogo = principalmente H₂O + CO₂

TEOR DE UMIDADE (ASTM D2216) = 1,5% \pm 0,3

Na **Tabela 8** são apresentadas as concentrações dos elementos presentes no **Catalisador 2** e suas intensidades e linhas de energia.

Tabela 8. Análise quantitativa do **Catalisador 2** por XRFS.

Composição do Catalisador 2				
Expresso como	Concentração (%)	Intensidade (Cps)	Linha Espectral	Energia (keV)
Al ₂ O ₃ (Al)	47,8 (25,3)	446,6	Kα1	1,5
TiO ₂ (Ti)	37,9 (22,7)	770,7	Kα1	4,5
Er	10,2	751,7	Lα1	7,0
Parte mineral	96,0	-----	-----	-----
LOI <i>n</i> = 2 (450° C)	4,0 ± 0,3	-----	-----	-----
TOTAL	100,0 ± 0,3	-----	-----	-----

n = número individuais de determinações.

LOI = Perda ao Fogo = principalmente H₂O + CO₂

TEOR DE UMIDADE (ASTM D2216) = 1,5% ± 0,3

Na **Figura 12**, é apresentado o espectro de XRFS do **Catalisador 2**. O que varia neste caso são apenas as intensidades dos picos, que são proporcionais às concentrações de cada elemento.

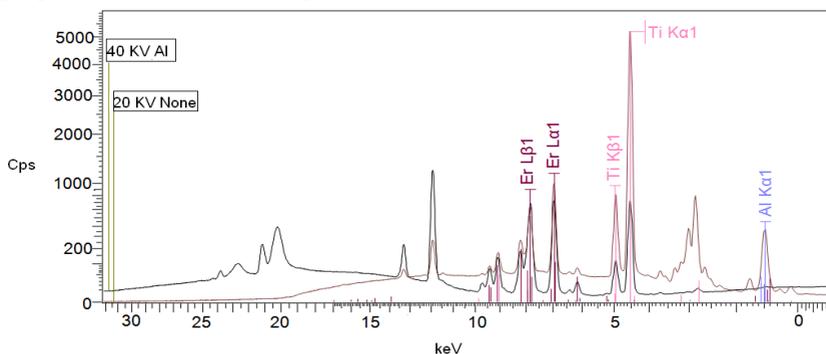


Figura 12. Espectro de XRFS do **Catalisador 2**. As energias foram determinadas independentemente com: i) 20 KV, sem filtro; ii) 40 KV, filtro de Al de 500 μm.

As linhas de energia dadas em keV não variam, pois são características de cada elemento, as $L\alpha_1$ e $L\beta_1$ do érbio, por exemplo, apresentam sempre os valores 7,0 e 7,8 keV, respectivamente.

Esses valores podem ser obtidos aplicando a teoria atômica de Bohr para o átomo de hidrogênio, e posteriormente, fazendo algumas considerações sobre as experiências de Mosley. A **Equação 1** permite o cálculo aproximado dessa energia para cada camada.

$$E = \frac{me^4 Z^2 - b^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad \text{Equação 1}$$

Onde E = energia de ligação eletrônica (J);
 m = massa de repouso do elétron = $9,11 \cdot 10^{-31}$ kg;
 e = carga elétrica do elétron = $1,6 \cdot 10^{-19}$ C;
 Z = nº atômico do elemento emissor dos raios X;
 b = constante de Moseley = 1 e 7,4 para as camadas K e L, respectivamente;
 ϵ_0 = permissividade elétrica no vácuo = $8,8534 \cdot 10^{-12}$ C². N⁻¹.m⁻²;
 h = constante de Planck = $6,625 \cdot 10^{-34}$ J.s;
 n = nº quântico principal do nível eletrônico ($n = 1$ para camada K, $n = 2$ para camada L, etc.).

A partir da **Equação 2** então, é possível calcular a energia dos raios-X característicos emitidos, calculando-se a energia do elétron nos níveis inicial e final.

$$E_x = E_{ni} - E_{nf} \quad \text{Equação 2}$$

Onde E_x = energia dos raios-X característicos emitidos;
 E_{ni} = energia do elétron no nível inicial;
 E_{nf} = energia do elétron no nível final.

4.1.2 Análise Semi-Quantitativa

Neste tipo de análise todos os elementos presentes na amostra são apresentados na forma dos óxidos presentes na amostra. Na **Tabela 9** são apresentados os valores de concentração dos elementos presentes no titanato de alumínio comercial, suas linhas de energia e, as concentrações na forma de óxido e elementar e o resultado do LOI. A temperatura utilizada foi à mesma utilizada no tratamento térmico das amostras (calcinação).

Tabela 9. Análise semi-quantitativa para o titanato de alumínio por XRFS.

Composição do Titanato de Alumínio					
Expresso como	Concentração (%)	Expresso como	Concentração (%)	Linha Espectral	Energia (keV)
Al ₂ O ₃	45,0	Al	23,8	Kα1	1,5
TiO ₂	52,6	Ti	31,5	Kα1	4,5
Parte Mineral	97,6	-----	55,3	-----	-----
LOI n= 2 (450° C)	2,3 ± 0,2	-----	2,3 ± 0,2	-----	-----
TOTAL	99,9 ± 0,2	-----	57,6 ± 0,2	-----	-----

n = número individuais de determinações.

LOI = Perda ao Fogo = principalmente H₂O + CO₂

TEOR DE UMIDADE (ASTM D2216) = 1,5% ± 0,1

Na **Tabela 10** são apresentados os valores de concentração dos elementos presentes no **Catalisador 1** na forma de óxidos e suas respectivas linhas de energia, assim como suas respectivas concentrações na forma elementar devidamente calculadas.

Tabela 10. Análise semi-quantitativa do **Catalisador 1** por XRFS.

Composição do Catalisador 1					
Expresso como	Concentração (%)	Expresso como	Concentração (%)	Linha Espectral	Energia (keV)
Al ₂ O ₃	45,2	Al	23,9	Kα1	1,5
TiO ₂	31,2	Ti	18,7	Kα1	4,5
Er ₂ O ₃	17,4	Er	15,2	La1	7,0
SiO ₂	2,2	Si	1,0	Kα1	1,7
Parte Mineral	96,0	-----	58,8	-----	-----
LOI <i>n</i> = 2 (450° C)	4,0 ± 0,3	-----	4,0 ± 0,3	-----	-----
TOTAL	100,0 ± 0,3	-----	62,8 ± 0,3	-----	-----

n = número individuais de determinações.

LOI = Perda ao Fogo = principalmente H₂O + CO₂

TEOR DE UMIDADE (ASTM D2216) = 1,5% ± 0,3

Na **Tabela 11** são apresentados os valores de concentração dos elementos presentes no **Catalisador 2** na forma de óxidos e suas respectivas linhas de energia, assim como suas concentrações na forma elementar.

Tabela 11. Análise semi-quantitativa do **Catalisador 2** por XRFS.

Composição do Catalisador 2					
Expresso como	Concentração (%)	Expresso como	Concentração (%)	Linha Espectral	Energia (keV)
Al ₂ O ₃	44,8	Al	23,7	Kα1	1,5
TiO ₂	42,9	Ti	25,7	Kα1	4,5
Er ₂ O ₃	6,5	Er	5,7	La1	7,0
SiO ₂	1,9	Si	0,9	Kα1	1,7
Parte Mineral	96,1	-----	56,0	-----	-----
LOI <i>n</i> = 3 (450° C)	4,0 ± 0,3	-----	4,0 ± 0,3	-----	-----
TOTAL	100,1 ± 0,3	-----	60,0 ± 0,3	-----	-----

n = número individuais de determinações.

LOI = Perda ao Fogo = principalmente H₂O + CO₂

TEOR DE UMIDADE (ASTM D2216) = 1,5 % ± 0,3

Na **Figura 13** temos o espectro de XRFS do **Catalisador 2**, mostrando as linhas de energia características do érbio.

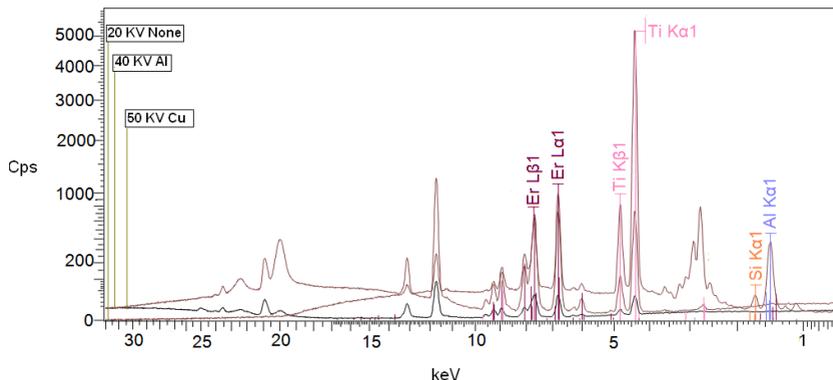


Figura 13. Espectro de XRFS para a análise semi-quantitativa do **Catalisador 2**. As energias foram determinadas independentemente com: i) 20 KV, sem filtro; ii) 50 KV, filtro de Cu 250 μm e; iii) 40 KV, filtro de Al 500 μm .

Quando comparado com os resultados obtidos na análise elementar pode-se perceber que os valores obtidos na análise semi-quantitativa estão bem próximos, porém na análise elementar os resultados são mais exatos, visto que estão dentro de uma curva de calibração construída a partir dos elementos desejados. O valor obtido pelo LOI foi baixo, isso porque a massa perdida foi provavelmente água e não matéria orgânica.

Alguns elementos são interferentes, como é o caso do Er, Co e Cu. As linhas do Er e do Co possuem energias com diferença de apenas 0,1 keV o que acaba ocasionando a sobreposição dessas linhas. O mesmo acontece com o Er e o Cu, onde a diferença de energia entre eles é cerca de 0,2 keV. Entretanto, como Co e Cu não estão na amostra, não há interferência na análise do érbio e a **Tabela 12** mostra as energias das diferentes linhas do érbio e de alguns interferentes.

Tabela 12. Energia do érbio e seus respectivos interferentes.

Elemento	Er	Co	Er	Cu
Linha de Energia	La1	Ka1	Lβ1	Ka1
Energia(keV)	7	6,9	7,8	8

Para garantir os resultados fornecidos pelo equipamento de fluorescência de raios-x, foi obtida a quantificação de diversos materiais de referência certificados, com quantificação certificada de alumínio e dióxido de titânio. Para certificação dos resultados foram utilizados os seguintes materiais de referências certificados: i) BCR®-032 (Natural Moroccan Phosphate Rock); ii) BCR®-126^a (Lead Glass); e iii) BCR®-723 (Road Dust) e os resultados estão nas Tabelas do **Apêndice B**.

4.2 ANÁLISES DE ÁREA SUPERFICIAL E VOLUME DE POROS

A avaliação da área superficial e do volume de poros dos catalisadores pode ser feita através das isotermas de adsorção/desorção física de N₂ mediante tratamento matemático adequado.

As isotermas de adsorção são obtidas medindo-se as quantidades de gás adsorvido em uma faixa de pressão relativa a uma temperatura constante (geralmente -196 °C). Os dados obtidos são então ajustados com o modelo BET, proposto por Brunauer, Emmett é apresentado na **Equação 3** (Boyd, 1978).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \left[\frac{C-1}{CV_m} \right] \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Equação 3}$$

V = volume de N₂ adsorvido à pressão relativa P/P_0

V_m = volume de N₂ para cobrir uma monocamada;

P_0 = pressão de saturação do N₂ líquido

C = a constante BET

As isotermas de desorção são obtidas pela determinação da quantidade de gás removido da amostra à medida que a pressão relativa decresce.

O volume total de poros pode ser obtido a partir do tratamento matemático observado na **Equação 4**, já que aplicando a **Equação 5** é possível obter o tamanho do poro (Adamson & Gast, 1991).

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \quad \text{Equação 4}$$

V_{liq} = quantidade de N₂ líquido nos poros

V_{ads} = volume de gás adsorvido;

V_m = volume molar do adsorbato líquido ($N_{2liq} = 34,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$)

P_a = pressão

T = temperatura ambiente

R = constante dos gases ideais.

$$r_p = \frac{2 V_{liq}}{AS} \quad \text{Equação 5}$$

Onde AS corresponde à área superficial

Na **Figura 14** são apresentados os gráficos de volume de poros e raio de poros do titanato de alumínio. Na **Tabela 13** estão os valores de área superficial (AS) e volume e raio(r) dos poros para a mesma amostra.

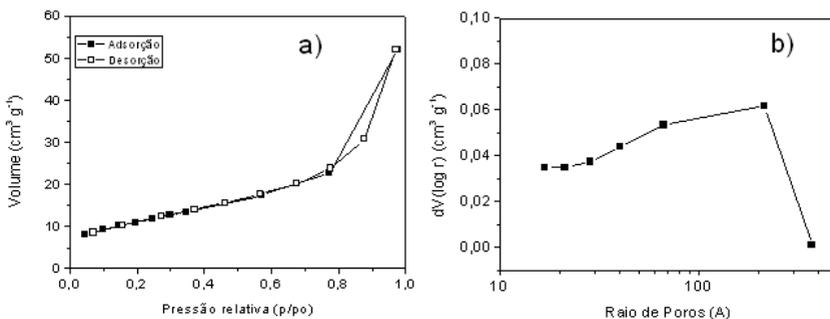


Figura 14. a) Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e b) Distribuição do tamanho do poro para o titanato de alumínio.

Tabela 13. Resultados da análise da área superficial, volume e tamanho de poros para o **Titanato de Alumínio**.

Titanato de Alumínio		
$AS \text{ BET } (\text{m}^2 \text{g}^{-1})^a$	$V_{\text{Total do poro}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$r_{\text{médio do poro}} (\text{Å})^b$
21,9	0,07	16,8

^aMétodo BET Multipoint

^bMétodo BJH

Na **Figura 15** são apresentados os gráficos de volume de poros e raio de poros respectivamente do **Catalisador 1** e na **Tabela 14** estão os valores de área superficial (AS) e volume e raio(r) dos poros obtidos após o tratamento dos dados com as equações 3, 4 e 5.

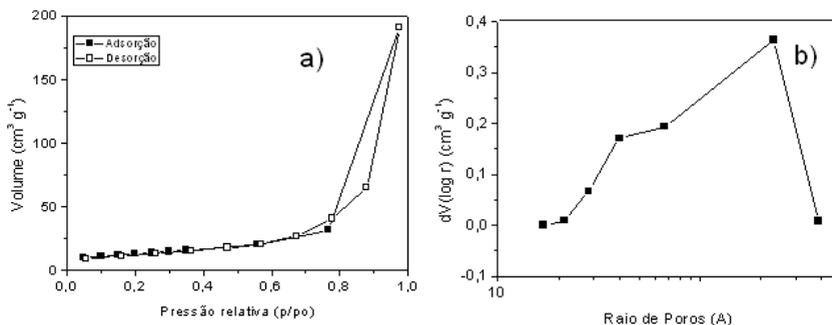


Figura 15. a) Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e b) Distribuição do tamanho do poro para o **Catalisador 1**.

Tabela 14. Resultados da análise da área superficial, volume e tamanho de poros para o **Catalisador 1**.

Catalisador 1		
AS BET ($m^2 g^{-1}$) ^a	V_{total} do poro ($cm^3 g^{-1}$)	r_{medio} do poro (Å) ^b
56,4	0,32	40,1

^aMétodo BET Multipoint

^bMétodo BJH

Na **Figura 16** são apresentados os gráficos de volume de poros e raio de poros respectivamente do **Catalisador 2** e na **Tabela 15** estão os valores de área superficial (AS) e volume e raio(r) dos poros do catalisador representado nos gráficos.

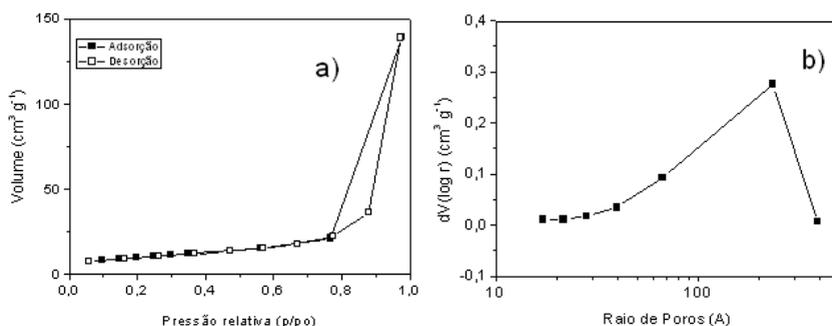


Figura 16. a) Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e b) Distribuição do tamanho do poro para o **Catalisador 2**.

Tabela 15. Resultados da análise da área superficial, volume e tamanho de poros para o **Catalisador 2**.

Catalisador 2		
AS BET (m^2g^{-1}) ^a	V_{total} do poro (cm^3g^{-1})	Rmédio do poro (Å) ^b
29,2	0,21	66,6

^aMétodo BET Multipoint

^bMétodo BJH

A IUPAC define 6 padrões específicos de isotermas e, com os resultados obtidos da análise dos catalisadores é possível relacionar o perfil das isotermas com os padrões já definidos. O perfil das isotermas e da histerese e a distribuição do tamanho dos poros indicam isotermas do Tipo IV da classificação IUPAC, típicas de sólidos com poros razoavelmente grandes, neste caso mesoporos.

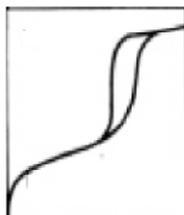


Figura 17. Perfil típico de uma isoterma tipo IV segundo a IUPAC.

Os resultados obtidos apresentados sugerem que, o **Catalisador 2**, dopado com Érbio e cuja rota sintética aparentemente não destruiu as nanopartículas, possui uma área superficial um pouco maior que a do titanato de alumínio comercial, o mesmo acontece com o volume e o tamanho dos poros, aumento que já era de se esperar visto que a superfície do suporte foi modificada.

Tabela 16. Classificação do tamanho dos poros segundo seu diâmetro (Gregg & Sing, 1982).

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	$\varphi < 20$
Mesoporo	$20 < \varphi < 500$
Macroporo	$\varphi > 500$

O **Catalisador 1**, cuja rota sintética aparentemente destruiu as nanopartículas do suporte devido a dissolução parcial do titano de

alumínio, apresenta área superficial e volume de poros ainda maiores que a do **Catalisador 2**, porém o tamanho do poro é menor. Aparentemente, a presença de mesoporos um pouco maiores no **Catalisador 2**, pode ter grande influência na atuação do catalisador (aumentando a velocidade da reação).

4.3 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS CATALISADORES

A faixa de temperatura na qual a composição química dos catalisadores é praticamente fixa foi identificada utilizando-se a técnica de análise termogravimétrica (TGA). Neste tipo de análise é medida a variação de massa dos catalisadores em relação à temperatura e tempo quando as amostras são submetidas a uma programação controlada de temperatura.

A **Figura 18** mostra uma pequena perda de massa dos três catalisadores em questão, para temperaturas menores que 450 °C, temperatura na qual os três catalisadores foram calcinados.

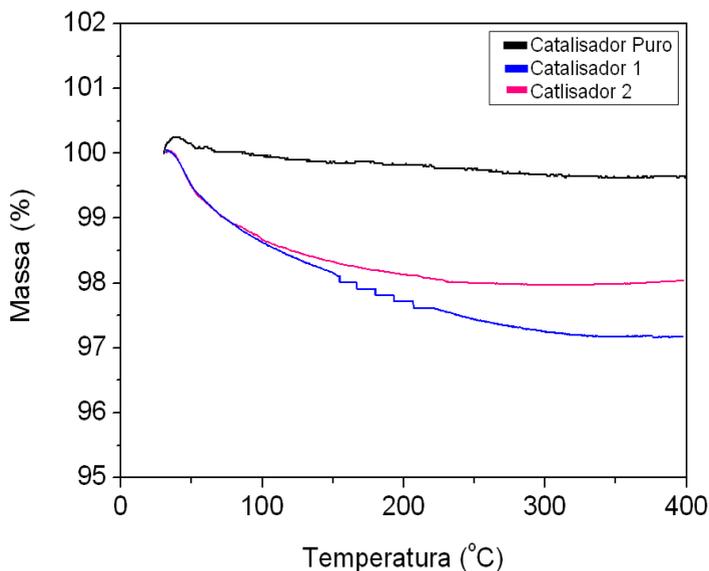


Figura 18. Perfil de TGA para os Catalisadores.

A perda de massa foi muito pequena, cerca 0.5% para o **Titanato de Alumínio**, 2% de perda de massa para o **Catalisador 2** e 3% para o

Catalisador 1. Isso se deve a inexistência de matéria orgânica e pouquíssima água presente na superfície da amostra. A diferença entre os 3 materiais analisados corresponde, provavelmente, à umidade adquirida.

4.4 ESTRUTURAS DOS CATALISADORES

Os pós dos catalisadores em estudo foram analisados por XRD, permite caracterizar materiais sólidos. O Método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas permite relacionar os valores dos parâmetros estruturais da amostra com os dados da difração e obter então os parâmetros que caracterizam a forma da largura e perfil dos picos (Baig *et al.*, 1998).

A partir da análise da largura e do perfil dos picos de difração (Ajuste de Rietveld) é possível obter uma análise microestrutural do pó, que fornece a distribuição de fases da amostra analisada bem como a forma e o tamanho dos cristalitos. Analisando o ruído de fundo, é possível quantificar a fase amorfa do material analisado (Young, 1995).

Neste caso não foi possível obter nem forma nem tamanho de cristalitos, isso porque os materiais analisados apresentam majoritariamente fase amorfa. Foi possível apenas a obtenção das fases presentes no material, como pode ser observado nos espectros de XRD dos catalisadores a seguir (Figuras 19, 20 e 21).

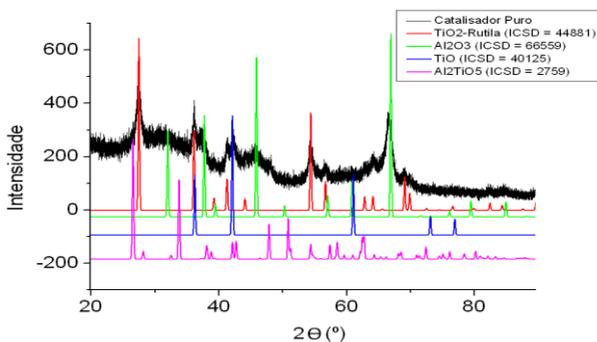


Figura 19. Espectro de XRD do titanato de alumínio calcinado à 450°C.

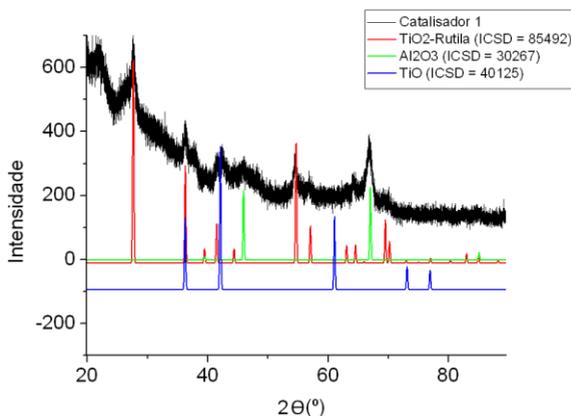


Figura 20. Espectro de XRD do **Catalisador 1** calcinado à 450°C.

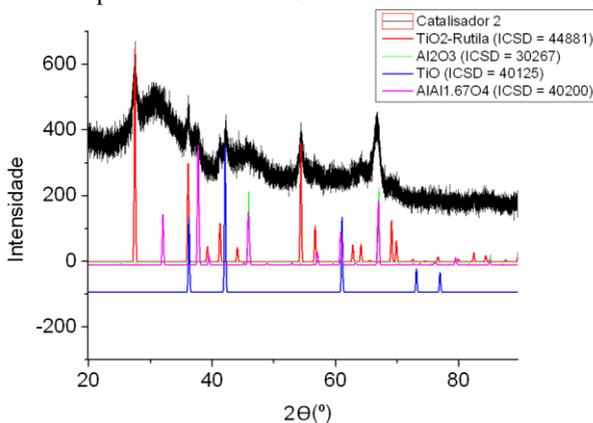


Figura 21. Espectro de XRD do **Catalisador 2** calcinado à 450°C.

A análise comparativa dos espectros permite perceber que, a estrutura cristalina do **Catalisador 2** está bem próxima da estrutura cristalina do Titanato de Alumínio não dopado, o que não acontece com o **Catalisador 1**, já que este teve sua estrutura destruída devido a rota sintética. Outro fator de interesse é que a estrutura da fase cristalina, do suporte dos catalisadores dopados com érbio, são basicamente uma mistura de óxido de alumínio e dióxido de titânio.

4.5 ESTUDO DAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS DOS CATALISADORES E DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES

A análise da morfologia dos catalisadores foi realizada utilizando microscopia eletrônica de varredura (STEM). Para realização das análises, as amostras foram dispersas em etanol, sonicadas e em seguida, adicionadas sobre grids. Além das imagens, foi obtida também a quantificação dos elementos presentes nos catalisadores a partir da Microanálise por Energia Dispersiva (EDX).

Neste caso, foram avaliados apenas o titanato de alumínio não dopado e o **Catalisador 2**, já que a partir das diversas caracterizações obtidas ficou comprovado que o **Catalisador 1** foi mineralizado, ou seja, teve suas nanopartículas destruídas. A **Figura 22** apresenta duas imagens do titanato de alumínio com diferentes resoluções, mostrando partículas perfeitamente esféricas e de tamanhos não uniformes.

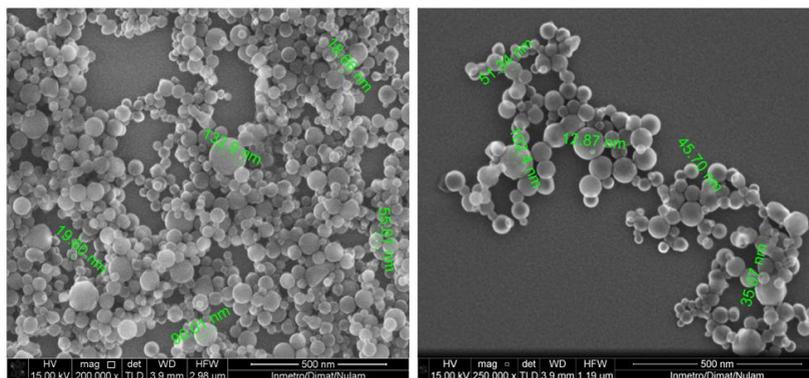


Figura 22. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (STEM) do titanato de alumínio em magnificações de 200.000x e 250.000x, respectivamente.

Nestas imagens é possível ver a dispersão e o tamanho das partículas da amostra. A superfície do suporte em geral possui propriedades bem definidas, bem como estrutura e composição diferentes da do material dopado com Érbio (ver abaixo). Pode-se perceber que as partículas neste caso são bem dispersas, com tamanhos que variam entre 18 e 132 nm.

A quantificação dos elementos presentes no titanato de alumínio está na **Tabela 17** (Espectro disponível no **APÊNDICE A**). Deve ser notado que trata-se apenas de uma análise semi-quantitativa e, ainda que os valores diferem do esperado, são consistentes com a amostra, indicando que o

conteúdo de alumínio é maior que a de titânio. A análise quantitativa desta amostra (ver determinações quantitativas por XRFS) mostra resultados consistentes com os valores teóricos esperados.

Tabela 17. Análise semi-quantitativa do titanato de alumínio obtida por Microanálise por EDX.

Titanato de Alumínio		
Elementos	Concentração Teórica (%)	Concentração Obtida (%)
Al	29,7	37,6
Ti	26,3	17,4

Na **Figura 23** são apresentadas duas imagens do **Catalisador 2**, com diferentes resoluções.

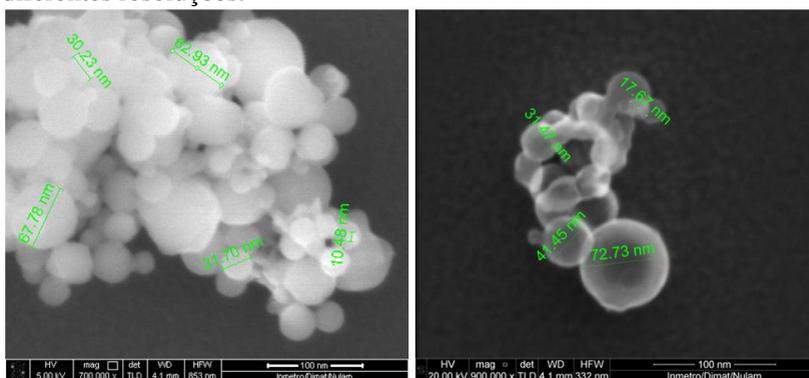


Figura 23. Imagens de Microscopia Eletrônica de varredura do **Catalisador 2** com magnificações de 700.000x e 900.000x respectivamente.

Nas imagens da **Figura 23** é possível constatar a dispersão e o tamanho das partículas da amostra. Comparando estas imagens com as obtidas para o titanato de alumínio não dopado é possível perceber que, as partículas continuam dispersas, porém agora essas partículas apresentam tamanhos um pouco menores. A mudança morfológica da superfície é visível, já que é possível observar uma superfície mais irregular, com a presença de aglomerados. Isto era esperado já que a dopagem do suporte com Er^0 , resulta na deposição de novos óxidos metálicos que provocam a modificação da superfície do suporte.

Na **Tabela 18** a seguir é apresentado o resultado obtido da quantificação dos elementos presente no **Catalisador 2**, a partir da microanálise por energia dispersiva (ver espectro no **APÊNDICE A**).

Tabela 18. Resultados de análise semi-quantitativa obtidos para o **Catalisador 2** através da Microanálise por Energia Dispersiva.

Catalisador 2		
Elementos	Concentração Teórica (%)	Concentração Obtida (%)
Al	29,7	28,1
Ti	26,3	19,6
Er	15,0	14,2

Como salientado anteriormente, este tipo de microanálise é semi-quantitativa, indicando apenas a presença de Al, Ti e Er presentes na amostra. Outra evidência da presença de érbio foi obtida através de espectros de refletância difusa de absorção dos catalisadores que podem ser vistos na **Figura 24**.

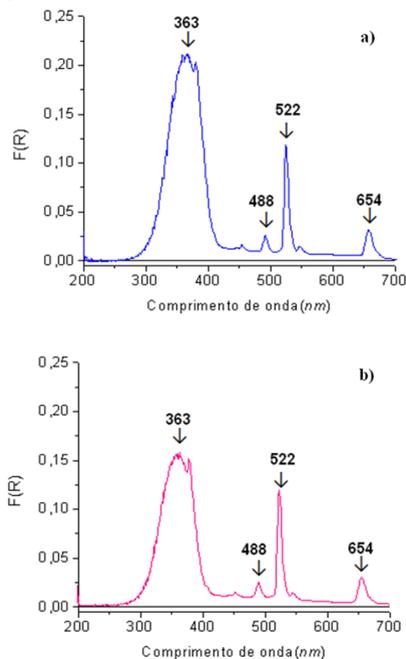


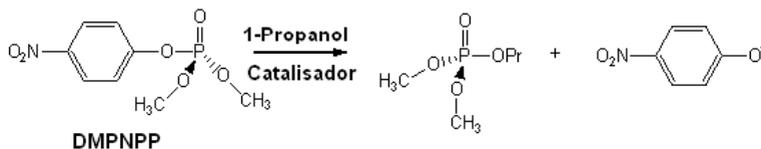
Figura 24. Espectro de refletância do **Catalisador 1** (a) e do **Catalisador 2** (b).

Os espectros apresentaram picos de maior intensidade próximos a 550nm característicos do Érbio, e picos próximos a 650nm, que aparentemente são característicos do titanato de alumínio, visto que é o único pico presente na análise do mesmo.

4.6 ESTUDOS CINÉTICOS DOS CATALISADORES

Os efeitos cinéticos dos três catalisadores foram acompanhadas em diferentes meios reacionais com substratos diferentes e em diferentes concentrações. Todos os testes catalíticos foram realizados com candidatos a catalisadores previamente secos na estufa a 105 °C por 2 h.

O titanato de alumínio e o **Catalisador 1** foram analisados na reação de propanólise do Paraoxon contendo uma concentração = $5,3 \times 10^{-3}$ M (ver esquema 1).



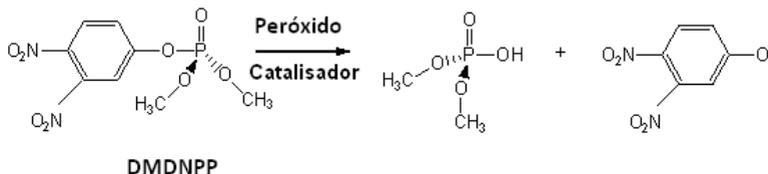
Esquema 1

Esta reação pode ser acompanhada por espectrofotometria UV-vis acompanhando o aumento de absorvância no comprimento de onda de máxima absorção do 4-nitrofenolato que é de 400 nm. Como a reação para ambos foi extremamente lenta não foi possível obter um perfil cinético detalhado, visto que observando o $\lambda_{\text{máx}}$ do paraoxon em 400 nm o titanato de alumínio demorou quase 30 horas para começar a reagir, e o **Catalisador 1**, apesar de mais rápido que o titanato de alumínio não dopado, foi acompanhado por quase 3 horas e a reação ainda não havia terminado.

Este resultado já era esperado visto que o titanato de alumínio não é um catalisador eficiente e, que aparentemente o **Catalisador 1** e aparentemente amorfo e teve a estrutura destruída.

O **Catalisador 2** também foi analisado na reação de propanólise do Paraoxon ($5,63 \times 10^{-3}$ M). O efeito catalítico pode ser visto no perfil cinético mostrado na imagem **a**) da **Figura 25**. A reação acontece rapidamente, em aproximadamente 45 minutos, o que é excelente quando comparado com os outros dois catalisadores. O mesmo catalisador foi testado em outro meio

reacional (H_2O_2 0,05M) sem refluxo, utilizando como substrato o DMDNPP (ver esquema 2).



Esquema 2

Como pode ser visto na imagem **b)** da **Figura 25**, o catalisador continua acelerando significativamente a reação em condições extremamente brandas.

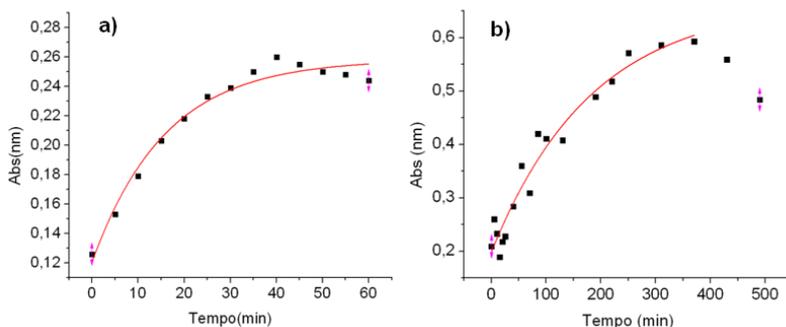


Figura 25. Perfil cinético do **Catalisador 2** na reação de propanólise com o DMPNPP **a)** e perfil cinético do **Catalisador 2** na reação com o DMDNPP **b)**.

Na **Tabela 19**, são apresentados os valores das constantes de velocidade obtidos para o **Catalisador 2** na reação de propanólise com o Paraoxon e na reação com o DMDNPP, bem como os respectivos coeficientes de correlação.

Tabela 19. Valores de constante de velocidade do **Catalisador 2** e respectivo coeficiente de correlação.

Substrato	k Obs (s^{-1})	r^2
DMPNPP	$1,05 \times 10^{-3}$	0,97
DMDNPP	$9,1 \times 10^{-5}$	0,95

5 CONCLUSÕES

- A partir da análise por XRFs, foi possível obter a composição química dos catalisadores. O **Catalisador 1** apresenta 44,4 % de Al_2O_3 , 31,3 % de TiO_2 e 20,3% de Er; na análise do **Catalisador 2** foi verificado que a composição é 47,8 % de Al_2O_3 , 37,9 % de TiO_2 e 10,2 % de Er.
- As determinações analíticas de área superficial (BET) e volume de poros (BJH), permitiram verificar que o **Catalisador 1** possui maior área superficial e maior volume de poro que o **Catalisador 2**
- As análises térmicas, obtidas até a temperatura de calcinação (450°), mostraram que não houve perda significativa de massa.
- Avaliando a estrutura dos catalisadores, a partir da difração de raios-x dos pós, pode-se determinar que:
 - i) os catalisadores são basicamente uma mistura de óxidos;
 - ii) o **Catalisador 1** difere estruturalmente do titanato de alumínio e do **Catalisador 2**.
- Através da Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão foi possível avaliar a morfologia do **Titanato de Alumínio** e do **Catalisador 2** e, ambos apresentaram partículas esféricas com bastante polidispersidade em escala nanométrica.
- As características estruturais e morfológicas avaliadas conferem ao **Catalisador 2** maior atividade catalítica. Isto foi observado comparando as reações de propanólise dos catalisadores em estudo, onde foi observado que a velocidade de reação do **Paraoxon** com o **Catalisador 2** foi consideravelmente mais rápida que aquela dos outros catalisadores examinados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, A. Química e tecnologia das terras raras. Série: *Tecnologia Mineral* n. 66, CETEM/CNPq. 1994.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. Physical chemistry of surfaces; 6th ed.; Wiley: New York, 1997.

ALMEIDA, E.; TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; Determination of Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As and Pb in liquid chemical waste by energy dispersive X-ray fluorescence, *J Radioanal Nucl Chem*, 2011, 287:351–355.

ALVES, N. P.; MORAES, D. N. de. Metrologia química e a utilização de materiais de referência em medições químicas. São José dos Campos: QUIMLAB - Universidade do Vale do Paraíba, 2003.

ASTM D7348- 08 Standard Test Methods for Loss on Ignition (LOI) of Solid. Acesso em : 15 de maio de 2014.

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3 ed. Porto Alegre: *Bookman*, 2006, 700.

BAIG, A.A., FOX, J.L., YOUNG, R.A., WANG, Z., HSU, J., HIGUCHI, W.I., CHHETTRY, A., OTSUKA, M.; Relationships Among Carbonated Apatite Solubility, Crystallite Size, and Microstrain Parameters, *Calcified Tissue International*, v. 64, n. 5, pp. 437–449, 1998.

BCR126A.https://irmm.jrc.ec.europa.eu/html/reference_materials_catalogue/catalogue/attachements/BCR-126A_cert.pdf. Acesso em : 15 de maio de 2014.

BCR032.https://irmm.jrc.ec.europa.eu/html/reference_materials_catalogue/catalogue/attachements/BCR-032_cert.pdf. Acesso em : 15 de maio de 2014.

BCR723.https://irmm.jrc.ec.europa.eu/html/reference_materials_catalogue/catalogue/attachements/BCR-723_cert.pdf. Acesso em : 15 de maio de 2014.

BERNARDES, A. A.; BULHOSA, M.C.S.; GONÇALVES, F.F.; D'OCA, M.G.M.; WOLKE, S.I.; Materiais SiO₂-TiO₂ para a Degradação Fotocatalítica de Diuron, *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 8, 2011, 1343-1348.

BOYDE, A; Pros and cons of critical point drying and freeze drying for SEM. *Scan Electr Microsc.*; v.2, p.303-314, 1978.

CALZA, C. ; DOS ANJOS, M. J. ; BRANCAGLION JR. , A.; DE SOUZA, S. M. ; LIMA , T. A. ; LOPES, R. TADEU ; Fluorescência de raios- x aplicada à Arqueometria ;Laboratório de Instrumentação Nuclear – COPPE/UFRJ; Instituto de Física – UERJ; Museu Nacional – UFRJ. *Revista Brasileira de Arqueometria*, Restauração e Conservação.v.1, n.6, p. 338 – 342, 2007.

DE JONG, K. P. Synthesis of supported metal and metal oxide catalysts.*Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, v. 237, p. 851-851. 2009.

DREXLER, E.; MINSKY, M.; Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology, *Knopf Doubleday Publishing Group*, 1987.

DRINKEL, E.; SOUZA, F.D.; FIEDLER, H.D.; NOME, F.; The chameleon effect in zwitterionic micelles: Binding of anions and cations and use as nanoparticle stabilizing agents; *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, n. 18 , p.26–34, 2013.

ENZWEILER, J.; WEBB, P.C, Determination of trace elements in silicate rocks by X-ray fluorescence spectrometry on 1:5 glass discs: comparison of accuracy and precision with pressed powder pellet analysis, *Chem. Geology*, 130, pp 195-202, 1996.

ENZWEILER J.; Espectrometria de Fluorescência de raio-X, 2010.

FIEDLER, H.D; DRINKEL, E.E; ORZECHOVICZ, B; LEOPOLDINO, E.C; SOUZA, F.D; ALMERINDO, G.I; PERDONA, C; NOME, F. Simultaneous Nondestructive Analysis of Palladium, Rhodium, Platinum,

and Gold Nanoparticles Using Energy Dispersive X-ray Fluorescence; *Analytical Chemistry*; Outubro, 2013.

FIGUEIREDO, M. C. H.; Introdução à geoquímica dos elementos terras raras, Bol.IG-USP, Sér.Cient. v.16, São Paulo 1985.

FUJISHIMA, A.; RAO, T.N.; TRYK, D.A.; Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1, 2000, 1–21.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; Adsorption, Surface Area and Porosity; *Academic Press*; London; p 41, 1982.

HASKIN, L.A.; HASKIN, M.A.; FREY, F.A.; WILDEMAN, T.R. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In: L.H. Ahrens (Ed.), *Origin and distribution of the elements*. Pergamon Press, London, p. 889-912, 196.

HONGMEI, D.; WENG, D.; WU, X. Effects of rare earth on thermostability and surface area of auto catalyst washcoats. *Journal of Alloys and Compounds*, v.311, p.26-29, 2000.

ISO Guide 30: Terms and definitions used in connection with reference material, 1992.

ISO Guia 34: Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência. Rio de Janeiro, 2004. .

KIM, I.J.; Thermal stability of Al₂TiO₅ ceramics for new diesel particulate filter applications-a literature review, *Journal of Ceramic Processing Research*. v. 11, n. 4, pp. 411-418, 2010.

KIM, K.; TSAY, O.G.; ATWOOD, D.A.; Churchill, D.G.; Destruction and Detection of Chemical Warfare Agents. *Chem.Rev.*, 111, 5345-5403, 2011.

KIRBY, A. J.; MEDEIROS, M.; OLIVEIRA, P. S. M.; ORTH, E. S.; BRANDÃO, T. A. S.; WANDERLIND, E. H.; AMER, A.; WILLIAMS, N. H.; NOME, F. Activating Water: Important Effects of Non-leaving Groups on the Hydrolysis of Phosphate Triesters. *Chem-Eur. J*, 17, 14996, 2011.

KIRBY, A. J.; MORA, J.R. NOME, F.; New light on phosphate transfer from triesters, *Biochimica et Biophysica Acta.*, 1834, 454-463, 2013.

KUNG, H. H.; KUNG, M. C.; Heterogeneous catalysis: what lies ahead in nanotechnology; *Appl. Catal.*, 246,193, 2003.

LIDE, D. R.; CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82 Ed., CRC Press LLC, p. 4-132, 2002.

MANNHEIMER, W. A. Microscopia dos Materiais; *E-papers* Serviços Editoriais: Rio de Janeiro, 2002.

MARTINS, T.S.; HEWER, T.L.R.; FREIRE, R.S.; Cerium: catalytic properties, technological and environmental applications, *Quím. Nova*, v.30, n.8, 2007.

MCNAUGHT, A.D; WILKINSON, A.; IUPAC.Compendium of Chemical Terminology. "The Gold Book"; Blackwell Scientific Publications, 1997.

"Metrology in Chemistry - A New Challenge for the Americas", *INMETRO*, Rio de Janeiro, Brasil, 1998.

MILLER, J.N; MILLER, J.C.; Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry; 6th ed, *Pearson Education Limited*, p.110-127, 2010.

MORISHIMA, H.; KATO, Z., SAITO, K.; YANO, T., OOTSUKA, N.; Synthesis of aluminium titanate-mullite composite having high thermal shock resistance; *J. Mater. Sci.Lett.* 6, 389,1987.

MOURA, S.S.; DA COSTA, S.R.R; Estudo da utilização de materiais de referência nas análises de água por laboratórios envolvidos no sistema de acreditação; *Prod*,v.19 n.2 São Paulo 2009.

NASCIMENTO FILHO, V. F.; Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (ED-XRFS) e por Reflexão Total (TXRFS); Depto Ciências Exatas/ESALQ; Lab de Instrumentação Nuclear/CENA; Julho, 1999.

NASCIMENTO, V. F., MENDES, M. ; CARNEIRO, A. E. V. ; N. SILVA, L. R.; Emprego da análise por fluorescência de de raios x com dispersão de

energia na pesquisa agrônômica. *Anais do I Encontro Nacional de Aplicações Nucleares*, 2: 67 - 79, 1991.

OKADA, K. ; SAITO, Y. ; HIROKI, M. ; TOMITA, T.; TOMURA, S.; Water Vapor Sorption on Mesoporous Gamma-Alumina Prepared by the Selective Leaching Method, *Journal of Porous Materials*. Vol.4, 1997, 253.

PADILHA, A.F.; AMBROZIO FILHO, F. Técnicas de Análise Microestrutural, Hemus Editora Limitada, São Paulo, 190 páginas, 1985.

RASHBA, E.; GAMOTA, D.; Anticipatory standards and the commercialization of nanotechnology; *J. Nanoparticle Res.* , 5, 401, 2003.

RIBEIRO, C. T. M. ; ZANATTA, A. R. ; SARTORI, J. ; NUNES, L. A. O. ; Espectroscopia óptica de vidros fluorindatos dopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} , *Quím.Nova* , v.21, n.4, 1998.

SOMORJAI, G. A.; BORODKO, Y. G.; Research in nanosciences-Great opportunity for catalysis science; *Catal.Lett.* , 76, 1, 2001.

TAN, Y. H.; DAVIS, J. A.; FUJIKAWA, K.; GANESH, N. V.; DEMCHENKO, A. V.; STINE, K. J. Surface area and pore size characteristics of nanoporous gold subjected to thermal, mechanical, or surface modification studied using gas adsorption isotherms, cyclic voltammetry, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscopy. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 14, p. 6733-6745. 2012.

VIEIRA, L. D.; BURATTO, S.C.; BUENO, P.; NOME, R.A.; HOFFMAN, N.; GABORIM, A.; ATVARIS, T.D.Z.; FIEDLER, H.D.; NOME, F.; Estudo da associação de Pb^{2+} e Lantanídeos na interface água e TiO_2 , *XIX Encontro de Química da Região Sul*, 2012.

YEN, W. M.; Optical Spectroscopy of Glasses; Zschokke, I., Ed.; D. Reidel Publishing Company; *Dordrecht*; p. 23, 1986.

YOLEVA, A.; HRISTOV, V.; DJAMBAZOV, S.; Aluminum titanate Ceramic with Mullite Addition, *Ceramics Silikáty*, 53, 20-24 (2009).

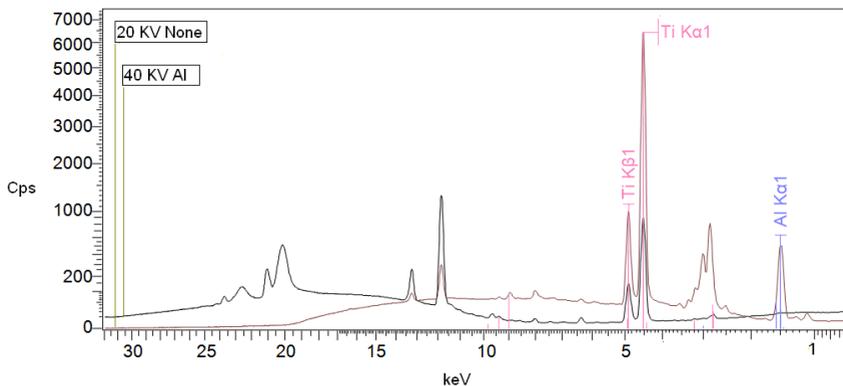
YOUNG, R. A. ; The Rietveld Method; *Oxford Science Publications*, 1995.

ZIMMERMANN, L.M. ; SILVA, A.F. ; MEDEIROS, M. ; BRUCH, J. ; SOUZA, A.J. ; NOME, R.A. ; FIEDLER, H.D. ; NOME, F. Quantitative Treatment of Magnesium Ion Adsorption at the gamma-Al₂O₃ Water Interface. *Journal of Physical Chemistry. C*, 114, 15078-15083, 2010.

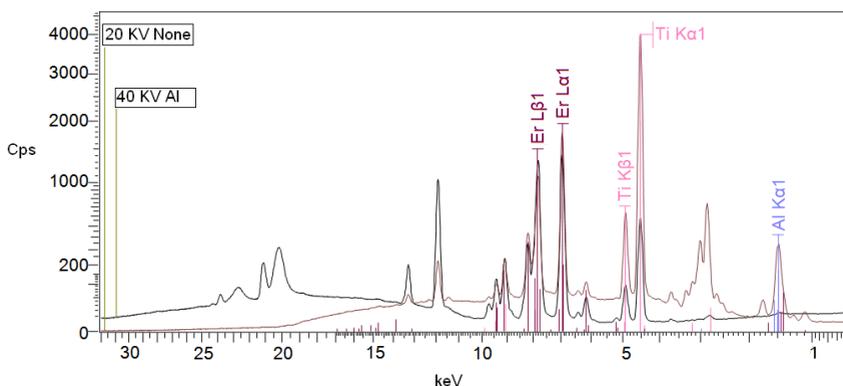
ZIMMERMANN, L. M.; ALMERINDO, G. I .; MORA, J.R.; BECHTOLD, I.H.; FIEDLER, H.D.; NOME, F.; Degradation of Methyl Paraoxon in the Presence of Mg²⁺-Al³⁺ Mixed Oxides. *J. Phys. Chem. C*, 117 (49), p. 26097–26105, 2013.

APÊNDICE A

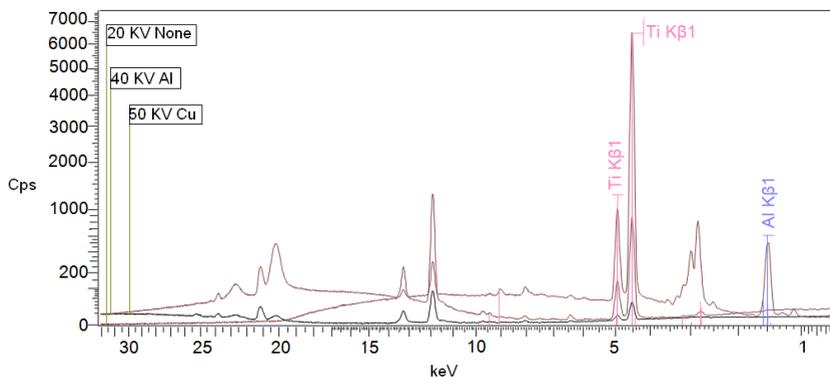
Espectros



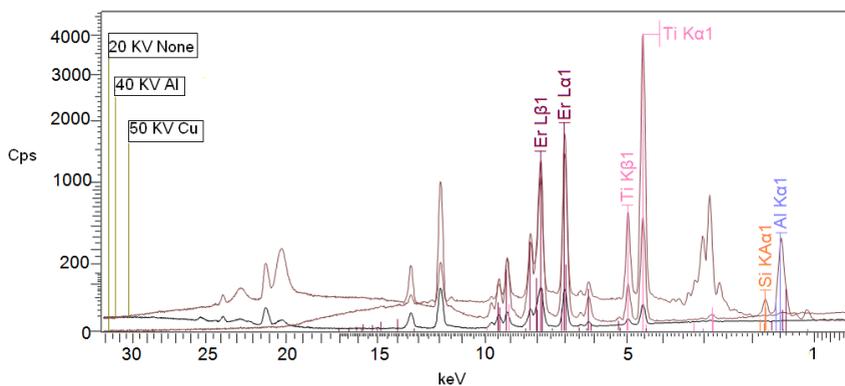
A1. Espectro de Fluorescência de Raios-x do **Titanato de Alumínio**. As energias representadas foram determinadas e detectadas, independentemente, de diferentes formas com: 1º) 20 KV, sem filtro; 2º) 40 KV, filtro de Al 500 µm.



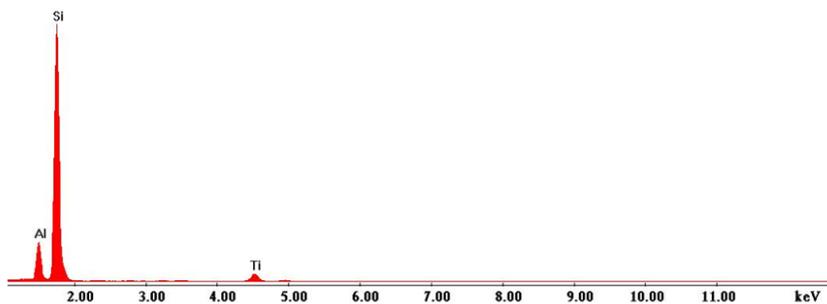
A2. Espectro de Fluorescência de Raios-x do **Catalisador 1**. As energias representadas foram determinadas e detectadas, independentemente, de diferentes formas com: 1º) 20 KV, sem filtro; 2º) 40 KV, filtro de Al 500 µm.



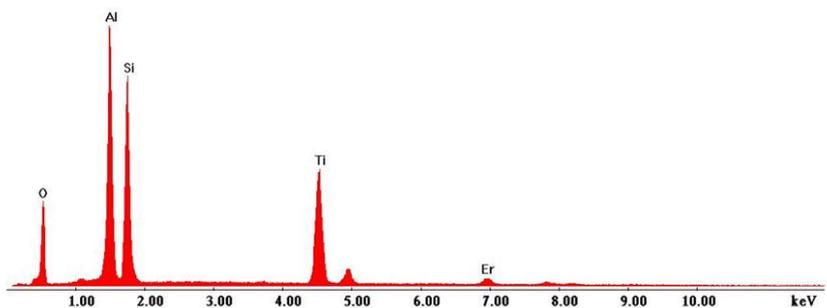
A3. Espectro de Fluorescência de Raios-x do **Titanato de Alumínio**. As energias representadas foram determinadas de diferentes formas com: 1º) 20 KV, sem filtro; 2º) 50 KV, filtro de Cu 250 μm e; 3º) 40 KV, filtro de Al 500 μm .



A4. Espectro de Fluorescência de Raios-x do **Catalisador 1**. As energias representadas foram determinadas de diferentes formas com: 1º) 20 KV, sem filtro; 2º) 50 KV, filtro de Cu 250 μm e; 3º) 40 KV, filtro de Al 500 μm .



A5.Espectro referente à microanálise por energia dispersiva do TITANATO DE ALUMINIO obtida a partir do S-TEM.



A6.Espectro referente à microanálise por energia dispersiva do **Catalisador 2** obtida a partir do S-TEM.

APÊNDICE B

Tabelas

B1. Resultados obtidos para o BCR®-723 por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.

ROAD DUST		
Elementos	Concentração Certificada(%)	Concentração Obtida(%)
Al	$3,75 \pm 0,22$	$4,9 \pm 0,16$
Ti	$2,58 \pm 0,13$	$2,94 \pm 0,16$

LOI = $25,4 \pm 0,4$ (Perda ao Fogo = principalmente $H_2O + CO_2$)

B2. Resultados obtidos para o BCR®-032 por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.

ROCHA MARROQUINA		
Elementos	Concentração Certificada(%)	Concentração Obtida(%)
Al_2O_3	$0,55 \pm 0,06$	0,56
TiO_2	0,0171	-----

LOI = $6,6 \pm 0,3$ (Perda ao Fogo = principalmente $H_2O + CO_2$)

B3. Resultados obtidos para o BCR®-126A por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.

LEAD GLASS		
Elementos	Concentração Certificada(%)	Concentração Obtida(%)
Al_2O_3	$0,126 \pm 0,013$	0,20
TiO_2	-----	-----