

UFG  
IQ

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

G  
U  
S  
T  
A  
V  
O  
  
A  
M  
O  
R  
I  
M  
  
S  
A  
N  
T  
O  
S

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO  
DE COMPÓSITOS MESOPOROSOS  
DE SÍLICA-ÓXIDO DE COBALTO E  
AVALIAÇÃO CATALÍTICA NA REAÇÃO  
DE REDUÇÃO DE NO COM CO.

GUSTAVO AMORIM SANTOS

ORIENTADORA: PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. PATRÍCIA POMMÉ CONFESSORI  
SARTORATTO.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

GOIÂNIA- 2010

2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Síntese e caracterização de compósitos  
mesoporosos de sílica-óxido de cobalto e  
avaliação catalítica na reação de redução de  
NO com CO.**

**Gustavo Amorim Santos**

Dissertação apresentada ao Instituto  
de Química da Universidade Federal  
de Goiás como exigência parcial  
para obtenção do título de mestre  
em química.

**Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Patrícia Pommé Confessori  
Sartoratto**

**Goiânia**

**2010**



Dedico este trabalho a meus pais,  
Silvânia Batista de Amorim e Saulo  
José Pereira dos Santos, pelo bem  
mais valioso a mim conferido; a  
vida.

“Sonhar o sonho impossível,  
Sofrer a angústia implacável,  
Pisar onde os bravos não ousam,  
Reparar o mal irreparável,  
Amar um amor casto à distância,  
Enfrentar o inimigo invencível,  
Tentar quando as forças se esvaem,  
Alcançar a estrela inatingível.  
Essa é a minha busca”

*Don Quixote*

“Nenhum trabalho de qualidade pode ser feito sem concentração e auto-sacrifício, esforço e dúvida.”

*Max Beerbhom*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à minha orientadora professora doutora Patrícia Patrícia Pommé Confessori Sartoratto, por todo incentivo na dissertação e, principalmente, pelas inúmeras vezes em que demonstrou que é preciso esforço, trabalho e determinação no alcance dos objetivos.

Ao professor doutor Ernesto Antonio Urquieta González pela atenção, calma e simpatia a mim dispensadas.

À professora doutora Emilia Celma de Oliveira Lima pela coordenação do projeto PROCAD que possibilitou parte do meu trabalho.

À Cristiane Alves Sierra Pereira, atualmente aluna de doutorado na UFSCar, que contribuiu enormemente com a realização dos testes catalíticos e auxiliou no processo intelectual de interpretação dos dados.

Ao Alano Viera da Silva Neto, atualmente aluno de doutorado na UFSCar, pela contribuição com auxílio nas medidas de TPR e nos testes catalíticos.

Agradeço também ao River Magalhães pelos incotáveis fins de semanas em que foi parceiro de trabalho no laboratório 215 e aos demais colegas pela amizade em todos os momentos, Regiane, Luiza, Kelly, Robson, ao Wesley e Eloiza, Renato Cândido, Michelly, Thiago, Alécia.

À Capes pelo suporte financeiro.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	X
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xv
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	xvi
<b>RESUMO</b> .....	xvii
<b>ABSTRACT</b> .....	xix
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1. Sílica porosa: obtenção e caracterização.....	1
1.2. Óxido de cobalto: obtenção de nanopartículas e dispersões coloidais.....	6
1.2.1. Nanopartículas de óxido de cobalto.....	6
1.2.2. Dispersões coloidais de nanopartículas .....	10
1.3. Materiais compósitos de sílica e óxido de cobalto.....	13
1.3.1. Métodos de Obtenção dos compósitos de sílica-óxido de cobalto.....	14
1.3.1.1 Incorporação de cobalto após síntese da matriz de sílica.....	14
1.3.1.2 Incorporação de cobalto durante a síntese da matriz de sílica ( <i>in –situ</i> ).....	16
1.3.2. Atividade dos catalisadores de óxido de cobalto (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) nas reações de redução de NO a N <sub>2</sub> com oxidação do CO a CO <sub>2</sub> ...	17
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	20
2.1. Objetivo geral.....	20
2.2. Objetivo específico.....	20

<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	21
3.1. Preparação de nanopartículas e dispersões coloidais de óxido de cobalto.....	21
3.1.1. Reagentes utilizados na preparação das nanopartículas e das dispersões coloidais de óxido de cobalto.....	21
3.1.2. Síntese das nanopartículas de hidróxido de cobalto, $\text{Co}(\text{OH})_2$ .....	22
3.1.3. Preparação da dispersão coloidal de nanopartículas de hidróxido de cobalto, $\text{FI}(\text{OH})$ .....	22
3.1.4. Preparação de nanopartículas de óxido de cobalto, $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	25
3.1.5. Preparação da dispersão coloidal de nanopartículas de óxido de cobalto, $\text{FI}$ .....	25
3.1.6. Preparação da dispersão coloidal de nanopartículas de óxido de cobalto recobertas com bicamada de ácido láurico, $\text{FL}$ .....	25
3.2. Preparação de compósitos a base de sílica - óxido de cobalto.....	27
3.2.1. Reagentes utilizados na preparação dos compósitos.....	27
3.2.2. Síntese de compósitos de óxido de cobalto e sílica utilizando-se dispersões coloidais de $\text{Co}_3\text{O}_4$ $\text{FI}$ e $\text{FL}$ .....	27
3.2.3. Síntese de compósito de óxido de cobalto, óxido de cério e sílica utilizando-se a dispersão coloidal de $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{FL}$ .....	29
3.2.4. Síntese de compósitos de óxido de cobalto e sílica utilizando-se nitrato de cobalto.....	29
3.2.5. Síntese de compósito de óxido de cobalto e sílica utilizando-se dispersão coloidal de hidróxido de cobalto, $\text{FI}(\text{OH})$ .....	30
3.2.6. Síntese dos compósitos de óxido de cobalto e sílica utilizando-se dispersão coloidal de $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{FI}$ , e ácido cítrico como formador de porosidade.....	30
3.2.7. Síntese de sílica em meio básico, $\text{SiO}_2$ .....	30
3.3. Caracterização dos compósitos.....	32
3.3.1. Análise química do teor de cobalto.....	32
3.3.2. Análise do teor de cério.....	32



3.3.3. Difractometria de raios-X (DRX).....	33
3.3.4. Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR).....	34
3.3.5. Análises de adsorção e dessorção de nitrogênio.....	34
3.3.6. Análises termogravimétricas e térmicas diferencial (TG/DTA).....	35
3.3.7. Análise de redução a temperatura programada (TPR).....	35
3.4. Avaliação dos compósitos de sílica-óxido de cobalto como catalisadores na redução do NO com CO.....	36
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>37</b>
4.1. Composição e características estruturais dos compósitos de óxido de cobalto e sílica.....	37
4.1.1. Teor de cobalto e de cério nos compósitos.....	37
4.1.2. Caracterização dos compósitos por difratometria de raios-X.....	38
4.1.3. Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR).....	48
4.2. Avaliação do comportamento térmico dos compósitos .....	55
4.2.1. Análise termogravimétrica (TG).....	55
4.2.2. Análise térmica diferencial (DTA).....	62
4.2.3. Curvas de redução a temperatura programada (TPR).....	64
4.3. Características texturais dos compósitos de sílica-óxido de cobalto.....	72
4.4. Avaliação dos catalítica dos compósitos na reação de redução do NO a N <sub>2</sub> com oxidação do CO a CO <sub>2</sub> .....	79
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>84</b>
<b>6. ANEXOS.....</b>	<b>87</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>89</b>

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.** Representação dos diferentes tipos de poro: (a) pote de tinta (b) cilíndrico aberto (c) cilíndrico fechado e (d) cônico (GIMENEZ; FERREIRA; ALVES, 2002).

**Figura 2.** Representação da isoterma do tipo IV, apresentando histerese do tipo H2 (TEIXEIRA; COLTINHO; GOMES, et al., 2001).

**Figura 3.** Representação da formula estrutural do Tween (ZHAO *et al.*, 1998).

**Figura 4.** Fluxograma da preparação de nanopartículas de óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) pelo método de precipitação do hidróxido de cobalto seguido por decomposição térmica (YANG *et al.*, 2010).

**Figura 5.** Representação esquemática da concentração de contraíons (+) ao redor de duas esferas carregadas eletricamente (SHAW, 1992).

**Figura 6.** Representação esquemática da origem microscópica da estabilização entrópica (HUNTER, 1986).

**Figura 7.** Representação esquemática de: a) unidades com monocamadas de ácido graxo e b) unidades com bicamadas de ácido graxo (XU *et al.*, 2004).

**Figura 8.** Fotografias do procedimento utilizado na preparação das nanopartículas de hidróxido de cobalto,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ : a) início do gotejamento da solução de nitrato de cobalto hexaidratado na solução de hidróxido de sódio; b) após 2 minutos de gotejamento; c) após 5 minutos de agitação e d) decorridos os 10 minutos de agitação.

**Figura 9.** Fotografias das etapas de preparação do fluido iônico de nanopartículas de hidróxido de cobalto: a) mistura submetida à centrifugação b) sólido peptizado após lavagem com água destilada; c) mistura sendo sonicada e d) fluido iônico de hidróxido de cobalto,  $\text{FI}(\text{OH})$ .

**Figura 10.** Fotografias das etapas de preparação do fluido de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com bicamada de ácido láurico: a) fluido iônico (FI) sendo aquecido a  $60^\circ\text{C}$  sob agitação; b) separação de fases do sistema, após a adição de ácido láurico e c) dispersão coloidal denominada fluido de ácido láurico (FL) obtida após o ajuste do pH.

**Figura 11.** Fotografias das etapas de preparação dos materiais compósitos SiCo-FI e SiCo-FL.: a) gotejamento da solução de hidróxido de amônio na mistura TEOS e etanol; b) hidrólise e condensação do TEOS; c) evaporação do solvente e ajuste do volume com água; d) adição da dispersão coloidal do óxido de cobalto no sol de sílica; e) sol de sílica-óxido de cobalto em bandeja de plástico para gelificação e secagem; f) compósito sílica-óxido de cobalto após calcinação.

**Figura 12.** Difratomogramas de raios-X das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e de  $\text{CoOOH}$ .

**Figura 13.** Difratomogramas das nanopartículas de a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e dos géis secos de b)  $\text{CoOOH}$ , c) SiCo-S e d) SiCoCe-S.

**Figura 14.** Difratomogramas das nanopartículas de a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e dos géis secos b) SiCo-FL, c) SiCoCe-FL e d) SiCo-FI.

**Figura 15.** Difratoograma do gel seco precursor do compósito SiCo-OH.

**Figura 16.** Difratoogramas de raios-X do compósito SiCo-S calcinado a 700 °C e das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

**Figura 17.** Difratoograma de raios-X do compósito SiCoCe-S calcinado a 700 °C.

**Figura 18.** Difratoogramas de raios-X de a) nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e dos compósitos calcinados b) SiCo-FL e c) SiCoCe-FL.

**Figura 19.** Difratoogramas de raios-X dos compósitos SiCo-FI e SiCo-OH após calcinação.

**Figura 20.** Difratoogramas de raios-X do compósito SiCoAc-FI antes e após calcinação.

**Figura 21.** Espectros de infravermelho dos sólidos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoOOH}$ .

**Figura 22.** Espectros de infravermelho de: a) sílica e géis de SiCo-S e SiCoCe-S, e b) sólido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e compósitos SiCo-S e SiCoCe-S calcinados.

**Figura 23.** Espectros de infravermelho do compósito SiCo-FI antes (gel) e após calcinação.

**Figura 24.** Espectros de infravermelho de: a) géis de SiCoCe-FL, SiCo-FL e ácido láurico e b) compósitos SiCoCe-FL e SiCo-FL calcinados.

**Figura 25.** Espectros de infravermelho do gel, do ácido cítrico e do compósito calcinado de SiCoAc-FI.

**Figura 26.** Espectros de infravermelho do gel e do compósito SiCo-OH calcinado.

**Figura 27.** Curvas de TG e DTA dos compósitos não calcinados (géis secos) SiCo-S, SiCoCe-S, SiCo-OH, e do  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

**Figura 28.** Curvas de TG e DTA dos compósitos não calcinados (géis secos) SiCo-FL, SiCoCe-FL, SiCoAc-FI e SiCo-FI.

**Figura 29.** Perfil de redução termoprogramada (TPR) das nanopartículas de óxido de cobalto, sólido  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

**Figura 30.** Perfil de redução termoprogramada (TPR) dos compósitos calcinados: a) SiCo-S e b) SiCoCe-S.

**Figura 31.** Perfil de redução termoprogramada dos compósitos calcinados: a) SiCo-OH e b) SiCo-FI.

**Figura 32.** Perfil de redução termoprogramada do compósito SiCo-FL calcinado.

**Figura 33.** Perfil de redução termoprogramada do compósito SiCoCe-FL calcinado.

**Figura 34.** Perfil de redução termoprogramada do compósito SiCoCe-FL calcinado.

**Figura 35.** Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  dos compósitos SiCoCe-S, SiCo-S e  $\text{SiO}_2$ .

**Figura 36.** Curvas de distribuição de diâmetros de poro dos compósitos SiCoCe-S, SiCo-S e  $\text{SiO}_2$ .

**Figura 37.** Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  dos compósitos SiCo-FI, SiCo-FL e SiCoCe-FL.

**Figura 38.** Curvas de distribuição de diâmetros de poro dos compósitos SiCo-FI, SiCo-FL e SiCoCe-FL.

**Figura 39.** Curvas de Isoterma para os compósitos: a) SiCo-FI, SiCo-S, SiCo-OH e SiCoAc-FI.

**Figura 40.** Curvas de distribuição de diâmetros de poro dos compósitos SiCo - OH, SiCo-FI, SiCo-S e SiCoAc-FI.

**Figura 41.** Conversão de óxido nítrico a nitrogênio e monóxido de carbono a dióxido de carbono sobre o catalisador SiCoAc-FI, em função da temperatura.

**Figura 42.** Conversão de óxido nítrico a nitrogênio e do monóxido de carbono a dióxido de carbono sobre o catalisador SiCo-FL, em função da temperatura.

**Figura 43.** Conversão de óxido nítrico a nitrogênio e do monóxido de carbono a dióxido de carbono sobre o catalisador SiCoCe-FL, em função da temperatura.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1.** Resumo dos compósitos preparados e os respectivos precursores de cobalto e de cério.

**Tabela 2.** Teor de cobalto e cério (porcentagem em massa) nos compósitos calcinados a 700 °C.

**Tabela 3.** Diâmetro médio dos domínios cristalinos do óxido de cobalto suportado no gel seco a 70 °C e nos compósitos calcinados a 700 °C.

**Tabela 4.** Eventos de perda de massa presentes nas curvas termogravimétricas dos compósitos não calcinados (géis secos).

**Tabela 5.** Porcentagens de perda de massa determinadas pelas curvas termogravimétricas dos compósitos não calcinados (géis secos).

**Tabela 6.** Picos máximos de temperatura obtidos das curvas de DTA para os compósitos preparados.

**Tabela 7.** Razões molares entre hidrogênio consumido e cobalto\* para os compósitos e temperaturas máximas de redução.

**Tabela 8.** Área superficial, volume e diâmetro de poros da sílica e dos compósitos.

## LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

B - largura à meia altura do pico de raios-X;

B.E.T – (Brunauer, Emmet e Teller)

B.J.H – (Barret Joiner e Holenda)

$D_{DRX}$  – diâmetro médio dos domínios cristalinos

DTA – análise térmica diferencial

DRX – difratometria de raios-X

EDX – energia dispersiva de raios-X

FI – fluido iônico

FL – fluido com bicamada de ácido láurico

FTIR – espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier.

MCM – Mobil Composition of Matter

SBA – Santa Barbara Amorphous

SiCo-FI(OH) - Compósito sintetizado com fluido iônico de  $\text{Co(OH)}_2$  em sol de sílica.

SiCo-FI – Compósito sintetizado com fluido iônico de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em sol de sílica.

SiCo-FL – Compósito sintetizado com dispersão aquosa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em bicamada de ácido láurico.

SiCo-S – Compósito sintetizado com sal de nitrato de cobalto hexaidratado ( $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) em sol de sílica.

SiCoAc-FI – Compósito sintetizado com dispersão aquosa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em bicamada de ácido láurico, utilizando ácido cítrico em sol de sílica.

SiCoCe-FL – Compósito sintetizado com dispersão aquosa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em bicamada de ácido láurico, utilizando nitrato de cério hexaidratado ( $\text{Ce(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) em sol de sílica.



SiCoCe-S – Compósito sintetizado com sal de nitrato de cobalto hexaidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), utilizando nitrato de cério hexaidratado ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) em sol de sílica.

$\text{SiO}_2$  – Sílica

TCD – detector de condutividade térmica.

TG – análise termogravimétrica

TPR – redução a temperatura programada

TEOS – tetraetoxissilano

$\theta_B$  = ângulo de Bragg;

$\lambda$  = comprimento de onda

u.a.– unidades arbitrárias

## RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia de síntese de compósitos de óxido de cobalto e sílica a partir de adaptações no método sol-gel do tipo Stöber. A principal novidade do procedimento consistiu na utilização de suspensões coloidais de nanopartículas de óxido ou hidróxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ), as quais foram previamente preparadas por precipitação de íons  $\text{Co}^{2+}$  em meio alcalino. Os compósitos de sílica-cobalto contendo teores de cobalto entre 8,4 e 11% (m/m) foram caracterizados por espectroscopia de absorção atômica (AA), difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica e térmica diferencial (TG/DTA), redução a temperatura programada (TPR) e adsorção/dessorção de nitrogênio. As características dos compósitos preparados empregando-se suspensões de nanopartículas foram comparadas com as de outros compósitos obtidos a partir de solução de nitrato de cobalto, sendo também avaliada a influência da adição de nitrato de cério e de ácido cítrico.

A metodologia desenvolvida mostrou-se reprodutível e os materiais obtidos apresentaram valores adequados de área superficial (300 a 567  $\text{cm}^2/\text{g}$ ) e diâmetro de poros (3,8 a 8,1 nm) para serem utilizados como catalisadores. Os compósitos preparados utilizando-se suspensões coloidais de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apresentaram, após calcinação, curvas de redução termoprogramada cujos picos máximos ocorreram em temperaturas relativamente baixas, na faixa de 275 a 520 °C, sugerindo a existência de interações fracas entre a sílica e o cobalto. O diâmetro médio dos cristalitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nesses compósitos variou entre 22 e 30 nm. No entanto, a utilização de ácido cítrico como agente formador de porosidade

na síntese desses compósitos provocou o aumento da interação sílica-cobalto, como resultado da dissolução das partículas de óxido de cobalto e formação de silicato de cobalto. A utilização de nitrato de cério nas sínteses não alterou as propriedades texturais dos compósitos, mas, como esperado, dificultou a redução do óxido de cobalto para cobalto metálico.

O compósito obtido a partir de suspensão coloidal de hidróxido de cobalto,  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>, por sua vez, apresentou tanto interações sílica-cobalto fracas como intermediárias, sendo de 12 nm o diâmetro médio dos cristalitos de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, após calcinação do material. Diferentemente dos compósitos preparados a partir das suspensões coloidais do óxido de cobalto, os compósitos que foram sintetizados utilizando-se solução de nitrato de cobalto mostraram, após calcinação, a presença silicato de cobalto e pequena quantidade de partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de diâmetros entre 11 e 17 nm. As curvas de TPR desses compósitos indicaram, como esperado, interações sílica-cobalto fortes.

Os compósitos foram avaliados na reação de redução do NO em N<sub>2</sub> com oxidação do CO a CO<sub>2</sub>. Para os compósitos em que foram utilizadas nanopartículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> previamente preparadas, na ausência de ácido cítrico, houve conversões máximas de até 90% do NO em N<sub>2</sub> e do CO em CO<sub>2</sub>. Isso ocorreu em temperaturas superiores a 600 °C. Por outro lado, a utilização do ácido cítrico concomitantemente à incorporação das nanopartículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, conduziu a taxas de conversões inferiores a 60%, em temperaturas superiores a 600 °C.

## ABSTRACT

In this work, a methodology for the synthesis of silica-cobalt oxide-based composites was developed by modifying the well known Stöber sol-gel method. The main novelty of the procedure was the use of colloidal suspensions of cobalt oxide or cobalt hydroxide nanoparticles ( $\text{Co}_3\text{O}_4, \text{Co}(\text{OH})_2$ ), which were previously prepared from the precipitation of  $\text{Co}^{2+}$  ions in alkaline medium. The silica-cobalt composites having cobalt contents (w/w) around 8.4 to 11% were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric and differential thermal analysis (TG/DTA), temperature programmed reduction (TPR) and adsorption/desorption of nitrogen. The characteristics of the composites which were prepared by employing the colloidal suspensions were compared to those exhibited by other composites which were obtained from cobalt nitrate solution. The influence of cerium nitrate and citric acid was also evaluated.

The methodology employed in the synthesis of nanoparticles and composites were reproducible and the prepared materials showed surface areas (300 to 567  $\text{cm}^2/\text{g}$ ) and pore diameters (3.8 to 8.1 nm) values which were considered appropriate to use them as catalysts. The calcined composites which were prepared using colloidal suspensions of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles showed TPR curves with maximum picks at relatively low temperatures, in the range of 275 to 520  $^\circ\text{C}$ , suggesting the existence of weak silica-cobalt interactions. The average diameter of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  crystallites varied from 22 to 30 nm. However, the use of citric acid as a pore-forming agent in the sol-gel synthesis led to composites with enhanced silica-cobalt interactions as a result of the dissolution of the cobalt oxide particles and

formation of cobalt silicate. The incorporation of cerium nitrate in the sol-gel mixture did not modify the textural properties of the composites but the reduction of cobalt oxide to metallic cobalt was retarded.

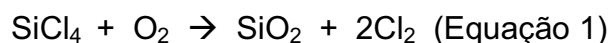
The composite which was obtained from the cobalt hydroxide,  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>, colloidal suspension showed weak silica-cobalt interactions as well as intermediate ones, the average diameter of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> crystallites being 12 nm. Differently from the composites obtained from colloidal suspensions, those which were synthesized using a cobalt nitrate aqueous solution presented mainly cobalt silicate and a low quantity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles of 11 and 17 nm. The TPR curves of these composites indicated very strong silica-cobalt interactions, as expected.

The composites were evaluated as catalysts in the reduction reaction of NO to N<sub>2</sub> with the oxidation of CO to CO<sub>2</sub>. The composites which were prepared from Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> colloidal suspensions without the use of citric acid as pore-forming agent showed maximum conversions as high as 90% for both NO to N<sub>2</sub> and CO to CO<sub>2</sub>, at temperatures above 600°C. On the other hand, the composite prepared using citric acid showed much lower conversions (60 %) at the same temperature.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Sílica porosa: obtenção e caracterização.

A sílica é um material utilizado em diversas aplicações, inclusive como suporte para catalisadores em diversas reações catalíticas, tais como a reação reforma a vapor de etanol (SANTOS et al., 2005; LIM, GU, OYAMA, 2010) e as reações de Fischer–Tropsch (DUTTA, 2004, DUNN, 2004, OKABE, 2004). Para produção de sílica, alguns autores (BUCKLEY et al., 1994) apontam o método sol – gel como sendo o mais adequado, pelo fato de produzir materiais de alta pureza e homogeneidade em temperaturas de síntese relativamente baixas. Este método permite que as propriedades morfológicas da sílica sejam facilmente controladas pela variação de parâmetros reacionais, enquanto que outros métodos de síntese como a deposição térmica a vapor que utiliza elevadas temperaturas e pressões, não são tão flexíveis (CHENG et al., 1998). A literatura também descreve alguns procedimentos de obtenção de sílica baseados na oxidação do tetracloreto de silício,  $\text{SiCl}_4$ , em alta temperatura, como mostra as equações (1) e (2). Este método é, inclusive, empregado na síntese da sílica comercialmente conhecida como ‘Aerosil’ (HAY; HAVAL, 1998, BOURGET et al., 1998).



A preparação da sílica pelo método sol-gel consiste basicamente em reações de hidrólise e condensação de precursores orgânicos de silício, na

presença de um catalisador, que pode ser um ácido ou uma base. Nessas reações são empregados os alcóxidos de silício,  $\text{Si}(\text{OR})_n$ , onde o grupo R pode ser, por exemplo, metila, etila, propila, isopropila, butila e terc-butila. Esses alcóxidos altamente eletronegativos fazem com que o átomo de silício seja susceptível a ataques nucleofílicos. Assim, a etapa de hidrólise de um alcóxido ocorre pela reação deste com água, gerando um grupo silanol ( $\text{Si-OH}$ ). Esta reação é oriunda de uma adição nucleofílica da molécula de água ao átomo de silício. No entanto, em uma segunda etapa reacional ocorre a condensação dos grupos silanóis ( $\text{Si-OH}$ ), levando à formação de ligações siloxano ( $-\text{Si-O-Si}-$ ), que resultam, após várias etapas de condensação, em uma rede tridimensional de sílica.

A sílica obtida pelo método sol-gel, utilizando-se um precursor alcóxido apropriado, pode ser classificada como micro, meso ou macroporosa, de acordo com a sua porosidade. A diferenciação de porosidade se dá a partir de intervalos de diâmetros médios dos poros presentes no material (GREGG; SING, 1982). O intervalo de diâmetros para os sólidos mesoporosos é estabelecido entre 2 e 50 nm, enquanto que para os microporosos os diâmetros ficam abaixo de 2 nm. No caso dos materiais macroporosos tem-se valores de diâmetro acima de 50 nm. A determinação desses valores é realizada mediante a utilização de técnicas de adsorção e dessorção de gases na superfície da sílica. Uma técnica bastante empregada para a determinação da distribuição de tamanho de poros baseia-se na adsorção de mercúrio utilizando-se um equipamento denominado porosímetro de mercúrio. Essa técnica não é adequada para avaliação de materiais contendo poros inferiores a 10 nm, sendo utilizadas técnicas de adsorção e dessorção de nitrogênio nesses casos. A classificação descrita acima é frequentemente questionada por alguns autores (ROUQUEROL et al., 1994) pelo fato de não estabelecer as características morfológicas dos poros do material. Existe outra classificação baseada no fenômeno de histerese das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, o qual ocorre devido à condensação capilar do gás no interior dos poros. Desta forma, o perfil das isotermas de adsorção/dessorção reflete tanto o tamanho como o formato dos poros do

material. Nesta perspectiva pode-se diferenciar, por exemplo, os poros de formato cilíndrico fechado, cilíndrico aberto e cônico daqueles de formato “pote de tinta”, os quais se encontram representados na figura 1.

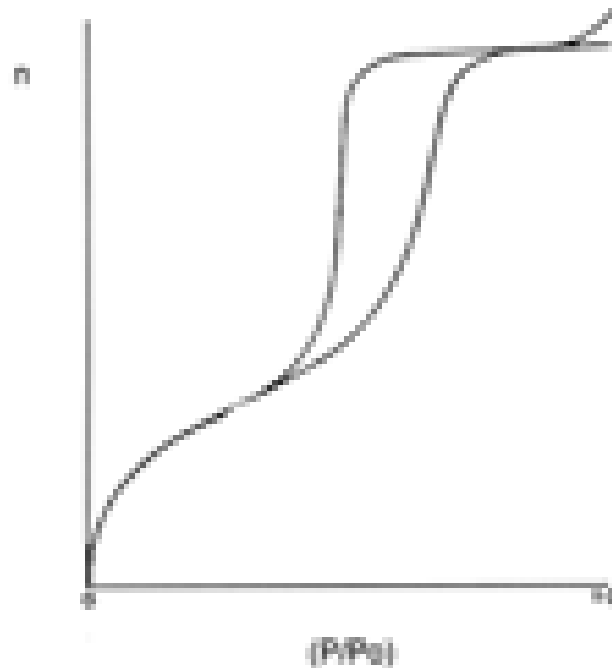


**Figura 1.** Representação dos diferentes tipos de poro: (a) pote de tinta (b) cilíndrico aberto (c) cilíndrico fechado e (d) cônico (GIMENEZ; FERREIRA; ALVES, 2002).

O poro com formato pote de tinta, apresentado na figura 1(a), possui uma extremidade fechada, sendo o raio do corpo do poro maior do que o da extremidade aberta. Esse tipo de poro também pode ser encontrado com variações do diâmetro ao longo do corpo. A isoterma característica do formato pote de tinta é apresentada na figura 2, onde se observa a isoterma do tipo IV com 2 ramos, o inferior da adsorção e o superior da dessorção. Esse tipo de isoterma é típico de material mesoporoso, apesar da ausência de histerese não significar necessariamente a ausência de poros. Nessa histerese ocorrem dois eventos: no primeiro (adsorção) uma quantidade  $n$  de gás condensa no interior dos poros em uma pressão menor do que ocorreria em um sólido não poroso, resultando no fenômeno de condensação capilar; no segundo (dessorção) ocorre a evaporação do gás adsorvido a uma pressão característica que é um evento dependente do formato do poro.



A partir da curva de histerese e de modelos de adsorção/dessorção é possível relacionar o fenômeno da condensação capilar e a distribuição de poros (GREEG; SING, 1982).

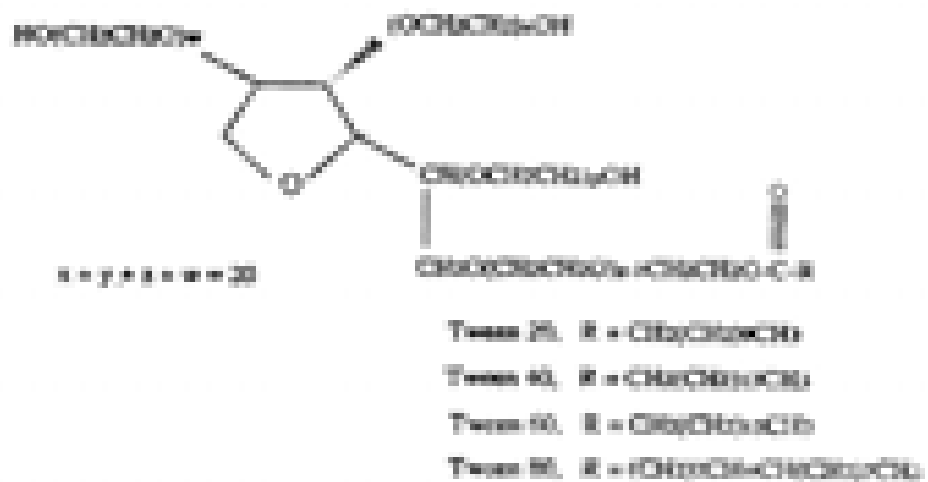


**Figura 2.** Representação da isoterma do tipo IV, apresentando histerese do tipo H2 (TEIXEIRA; COLTINHO; GOMES, et al., 2001).

Todo silicato possui poros resultantes da presença de cavidades e interstícios em sua estrutura, os quais podem ou não ser detectáveis (GIMENEZ; FERREIRA; ALVES, 2002). Apesar da presença de poros ser uma característica desses materiais, a literatura indica que a formação da porosidade na sílica é um processo que está diretamente relacionado ao método de síntese e às condições experimentais empregadas. No caso do método sol-gel, novas cavidades podem ser formadas pela utilização de uma substância orgânica, a qual é adicionada ao sol de sílica no início das reações de hidrólise e condensação, permanecendo no material após a transição de sol para gel. É importante destacar que o processo de formação dos poros é fortemente influenciado pela presença de grupos funcionais polares nos compostos orgânicos empregados, os quais podem

interagir com os grupos silanóis presentes no gel de sílica. Após sua formação e secagem, o gel é submetido a um tratamento térmico a fim de se remover toda a matéria orgânica que ocupa espaços na matriz de sílica (TAKAHASHI et al., 2000).

A maioria dos compostos utilizados como formadores e direcionadores de poros possuem, entre outros, grupos funcionais carboxílicos ( $-\text{COO}^-$ ), hidroxílicos ( $-\text{OH}$ ) ou amins ( $-\text{NH}_2$ ) em sua constituição (PANG; QIU; WEI, 2001, HUO *et al.*, 1996). Essas substâncias são, na sua grande maioria, tensoativos contendo grupos polares iônicos ou moleculares associados a uma longa cadeia carbônica, sendo também denominados surfactantes. Um exemplo importante é a família dos Tweens que são surfactantes com baixa toxicidade, os quais são freqüentemente utilizados na síntese de SBAs. Os Tweens (Monooleato de Sorbitan Etoxilado) diferem entre si pelo tamanho dos fragmentos de polioxido de etileno presentes na estrutura e pelo grupo R que substitui a carbonila do grupo ester, como ilustra a figura 3.



**Figura 3.** Representação da fórmula estrutural do Tween (ZHAO *et al.*, 1998).

Além da utilização de surfactantes, Takarrachi e colaboradores (1994) sintetizaram sílica amorfa pelo método sol-gel, utilizando-se tetraetoxissilano (TEOS), catálise ácida e compostos orgânicos como D-

glicose, D-maltose, ácido cítrico, ácido málico, ácido lático e ácido tartárico como agentes formadores de porosidade. Com essas substâncias foi possível controlar o diâmetro e o volume dos poros proporcionalmente à quantidade de matéria orgânica empregada.

Passada uma década, Lee e colaboradores (2005) também empregaram ácido cítrico como agente formador de poros, mas utilizaram duas diferentes metodologias sol-gel para comparação das características das sílicas obtidas. A primeira metodologia consistiu da produção de sílica a partir de tetraetoxissilano (TEOS) utilizando-se ácido nítrico como catalisador das reações de hidrólise e condensação. Nestas condições ácidas, formam-se redes poliméricas visto que na etapa de condensação dos grupos silanóis ocorre preferencialmente à formação de polímeros pouco ramificados de cadeia longa. A segunda consistiu inicialmente da produção de sílica coloidal a partir de tetraetoxissilano (TEOS) em solução alcoólica e em meio básico. Neste caso, as sílicas obtidas apresentaram valores de área superficial superiores a 1000 m<sup>2</sup>/g. O mecanismo de hidrólise e condensação em meio básico leva à formação de redes muito ramificadas ou, dependendo das condições de diluição e pH, formam-se inclusive esferas de diâmetro nanométrico. Lee e colaboradores (2007) obtiveram diferentes sílicas com diâmetros de poros entre 2 e 15 nm e volumes de poros de 0,6 a 1,4 cm<sup>3</sup>/g, variando-se apenas a quantidade de ácido cítrico utilizada na síntese sol – gel realizada em meio básico. Observou-se também que existe uma concentração máxima de ácido cítrico que pode ser utilizada e que acima desta ocorre cristalização do ácido, impossibilitando a formação dos poros.

## **1.2. Óxido de cobalto: obtenção de nanopartículas e dispersões coloidais.**

### **1.2.1. Nanopartículas de óxido de cobalto.**

Nas últimas décadas, diversas técnicas foram desenvolvidas para a preparação de nanopartículas (LIU *et al.*, 2010, CHEN; ZHANG; FU, 2007,

SMYTH,1992; WELLER, 1996) e, apesar da maioria das pesquisas se concentrarem na preparação de nanopartículas constituídas de metais nobres (PRADEEP; ANSHUP, 2009), a preparação, caracterização e aplicação de nanopartículas de óxidos de metais de transição como, por exemplo, os diversos óxidos de cobalto, também têm atraído interesse devido à sua importância em aplicações tecnológicas baseadas em suas propriedades magnéticas e catalíticas (CHRISTOSKAVA *et al.*, 1999). Há três tipos principais de óxidos de cobalto descritos na literatura: CoO contendo cobalto divalente,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  constituído por cobalto trivalente e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que é um óxido misto, apresentando cobalto divalente e trivalente em uma estrutura do tipo espinélio. Entre os vários óxidos de cobalto, o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apresenta importantes aplicações nas áreas de eletroquímica, magnetismo e catálise, sendo neste último caso um importante precursor de catalisadores para a reforma a vapor do etanol (DE LA PEÑA O'SHEA *et al.*, 2007).

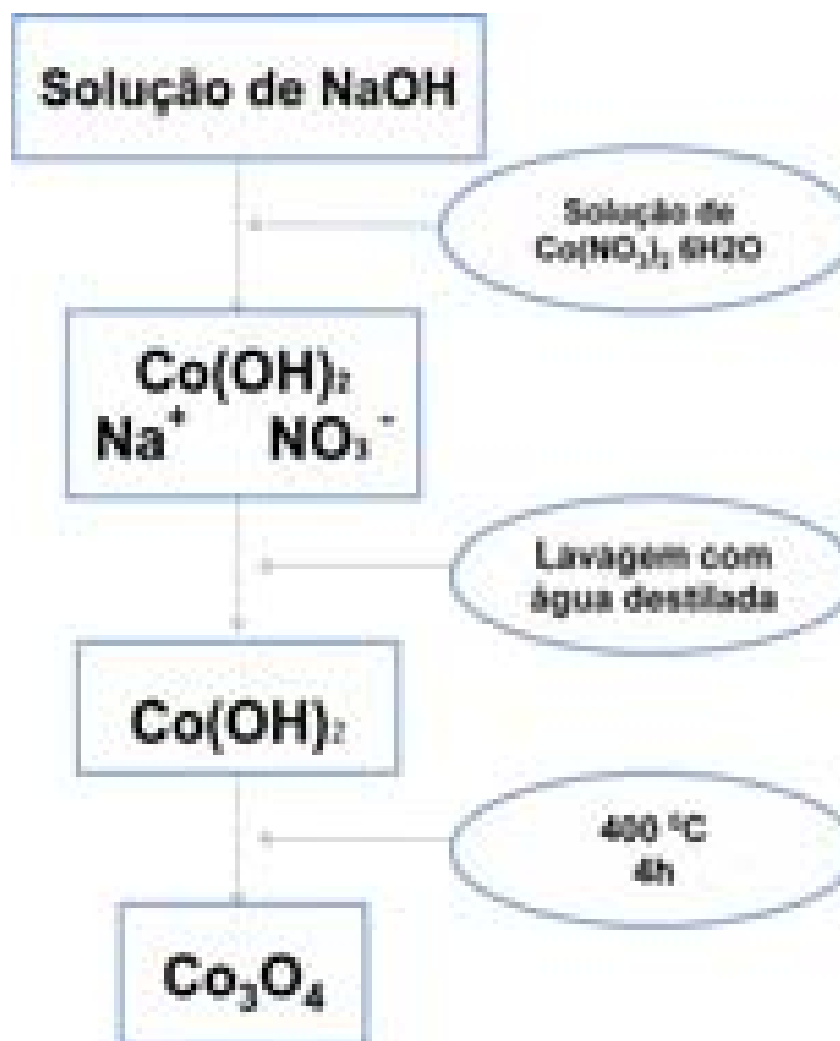
O óxido misto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pode ser preparado por decomposição térmica de sais de cobalto como, por exemplo, os acetatos, sulfatos, carbonatos e nitratos, em uma atmosfera oxidante e em temperaturas que podem variar entre 250 e 900 °C (JANG; WANG; CHIANG, 1998). Apesar deste método ser bastante simples, nos últimos anos muitos métodos de preparação foram desenvolvidos, tais como: o método sol-gel (BAYDI *et al.*, 1994), a oxidação hidrotermal em gel (JIANG *et al.*, 2002), o método de precipitação seguida de decomposição térmica (YANG *et al.*, 2010) e a rota de redução-oxidação (NI *et al.*, 2001).

O processo sol-gel para síntese de nanopartículas de óxido de cobalto é um procedimento usual que emprega, geralmente, um sal como precursor, tal como o nitrato de cobalto. O cobalto em solução pode ser precipitado como carbonato pela adição lenta de carbonato de sódio. Após as etapas de precipitação, filtração e lavagem, o sólido de carbonato de cobalto é dissolvido em ácido propiônico líquido e o sol formado nesta etapa é submetido à evaporação a uma temperatura de 140 °C para a formação do gel. Após a secagem, o gel formado é tratado em temperaturas superiores a 260 °C, em atmosfera de ar, para obtenção do óxido misto

$\text{Co}_3\text{O}_4$ . Em temperaturas inferiores a 260 °C ocorre a formação de  $\text{CoO}$ . Esse método é vantajoso em relação à decomposição térmica devido à facilidade de preparação e obtenção da fase pura de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com uma distribuição estreita de tamanhos de partícula e alta área superficial. (BAYDI *et al.*, 1994)

Um procedimento de síntese semelhante ao descrito acima é utilizado no método da oxidação hidrotermal em gel, o qual é basicamente composto por duas etapas: preparação de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  pelo método sol-gel e oxidação com hidróperóxido seguida de tratamento hidrotérmico. O tratamento hidrotérmico é feito em autoclave selada a temperatura de 180 °C durante 24 h. Por esta rota de síntese é possível controlar as variáveis experimentais para obter nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de 3 a 4 nm de diâmetro (JIANG *et al.*, 2002). A metodologia pode ser utilizada para produção de nanopartículas de outros óxidos de metais de transição como, por exemplo,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JIANG *et al.*, 2002).

O método de precipitação de hidróxido metálico seguido de decomposição térmica é um procedimento muito utilizado na síntese de nanopartículas de óxido níquel,  $\text{NiO}$ , (MAKHLOUF *et al.*, 1997) e também é indicado para preparação de nanopartículas do óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (YANG *et al.*, 2010). Nessa técnica de preparação não é necessária a utilização de equipamentos sofisticados, de temperaturas elevadas ou de pressurização do sistema. Essa rota sintética consiste na precipitação de hidróxido de cobalto pela adição de uma solução de nitrato de cobalto a uma solução de hidróxido de sódio. A eliminação do sódio pode ser feita por sucessivas lavagens com água destilada, a presença de altas concentrações de sódio no precipitado dificulta a cristalização do hidróxido de cobalto, no entanto após lavagem até a peptização e secagem ocorre a cristalização no sistema romboédrico. O precipitado resultante é centrifugado, lavado com água destilada e tratado termicamente a temperaturas superiores a 290 °C, como está resumido no fluxograma da figura 4. O aquecimento provoca a decomposição do hidróxido de cobalto formando o óxido de cobalto misto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



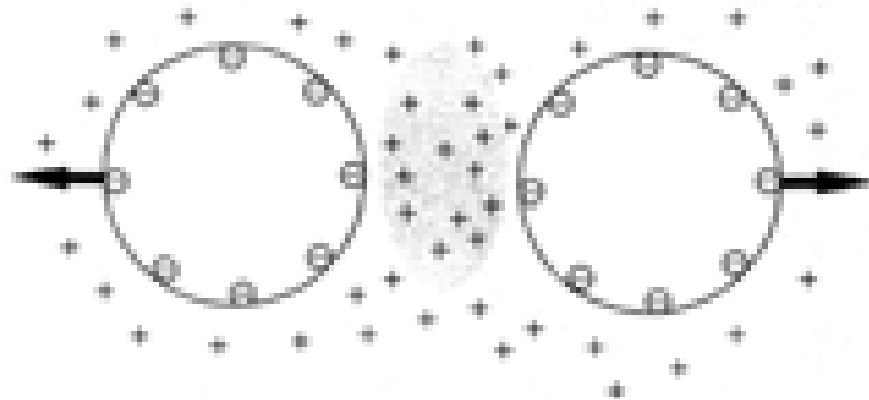
**Figura 4.** Fluxograma da preparação de nanopartículas de óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) pelo método de precipitação do hidróxido de cobalto seguido de decomposição térmica (YANG *et al.*, 2010).

Além dos métodos citados anteriormente, outras metodologias de síntese são utilizadas empregando-se temperaturas relativamente elevadas como, por exemplo, a rota por laser pulsado (KOSHIZAKI *et al.*, 2001), a spray pirólise (SINGH *et al.*, 1990; HAMDANI *et al.*, 1988), a deposição química a vapor (CVD) (CHENG *et al.*, 1998), o método do citrato (LLORCA *et al.*, 2004), a síntese sonoquímica e eletroquímica (KOINUMA *et al.*, 1998, KUMAR *et al.*, 2000), entre outras.

### 1.2.2. Dispersões coloidais de nanopartículas.

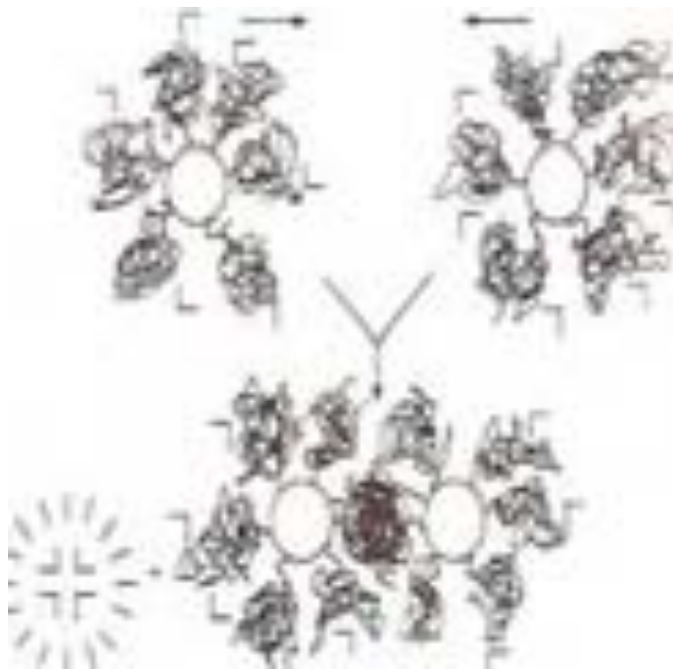
As dispersões de partículas nanométricas em uma fase líquida é um estado de dispersão mantido devido ao equilíbrio entre forças atrativas do tipo Van der Waals e repulsivas que podem ser de natureza elétrica, estérica ou ainda uma combinação de ambas (ODENBACH *et al.*, 2004).

As dispersões coloidais iônicas, ou fluidos iônicos, são estabilizadas por repulsão eletrostática, a qual é promovida por forças de repulsão entre as nanopartículas, as quais são oriundas da presença de uma dupla camada elétrica que as envolve, como está representado esquematicamente na figura 5. A formação da dupla camada elétrica é consequência dos equilíbrios do tipo ácido-base que se estabelecem na interface nanopartícula/solução aquosa e da subsequente adsorção, nessa interface, de contra-íons presentes na fase aquosa. Se as partículas possuem cargas e potenciais de superfície de mesmo sinal e magnitude, as interações conduzirão a repulsões, originando uma barreira de potencial que impede que estas se aproximem o suficiente para que ocorra a agregação, conduzindo à estabilização coloidal dos fluidos (SHAW, 1992). Por esse mecanismo de estabilização coloidal podem ser preparadas, por exemplo, dispersões coloidais de óxido de níquel e de cobalto (MAKHLOUF *et al.*, 1997) e de oxihidróxido de ferro (LO *et al.*, 1996), todas em meio aquoso.



**Figura 5.** Representação esquemática da concentração de contra-íons ao redor de duas esferas carregadas eletricamente (SHAW, 1992).

As dispersões coloidais podem ser também estabilizadas por forças de repulsão estérica ou por combinações destas com as de repulsão eletrostática. Essas dispersões são constituídas de nanopartículas cujas superfícies foram recobertas por moléculas orgânicas, como ilustrado na figura 6. Essas moléculas orgânicas podem possuir, por exemplo, além de uma cadeia orgânica, grupos funcionais como carboxilatos, tióis e aminas, os quais formam complexos com os átomos ou íons metálicos da superfície das nanopartículas. Quando as partículas se aproximam, as cadeias das moléculas adsorvidas na superfície ficam restritas ao pequeno espaço entre as partículas e perdem um pouco da entropia conformacional, o que gera repulsão entre as cadeias e, conseqüentemente, entre as partículas (EVERETT, 1994).

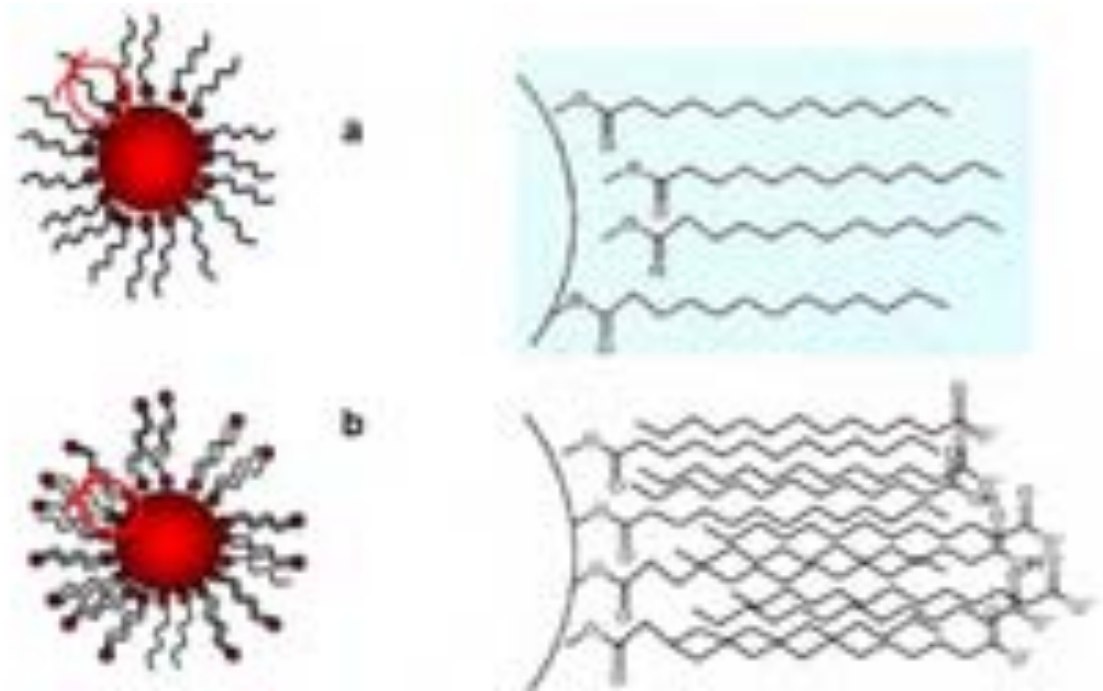


**Figura 6.** Representação esquemática da origem microscópica da estabilização entrópica (HUNTER, 1986).



Nos casos em que há a utilização do grupo ionizável de uma molécula anfifílica para a funcionalização superficial das nanopartículas, as forças de repulsão de natureza estérica e o efeito osmótico permitem a preparação de dispersões coloidais em solventes apolares. Quando essas moléculas possuem também cargas elétricas promovidas por grupos ionizáveis disponíveis, a repulsão se torna extremamente efetiva e é chamada de eletroestérica. Os ácidos cítrico, tartárico, glucônico e dimercaptossuccínico, ou mesmo os aminoácidos, são exemplos de moléculas que têm sido empregadas para preparação de dispersões coloidais de nanopartículas de maghemita em meio aquoso neutro por estabilização eletroestérica (FAUCONNIER *et al.*, 1999; ROGER; PONS; MASSART, 1989).

Outra maneira de se obter dispersões aquosas de nanopartículas por estabilização eletroestérica se baseia no recobrimento das nanopartículas com uma bicamada de ácido graxo de cadeia longa como, por exemplo, ácido láurico, mirístico e oléico (TOMBÁ CZ *et al.*, 2008). Nesse sistema, inicialmente ocorre a interação do grupo funcional carboxilato com a superfície das nanopartículas, deixando a cadeia carbônica apolar livre para interagir com a cadeia de outra molécula de ácido graxo (figura 7a). Depois da adsorção química da primeira camada de ácido graxo, a segunda camada é adsorvida fisicamente sobre a primeira por forças de London, deixando os grupos carboxilatos negativamente carregados disponíveis para se envolverem na repulsão iônica entre as nanopartículas (figura 7b). Nesta perspectiva, várias combinações de ácidos graxos para obtenção de bicamadas têm sido relatadas, tais como: láurico/ láurico, láurico/mirístico e oleico/oleico (TOMBÁ CZ *et al.*, 2008).



**Figura 7.** Representação esquemática de: a) unidades com monocamadas de ácido graxo e b) unidades com bicamadas de ácido graxo (XU *et al.*, 2004).

### 1.3. Materiais compósitos de sílica e óxido de cobalto.

Os compósitos constituídos de óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) suportado em sílica são amplamente utilizados em diversas reações catalíticas conhecidas, sendo a reação de Fischer-Tropsch (IGLESIA, 1997, ERNST, 1999, OKABE, 2000, BIANCHI, 2001, JACOBBS, 2002, PANPRANOT, 2003, KHODALKOV, 2003, DUTTA, 2004, DUNN, 2004, OKABE, 2004), a principal nas últimas décadas. Vasta literatura também indica o crescente interesse de utilização desses compósitos como sensores de gás (KOSHIZAKI, 2000, CANTALINI, 2005) e como catalisadores para diversas outras reações, tais como: hidroformilação do eteno (KAINULAINEN; *et al.* 1998) e hidrogenação de aromáticos (HO; *et al.* 1992) e aldeídos (ANDO; KUROKAWA; MIURA, 1999).

Vários estudos recentes sobre os sistemas de sílica-cobalto mostram que o método de preparação e a estrutura da matriz de sílica têm uma

influência marcante sobre as propriedades dos catalisadores, alterando, por exemplo, a dispersão do óxido de cobalto nessa matriz. (PUSKAS, 2006; ZHANG, 2006; LI, 2006). Desta forma, justifica-se o interesse no estudo dos processos de síntese desses materiais, bem como das interações entre o cobalto e a matriz de sílica. Vários métodos têm sido explorados para dispersar o óxido de cobalto em uma matriz de sílica, os quais podem ser agrupados em duas categorias com relação à forma de incorporação do cobalto: incorporação após ou durante a síntese da matriz de sílica. A seguir, essas duas categorias de metodologia estão detalhadamente descritas.

### **1.3.1. Métodos de obtenção dos compósitos de sílica-óxido de cobalto.**

#### **1.3.1.1. Incorporação de cobalto após a síntese da matriz de sílica.**

Os métodos baseados na incorporação de cobalto após a síntese da matriz de sílica incluem o processo de troca iônica (OKAMOTO *et al.*, 1991, TANG *et al.*, 2004), a impregnação ou via-úmida (BIANCHI; RAGAINI, 2004) e as técnicas de enxertia (GUILLOU *et al.*, 2007).

A troca iônica é, basicamente, a troca de íons entre uma solução eletrolítica e um compósito que apresenta íons trocáveis. Este processo é amplamente utilizado na incorporação de íons em zeólitas, que são aluminossilicatos de estrutura porosa. O procedimento de incorporação de cobalto em zeólitas pode ser dividido em duas etapas: na primeira, os cátions de cobalto são introduzidos na zeólita por meio do contato desta com uma solução aquosa de um sal de cobalto, em uma determinada temperatura. A concentração da solução aquosa determina o grau da troca iônica e, conseqüentemente, o teor de cobalto que estará presente no material. Após filtração, lavagem e secagem, a zeólita contendo os íons cobalto é tratada com uma solução aquosa de NaOH à temperatura ambiente. A cor do material muda de azul claro para azul escuro durante o tratamento com NaOH, indicando que ocorreu a precipitação de hidróxido de cobalto nos poros da zeólita. A segunda etapa consiste em submeter o

material a um tratamento térmico em temperaturas elevadas, para obtenção do compósito zeólita/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Nesse método, a troca iônica é eficiente somente em sólidos que possuem íons trocáveis. Além disso, a técnica apresenta limitações inerentes como, por exemplo, a dificuldade de controlar o diâmetro das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  no interior do compósito.

Outra metodologia importante para preparação de materiais compósitos é a via úmida ou impregnação. Neste caso, um sal de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) é dissolvido em um volume apropriado de solvente (água deionizada, metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, acetona, tetrahidrofurano, dimetilsulfono ou dimetilformamida) e a sílica é adicionada à solução resultante, mantendo-se o sistema sob agitação a uma temperatura apropriada por um tempo determinado. Após a evaporação do solvente, a mistura é calcinada em temperatura superior a  $280\text{ }^\circ\text{C}$  para formação do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

O método via úmida é descrito de forma recorrente na preparação de catalisadores para a reação de Fischer Tropsch (OKABE *et al.*, 2000, BIANCHI; MARTINI; MOGGI, 2001). As principais vantagens do método é o baixo custo e a facilidade em adicionar aos compósitos outros elementos como Ce, La e Mg (HAIBO; SHIKONG, 2006), entre outros esses elementos atuam como promotores em reações catalíticas diversas. Apesar da extensa utilização de catalisadores obtidos por via úmida, essa metodologia tem como desvantagem a dificuldade de se controlar a interação entre o cobalto e a sílica, o que favorece a formação de diversos silicatos de cobalto. Assim, a interação sílica-cobalto é fortemente dependente das etapas envolvidas na preparação do material, sendo que o pH, o precursor de cobalto, a fonte de sílica, o solvente utilizado no preparo da solução, o tempo de agitação, a temperatura de secagem, o tempo e a temperatura de calcinação são variáveis que devem ser otimizadas para obtenção da interação desejada. Outro problema inerente ao procedimento é que o tamanho da nanopartícula de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  varia de acordo com a concentração do sal de cobalto presente na solução de impregnação; quanto maior a

concentração de cobalto, maior é o diâmetro médio das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

A técnica de enxertia é utilizada considerando-se o fato de que a sílica apresenta em toda a sua superfície uma vasta população de grupos silanóis, sendo estes os responsáveis pela sua reatividade. O método de enxertia explora a reatividade dos grupos silanóis superficiais, tornando possível a imobilização de vários compostos organometálicos. Essa técnica consiste em adsorver um complexo metálico na superfície da sílica e submeter o sistema complexo metálico-sílica a um tratamento térmico para remover os orgânicos e posteriormente formar o compósito  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  (GUILLOU et al. 2007). Wang e colaboradores (2009) prepararam compósitos a base de SBA-15 e cobalto pelo método da enxertia. Diferentes precursores de cobalto, como o cloreto e o acetilacetato de  $\text{Co}(\text{II})$  foram utilizados, mas somente os materiais preparados com acetilacetato mostraram elevada dispersão de cobalto na sílica. O procedimento para obtenção desse material consistiu, inicialmente, na preparação de uma solução do acetilacetato de cobalto (II) em tolueno anidro e na retirada de toda a água adsorvida da superfície da SBA-15. Posteriormente, a solução precursora de cobalto foi adicionada à suspensão de SBA-15 em tolueno e a mistura foi refluxada por 3 horas sob fluxo de gás nitrogênio. Após resfriamento, filtração e lavagem do sólido com tolueno, este foi seco à temperatura ambiente e depois foi calcinado em temperatura elevada para formação de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SBA-15}$ . Com a utilização da técnica de enxertia é possível conseguir uma elevada dispersão do cobalto em sílica, porém, a interação entre essas substâncias se torna elevadíssima, sendo necessárias temperaturas superiores a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  para promover a redução do óxido de cobalto para cobalto metálico.

#### **1.3.1.2. Incorporação de cobalto durante a síntese da matriz de sílica (*in-situ*).**

A incorporação de cobalto durante a síntese da sílica é uma segunda categoria de metodologia na qual a síntese da matriz é realizada na

presença de um precursor do óxido de cobalto ou do próprio óxido de cobalto previamente obtido. Nessa categoria, o processo mais representativo é o método sol-gel, que pode ser empregado utilizando-se ou não direcionadores de porosidade (OKABE *et al.*, 2004; ERNST; HILAIRE; KIENNEMANN, 1999).

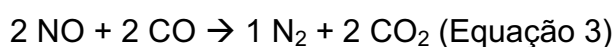
O método sol-gel que foi descrito anteriormente para preparação de sílica e de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  também é utilizado para preparação de compósitos, com a vantagem de permitir um melhor controle das propriedades texturais e uma maior dispersão do óxido metálico nanométrico na matriz de sílica (BIANCHI; MARTINI; MOGGI, 2001). Esposito e colaboradores (2007) sintetizaram compósitos de sílica-óxido de cobalto, hidrolisando-se TEOS (tetraetoxissilano) em solução aquosa de ácido nítrico por 1h a 50 °C e, em seguida, adicionando-se nitrato de cobalto hexahidratado,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sob agitação vigorosa. Após a gelificação do material mediante repouso à temperatura ambiente, o gel foi seco, pulverizado e calcinado em diferentes temperaturas. Os compósitos sintetizados por esta metodologia apresentaram microporos e áreas superficiais próximas de 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , assim como se observou a cristalização de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  após a calcinação.

### **1.3.2. Atividade dos catalisadores de óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) nas reações de redução de NO a $\text{N}_2$ com oxidação do CO a $\text{CO}_2$ .**

O NO é um poluente altamente perigoso e uma vez liberado no meio ambiente é responsável por uma série de eventos destrutivos, afetando inclusive a saúde humana. Sabe-se que o NO emitido para a atmosfera é rapidamente convertido em  $\text{NO}_2$  por reações de oxidação com o oxigênio, provocando posteriormente o aparecimento de chuvas ácidas, agravando o efeito estufa e destruindo a camada de ozônio, entre outros fenômenos maléficos à natureza.

O controle das emissões deste gás é uma preocupação de extrema relevância sócio-ambiental, uma vez que a maior parte das emissões de NO

são provocadas por plantas industriais e pela queima de combustíveis fósseis nos automóveis (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998). Assim, faz-se necessária a elaboração de catalisadores capazes de fazer a conversão do NO em N<sub>2</sub>, pois esse último é um gás atóxico. Nessa perspectiva, a literatura indica que o CO foi um dos primeiros gases utilizados como agente redutor do NO (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998). De uma forma global, o CO é oxidado a CO<sub>2</sub> e o NO é reduzido a N<sub>2</sub> (Equação 3):

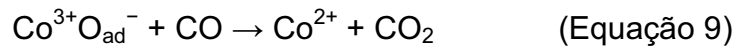
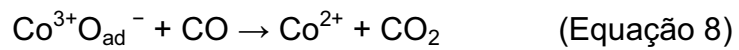
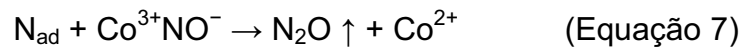
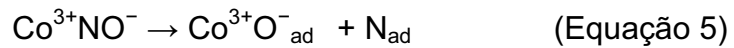


No entanto, estas reações necessitam ser catalisadas por materiais de baixo custo e de fácil preparação, pois ocorrem espontaneamente e na ausência de catalisadores somente em temperaturas superiores a 627 °C (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998). Como catalisadores dessa reação são utilizados uma grande diversidade de óxidos de metais de transição como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>O, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e o CeO<sub>2</sub>, entre outros.

Simont e colaboradores (1997) fizeram experimentos de conversão do NO com CO utilizando o óxido de cobalto misto, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e observaram que até 290 °C ocorria a completa conversão do NO em N<sub>2</sub>O. Em temperaturas acima de 290 °C e menores que 320 °C também ocorria 100% de conversão do NO, no entanto se observava um decréscimo nas quantidades de N<sub>2</sub>O devido ao início da decomposição deste em N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Finalmente, em temperaturas superiores a 320 °C ocorria a completa decomposição do N<sub>2</sub>O em N<sub>2</sub>.

Recentemente, Zhang e colaboradores (2005) descreveram o mecanismo de redução do NO com oxidação do CO na superfície do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para a temperatura de 350 °C. Seis etapas foram propostas, as quais estão representadas nas equações de 4 a 9. As duas primeiras etapas (Equações 4 e 5) consistem do mecanismo de oxidação do Co<sup>2+</sup> a Co<sup>3+</sup> pelo redução do NO a NO<sup>-</sup>. Numa terceira etapa ocorre a eliminação do N<sub>2</sub> pela reação entre os átomos adsorvidos (Equação 6), a qual só ocorre na presença de

CO, pois é necessária a eliminação do oxigênio adsorvido nos sítios do  $\text{Co}^{3+}$  (Equação 8). Embora em baixa quantidade, a formação de  $\text{N}_2\text{O}$  foi também observada por esses autores, em conformidade com a equação 7.



A utilização do óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi descrito por Liotta e colaboradores (2004), onde se observou que espécies fortemente interagidas com o suporte são, geralmente, inativas nas reações de conversão do NO com CO, pois os íons cobalto divalentes devem ser facilmente oxidados pela molécula de NO e os íons cobalto trivalentes devem ser reduzidos pela molécula de CO. Assim foi demonstrado que a formação de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  provoca a desativação desses catalisadores suportados. Nessa mesma perspectiva, poucos trabalhos são indicados para a utilização de catalisadores constituídos de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  na reação de redução do NO com CO, visto que as metodologias de preparação desses compósitos formam espécies fortemente interagidas, denominadas silicatos de cobalto (PEREIRA; SILVA NETO; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2009).



**1.4. OBJETIVOS****1.4.1 OBJETIVOS GERAL**

Desenvolver e adaptar uma metodologia para incorporação de nanopartículas de óxido de cobalto durante a síntese da matriz de sílica, formando compósito mesoporoso com características propícias para a reação de conversão do  $\text{NO}_x$  com CO.

**1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICO**

- i) avaliar a utilização de ácido cítrico como agente formador de porosidade na síntese dos compósitos de sílica-óxido de cobalto;
- ii) avaliar as interações cobalto-sílica e a redutibilidade do óxido de cobalto dos compósitos obtidos;
- iii) avaliar a atividade catalítica de alguns materiais preparados na reação de redução do  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$ , com oxidação do CO a  $\text{CO}_2$ .
- iv) avaliar a utilização do cério como promotor estrutural na reação de redução do  $\text{NO}_x$  com CO.
- v) avaliar o efeito do cério nas características texturais dos compósitos de sílica-óxido de cobalto.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL.

Os compósitos de sílica-cobalto foram preparados pelo método sol-gel, utilizando-se TEOS como precursor da sílica. O cobalto foi introduzido na mistura precursora sol-gel após as etapas de hidrólise e condensação do TEOS, a partir de uma dispersão coloidal de partículas de óxido ou hidróxido de cobalto, ou ainda de uma solução de nitrato de cobalto. Este método de incorporação do cobalto foi denominado método sol-gel *in-situ*. Um total de oito compósitos foram preparados, os quais foram caracterizados quanto à composição, estrutura, porosidade e redutibilidade utilizando-se as seguintes técnicas: absorção atômica (AA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com acessório para análise da energia dispersiva de raios-X (EDX), difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR), adsorção-desorção de nitrogênio, análises termogravimétricas (TG e DTA) e redução termoprogramada (TPR). Alguns compósitos obtidos foram testados como catalisadores na reação de redução de monóxido de nitrogênio com monóxido de carbono.

Este capítulo está dividido em quatro itens principais, os quais tratam da síntese das partículas e preparação das dispersões coloidais de óxido de cobalto, da síntese dos compósitos de sílica-cobalto, da caracterização de partículas e compósitos e da avaliação catalítica dos compósitos.

A tabela 1 apresentada no final deste item traz um resumo das denominações dos materiais sintetizados nesse trabalho.

#### 3.1. PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS E DISPERSÕES COLOIDAIS DE ÓXIDO DE COBALTO.

##### 3.1.1. Reagentes utilizados na preparação das nanopartículas e dispersões coloidais de óxido de cobalto.

Os seguintes reagentes foram utilizados sem tratamento prévio :

Hidróxido de sódio

Vetec

Nitrato de cobalto hexahidratado	Nuclear
Hidróxido de amônio	Biotec
Ácido Láurico	Vetec

### 3.1.2. Síntese de nanopartículas de hidróxido de cobalto, $\text{Co(OH)}_2$ .

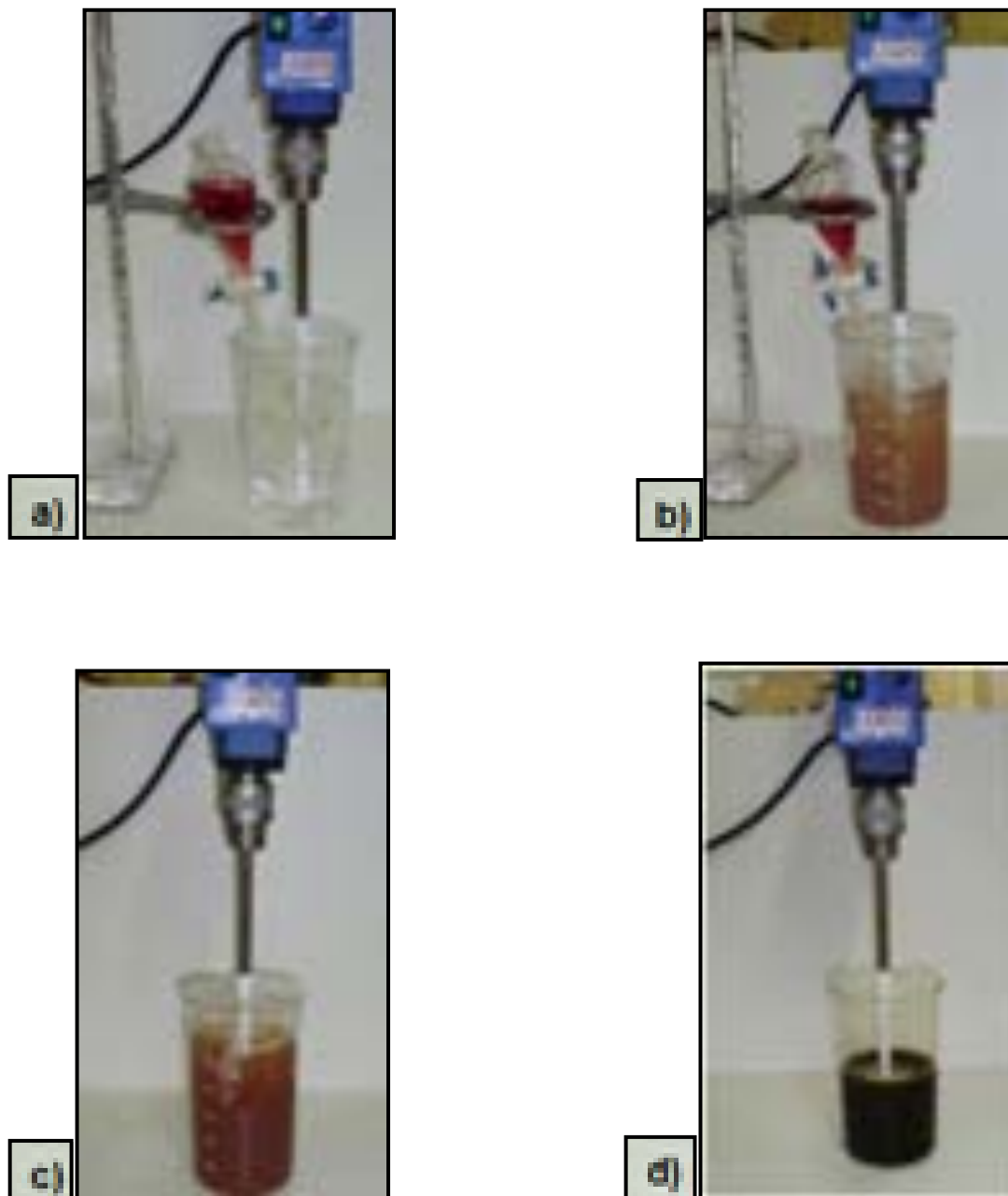
As nanopartículas de hidróxido de cobalto  $\text{Co(OH)}_2$  foram sintetizadas pelo método de precipitação de íons  $\text{Co}^{2+}$  em meio alcalino (YANG *et al.*, 2010). A figura 8 mostra fotografias de algumas etapas do procedimento, o qual consistiu, inicialmente, em adicionar gota a gota durante 1 minuto, 50 mL de uma solução aquosa  $0,27 \text{ mol L}^{-1}$  de nitrato de cobalto hexahidratado,  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , a 300 mL de uma solução aquosa  $1,25 \text{ mol L}^{-1}$  de hidróxido de sódio, NaOH, sob agitação mecânica vigorosa (2400 rpm), durante 10 minutos e a temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . A suspensão obtida foi centrifugada a 4000 rpm por 5 minutos e, em seguida, o sólido obtido foi lavado 3 vezes com 300 mL de água destilada até peptização. Uma pequena parte do sólido obtido foi seca sob vácuo a temperatura ambiente e reservada para caracterização. A outra parte foi utilizada para preparação de uma dispersão coloidal de  $\text{Co(OH)}_2$ .

Esse procedimento de síntese e lavagem do  $\text{Co(OH)}_2$  foi repetido 7 vezes para obtenção de uma quantidade de material suficiente para preparação de todo o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  utilizado na síntese dos compósitos SiCo-S, SiCoCe-S, SiCo-FI, SiCo-FL, SiCoCe-FL e SiCoAc-FI deste trabalho, como será descrito no item 3.1.4.

### 3.1.3. Preparação da dispersão coloidal de nanopartículas de hidróxido de cobalto, FI(OH).

A figura 9 mostra fotografias que ilustram as etapas de preparação da dispersão coloidal de hidróxido de cobalto,  $\text{Co(OH)}_2$ , a qual foi denominada fluido iônico de hidróxido de cobalto, FI(OH). Como já mencionado, a mistura obtida após a precipitação do hidróxido de cobalto (figura 9a) foi inicialmente centrifugada a 4000 rpm por 5 minutos e, em

seguida, o sólido obtido foi lavado 3 vezes com 300 mL de água destilada até a peptização.



**Figura 8.** Fotografias do procedimento utilizado na preparação das nanopartículas de hidróxido de cobalto,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ : a) início do gotejamento da solução de nitrato de cobalto hexaidratado na solução de hidróxido de sódio, b) após 2 minutos de gotejamento, c) após 5 minutos de agitação e d) decorridos os 10 minutos de agitação.

Após a peptização, a dispersão aquosa (50 mL) foi sonicada por 10 minutos utilizando-se uma ponteira ultra-sônica com potência de 750 W, frequência máxima de 20 KHz e amplitude ajustada em 30%.



**Figura 9.** Fotografias das etapas de preparação do fluido iônico de nanopartículas de hidróxido de cobalto: a) mistura submetida à centrifugação b) sólido peptizado após lavagem com água destilada; c) mistura sendo sonicada e d) fluido iônico de hidróxido de cobalto, FI(OH).

#### **3.1.4. Preparação de nanopartículas de óxido de cobalto, $\text{Co}_3\text{O}_4$ .**

Nanopartículas de óxido de cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , foram obtidas a partir do tratamento térmico do hidróxido de cobalto. Inicialmente, o material peptizado obtido no procedimento descrito no item 3.1.2, foi seco a 70 °C em estufa por 24 h, o que ocasionou a formação do oxi-hidróxido de cobalto ( $\text{CoOOH}$ ). Posteriormente, o sólido foi tratado termicamente a 350 °C durante 60 minutos em atmosfera de ar; ocorrendo a decomposição térmica do oxi-hidróxido de cobalto e formação do óxido metálico misto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (TANG *et al.*, 2008). O sólido obtido foi triturado em almofariz de ágata e peneirado em peneira de 200 mesh, sendo uma pequena porção reservada para caracterização e o restante utilizado para preparação das dispersões coloidais aquosas.

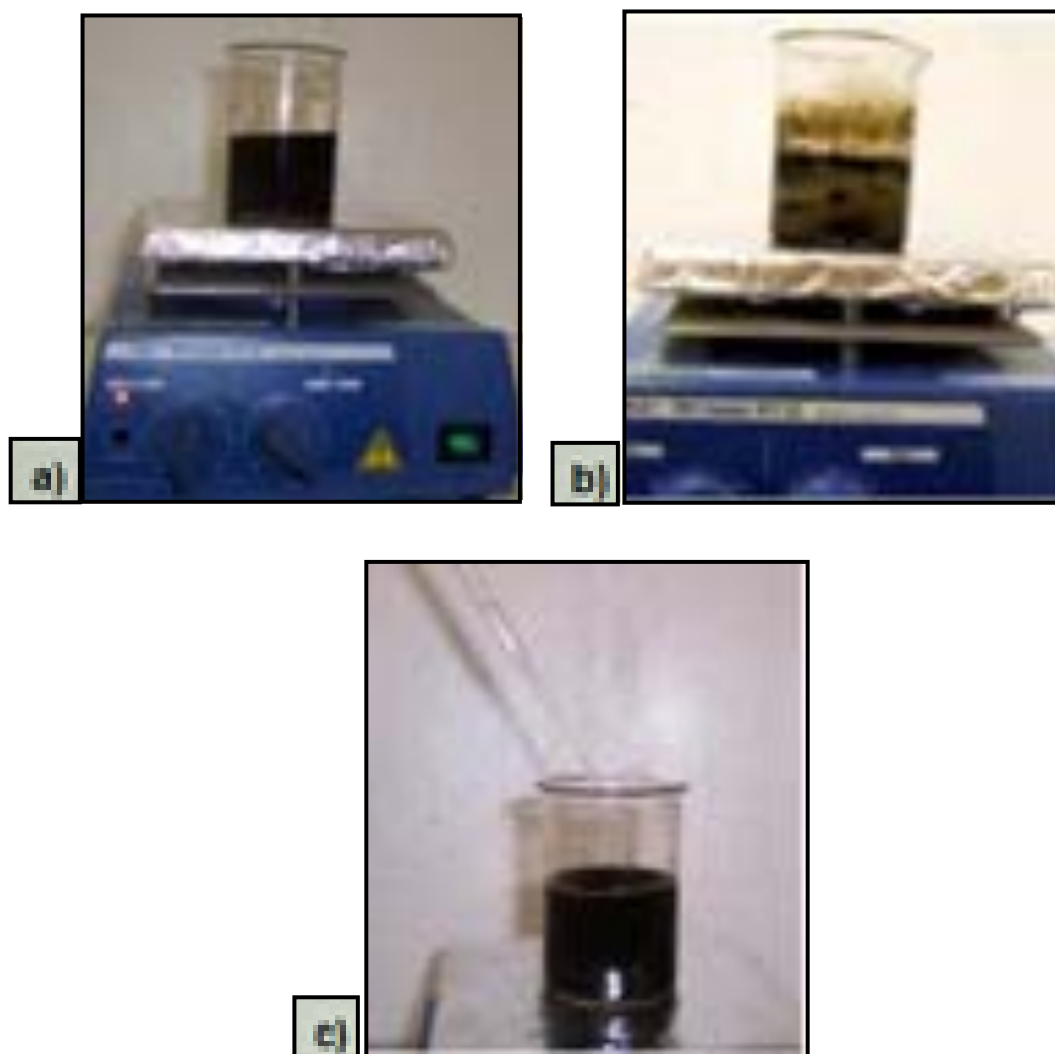
#### **3.1.5. Preparação da dispersão coloidal de nanopartículas de óxido de cobalto, FI.**

A dispersão coloidal aquosa de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foi obtida a partir da dispersão de 0,73 g do óxido de cobalto, previamente peneirado, em 50 mL de água destilada. A dispersão foi sonicada durante 10 minutos utilizando-se ponteira ultra-sônica com potência de 750 W, frequência de 20 KHz e amplitude ajustada para 30%, obtendo-se o fluido iônico de óxido de cobalto, FI.

#### **3.1.6. Preparação da dispersão coloidal de nanopartículas de óxido de cobalto recobertas com bicamada de ácido láurico, FL.**

O procedimento utilizado neste experimento foi adaptado daquele descrito por Silva (2008) para obtenção de dispersão coloidal de maghemita. As fotografias de algumas etapas do experimento estão mostradas na figura 10. Inicialmente, 0,73 g de óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) foram dispersas em água destilada pelo procedimento descrito no item 3.1.5, obtendo-se o fluido FI. Posteriormente, o sistema foi aquecido até 60

°C e mantido sob agitação mecânica vigorosa (figura 10a) e, nestas condições, 0,90 g de ácido láurico foram adicionadas ao sistema e este permaneceu sob agitação e aquecimento até que ocorresse separação de fases (figura 10b). Após essa etapa, o pH foi ajustado para 8 utilizando-se uma solução diluída de hidróxido de amônio, a temperatura foi elevada para 75 °C e o sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos. Ao final desse procedimento, observou-se a formação da uma dispersão coloidal de cor preta que foi denominada fluido de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com bicamada de ácido láurico, FL (figura 10c).



**Figura 10.** Fotografias das etapas de preparação do fluido de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com bicamada de ácido láurico: a) fluido iônico (FI) sendo aquecido a 60 °C sob agitação; b) separação de fases do sistema, após a adição de ácido láurico

e c) dispersão coloidal denominada fluido de ácido láurico (FL) obtida após o ajuste do pH.

### 3.2. PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS DE SÍLICA-ÓXIDO DE COBALTO.

#### 3.2.1. Reagentes utilizados na preparação dos compósitos.

Os seguintes reagentes foram utilizados sem tratamento prévio :

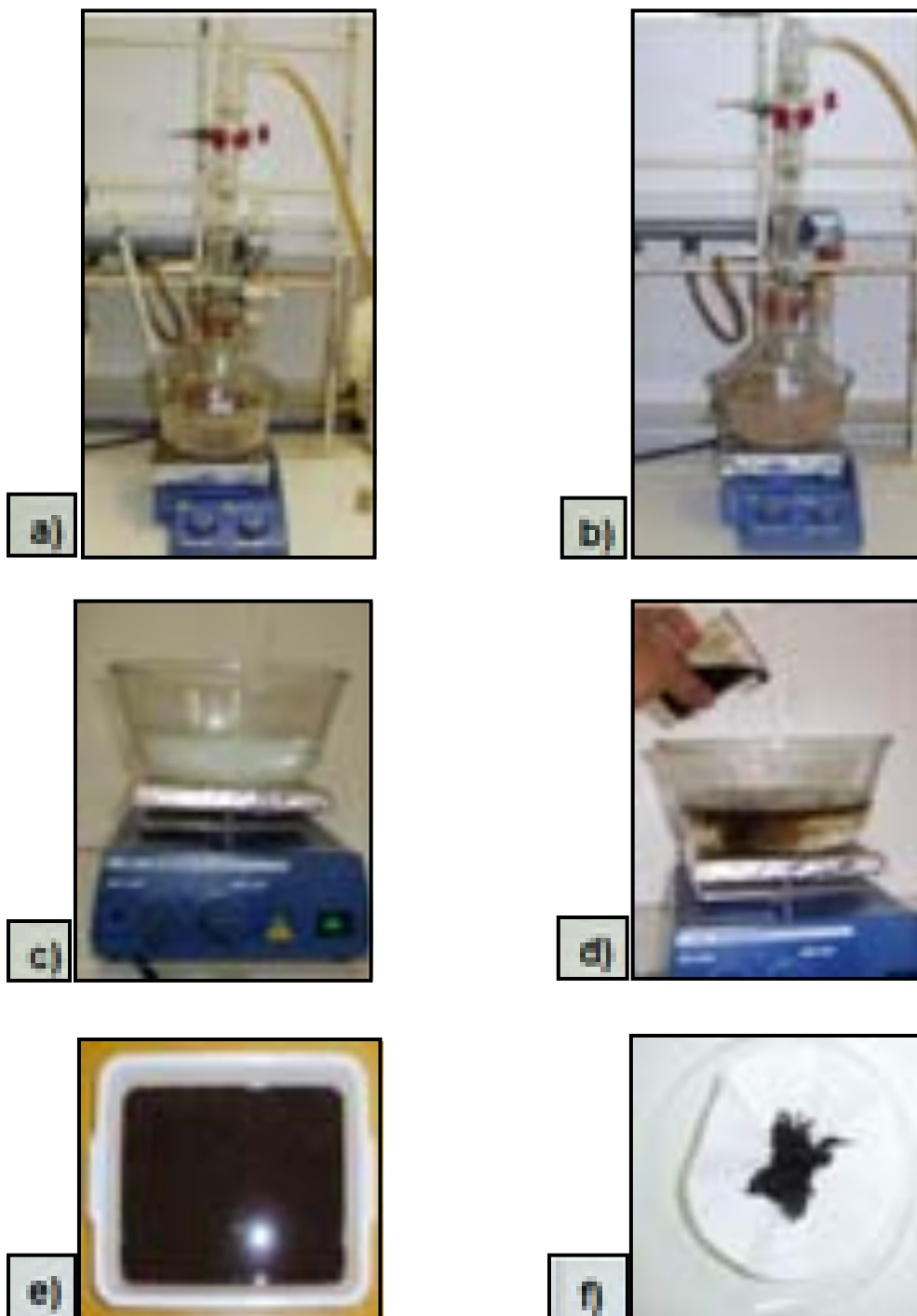
Tetraetoxissilano (TEOS)	Aldrich 98%
Etanol absoluto	Synth 99%
Nitrato de cobalto hexahidratado	Nuclear
Nitrato de cério hexahidratado	Vetec
Hidróxido de amônio	Biotec
Ácido cítrico anidro	Nuclear

#### 3.2.2. Síntese de compósitos de óxido de cobalto e sílica utilizando-se dispersões coloidais de $\text{Co}_3\text{O}_4$ FI e FL.

A síntese dos compósitos foi realizada a partir de modificações no método sol-gel em condições básicas (LEE *et al.*, 2005), utilizando-se TEOS como o precursor de sílica e dispersões coloidais de óxido de cobalto como fonte do metal. As imagens mostradas na figura 11 ilustram os procedimentos realizados.

Inicialmente, 20 mL de TEOS foram misturados a 190 mL de etanol em um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de bolas, sendo a mistura mantida sob agitação magnética e aquecimento a temperatura de 50 °C. Nestas condições, adicionou-se gota a gota 86,5 mL de uma solução de hidróxido de amônio 0,14% sobre a mistura contendo TEOS e etanol (figura 11a). A agitação e o aquecimento perduraram por 3 h. Em seguida, o sol de sílica foi colocado em uma cuba de vidro e aquecido a 70 °C sob agitação magnética por 3 h para evaporação do etanol. O volume do sol foi ajustado para a marca inicial a cada 15 minutos, utilizando-se água deionizada (figura 11c). Posteriormente, o fluido de óxido





**Figura 11.** Fotografias das etapas de preparação dos materiais compósitos SiCo-FI e SiCo-FL., a) gotejamento da solução de hidróxido de amônio na mistura TEOS e etanol, b) hidrólise e condensação do TEOS, c) evaporação do solvente e ajuste do volume com água, d) adição da dispersão coloidal do óxido de cobalto no sol de sílica, e) sol de sílica-óxido de cobalto em bandeja de polietileno para gelificação e secagem, f) compósito sílica-óxido de cobalto após calcinação.

de cobalto, FI ou FL, foi adicionado ao sol de sílica e o pH do meio reacional foi ajustado para 9 (figura 11d). O sol obtido foi gelificado a 70 °C por 48 h em estufa, resultando em uma massa rígida que foi calcinada a 700 °C em forno mufla, por 2 h, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera de ar. Com este procedimento foram preparados os compósitos SiCo-FI e SiCo-FL.

### **3.2.3. Síntese de compósito de óxido de cobalto, óxido de cério e sílica utilizando-se a dispersão coloidal de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FL.**

Utilizando-se procedimento semelhante ao descrito no item 3.2.2, foi preparado o material compósito SiCoCe-FL contendo além do óxido de cobalto, o óxido de cério. Neste caso, após a evaporação do etanol a 70 °C por 3 h e ajuste do volume com água, foram adicionadas, concomitantemente, a dispersão coloidal de nanopartículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> recobertas com bicamada de ácido láurico (FL) e uma solução com 10 ml de água e 0,84 g de nitrato de cério hexahidratado, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. O sistema foi mantido sob agitação magnética vigorosa por 15 minutos. Posteriormente, o material foi seco a 70 °C por 48 h e calcinado a 700 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de ar em um forno tipo mufla.

### **3.2.4. Síntese de compósitos de óxido de cobalto e sílica utilizando-se nitrato de cobalto.**

Os compósitos SiCo-S e SiCoCe-S listados na tabela 1 foram preparadas por procedimento semelhante ao descrito no item 3.2.2. No entanto, utilizou-se 20 mL de uma solução 0,46 mol L<sup>-1</sup> do nitrato de cobalto hexaidratado como fonte do metal e 10 mL de uma solução aquosa 0,2 mol L<sup>-1</sup> de nitrato de cério hexaidratado no caso da amostra SiCoCe-S.

### **3.2.5. Síntese de compósito de óxido de cobalto e sílica utilizando-se dispersão coloidal de hidróxido de cobalto, FI(OH).**

O compósito SiCo–FI(OH) foi preparado utilizando-se procedimento semelhante ao descrito no item 3.2.2, mas empregando-se a dispersão coloidal de nanopartículas de hidróxido de cobalto, FI(OH). Após a adição da dispersão de  $\text{Co(OH)}_2$  ao sol de sílica, não foi feito nenhum ajuste de pH, sendo a mistura resultante gelificada e seca a 70 °C. Posteriormente, o gel seco foi calcinado a 400 °C durante 2 h com taxa de aquecimento de 10° C  $\text{min}^{-1}$  em atmosfera de ar, em forno tipo mufla.

### **3.2.6. Síntese de compósito de óxido de cobalto e sílica utilizando-se dispersão coloidal de $\text{Co}_3\text{O}_4$ , FI, e ácido cítrico como formador de porosidade.**

A preparação do compósito SiCoAc-FI foi realizada de forma similar à descrita no procedimento 3.2.2. Após a evaporação do solvente e ajuste do volume do sol de sílica, adicionou-se 6,5 g de ácido cítrico, ajustou-se o pH para 8 e, em seguida, adicionou-se a dispersão coloidal de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , FI ao sol de sílica. Posteriormente, o material foi seco a 70 °C por 48 h e calcinado a 700 °C por 2 h com taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  em atmosfera de ar em um forno tipo mufla.

### **3.2.7. Síntese da sílica em meio básico, $\text{SiO}_2$ .**

Para fins de comparação, foi sintetizada uma sílica pelo método apresentado no item 3.2.2, sem a utilização de nanopartículas ou qualquer outro precursor de cobalto ou direcionado de poros. Esse material foi denominado  $\text{SiO}_2$ .

**Tabela 1.** Resumo dos compósitos preparados e os respectivos precursores de cobalto e de cério.

<b>Código das amostras</b>	<b>Precursores de cobalto e cério</b>
SiCo–FI	Dispersão coloidal aquosa de nanopartículas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ , FI.
SiCo–FL	Dispersão coloidal aquosa de nanopartículas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ recobertas com bicamada de ácido láurico, FL.
SiCoCe–FL	Dispersão coloidal aquosa de nanopartículas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ recobertas com bicamada de ácido láurico, FL.  Solução de nitrato de cério.
SiCo–S	Solução de nitrato de cobalto, S.
SiCoCe–S	Soluções aquosas de nitrato de cobalto e de nitrato de cério, S.
SiCo–FI(OH)	Dispersão coloidal aquosa de nanopartículas de hidróxido de cobalto, FI(OH).
SiCoAc–FI	Dispersão coloidal aquosa de nanopartículas de óxido de cobalto FI.
$\text{SiO}_2$	Não foi utilizado nenhum precursor

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

#### 3.3.1. Análise do teor de cobalto

Os teores de cobalto nas amostras dos compósitos foram determinados por espectroscopia de absorção atômica. Esta determinação foi realizada nos laboratórios da agência FUNMINERAL (Fundo de Fomento à Mineração) utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer modelo Analyst 200. Para a análise, as amostras de sílica sintetizadas foram abertas utilizando misturas de ácido clorídrico, sulfúrico e ácido fluorídrico diluído, e aquecimento. Todas as análises foram feitas em triplicata, para a realização das medidas foi utilizado uma curva de calibração feita antes das análises (BARANOV; BARANOVA; IVANOV, 1982).

#### 3.3.2. Análise do teor de cério

Os teores de cério nas amostras SiCoCe-FL e SiCoCe-S foram determinados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um aparelho do tipo Philips XI 30 FEG, utilizando-se um acessório de energia dispersiva de raios-X (EDX). As análises foram realizadas no Laboratório de caracterização estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Na preparação da amostra para a análise, uma pequena quantidade da mesma foi dispersa em álcool etílico e, posteriormente, foi submetida ao ultra-som para provocar a desaglomeração das partículas. Em seguida, gotas desta suspensão foram depositadas em um porta-amostra de alumínio, previamente polido e limpo. Após a evaporação do álcool, o porta-amostra foi recoberto com uma camada de ouro para propiciar condutividade elétrica à amostra e possibilitar a análise.

O princípio de funcionamento do acessório denominado EDX (detector de energia dispersiva de raios-X) é baseado no fato de que

quando um feixe de elétrons incide sobre o material, os elétrons mais externos dos átomos e dos íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas e específicas, é possível distinguir quais os elementos químicos e qual a porcentagem de cada um presente nas amostras.

### 3.3.3. Difratomia de raios-X (DRX).

A difratometria de raios-X pelo método de pó foi utilizada para caracterização dos sólidos obtidos. O aparelho consistiu de um difratômetro de raios-X da marca SHIMADZU modelo DRX 6000. Para realização das análises, as amostras foram trituradas em um almofariz de ágata e peneiradas em peneira de aço de 200 mesh. Utilizou-se radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), 40 kV e 30 mA, com  $2\theta$  variando de 10 a 80 graus. Todas as amostras dos compósitos e das nanopartículas foram avaliadas quanto às fases cristalinas presentes e ao tamanho médio dos domínios cristalinos. As análises foram realizadas nas nanopartículas, nos géis e nos compósitos calcinados a  $700^\circ\text{C}$  e a  $400^\circ\text{C}$ , o que permitiu avaliar as variações no tamanho médio dos domínios cristalinos do óxido de cobalto.

Os cálculos de diâmetro foram realizados utilizando os dados dos difratogramas e a relação de Scherrer (Equação 10) (CULLITE, 1978): .

$$D_{\text{DRX}} = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (\text{Equação 10})$$

Sendo:

$$B^2 = B^2_{(\text{compósito})} - B^2_{(\text{padrão})}$$

$D_{\text{DRX}}$  = diâmetro médio dos domínios cristalinos (tamanho médio das partículas);

0,9 = fator de correção que leva em conta a forma das partículas;

$B$  = valores de largura à meia altura;

$\theta_B$  = ângulo de Bragg;

$\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$

Na realização dos cálculos foi utilizado o silício puro como padrão e obtido o valor de  $B_{(\text{padr\~{a}o})}$ . Já os dados de  $B_{(\text{comp\~{o}sito})}$  e  $\theta_B$  foram obtidos do pico de maior intensidade nos difratogramas dos compósitos e das nanopartículas. No caso do óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , por exemplo, o pico de maior intensidade refere-se às reflexões produzidas pela família dos planos (311) da estrutura espinélio.

#### **3.3.4. Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR).**

As análises por espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas por transmissão, em equipamento FTIR Bomem da série MB100, na região do infravermelho médio, que vai de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e fazendo-se 128 varreduras. Depois de trituradas e peneiradas em peneira de aço de 100 mesh para a homogeneização, as amostras foram diluídas em KBr na proporção de 1% para a posterior confecção das pastilhas.

#### **3.3.5. Análise de adsorção e dessorção de nitrogênio.**

A técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio permite determinar a área superficial, o volume e a distribuição de poros de um material. Foram determinadas as áreas superficiais dos compósitos pelos modelos de B.E.T., assim como o volume e a distribuição de poros pelo método BJH, utilizando-se o equipamento Micromeritics ASAP 2010, sendo o nitrogênio utilizado como adsorvato. Os compósitos calcinados foram triturados em almofariz de ágata, peneirados utilizando-se peneira de aço de 200 mesh e armazenados em dessecador, sendo as análises realizadas posteriormente.

As massas de compósito empregadas nos experimentos de adsorção/dessorção foram mantidas entre 0,2 e 0,3 g.

### 3.3.6. Análises termogravimétrica e térmica diferencial (TG/DTA).

As análises térmicas diferenciais (DTA) e as análises termogravimétricas (TG) foram realizadas simultaneamente em um aparelho SHIMADZU modelo TDG-60H. As amostras foram trituradas, peneiradas em peneira de 200 mesh e posteriormente alocadas em um cadinho de alumina. O sistema cadinho-amostra foi submetido a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , em um intervalo de temperatura de 25 a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A massa de amostra variou entre 0,005 e 0,010 g, sendo utilizado um cadinho de alumina vazio como referência. A aquisição ocorreu em atmosfera de ar sintético com vazão de  $50\text{ mL min}^{-1}$ .

### 3.3.7. Análise de redução a temperatura programada (TPR).

As análises de TPR foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos no Departamento de Engenharia Química (DEQ). Os ensaios de TPR foram realizados no equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb, modelo 2900, contendo um detector de condutividade térmica (TCD).

A caracterização por redução à temperatura programada (TPR) fornece informações tanto sobre as temperaturas de redução do óxido de cobalto suportado na matriz de sílica, como também sobre a quantidade de óxido reduzido nas condições de análise, revelando as possíveis interações existentes entre o óxido metálico e a sílica. Inicialmente é feita a calibração do aparelho com óxido de cobre (CuO) (DEKKER, M. 1986).

Para realização das medidas, as amostras sintetizadas e tratadas termicamente, foram pesadas (0,035 a 0,055 g), colocadas em uma cela de quartzo e protegidas com lã de vidro. Posteriormente, essas amostras foram ativadas a  $200^{\circ}\text{C}$  por 1 hora sob fluxo de  $\text{N}_2$  com a finalidade de remover a umidade. Após serem resfriadas até a temperatura ambiente, as medidas



foram executadas entre 30 e 1000 °C, usando-se uma mistura de 5% de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> e uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. A medida consistiu basicamente na variação da voltagem do TCD em função da temperatura e do tempo (DEKKER, M. 1986).

### 3.4. AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE SÍLICA-ÓXIDO DE COBALTO COMO CATALISADORES NA REDUÇÃO DO NO COM CO.

Os compósitos SiCo-FL, SiCoAc-FI e SiCoCe-FL foram avaliados como catalisadores na reação de redução de NO com CO. Na reação, foi utilizado um reator tubular de leito fixo contendo 0,1 g de catalisador misturado com 0,1 g de quartzo. O reator foi alimentado com um fluxo gasoso contínuo (50 mL min<sup>-1</sup>) contendo 0,5% de NO e 0,5% de CO, com balanço em He (V/V). A reação foi avaliada em gradiente de temperaturas de 150 até 700 °C, com intervalo de 50 °C. Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás Shimadzu (GC-17A) equipado com detector de condutividade térmica (TCD). Os gases NO, N<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> foram separados a 50 °C, usando duas colunas empacotadas e conectadas em série: uma coluna Porapak N e uma peneira molecular 13X. A conversão de NO em N<sub>2</sub> e de CO em CO<sub>2</sub> foi calculada de acordo com as expressões a seguir.

$$X_{NO} = 2 \times [N_2]_f / [NO]_i \quad (\text{Equação 11})$$

$$X_{CO} = [CO]_i - [CO]_f / [CO]_i \quad (\text{Equação 12})$$

onde: [NO]<sub>i</sub> e [CO]<sub>i</sub> são as concentrações de NO e CO na entrada do reator e [N<sub>2</sub>]<sub>f</sub> e [CO]<sub>f</sub> são as concentrações de N<sub>2</sub> e CO na saída do reator.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compósitos de óxido de cobalto e sílica foram obtidos por três metodologias distintas que, basicamente, diferiram entre si pela natureza do precursor de óxido de cobalto incorporado ao sol de sílica: dispersão de nanopartículas de hidróxido de cobalto ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ ), dispersão de nanopartículas do óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) e solução de nitrato de cobalto (S). As nanopartículas de óxido de cobalto foram dispersas em água ( $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-FI}$ ) ou em solução de ácido láurico ( $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-FL}$ ). A seguir serão apresentadas e discutidas de forma comparativa as características estruturais, texturais, térmicas e de redutibilidade desses compósitos, assim como suas propriedades catalíticas.

### 4.1. Composição e características estruturais dos compósitos de óxido de cobalto e sílica.

#### 4.1.1. Teores de cobalto e de cério nos compósitos.

O teor previsto de cobalto nos compósitos, baseado na massa de cobalto empregada nos experimentos, era de 10% considerando-se que todo TEOS utilizado tivesse produzido  $\text{SiO}_2$ . Entretanto, pode-se notar na tabela 2 que após a etapa de calcinação, os teores de cobalto nos compósitos variaram entre 8,4 e 11%. Isso ocorreu provavelmente devido a uma série de fatores como, por exemplo, a volatilização de compostos, tais como  $\text{SiF}_6$  ou  $\text{SiF}_5$ , durante a abertura da amostra com solução de ácido fluorídrico e, também a possível heterogeneidade da amostra. Não se pode descartar outras possibilidades, como a perda de amostra para o recipiente em que foi realizada a calcinação, o que pode enriquecer uma determinada espécie em detrimento de outra. Outro fator importante diz respeito ao caráter fortemente higroscópico dos sais de nitrato de cobalto o que pode ter provocado perda de exatidão durante as pesagens e, conseqüentemente, um valor inferior nas porcentagens observadas.

**Tabela 2.** Teor de cobalto e cério (porcentagem em massa) nos compósitos calcinados a 700 °C.

Amostra	Co (%)	Ce (%)
SiCo–OH *	9,5	-
SiCo–FI	9,8	-
SiCoAc–FI	11,0	-
SiCo–FL	10,1	-
SiCoCe–FL	11,1	4,3
SiCo–S	8,4	-
SiCoCe –S	11,0	4,0

\* Esse compósito foi calcinado a temperatura de 400 °C.

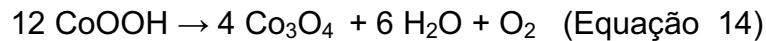
Os teores previstos de cério nos compósitos SiCoCe–FL e SiCoCe–S eram de 5% em massa. Para quantificação do cério utilizou-se a técnica semi-quantitativa chamada de energia dispersiva de raios-X (EDX), cujas porcentagens estão compiladas na tabela 2. Valores inferiores ao esperado foram observados, sugerindo que, provavelmente, ocorreu adsorção de água devido à higroscopicidade do nitrato de cério e, conseqüentemente, perda de exatidão durante a etapa de pesagem, de forma análoga ao descrito anteriormente para o nitrato de cobalto.

#### 4.1.2. Caracterização dos compósitos por difratometria de raios-X.

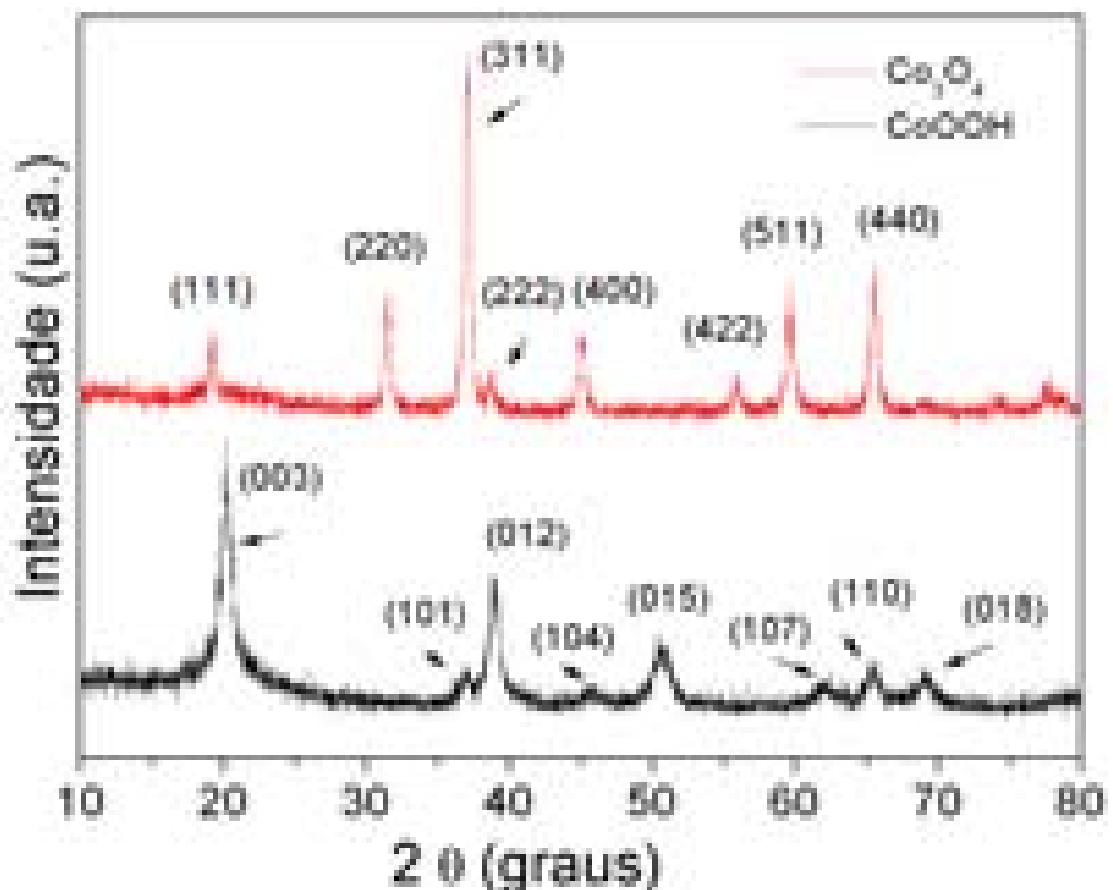
A caracterização dos materiais obtidos pela técnica de difração de raios-X foi realizada visando ao acompanhamento de suas características estruturais quanto às fases cristalinas presentes e ao tamanho médio dos domínios cristalinos (CULLITY, 1978) em função dos tratamentos térmicos a que foram submetidos.

O produto da reação de precipitação envolvendo íons Co(II) em meio alcalino é o hidróxido de cobalto, que após secagem a 70° C resulta no oxihidróxido de cobalto(III) (FIGLARZ; GUENOT; VINCENT, 1976), como ilustra a equação 13. Por fim, no tratamento térmico a 350 °C do oxi-

hidróxido em atmosfera de ar ocorre a formação do óxido misto de Co(II) e Co(III),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (WANG *et al.*, 2009), como ilustra a equação 14, a seguir.



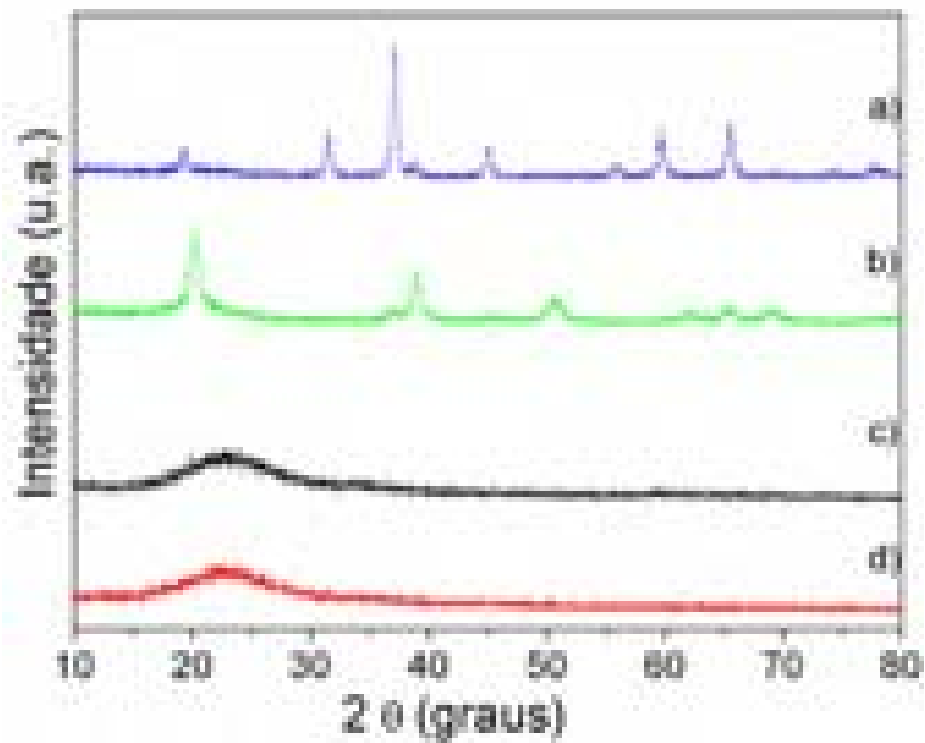
A figura 12 apresenta os difratogramas de raios-X dos óxidos obtidos. A formação do CoOOH foi evidenciada pela comparação entre o padrão de reflexões obtido e a carta cristalográfica correspondente (JCPDS - 140673). Concluiu-se que o sólido CoOOH cristalizou-se no sistema romboédrico, apresentando os picos de reflexão relativos aos planos cristalográficos apresentados no anexo A.



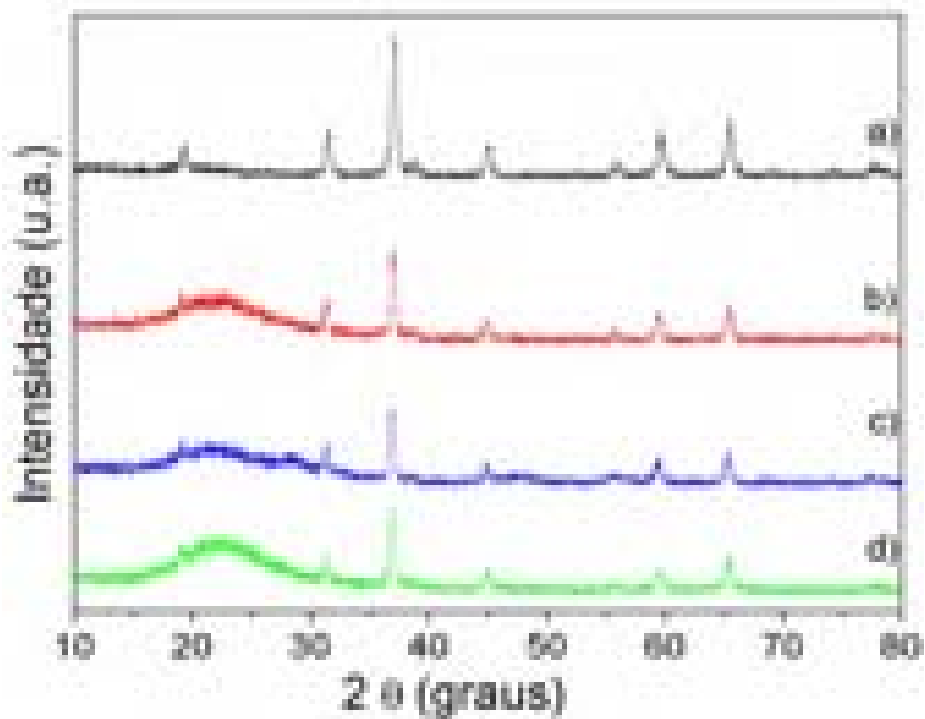
**Figura 12.** Difratogramas de raios-X das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e de CoOOH.

A formação de óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), por sua vez, pôde ser comprovada pela presença dos picos de reflexão apresentados no anexo B característicos do sistema cúbico de face centrada da estrutura espinélio (JCPDF- 421467). O tamanho médio dos domínios cristalinos ( $D_{\text{DRX}}$ ) para os sólidos  $\text{CoOOH}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foram calculados pela equação de Scherrer (CULLITY, 1978) utilizando-se o valor da largura a meia altura do pico de maior intensidade; plano (3 1 1) para o óxido de cobalto e (0 0 3) para o oxihidróxido de cobalto, obtendo-se os valores de 18 e 14 nm, respectivamente. Concluiu-se que a metodologia utilizada resultou em partículas em escala nanométrica, não havendo mistura de fases cristalinas detectáveis por difração de raios-X, à semelhança dos resultados descritos recentemente por Tang e colaboradores (2008).

As análises de difração também foram efetuadas para os géis secos e compósitos. Nas figuras 13 e 14, verifica-se que todos os géis secos apresentaram halo largo entre  $15^\circ$  e  $35^\circ$  associado à difração da matriz de sílica amorfa. Todas os géis, com exceção daqueles obtidos a partir do nitrato de cobalto (SiCo-S e SiCoCe-S) e a partir do  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (SiCo-OH), mostraram os picos de reflexão dos cristalitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . O diâmetro médio dos cristalitos suportados nos géis secos (Tabela 3) não diferiram muito dos diâmetros obtidos para os sólidos não suportados (em volume), sugerindo que a incorporação das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  no sol de sílica não alterou essa característica textural das partículas.



**Figura 13.** Difratomogramas de raios-X de a) nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e géis secos de b)  $\text{CoOOH}$ , c)  $\text{SiCo-S}$  e d)  $\text{SiCoCe-S}$ .



**Figura 14.** Difratomogramas de raios-X de a) nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e dos géis secos b)  $\text{SiCo-FL}$ , c)  $\text{SiCoCe-FL}$  e d)  $\text{SiCo-FI}$ .

**Tabela 3.** Diâmetro médio dos domínios cristalinos do óxido de cobalto suportado no gel seco a 70 °C e nos compósitos calcinados a 700 °C.

Amostra	D <sub>DRX</sub> (nm)	
	Gel seco	Compósito
SiCo–OH *	9	12
SiCo–FI	19	22
SiCoAc–FI	18	40
SiCo–FL	19	29
SiCoCe–FL	18	22
SiCo–S	-	17
SiCoCe –S	-	11

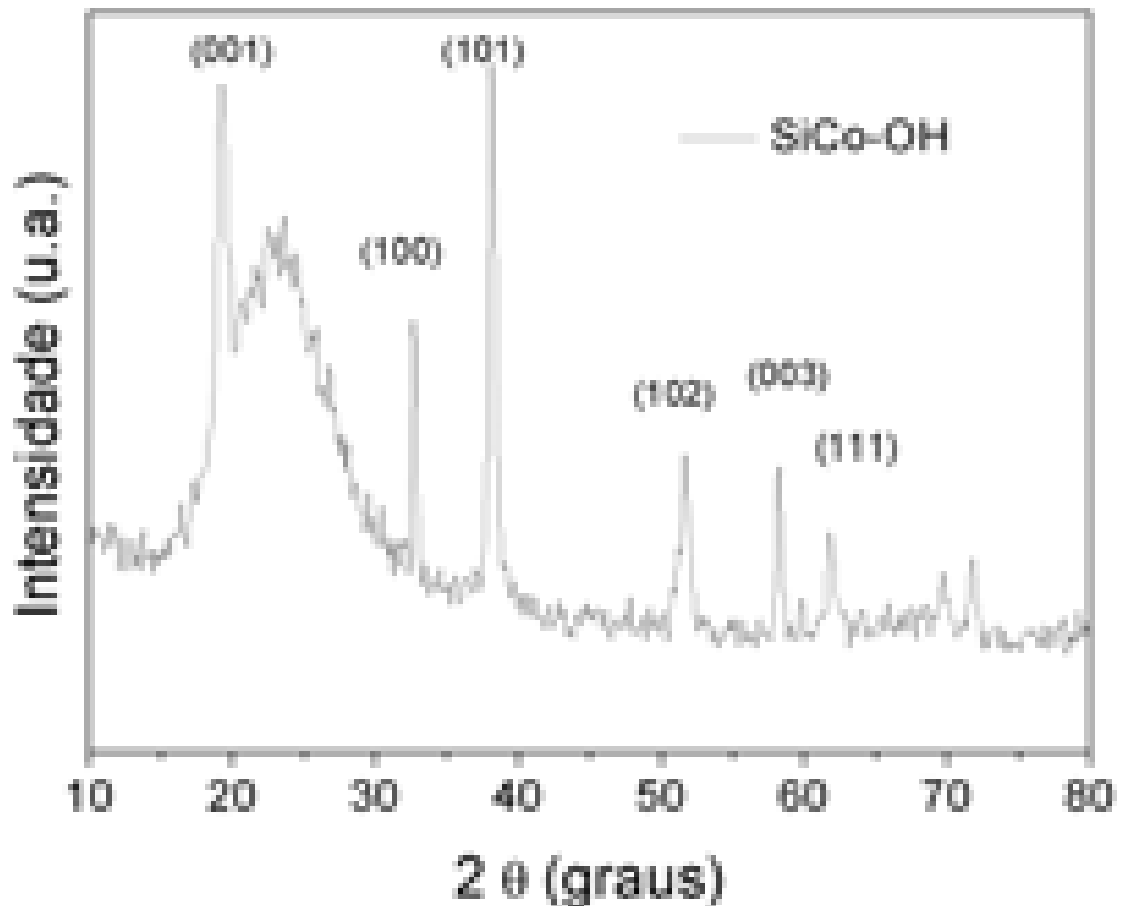
\* A amostra SiCo-OH foi calcinada a 400 °C.

Diferentemente dos difratogramas apresentados anteriormente, o gel seco precursor do compósito SiCo-OH (Figura 15) apresentou os picos de reflexão característicos de hidróxido de cobalto cristalizado no sistema hexagonal,  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> (JCPDF-300443).

A literatura indica a existência de três diferentes tipos de Co(OH)<sub>2</sub>, sendo eles: o  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub>, o  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> e o  $\gamma$ -Co(OH)<sub>2</sub>. Esses compostos, apesar de apresentarem a mesma fórmula mínima, são diferenciados pelas suas estruturas cristalinas. O  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> é caracterizado por ser uma fase estequiométrica de estrutura análoga a da brucita, eletricamente neutra, com os cátions Co<sup>2+</sup> localizados no centro dos octaedros e os ânions hidroxila nos vértices. O  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub>, por sua vez, apresenta estrutura do tipo hidrotalcita (LIU *et al.*, 2005), eletricamente neutra e não estequiométrica, sendo melhor representado por Co(OH)<sub>2-x</sub>, onde X são ânions de compensação de carga, tais como Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, os quais são necessários para manter a eletroneutralidade do sólido (YANG *et al.*, 2010).

A obtenção do  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> foi majoritária e não se observou a formação da fase  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> por difração de raios-X (anexo C). Além disso, essas nanopartículas foram secas somente à temperatura ambiente, o que

evitou a formação do oxi-hidróxido de cobalto,  $\text{CoOOH}$  (FIGLARZ; GUENOT; VINCENT, 1976). No entanto, mesmo após secagem do respectivo gel de  $\text{SiCo-OH}$  à  $70\text{ }^\circ\text{C}$  por 48h, não ocorreu a formação do  $\text{CoOOH}$ . O que ocorre nas nanopartículas não suportadas (FIGLARZ; GUENOT; VINCENT, 1976).

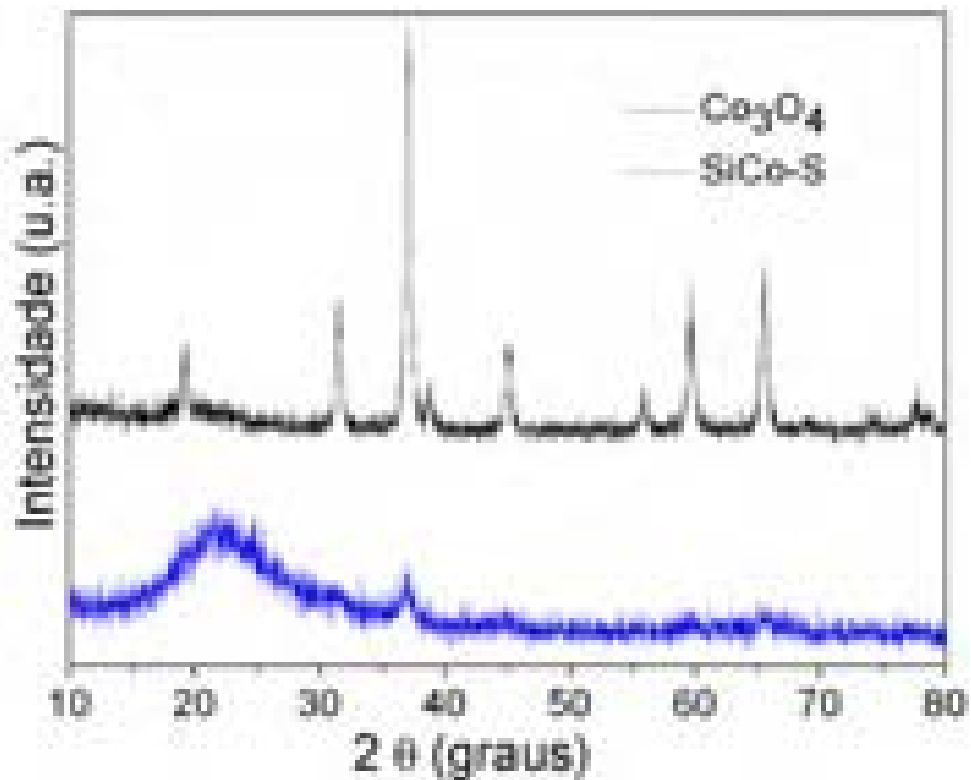


**Figura 15.** Difratograma de raios-X do gel seco precursor do composto  $\text{SiCo-OH}$ .

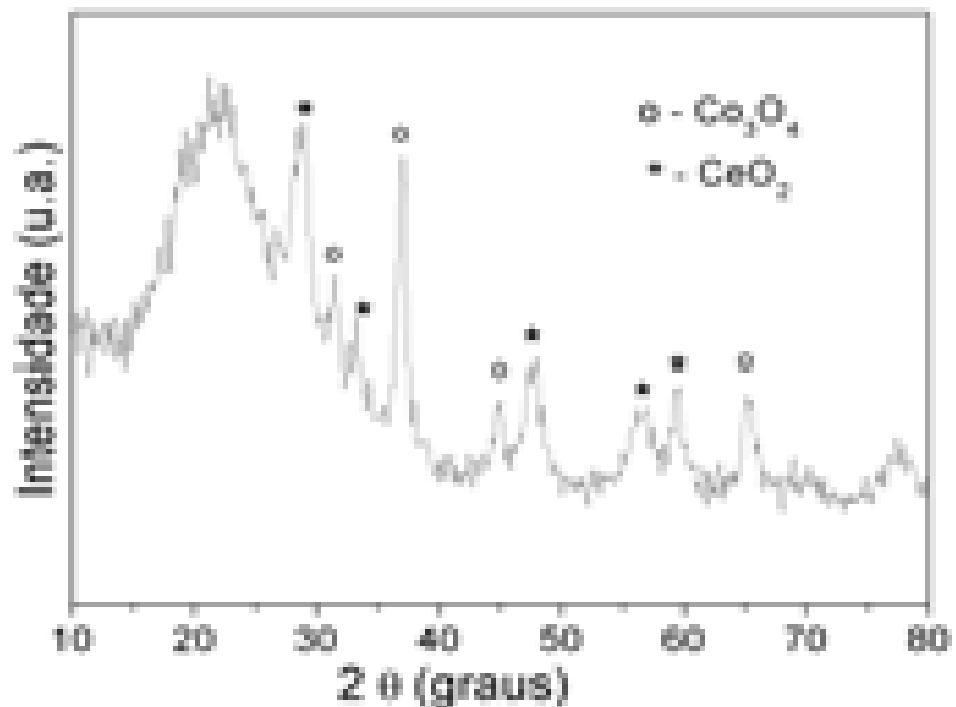
As figuras 16 e 17 apresentam os difratogramas dos compósitos obtidos após a calcinação dos respectivos géis. Nota-se a presença de alguns picos de reflexão para os compósitos  $\text{SiCo-S}$  (figura 16) e  $\text{SiCoCe-S}$  (figura 17), indicando que a calcinação resultou na formação de cristalitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de diâmetros de 17 e 11 nm, respectivamente. Observa-se que o compósito  $\text{SiCoCe-S}$  que continha cério em sua composição apresentou picos de cristalização do óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) no sistema cúbico (JCPDS -



431002) (Figura 17) e nanopartículas de óxido de cobalto com tamanho médio cerca de 30% menor em relação as do composto SiCo-S (Tabela 9).



**Figura 16.** Difratomogramas de raios-X do composto SiCo-S calcinado a 700 °C e das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

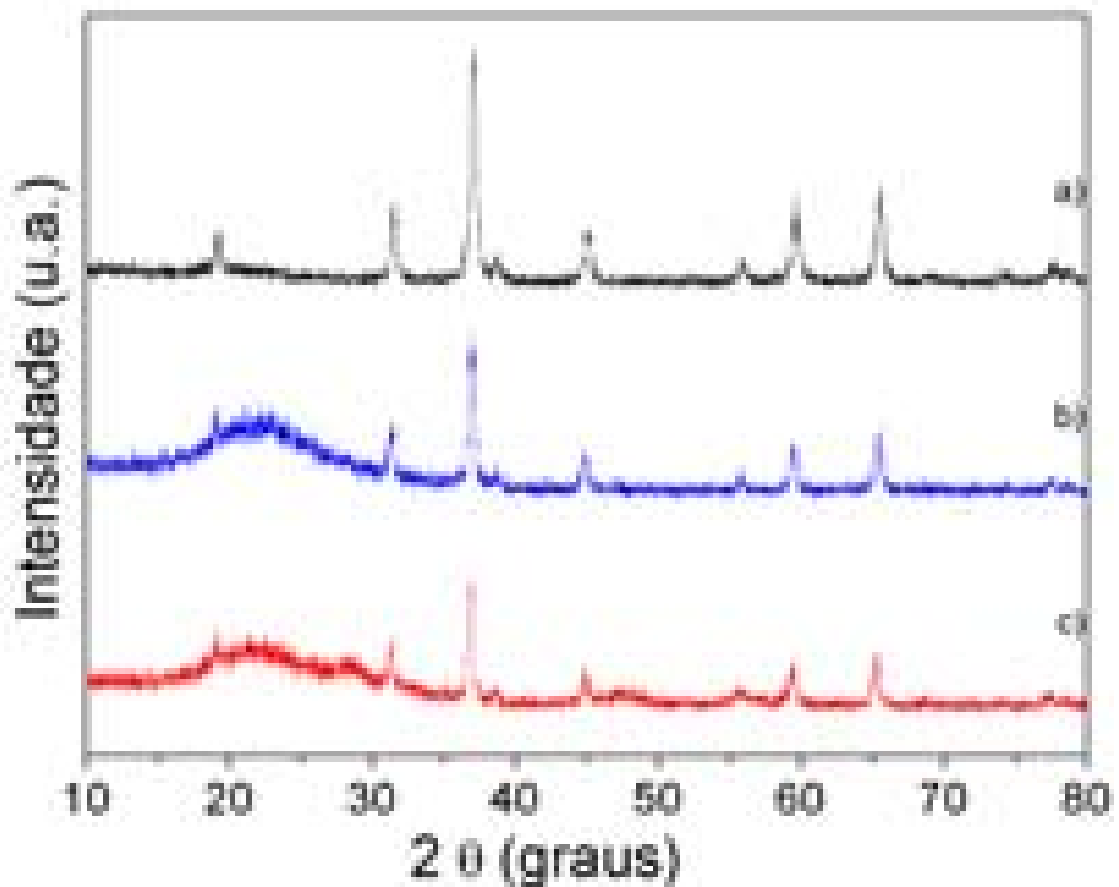


**Figura 17.** Difrátograma de raios-X do composto SiCoCe-S calcinado a 700 °C .

A presença do cério na forma de óxido de cério influenciou no processo de formação dos cristalitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Resultados análogos foram encontrados por Ernest e colaboradores, 1999, sendo que análises dos materiais por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de energia dispersiva (EDX) mostraram que o óxido de cério,  $\text{CeO}_2$ , forma aglomerados com as nanopartículas de óxido de cobalto, diminuindo a sinterização em altas temperaturas. Outro fato descrito por esses autores é que nas amostras contendo  $\text{CeO}_2$ , o tamanho de partícula do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtido por MET é menor do que o calculado pela difração de raios-X.

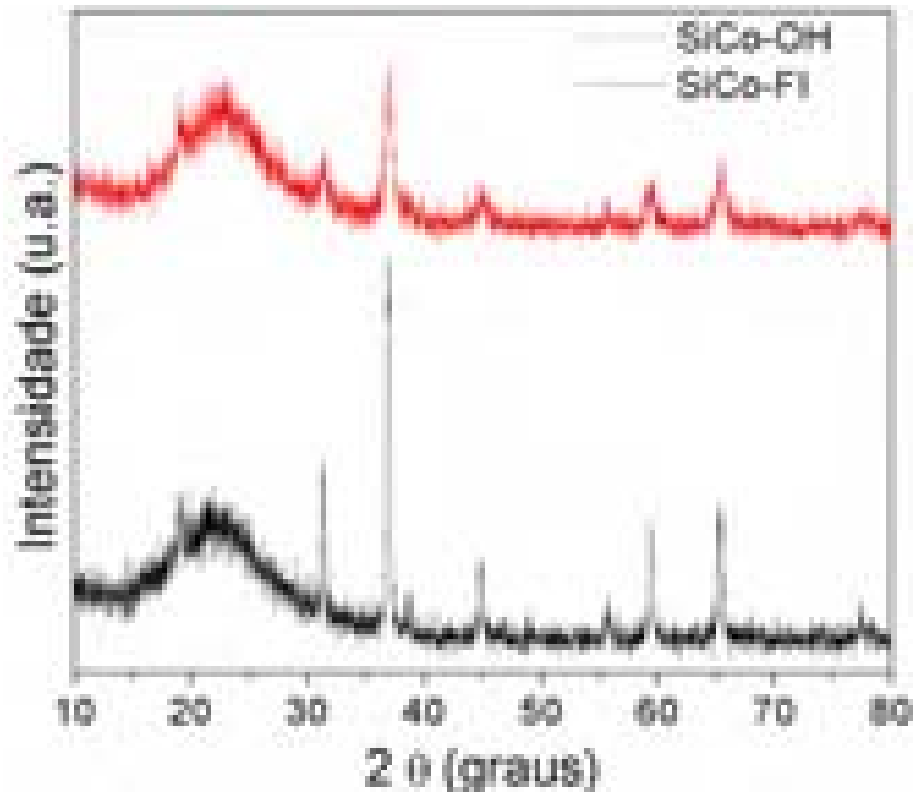
A figura 18 mostra os difratogramas dos compósitos calcinados SiCo-FL e SiCoCe-FL, cujos cristalitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apresentaram diâmetros médios de 29 e 22 nm, respectivamente (Tabela 3). Esses valores de diâmetro foram calculados a partir da largura a meia altura do pico (311), em  $2\theta$  igual a  $36,88^\circ$ , sendo de 0,2395 para o compósito de SiCo-FL e 0,3150 para SiCoCe-FL. A menor largura observada para o compósito que não contém cério pode estar relacionada tanto ao maior tamanho de cristalito, como também a melhor cristalinidade do óxido neste compósito. (HOSOKAWA *et al.*, 2007).

Na figura 19 verifica-se para o compósito SiCo-OH, a presença de um padrão de difração característico de cristalitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , diferentemente do que foi observado para o gel seco (figura 15), indicando que a calcinação a  $700^\circ\text{C}$  resultou em transição de fase cristalina. Por outro lado, a calcinação do gel de SiCo-FI não resultou em alteração de fase.

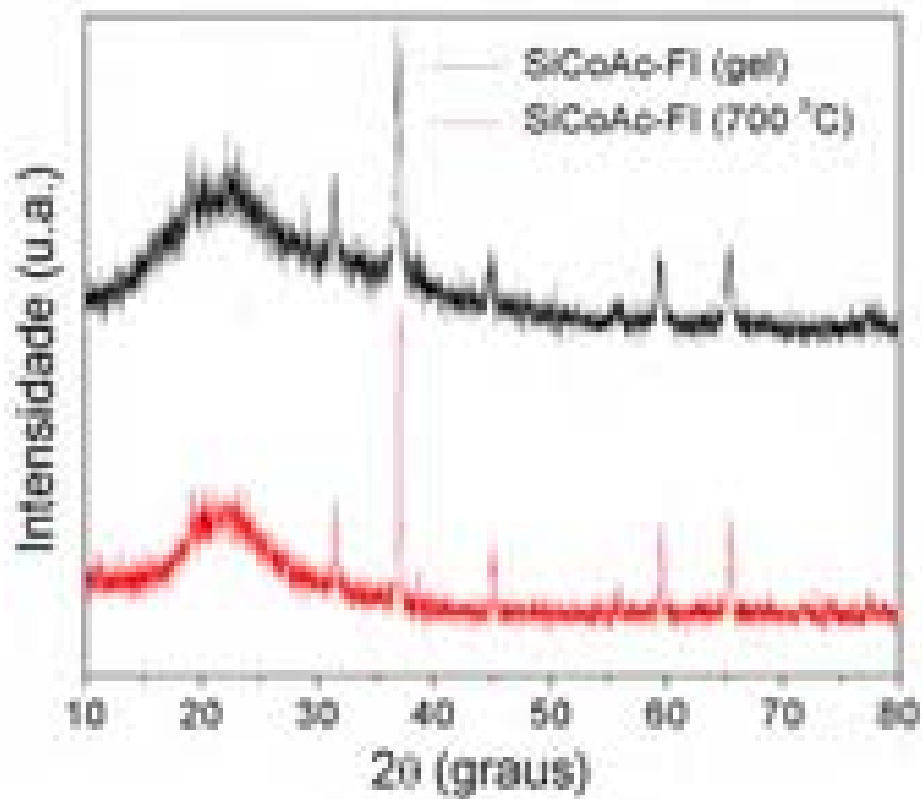


**Figura 18.** Difratomogramas de raios-X de a) nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e dos compósitos calcinados b) SiCo-FL e c) SiCoCe-FL.

A figura 20 mostra os difratogramas da amostra SiCoAc-FI, contendo 11% de cobalto, antes e após calcinação. Não se observa nenhuma mudança de fase, mas uma diminuição significativa da largura das linhas relativa ao aumento do diâmetro dos cristalitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; de 18 nm no sólido não calcinado para 40 nm após calcinação a 700 °C. Neste caso, o aumento excessivo do diâmetro médio sugere que a adição de ácido cítrico no sol de sílica tenha provocado a dissolução de algumas nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  durante a etapa de tratamento térmico. Assim com a elevação da temperatura durante a calcinação formam-se íons cobalto solubilizados pelo ácido cítrico e após a carbonização completa do ácido, ocorre a difusão de massa em temperaturas mais elevadas, provocando o aumento do diâmetro das nanopartículas remanescentes e não solubilizadas.



**Figura 19.** Difratogramas de raios-X dos compostos SiCo-FI e SiCo-OH após calcinação.



**Figura 20.** Difratogramas de raios-X do composto SiCoAc-FI antes e após calcinação.

#### 4.1.3. Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR).

Os espectros de infravermelho do sólido CoOOH e do sólido de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtido após o tratamento térmico do CoOOH a 350 °C podem ser observados na figura 21. As alterações espectrais relativas à transição estrutural do oxi-hidróxido de cobalto, CoOOH, para óxido de cobalto, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, podem ser acompanhadas e relacionadas com os resultados obtidos por DRX.

No espectro do sólido CoOOH observa-se uma banda em 585 cm<sup>-1</sup> associada ao cobalto divalente coordenado ao oxigênio em sítios de simetria octaédrica (OKAMOTO *et al.*, 1975). O sólido Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, por sua vez, apresenta uma estrutura do tipo espinélio, onde os cátions divalentes e trivalentes ocupam, respectivamente, sítios octaédricos e tetraédricos, originando duas bandas de absorção em 570 cm<sup>-1</sup> e 661 cm<sup>-1</sup> (CHRISTOSKOVA *et al.*, 1999, SPENSER; SCHROEDER, 1974).

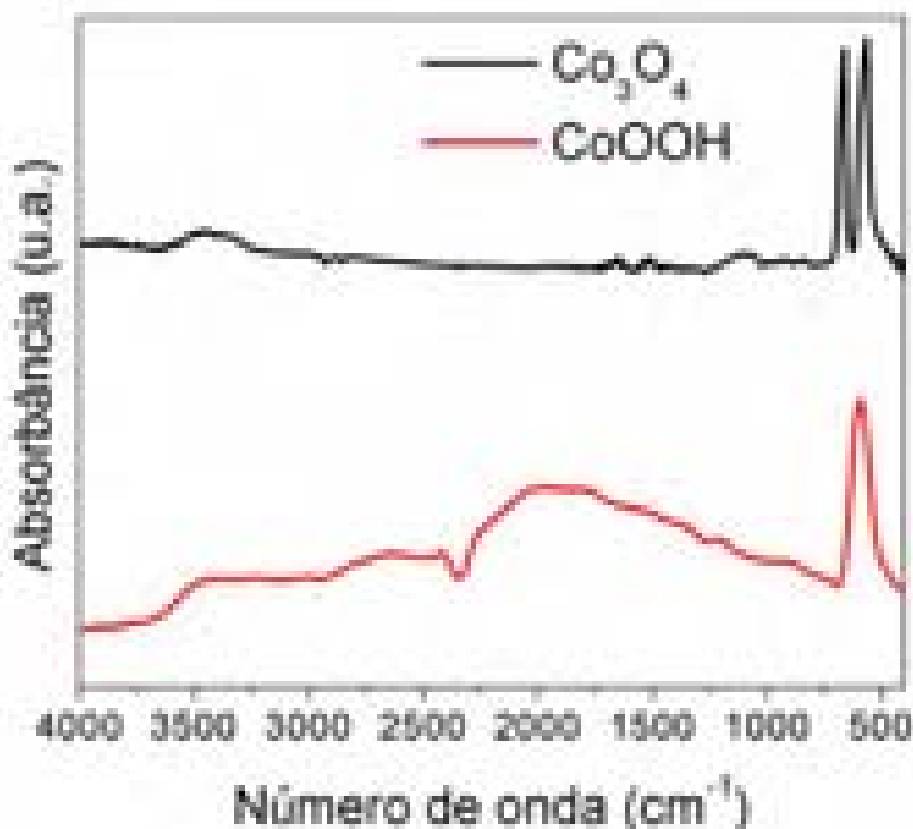
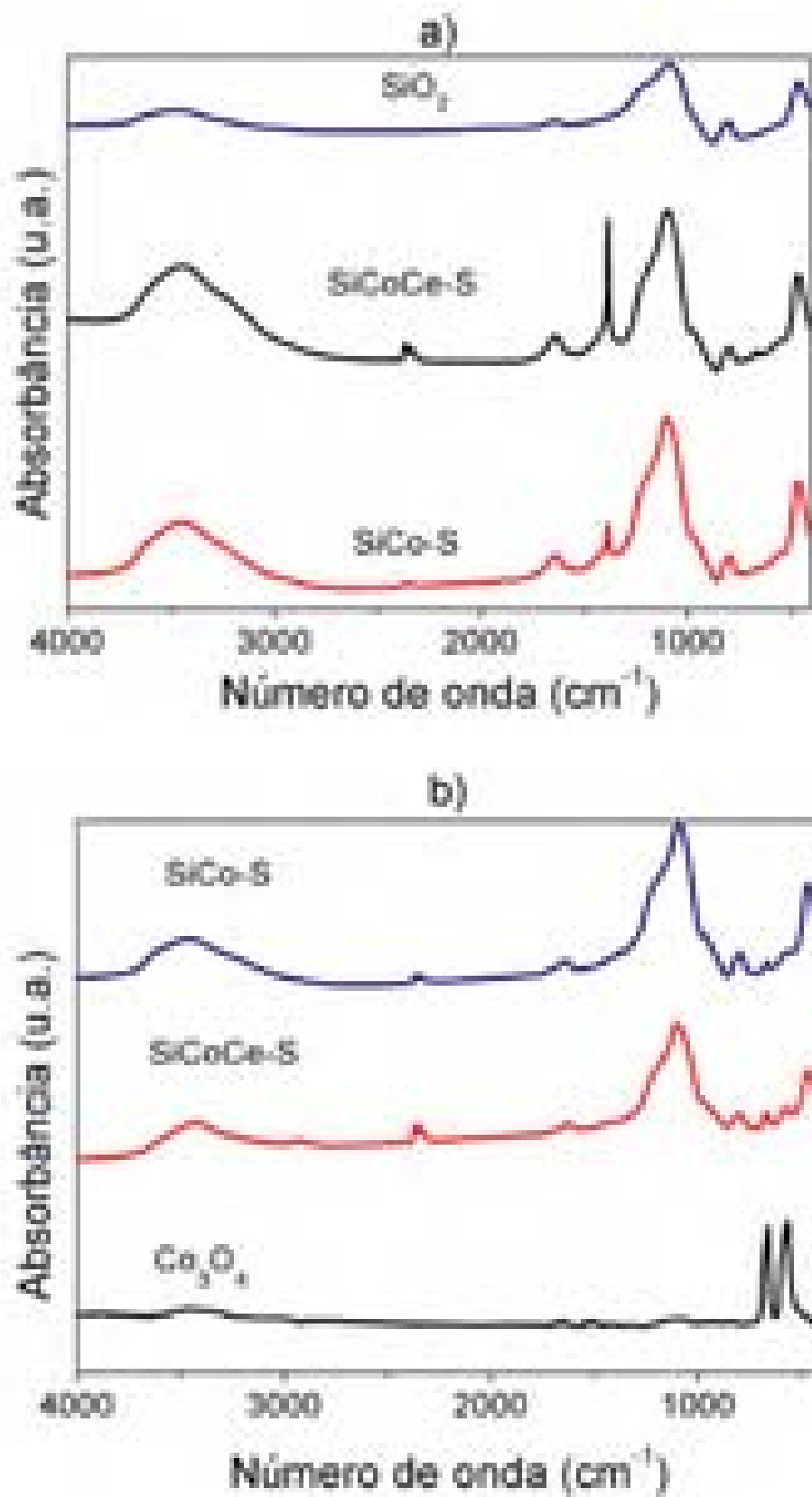


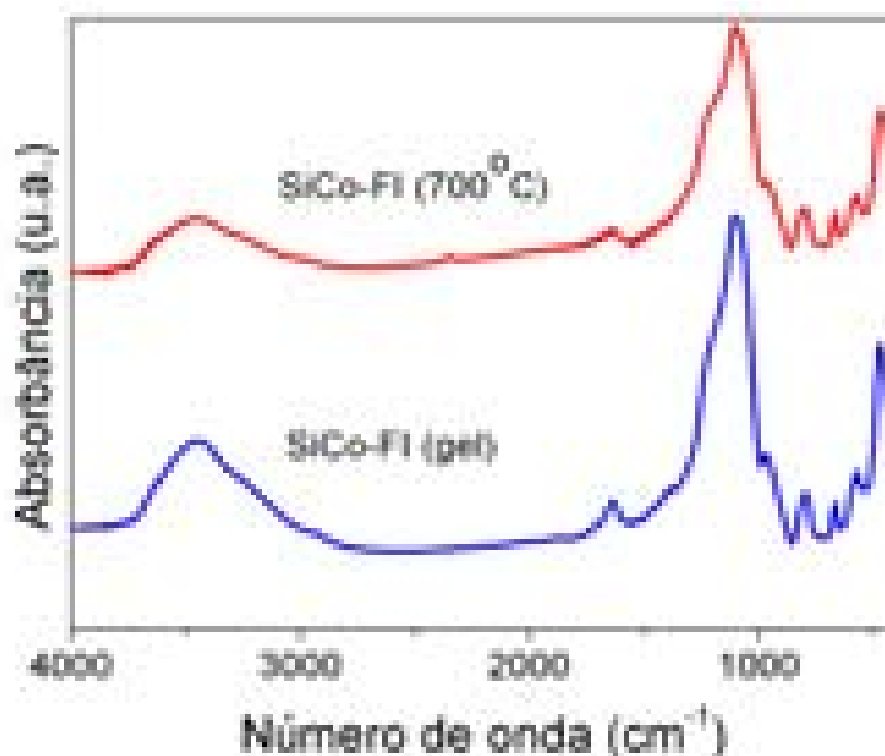
Figura 21. Espectros de infravermelho dos sólidos Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CoOOH.

A figura 22 apresenta os espectros referentes aos compósitos SiCo-S e SiCoCe-S antes e após calcinação a 700 °C. Para fins de comparação, pode-se observar o espectro da sílica obtida pelo procedimento 3.2.6 e o espectro das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Anteriormente à calcinação (Figura 22a), observam-se as bandas em 800 e 460  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento simétrico e à deformação angular das ligações Si-O-Si da rede de sílica, respectivamente. As absorções na região de 1100 – 1220  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas ao estiramento simétrico das ligações Si-O-Si e a banda em 955  $\text{cm}^{-1}$  ao estiramento Si-O de grupos silanóis (Si-OH) (BELLAMY, 1975; KLOTZ *et al.*, 1999). Além dessas bandas relativas à matriz de sílica, observa-se uma banda em 1385  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento assimétrico dos íons nitratos nos géis desses compósitos; essa banda é mais intensa no compósito SiCoCe-S do que no SiCo-S devido à maior quantidade de nitrato utilizada na síntese (EHRHARDT; GJKJ; BROCKNER, 2005). Em ambos os espectros da figura 22 observa-se uma banda larga centrada em 3340  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento OH de grupos silanóis associados por ligações de hidrogênio e ao estiramento OH de moléculas de água fisicamente adsorvidas. A presença de água adsorvida é confirmada pela absorção em 1624  $\text{cm}^{-1}$  relativa à deformação angular H-O-H (GADDSDEN, 1975, NAKAMOTO, 1991). Após a calcinação, os espectros dos compósitos (Figura 22) mostram além das bandas relativas aos grupos Si-O-Si e à água adsorvida, o surgimento de bandas em 570  $\text{cm}^{-1}$  e 661  $\text{cm}^{-1}$ , características do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  indicando que houve a cristalização dessas nanopartículas após o tratamento térmico, como também demonstrado pela análise dos difratogramas de raios-X.

Na figura 23 referente ao compósito SiCo-FI antes e após calcinação, observa-se as mesmas bandas já descritas anteriormente para a amostra SiCo-S (Figura 22b). O compósito SiCo-FI não apresentou diferenças significativas no espectro antes e depois de calcinado, sugerindo que as nanopartículas de óxido de cobalto e a sílica não reagiram, mesmo após elevada mobilidade de massa provocada pela alta temperatura de calcinação. Esse resultado também foi comprovado por redução a temperatura programada (TPR), como será descrito posteriormente.



**Figura 22.** Espectros de infravermelho de: a) sílica e géis de SiCo-S e SiCoCe-S, e b) sólido Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e compósitos SiCo-S e SiCoCe-S calcinados.

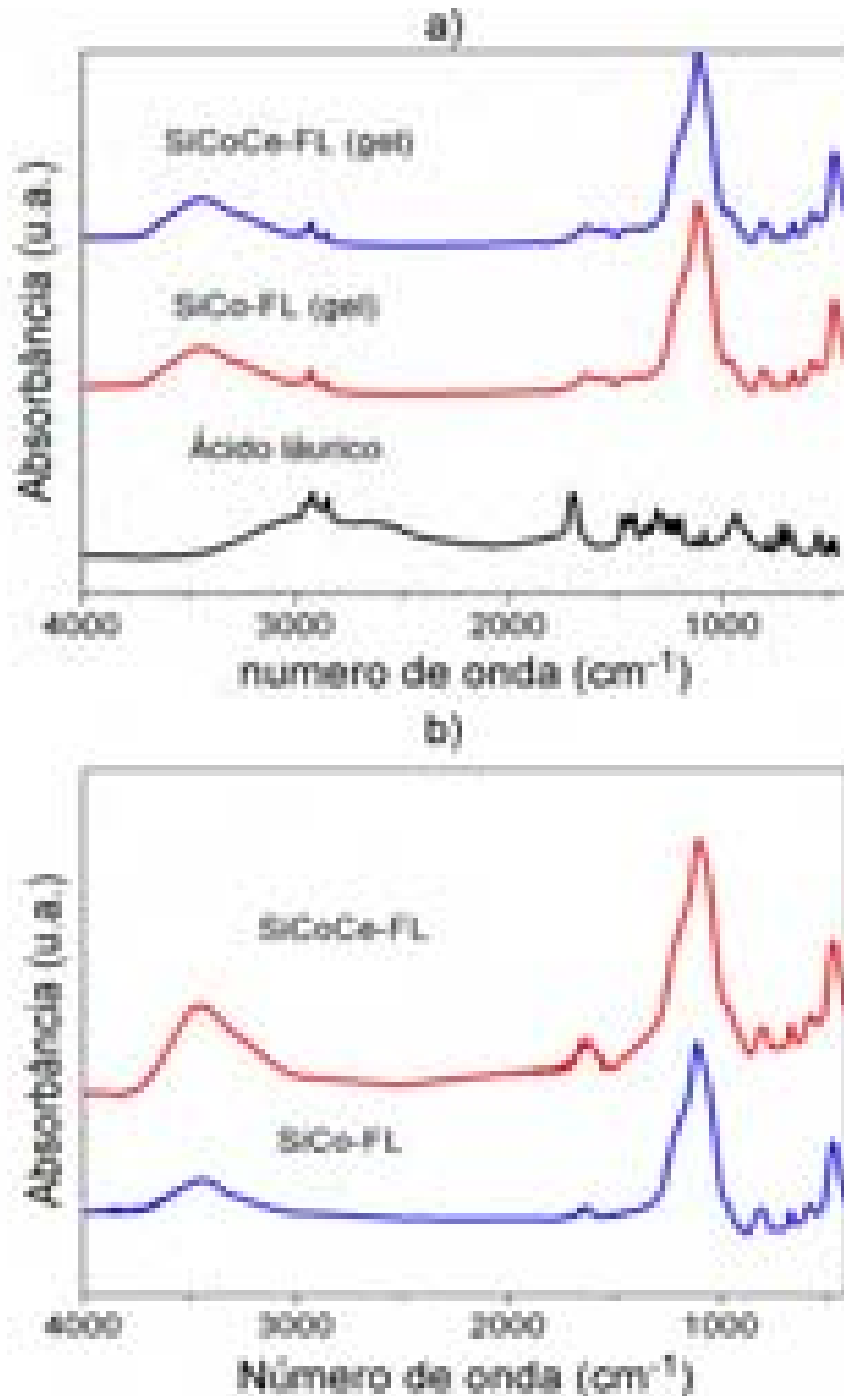


**Figura 23.** Espectros de infravermelho do composto SiCo-FI antes (gel) e após calcinação.

Os compostos SiCo-FL e SiCoCe-FL foram preparados empregando-se uma dispersão das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  recobertas com bicamada de ácido láurico. Assim, antes da calcinação, o gel seco apresentou bandas de absorção associadas ao ácido láurico (Figura 24a). As bandas em  $2.953\text{ cm}^{-1}$  e  $2.917\text{ cm}^{-1}$  referem-se, respectivamente, aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo  $-\text{CH}_3$ , enquanto as bandas em  $2871\text{ cm}^{-1}$  e  $2849\text{ cm}^{-1}$  estão associadas aos modos de estiramentos dos grupos  $-\text{CH}_2$  da cadeia carbônica do ácido graxo (FANG; LI; LIU, 2010). A banda relativa ao estiramento  $\text{C}=\text{O}$  de ácido carboxílico ocorreu em  $1701\text{ cm}^{-1}$  para o ácido láurico, o que pode estar relacionado à interação do  $-\text{COO}^-(\text{Co})$  podendo haver também interação do tipo  $-\text{COO}^-(\text{Si}-)$ . Essas bandas não foram verificadas nos espectros dos géis de SiCo-FL e SiCoCe-FL, devido a ausência de compostos carboxilados no experimento. Outras bandas aparecem entre  $1461\text{ cm}^{-1}$  e  $1405\text{ cm}^{-1}$  e são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação  $\text{COO}^-$ . Outras bandas,



também associadas ao ácido láurico, não foram claramente verificadas devido à pequena quantidade desta substância no gel, bem como pelo fato das bandas estarem encobertas pelas fortes absorções da matriz de sílica. Após a calcinação, os compósitos SiCoCe-FL e SiCo-FL (Figura 24b) não mais apresentaram as bandas de ácido láurico, mas apenas aquelas relativas à matriz de sílica e às partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

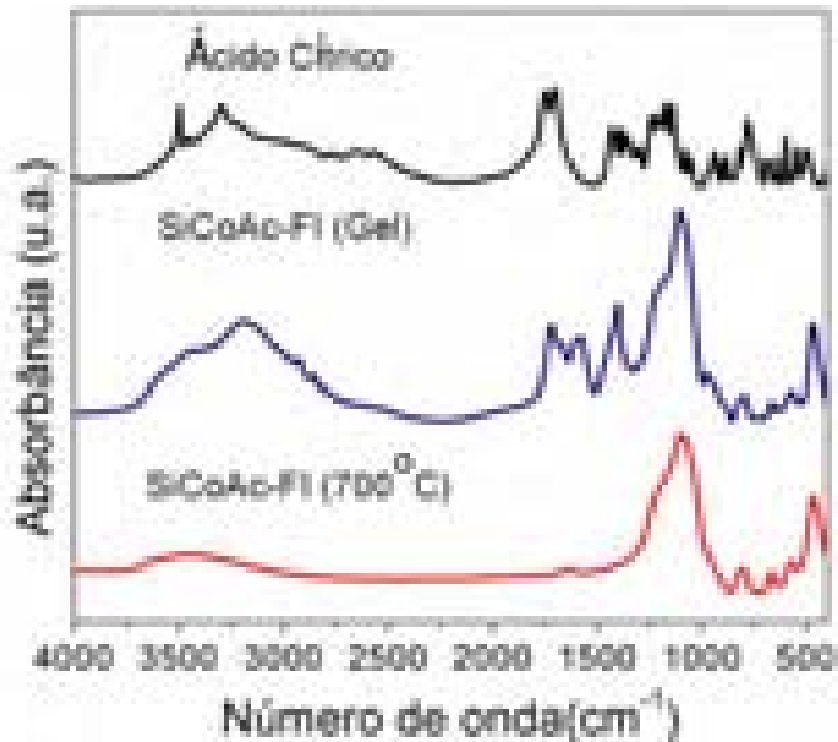


**Figura 24.** Espectros de infravermelho de: a) géis de SiCoCe-FL, SiCo-FL e ácido láurico e b) compósitos SiCoCe-FL e SiCo-FL calcinados.

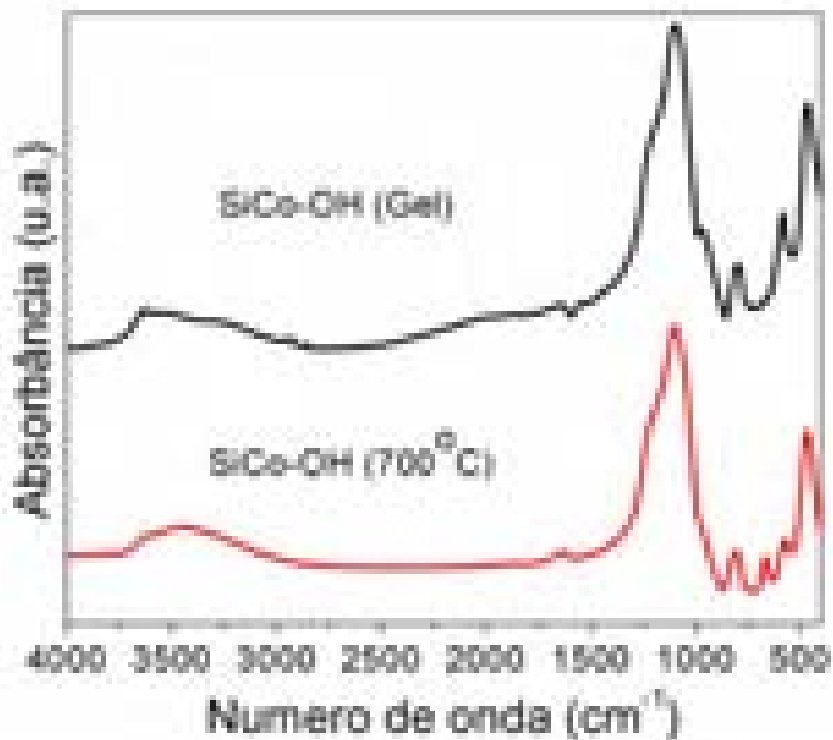
Na figura 25 são apresentados os espectros de infravermelho do compósito SiCoAc-FI antes e após calcinação, bem como o espectro do ácido cítrico para fins de comparação. No espectro do gel do compósito SiCoAc-FI observa-se uma banda alargada entre 2500 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  dos grupos OH de silanóis e água adsorvida que encobre a banda em 3498  $\text{cm}^{-1}$  do estiramento OH do ácido cítrico, indicando forte interação entre o ácido cítrico e o gel. Nesta mesma região é possível identificar uma banda larga entre 2700 e 2500  $\text{cm}^{-1}$  relativa ao estiramento OH de ácido carboxílico associado por ligações de hidrogênio. No espectro do gel de SiCoAc-FI verificou-se também absorções em 1727  $\text{cm}^{-1}$  devidas ao estiramento C=O de ácido policarboxílico (BELLAMY, 1975; KLOTZ, *et al.*, 1999). As bandas em 1594  $\text{cm}^{-1}$  e 1413  $\text{cm}^{-1}$  indicam a interação dos íons cítratos com o cobalto dissolvido. Também é observada uma banda discreta em 1630  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento de grupos carboxílicos que formam ligações de hidrogênio com grupos silanóis da sílica do compósito (TAKAHASHI *et al.*, 2000).

Ainda na figura 23 verifica-se que a temperatura de calcinação foi suficientemente elevada para decompor completamente o ácido cítrico, o que pode ser confirmado pela análise termogravimétrica do gel que será apresentada posteriormente. O espectro do compósito SiCoAc-FI calcinado mostra as bandas em 570 e 661  $\text{cm}^{-1}$  característica do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sugerindo que a quantidade de ácido cítrico empregada na síntese não foi suficientemente alta para solubilizar todas as nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Entretanto, não foi possível detectar por espectroscopia de infravermelho ou por DRX a formação de silicato de cobalto.

Na figura 26 observa-se no gel do compósito SiCo-OH a banda em 587  $\text{cm}^{-1}$  que é associada a presença de cobalto divalente em ambiente octaetricamente coordenado. Após calcinação a 700 °C em atmosfera de ar observou-se a formação do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  caracterizado pelas bandas em 570  $\text{cm}^{-1}$  e 661  $\text{cm}^{-1}$ , corroborando com as análises realizadas por difração de raios-X (Figuras 15 e 19).



**Figura 25.** Espectros de infravermelho do gel, do ácido cítrico e do compósito calcinado de SiCoAc-FI



**Figura 26.** Espectros de infravermelho do gel e do compósito SiCo-OH calcinado.

## 4.2. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS COMPÓSITOS.

As análises de TG e DTA foram realizadas para os géis secos de todos os compósitos sintetizados nesse trabalho, estando os respectivos gráficos apresentados nas figuras 27 e 28. Com base nessas curvas foram construídas as tabelas 4 e 5 que contém os intervalos de temperatura em que ocorrem os eventos térmicos e o valor das perdas de massa para cada evento.

As amostras dos compósitos calcinados e as nanopartículas de óxido de cobalto foram também avaliadas quanto a sua redução a temperatura programada (TPR).

### 4.2.1. Análise termogravimétrica (TG).

Os géis de SiCo-S e SiCoCe-S tiveram perdas totais de massa superiores a 30%, como pode ser verificado na tabela 5. Este valor foi cerca de duas vezes maior do que aqueles observados para os compósitos SiCo-FI, SiCo-FL, SiCoCe-FL e SiCo-OH, os quais foram sintetizados a partir das dispersões coloidais de nanopartículas de óxido de cobalto. Isso ocorreu, provavelmente, devido à presença dos íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{NO}_3^-$  que permanecem muito hidratados mesmo após a secagem do gel a 70 °C. Nesses géis, a perda de massa que ocorre no primeiro evento (Tabela 4) é devida, principalmente, à evaporação de água de hidratação e água fisicamente adsorvida, não podendo ser descartada a evaporação de etanol residual (BRINKER; SCHERER, 1990). Já o segundo e terceiro eventos de perda de massa estão associados, como sugerido na literatura, à evaporação e decomposição das moléculas orgânicas remanescentes do processo de secagem do gel, bem como à decomposição dos nitratos (YUVARAJ *et al.*, 2003). No entanto, o terceiro evento não foi evidente para o compósito SiCoCe-S, não sendo observado nenhum pico exotérmico na curva DTA deste material associado a essa perda de massa. O terceiro evento para as

amostras sintetizadas com nitrato de cobalto apareceu somente no compósito SiCo-S, o que sugere que a presença do cério influencia os processos de decomposição de matéria orgânica nesta etapa de aquecimento. O quarto evento observado é atribuído à desidratação do material, resultante das reações de condensação de grupos silanóis. Esse fenômeno foi observado em todos os compósitos sintetizados neste trabalho. Sabe-se que os grupos silanóis presentes na superfície dos poros de uma matriz de sílica sofrem condensação para formar as ligações siloxano (Si-O-Si) a partir de temperaturas inferiores a 400°C e com perdas de massa inferiores a 5% (IZUTSU *et al.*, 1997).

O gel SiCo-OH apresentou perda de massa total de aproximadamente a metade do valor observado para os compósitos SiCo-S e SiCoCe-S (Tabela 5), o que está relacionado, principalmente, à redução das perdas no primeiro e segundo eventos. Neste gel, os íon  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{NO}_3^-$  estão ausentes e, portanto, a quantidade de água de hidratação é significativamente menor. No quarto evento houve também um comportamento diferenciado, sendo a perda de massa superior à de todos os outros géis. Isso ocorreu provavelmente devido à presença das nanopartículas de oxi-hidróxido de cobalto,  $\text{CoOOH}$ , durante o processo de formação da matriz de sílica. A superfície dessas partículas podem interagir fortemente com os grupos silanóis por ligações de hidrogênio e, portanto, as reações de condensação dos grupos silanóis na etapa de secagem do gel (70 °C) devem ter ocorrido em menor extensão, resultando em uma maior quantidade de grupos silanóis no gel. Isto também pode ser verificado por espectroscopia de infravermelho pela grande diminuição da intensidade da banda larga em  $3500 \text{ cm}^{-1}$  do gel em relação ao compósito calcinado. A partir de aproximadamente 300 °C, o oxi-hidróxido é decomposto a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , liberando então os grupos silanóis para se condensarem e formarem ligações siloxano. No compósito SiCo-OH observou-se também um quinto evento com perda de massa inferior a 1% do total, o qual está associado à decomposição do óxido de cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , em  $\text{CoO}$ , que ocorre em temperaturas elevadas (KOJIMA; TAGUCHI; MATSUDA, 1991; ZAYAT; LEVY, 2000). Essa decomposição também foi observada nas curvas de TG

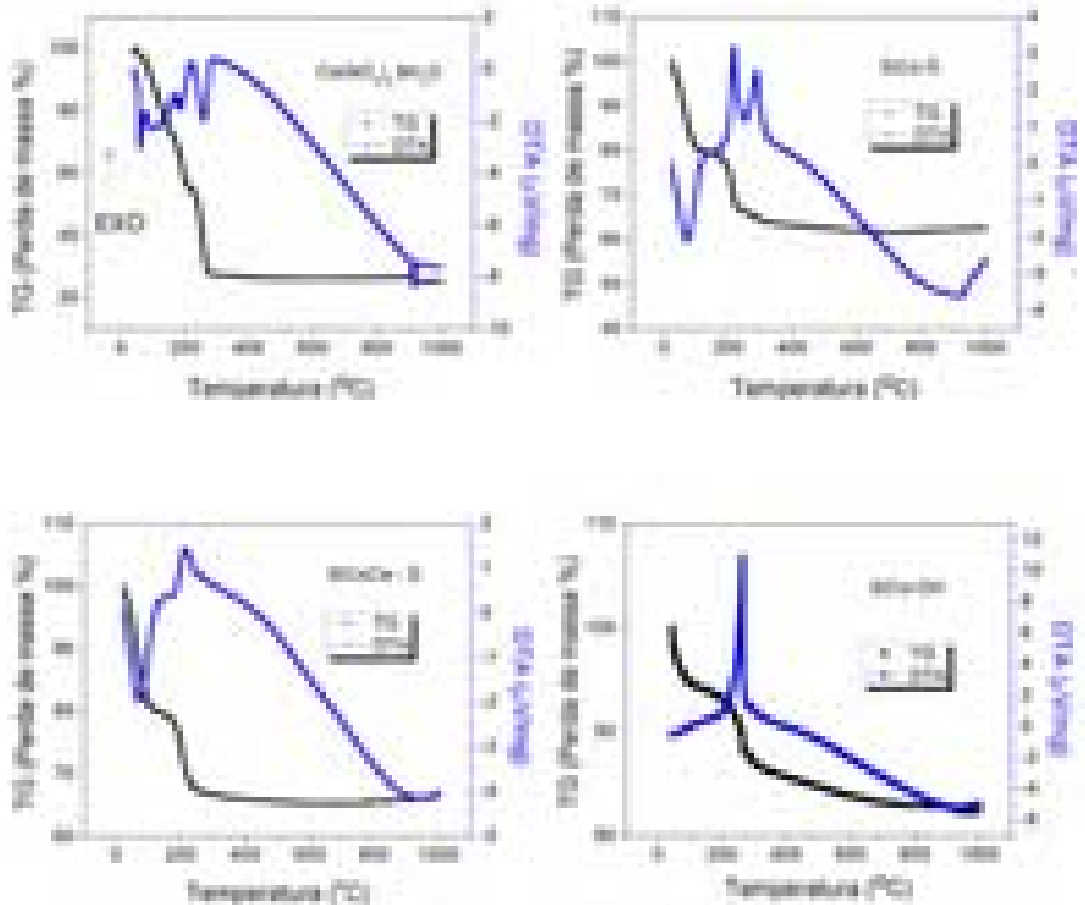
de todos os compósitos obtidos a partir das nanopartículas previamente sintetizadas, com exceção do compósito SiCoAc-Fl.

O gel SiCo-Fl apresentou a menor perda de massa, sendo o valor total inferior a 8%, como pode ser observado na tabela 5. Este comportamento pode ser explicado considerando-se a ausência de íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{NO}_3^-$  e de ácido láurico, bem como a baixa hidratação das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , as quais foram calcinadas antes de serem dispersas para formação do compósito (item 3.2.2). Para este gel, o primeiro evento (4,7% em perda de água e álcool por evaporação) e o quarto evento (2,1% em perda de água resultante da condensação dos silanóis) são os responsáveis pela maior parte da perda de massa (Tabela 5).

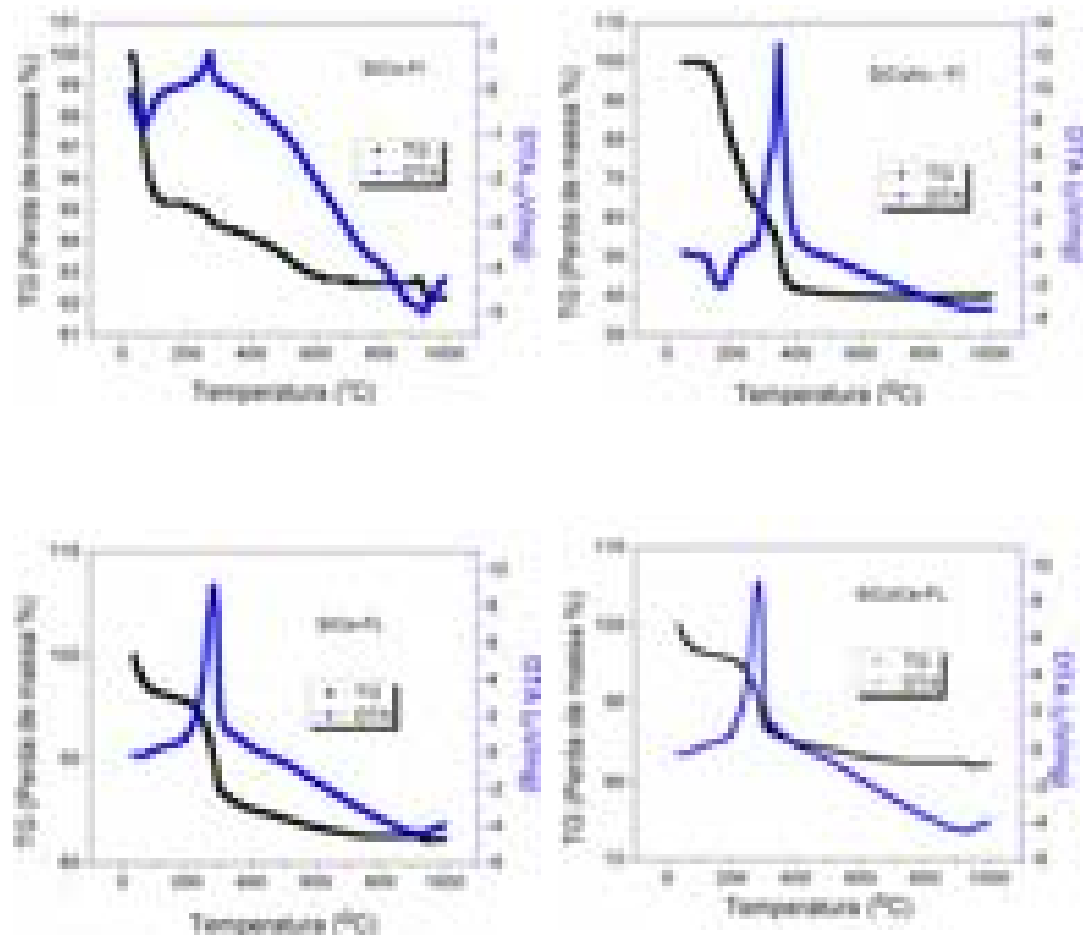
Os materiais SiCo-FL e SiCoCe-FL apresentaram comportamentos térmicos similares em todos os eventos. O primeiro evento referiu-se à perda de água de adsorção e etanol por evaporação e o segundo evento à decomposição de ácido láurico e grupos etóxidos remanescentes. No caso do gel SiCoCe-FL, o segundo evento inclui também a decomposição de nitrato de cério. O quarto evento é, análogamente ao que foi descrito para o gel SiCo-S, referente à perda de água proveniente da condensação dos silanóis. Como já enfatizado, o quinto evento foi pronunciado em todas as amostras obtidas a partir de nanopartículas de óxido de cobalto previamente preparadas.

O primeiro evento de perda de massa para o gel SiCoAc-Fl está relacionado, principalmente, à perda de água de hidratação no compósito e também à perda de água de adsorção. O segundo e terceiro eventos referem-se à decomposição do ácido cítrico (TAKAHASHI *et al.*, 2003), estando o terceiro evento associado à decomposição das moléculas de ácido cítrico que interagem mais fortemente com a sílica por ligações de hidrogênio (LEE *et al.*, 2005; TAKAHASHI *et al.*, 2000). Evidenciou-se também um quarto evento de perda de massa que, como já discutido, está associado à condensação dos silanóis. No entanto, não se observou o quinto evento que, em princípio, seria esperado no caso dos materiais obtidos a partir das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Este fato pode ser entendido

considerando-se que a maior parte do cobalto está presente neste material como silicato de cobalto, o que será demonstrando mais adiante pela análise da curva de TPR.



**Figura 27.** Curvas de TG e DTA dos compostos não calcinados (géis secos) SiCo-S, SiCoCe-S, SiCo-OH, e do  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 28.** Curvas de TG e DTA dos compósitos não calcinados (géis secos) SiCo-FL, SiCoCe-FL, SiCoAc-FI e SiCo-FI.



**Tabela 4.** Eventos de perda de massa presentes nas curvas termogravimétricas dos compósitos não calcinados (géis secos).

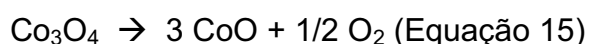
Compósitos	Intervalo de temperatura onde ocorre a perda de massa (°C)				
	I	II	III	IV	V
SiCo – S	25-108	108- 245	245-327	327-714	-
SiCoCe – S	25-108	108- 250	-	250-714	-
SiCo – FL	25-125	125- 405	-	405-900	912-960
SiCoCe – FL	25-125	125- 405	-	405-900	912-960
SiCoAc – FI	25-212	212-280	280-400	400-750	-
SiCo – OH	25-150	150-300	-	300-850	912-960
SiCo – FI	25-170	170-300	-	300-900	912-970

**Tabela 5.** Porcentagens de perda de massa determinadas pelas curvas termogravimétricas dos compósitos não calcinados (géis secos).

Compósitos	Perda de massa por evento (%)					Perda Total (%)	
	Eventos	I	II	III	IV		V
SiCo – S		19,6	13,8	2,5	2,3	-	38,2
SiCoCe – S		19,3	13,2	-	2,1	-	34,6
SiCo – FL		3,1	9,3	-	2,7	0,5	15,6
SiCoCe – FL		3,7	11,0	-	2,5	0,4	17,6
SiCoAc – FI		23,8	12,8	21,3	2,0	-	59,9
SiCo – OH		6,0	6,9	-	4,1	0,6	18,6
SiCo – FI		4,7	0,6	-	2,1	0,5	7,9

#### 4.2.2. Análise térmica diferencial (DTA).

Nas curvas de DTA das amostras SiCo-S, SiCoCe-S e SiCo-FI (Figuras 27 e 28) observou-se um primeiro pico endotérmico próximo a 70 °C relacionado à eliminação de água e álcool fisicamente adsorvidos no gel. O pico exotérmico próximo à 220 °C que aparece nos compósitos SiCo-S e SiCoCe-S é atribuído à sobreposição de dois processos: a decomposição de resíduos orgânicos presentes nos géis (processo exotérmico) e a decomposição do nitrato de cobalto (processo endotérmico) (BRINKER; SCHERER, 1990, YUVARAJ *et al.*, 2003). O pico exotérmico em 290 °C para a amostra SiCo-S é também indicado pela literatura como sendo referente à decomposição de matéria orgânica (FANG; LI; LIU, 2010). Na região próxima a 925 °C aparece um pico endotérmico em todos os compósitos apresentados na tabela 6, que é atribuído ao fenômeno de decomposição do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em  $\text{CoO}$  (KOJIMA; TAGUCHI; MATSUDA, 1991; ZAYAT; LEVY, 2000), como ilustra a equação 15.



**Tabela 6.** Picos máximos de temperatura obtidos das curvas de DTA para os compósitos preparados.

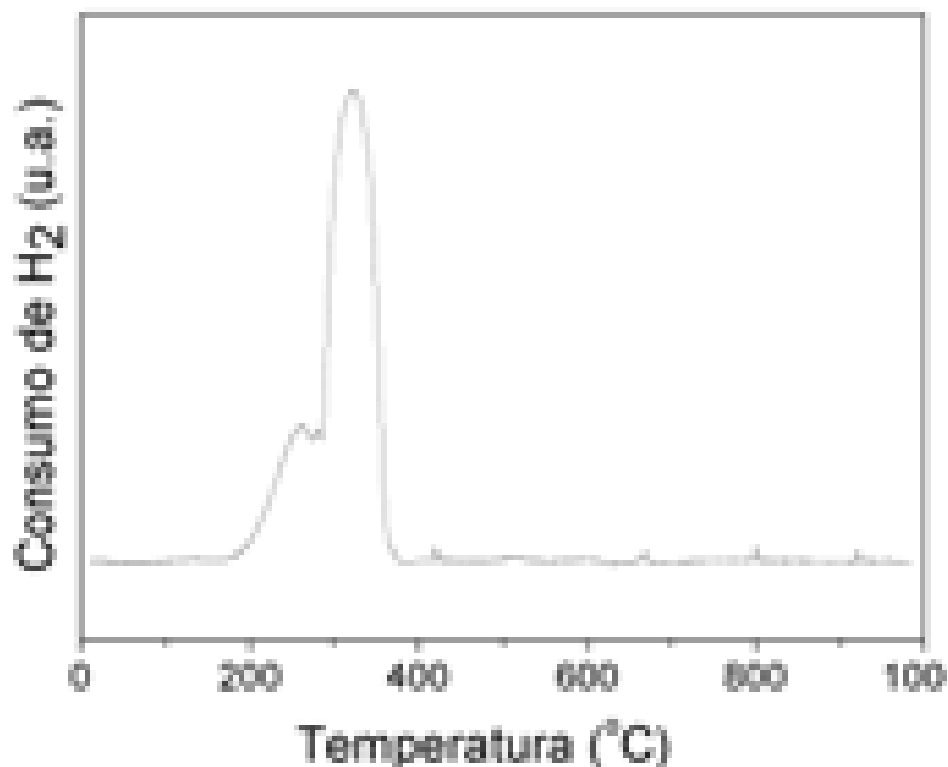
Compósito/Pico	Endotérmico	Exotérmico	Exotérmico	Endotérmico
SiCo – S	74 °C	220 °C	290 °C	925 °C
SiCoCe – S	70 °C	210 °C		935 °C
SiCo – FI	70 °C	---	273 °C	934 °C
SiCo – FL	---	---	285 °C	925 °C
SiCoCe – FL	---	---	315 °C	920 °C
SiCo – OH	---	---	265 °C	925 °C

Nos compósitos SiCo-FL e SiCoCe-FL, além do pico próximo a 925 °C descrito anteriormente, observa-se outro pico exotérmico em 285 °C para SiCo-FL e em 315 °C para SiCoCe-FL, correspondendo à decomposição de matéria orgânica constituída principalmente de ácido láurico. Na mesma faixa de temperatura, os compósitos SiCo-FI e SiCo-OH apresentaram picos em 273 e 265 °C, respectivamente, que segundo Esposito e colaboradores (2007) estão associados à decomposição de resíduos orgânicos presentes nos géis secos. No caso do compósito SiCo-OH, nesta faixa de temperatura também ocorre o início da formação do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sendo este o motivo da intensidade do pico ser elevada em relação a dos outros compósitos.

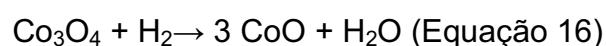
Diferentemente dos compósitos apresentados na tabela 6 o compósito SiCoAc-FI, apresentou um primeiro pico endotérmico em 160 °C que está relacionado à eliminação de água, enquanto o segundo pico exotérmico próximo a 350 °C refere-se à decomposição do ácido cítrico. No compósito SiCoAc-FI não se observou o pico próximo a 925 °C, que seria característico da transformação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em  $\text{CoO}$  (ZAYAT; LEVY, 2000), indicando que a quantidade de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  no compósito é pequena devido à formação do silicato de cobalto, como foi evidenciado na curva de TPR que será discutida no item subsequente.

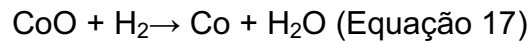
#### 4.2.3. Curvas de redução a temperatura programada (TPR).

A redução termoprogramada foi realizada para as nanopartículas de óxido de cobalto e para os compósitos. A figura 29 refere-se à curva de TPR obtida para o sólido  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , onde se nota a presença de duas bandas de redução, cujos máximos se encontram nas temperaturas de 260 °C e 322 °C. Essas bandas são amplamente descritas na literatura (SCHANKE, 1995, BROWN, 1982, BLIK, 1986.), sendo que a primeira está associada à redução do íon  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  e subsequente formação de  $\text{CoO}$  (Equação 16). A segunda banda em temperatura mais elevada é reportada como devida à etapa final de redução do  $\text{Co}^{2+}$  a cobalto metálico (Equação 17). A razão molar entre o hidrogênio consumido e o cobalto para o sólido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  está apresentada na tabela 7, mostrando valor próximo ao valor teórico que é de 1,3 (STEEN, 1996), o que indica que para o sólido em volume praticamente todo o cobalto foi reduzido a cobalto metálico.



**Figura 29.** Perfil de redução termoprogramada (TPR) das nanopartículas de óxido de cobalto, sólido  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .





**Tabela 7.** Razões molares entre hidrogênio consumido e cobalto\* para os compósitos e temperaturas máximas de redução.

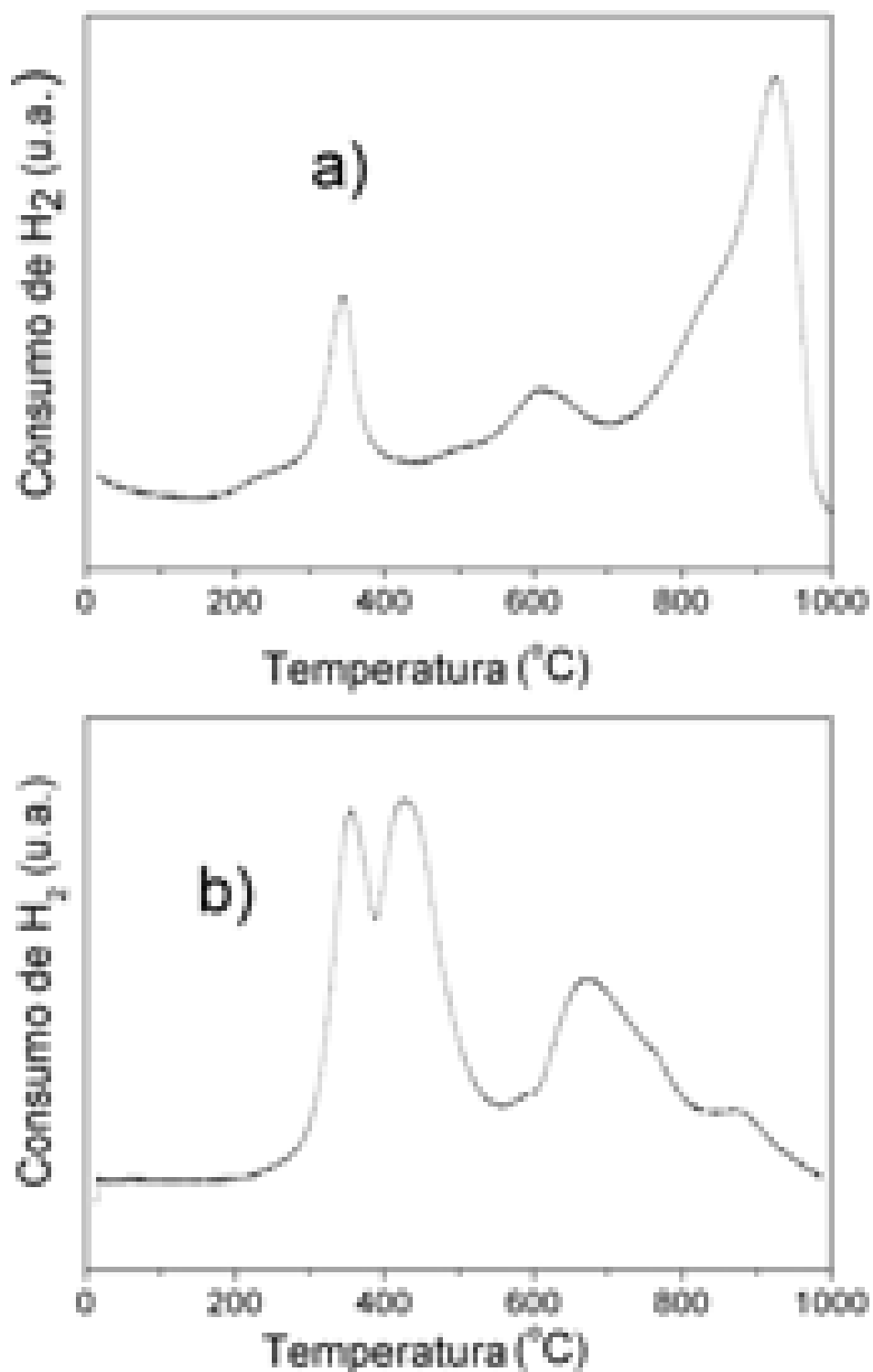
Amostras	Razão molar H <sub>2</sub> / Co	T <sub>.max1</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>.max2</sub> (°C)	T <sub>.max3</sub> (°C)
SiCo-S	0,69	343	611	922
SiCoCe-S <sup>b</sup>	0,58	354	429	674
SiCo-OH	0,98	298	360 – 467	612 – 720
SiCo-FI	1,04	354	372	-
SiCo-FL	1,02	354	372	-
SiCoCe-FL	0,83	362	380	-
SiCoAc-FI	0,71	388	-	921
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,2	260	322	-

\* Valores obtidos por espectroscopia de absorção atômica

<sup>a</sup> As denominações T<sub>.max</sub> X (onde X = 1, 2 ou 3) referem-se aos diferentes máximos de redução observados nas curvas de TPR.

<sup>b</sup> A amostra SiCoCe-S apresentou também uma banda T<sub>max4</sub> = 921 °C

A utilização da técnica de redução a temperatura programada é de suma importância para avaliar a interação entre o óxido de cobalto e a sílica (STEEN, 1996). Na curva de TPR dos compósitos SiCo-S e SiCoCe-S (figura 30) foram observadas bandas entre 200 °C e 400 °C, as quais estão associadas ao processo de redução do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> suportado em sílica em duas etapas: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → CoO → Co (MARTÍNEZ, 2003). No entanto, os materiais apresentaram bandas em temperaturas superiores, na faixa de 600 a 950 °C aproximadamente, as quais são apontadas na literatura como resultado da forte interação existente entre o óxido de cobalto e a sílica (STEEN, 1996). O consumo de hidrogênio nessas amostras foi aproximadamente a metade do consumo no óxido de cobalto não suportado, evidenciando a formação de compostos que interagem fortemente com a matriz de sílica, os quais não são redutíveis nas condições utilizadas.



**Figura 30.** Perfil de redução termoprogramada (TPR) dos compostos calcinados: a) SiCo-S e b) SiCoCe-S.

Com o objetivo de avaliar espécies que reduzem em temperaturas entre 496 e 800 °C; Steen e colaboradores (1996) realizaram a síntese de

compósitos utilizando-se uma suspensão de sílica coloidal e solução de nitrato de cobalto, havendo a formação de um sólido de cor azul após a calcinação do material a 400 °C. A curva de TPR deste compósito apresentou várias bandas de redução entre 597 °C e 796 °C, as quais foram atribuídas à presença de orto-silicatos de cobalto. A sílica coloidal possui uma superfície rica em grupos silanóis que podem se coordenar aos íons cobalto presentes na mistura reacional e, após a secagem do gel seguida de calcinação em altas temperaturas, pode levar à formação de silicato de cobalto amorfo. Assim, em geral, o consumo de hidrogênio durante o experimento de TPR para materiais a base de sílica-óxido de cobalto em que aparecem bandas acima de aproximadamente 500 °C estão associados à redução do cobalto presente como orto-silicatos, ou seja, daqueles íons que interagem fortemente com a sílica.

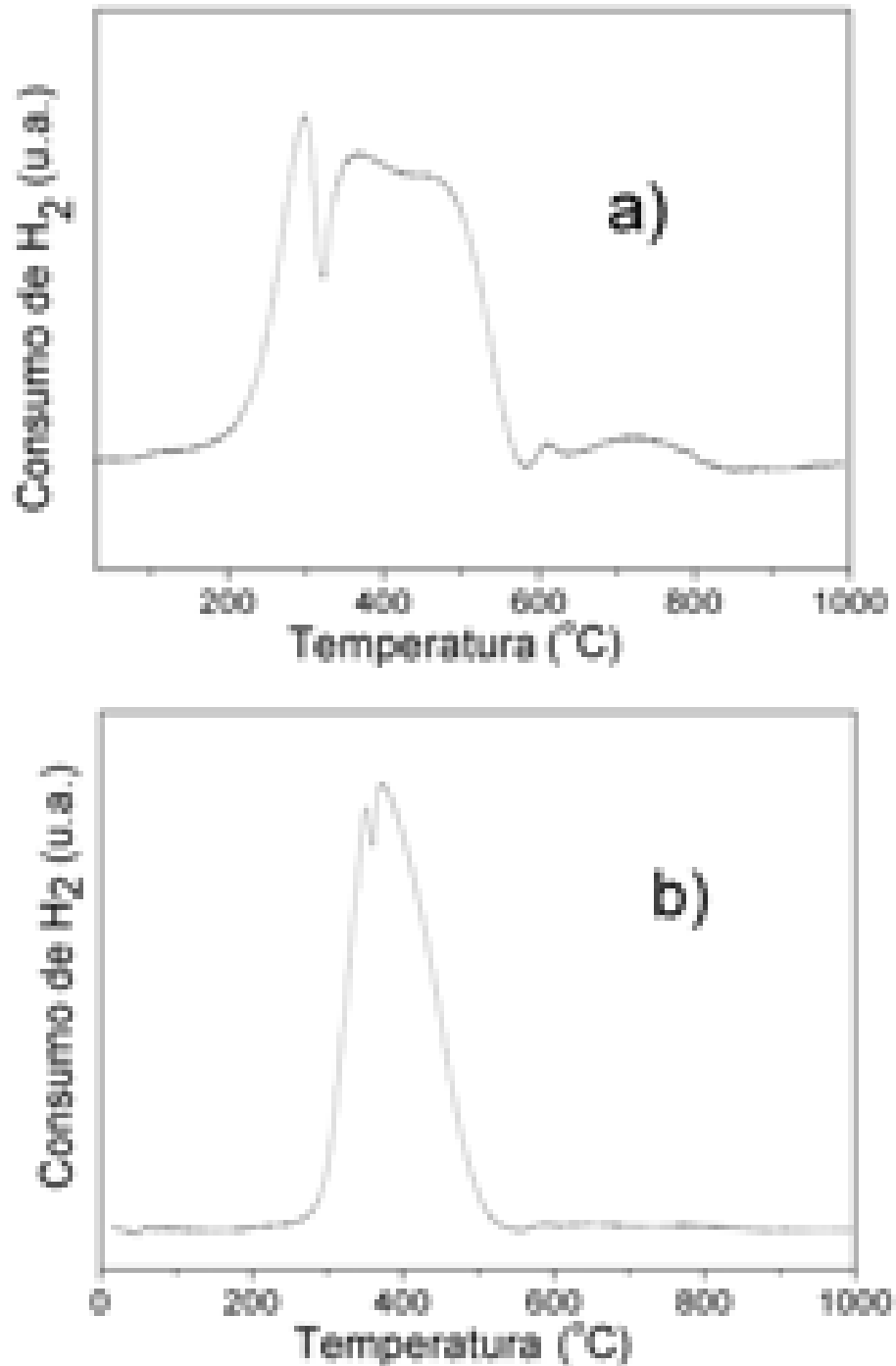
Steen e colaboradores (1996) também mostraram que a calcinação em temperaturas elevadas e em atmosfera de ar conduz à diminuição da quantidade de espécies de cobalto divalente que interagem fortemente com a sílica. Este resultado foi observado também por Ming e colaboradores (1995) utilizando medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) em amostras de Co/SiO<sub>2</sub>. Os espectros de TPR apresentaram redução em temperaturas de até 1000 °C sendo que nessas condições pode ocorrer também a reação de estado sólido entre CoO e SiO<sub>2</sub>, resultando na formação de diversas espécies de silicatos de cobalto.

Para a amostra SiCo-OH, pode-se observar as bandas de redução do Co<sup>3+</sup> a Co<sup>2+</sup> e do Co<sup>2+</sup> a Co<sup>0</sup> (Figura 31a). A banda que se estende de 496° C a 578° C pode ser atribuída à redução dos cristalitos de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de maior tamanho ou de espécies de Co<sup>n+</sup> que possuem uma interação intermediária com a sílica (RODRIGUES, 2002). A existência de bandas com baixo consumo de hidrogênio entre 600 e 800 °C indica a formação de pequena quantidade de orto-silicato de cobalto, como descrito anteriormente. Essas bandas correspondem a uma quantidade menor que 5% do consumo total de hidrogênio apresentado na tabela 7.

O compósito SiCo-FI, preparado a partir da suspensão de nanopartículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, apresentou duas bandas relativamente definidas

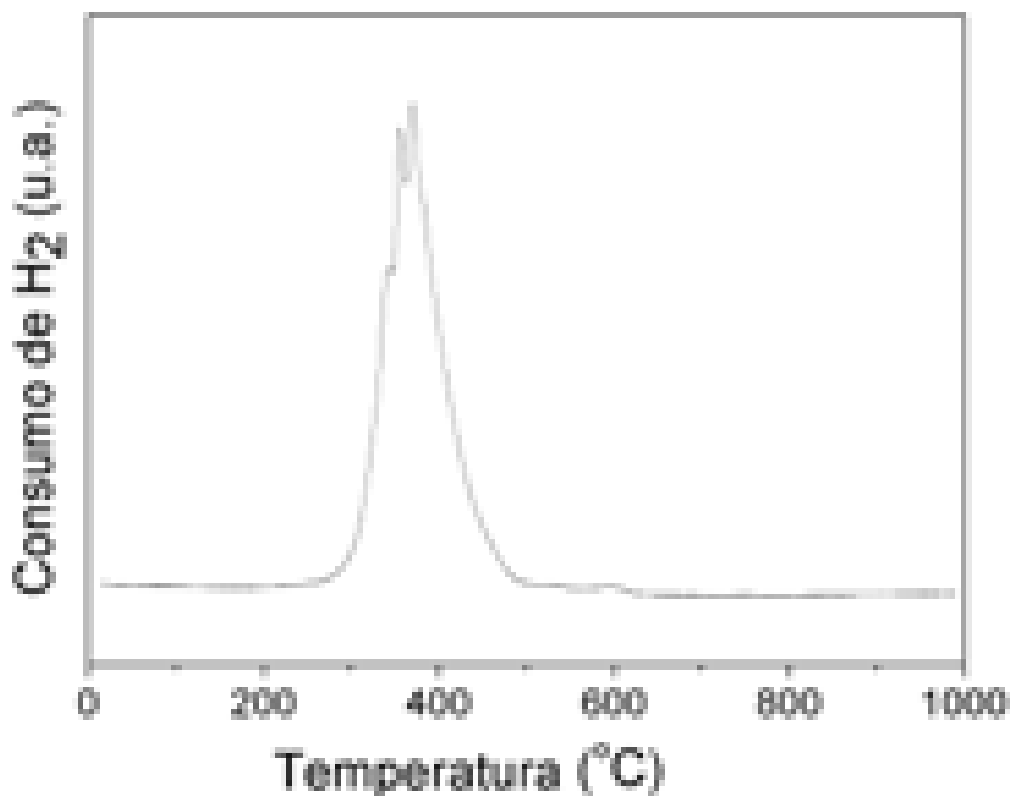


entre 300 °C e 500 °C (Figura 31b), sendo que o material não apresentou reduções em temperaturas mais elevadas, sugerindo a inexistência de quantidades consideráveis de silicato de cobalto ou de qualquer outro composto redutível até 1000 °C (LI et al.,2002).



**Figura 31.** Perfil de redução termoprogramada dos compósitos calcinados: a) SiCo-OH e b) SiCo-FI.

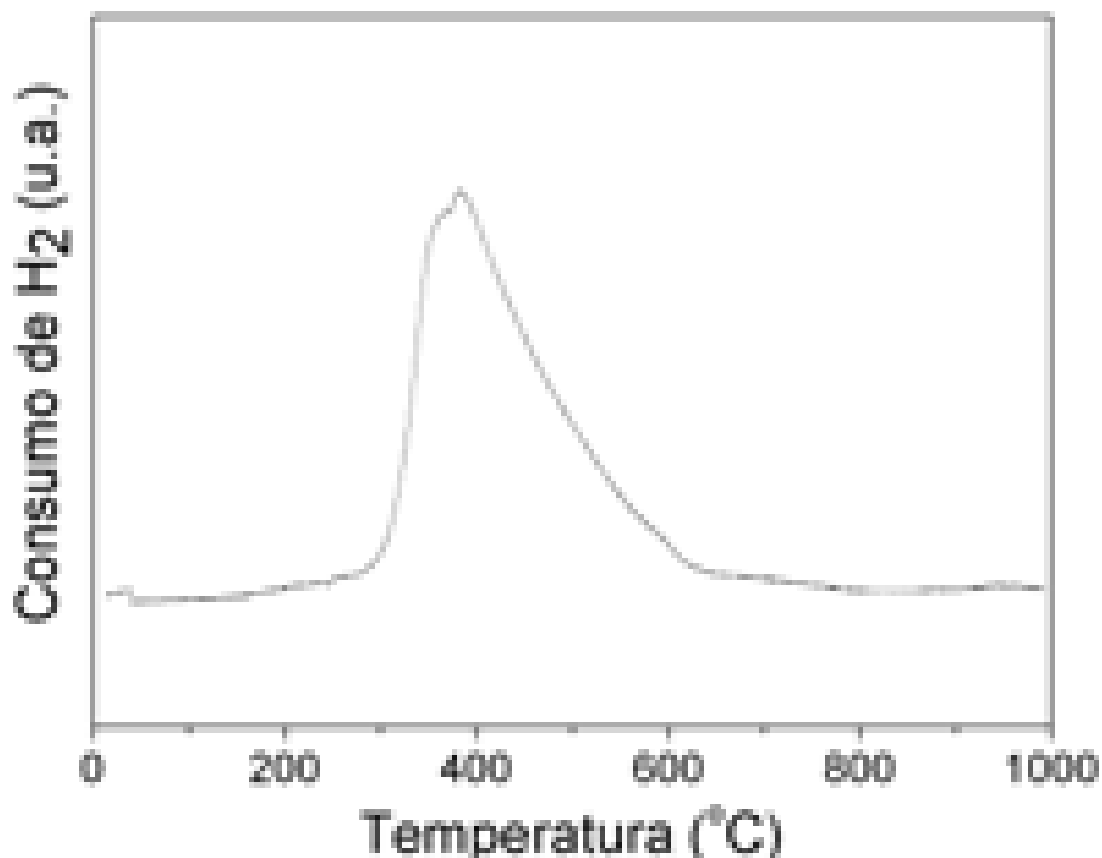
O consumo total de hidrogênio para o compósito SiCo-FI contendo nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  suportadas na sílica foi muito próximo ao valor encontrado para as nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  não suportadas (Tabela 8). Resultados semelhantes foram verificados para o compósito SiCo-FL, cuja curva de TPR está apresentada na figura 32.



**Figura 32.** Perfil de redução termoprogramada do compósito SiCo-FL calcinado.

O material SiCoCe-FL, cuja porcentagem mássica  $\text{Ce}/\text{SiO}_2$  é de 4%, apresentou alargamento das bandas de redução para temperaturas mais elevadas (Figura 33), quando comparadas com aquelas observadas para o compósito SiCo-FL que não contém cério (Figura 32). Isto pode indicar que a redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foi dificultada pela presença do  $\text{CeO}_2$ . Este resultado foi encontrado também por Ernest e colaboradores (1999) que realizaram experimentos utilizando diferentes concentrações de  $\text{CeO}_2$  em materiais a base de cobalto e sílica. Em geral, não são observadas bandas de redução do óxido de cério para quantidades inferiores a 10% de Ce em relação a

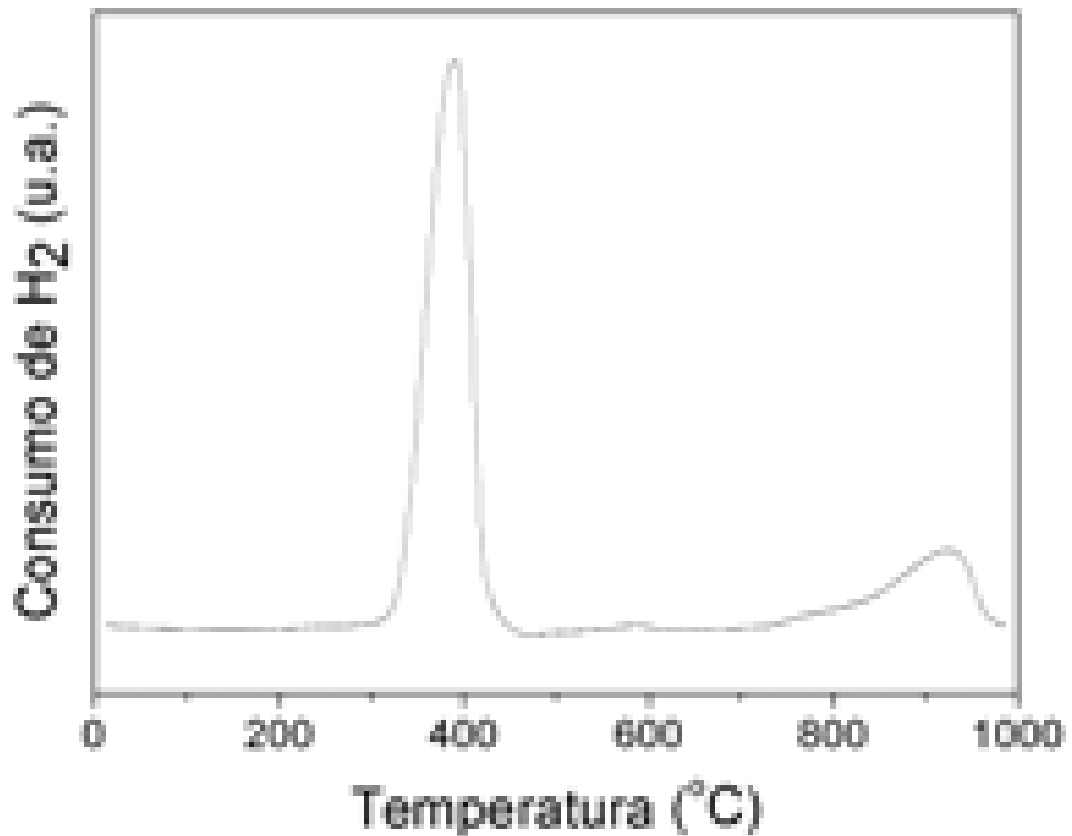
sílica (BRUCE, 1993, ERNEST, 1999), apesar da redução do  $\text{CeO}_2$  suportado em sílica ser facilitada pela presença de metais como Ni (RAMASORON et al., 2002), Pd (BENSALEM et al., 1995) e Co (ERNEST et al., 1999), entre outros.



**Figura 33.** Perfil de redução termoprogramada do composto SiCoCe-FL calcinado.

A curva de TPR do composto SiCoAc-FI (Figura 34) mostrou uma banda de redução em temperatura relativamente baixa, típica da presença de cobalto com fraca interação com a sílica. Além disso, notou-se a ocorrência de reduções em temperaturas superiores a 750 °C, indicando a presença de silicato de cobalto. A formação do silicato de cobalto é característica dos compostos preparados utilizando-se nitrato de cobalto e

TEOS, como explicado anteriormente. Assim, supõe-se que a presença do ácido cítrico em solução conduziu à dissolução das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e, após a dissolução, os íons resultantes reagiram com os grupos silanóis resultando na formação do silicato de cobalto azul, amorfo e pouco redutível em altas temperaturas.



**Figura 34.** Perfil de redução termoprogramada do composto SiCoCe-FL calcinado.

#### 4.3. CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS DOS COMPÓSITOS DE SÍLICA-ÓXIDO DE COBALTO.

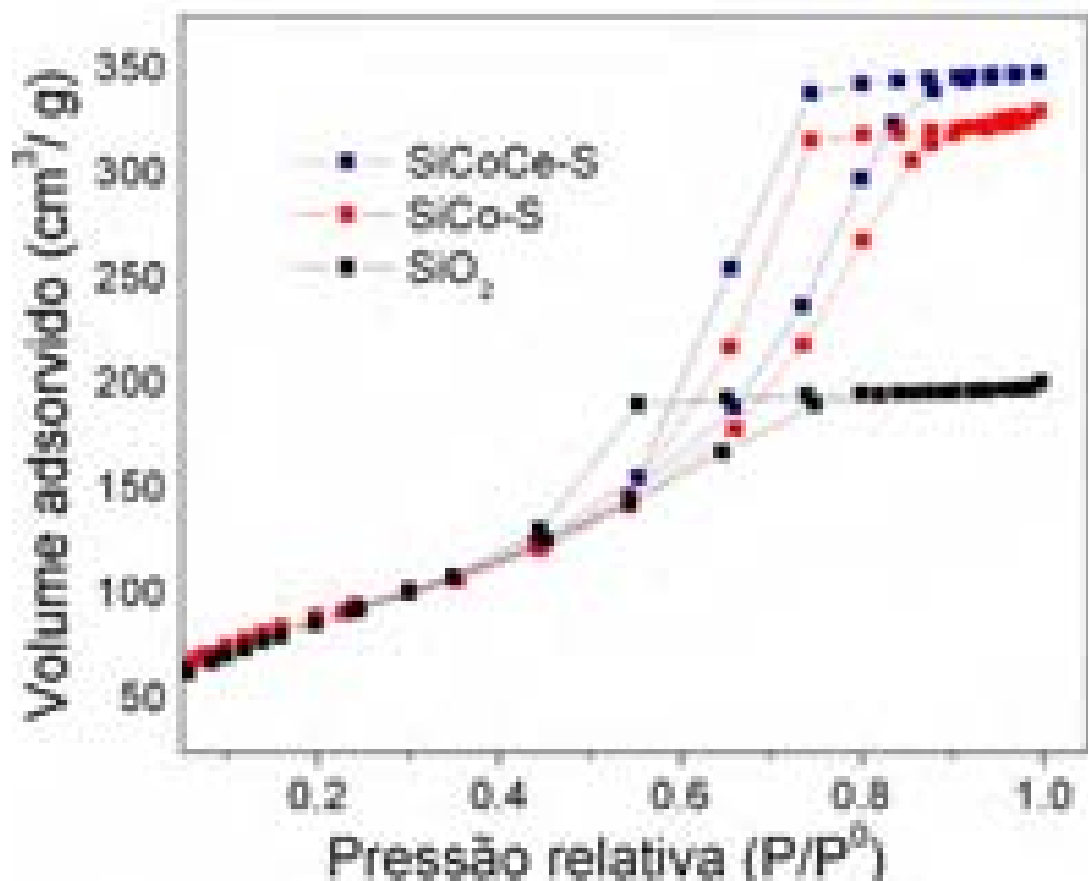
Um dos métodos mais utilizados para determinação da área específica, volume e diâmetro de poros de um sólido se baseia na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir a superfície do sólido denominado adsorvente. Neste trabalho foi utilizado como adsorvato o nitrogênio e para o cálculo da área superficial o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET). O tamanho e o volume de poros foram determinados utilizando-se o modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) aplicado às curvas de dessorção (BARRET et al., 1951). A tabela 8 apresenta os resultados da área superficial, tamanho e volume de poros para todos os compósitos preparados neste trabalho.

**Tabela 8.** Área superficial, volume e diâmetro de poros da sílica e dos compósitos.

Amostra	Área superficial ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Volume de poros ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	Diâmetro de poros (nm)
SiCo-S	320	0,55	5,1
SiCoCe-S	330	0,53	5,4
SiCo-FL	405	0,55	5,4
SiCo-FI	425	0,54	4,3
SiCoCe-FL	290	0,64	6,6
SiCo-OH	570	0,64	3,9
SiCoAC-FI	345	0,89	8,1
SiO <sub>2</sub>	300	0,34	3,8

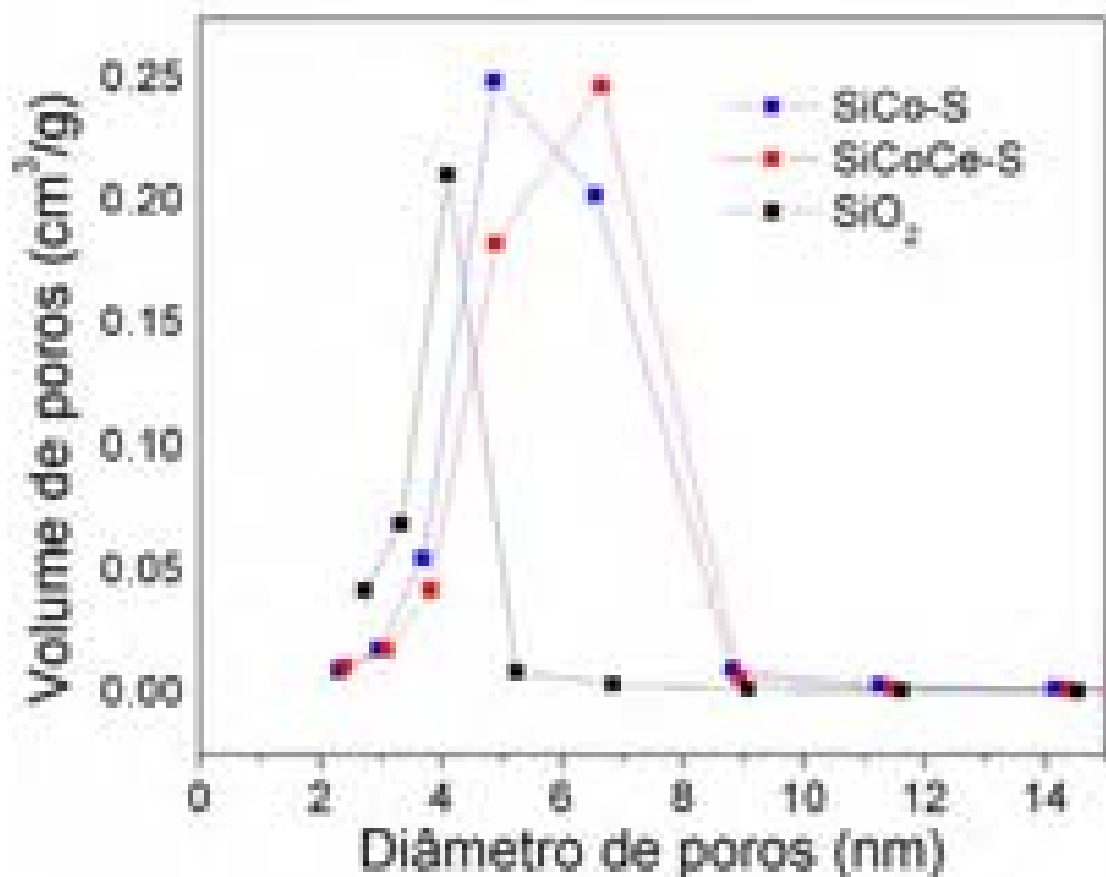
Na tabela 8 observa-se que todos os compósitos calcinados apresentam área, diâmetro e volume de poros superiores aos da sílica

preparada pelo método sol-gel em condições básicas ( $\text{SiO}_2$ ), com exceção da amostra SiCoCe-FL que apresentou área menor. Na figura 35 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção dos compósitos SiCo-S, SiCoCe-S e de  $\text{SiO}_2$  após a calcinação a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . A curva de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  para esses compósitos consistiu de uma isoterma do tipo 4, que apresentou histerese do tipo H2 (SING, et al., 1985). Essa histerese é freqüentemente encontrada em compósitos amorfos, com poros no formato de “pote de tinta”. Este tipo de poro é uma variação do poro cilíndrico com uma extremidade fechada, no qual a extremidade apresenta um raio menor do que o corpo do poro. Nesse tipo de poro, o ramo inferior da curva com histerese, ou seja, o ramo de adsorção determina o raio do corpo do poro, enquanto que o ramo de dessorção leva ao raio da extremidade aberta (TEIXEIRA et al., 2001).



**Figura 35.** Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  dos compósitos SiCoCe-S, SiCo-S e  $\text{SiO}_2$ .

Os valores de diâmetro e volume de poros para ambos os compósitos SiCo-S e SiCoCe-S variaram numa faixa relativamente estreita de distribuição, como pode ser observado na figura 36, indicando que o material preparado possui considerável homogeneidade em sua estrutura de poros, embora tenham apresentado uma faixa de distribuição de diâmetro mais larga do que a sílica, SiO<sub>2</sub>, preparada pelo mesmo método.

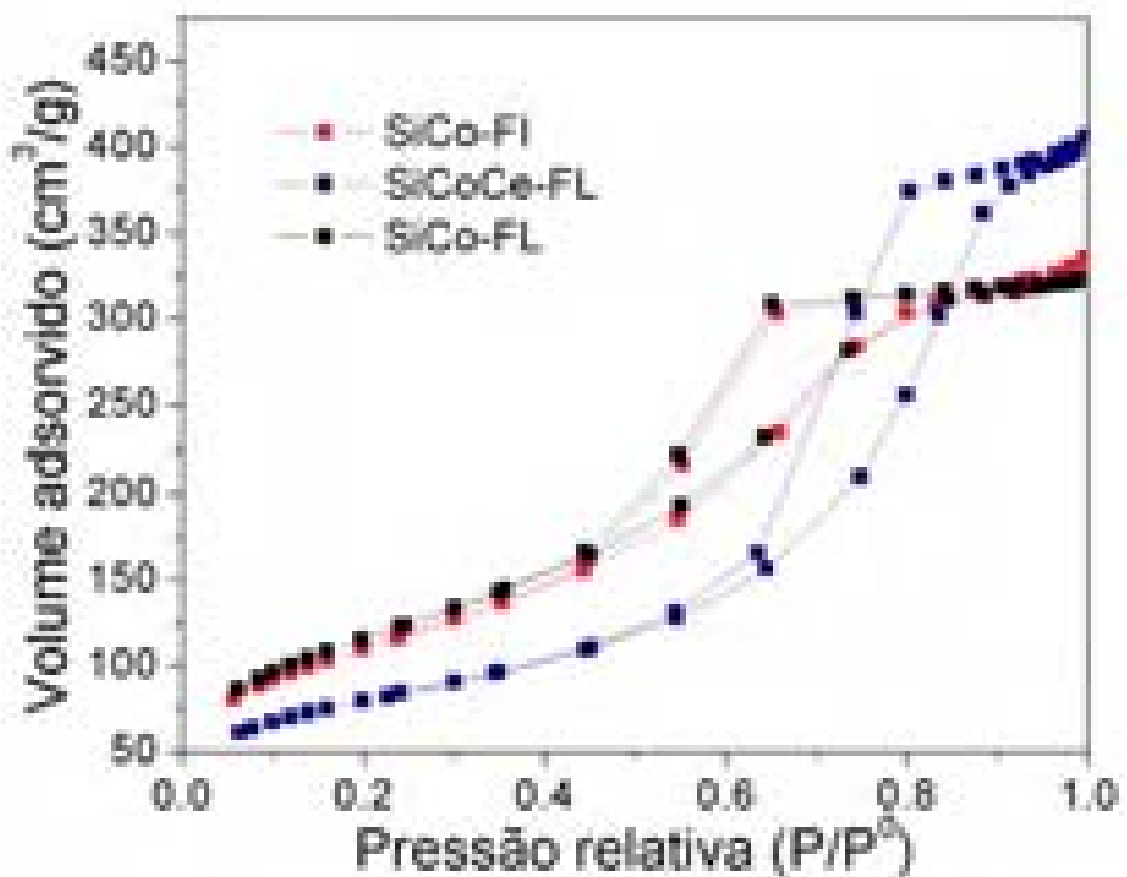


**Figura 36.** Curvas de distribuição de diâmetros de poro dos compósitos SiCoCe-S, SiCo-S e SiO<sub>2</sub>.

Os valores de área de todos os compósitos preparados neste trabalho, com exceção dos compósitos SiCoCe-FL e SiCo-OH, foram semelhantes aos relatados por Esposito e colaboradores (2008) para compósitos de sílica contendo 10% de cobalto e obtidos a partir da hidrólise-condensação de TEOS em condições ácidas, solução de nitrato de

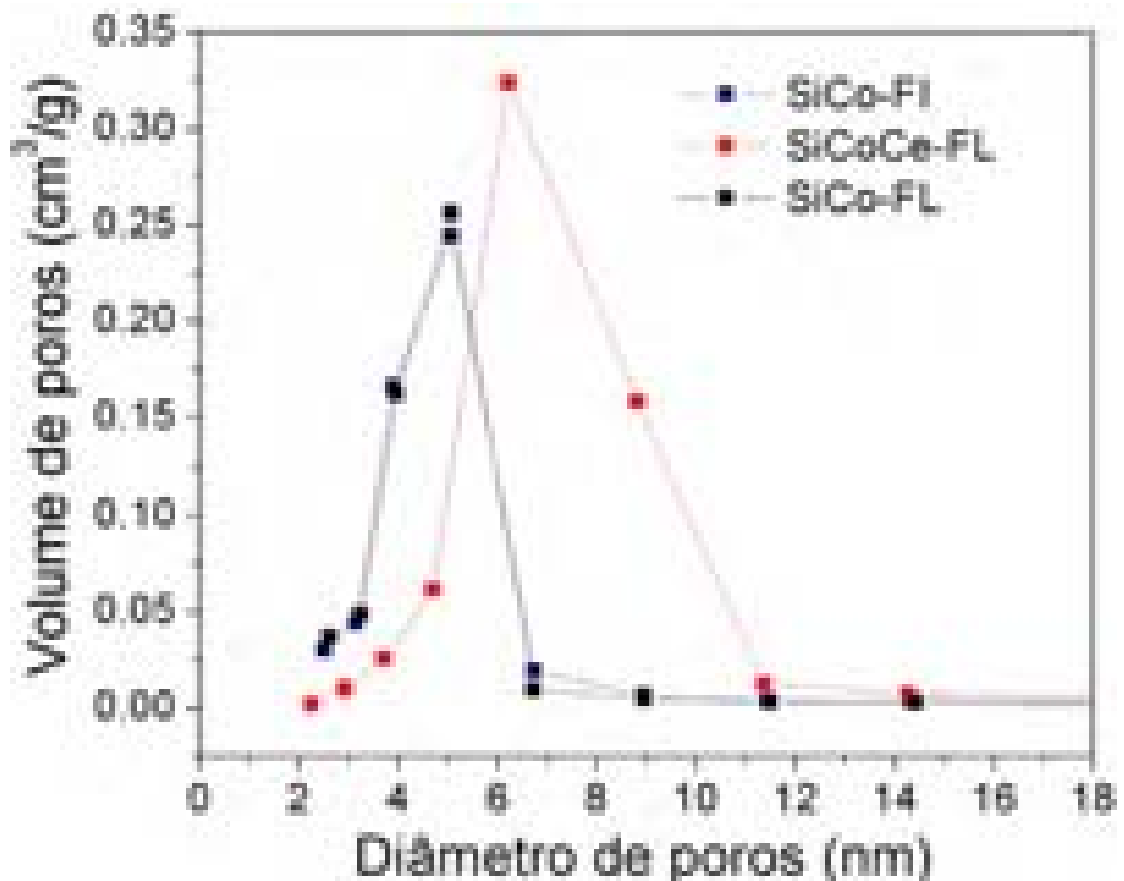
cobalto e calcinação a 400 °C e 600 °C. Apesar dos valores de área terem sido semelhantes, o volume de poros obtido por Esposito e colaboradores (2008) foi de apenas 0,2 cm<sup>3</sup>/g, além do material não ter apresentado mesoporos e não ter havido a formação de nanopartículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

A figura 37 apresenta, comparativamente, as isotermas dos compósitos SiCo-FI, SiCo-FL e SiCoCe-FL onde é possível verificar o mesmo tipo de histerese encontrada no compósito SiCo-S, não sendo observadas mudanças significativas da porosidade devido à presença de cério. Na figura 38 observa-se uma distribuição de diâmetros de poro relativamente estreita, indicando também uma significativa homogeneidade da estrutura porosa.



**Figura 37.** Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> dos compósitos SiCo-FI, SiCo-FL e SiCoCe-FL.



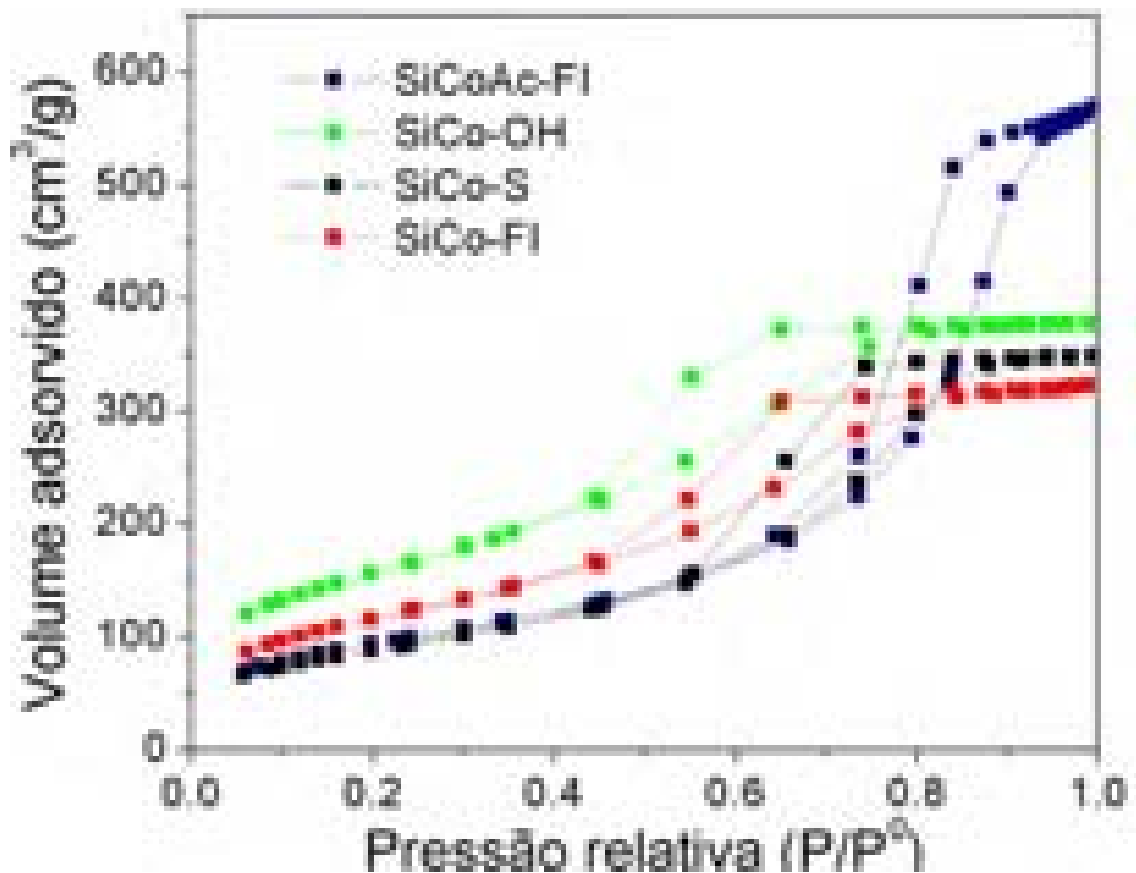


**Figura 38.** Curvas de distribuição de diâmetros de poro dos compostos SiCo-FI, SiCo-FL e SiCoCe-FL.

Ao se comparar os compostos SiCo-FI, SiCo-FL, nota-se que o recobrimento das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com bicamada de ácido láurico não alterou significativamente a área superficial, a distribuição de diâmetros de poros e o volume de poros. Entretanto, houve uma diminuição da área superficial, aumento do diâmetro médio e do volume de poros e alargamento da distribuição de diâmetros para o composto contendo cério, SiCoCe-FL.

Foi observado também que todos os compostos sintetizados empregando-se sais como os de nitratos de cobalto e de cério (SiCo-S, SiCoCe-S e SiCoCe-FL) apresentaram distribuição de tamanho de poros mais larga do que os compostos sintetizados somente com nanopartículas previamente preparadas (SiCo-FI, SiCo-FL, e SiCo-OH), como pode ser constatado nas figuras 36, 38 e 40.

Lee e colaboradores (2005) realizaram experimentos para obtenção de sílica porosa utilizando-se diferentes quantidades de ácido cítrico como agente formador de porosidade. O fenômeno observado por esses autores foi que, proporcionalmente ao aumento da quantidade de ácido cítrico, as isotermas mostraram um maior volume de nitrogênio adsorvido e curvas mais inclinadas nos ramos que se referem à histerese. Assim, quanto maior a quantidade do ácido cítrico utilizado na síntese, maior a inclinação da curva e, conseqüentemente, maior o diâmetro e o volume de poros. Na figura 39 observa-se que a amostra SiCoAc-FI sintetizada utilizando-se ácido cítrico apresentou comportamento semelhante descrito acima, ou seja, observou-se um maior consumo de nitrogênio em relação aos compósitos SiCo-OH, SiCo-S e SiCo-FI. Verificou-se, portanto, que o compósito SiCoAc-FI apresentou maior volume e diâmetro de poros do que todos os outros compósitos, confirmando a eficiência do ácido cítrico como agente formador de poros nesta metodologia de preparação de compósitos.



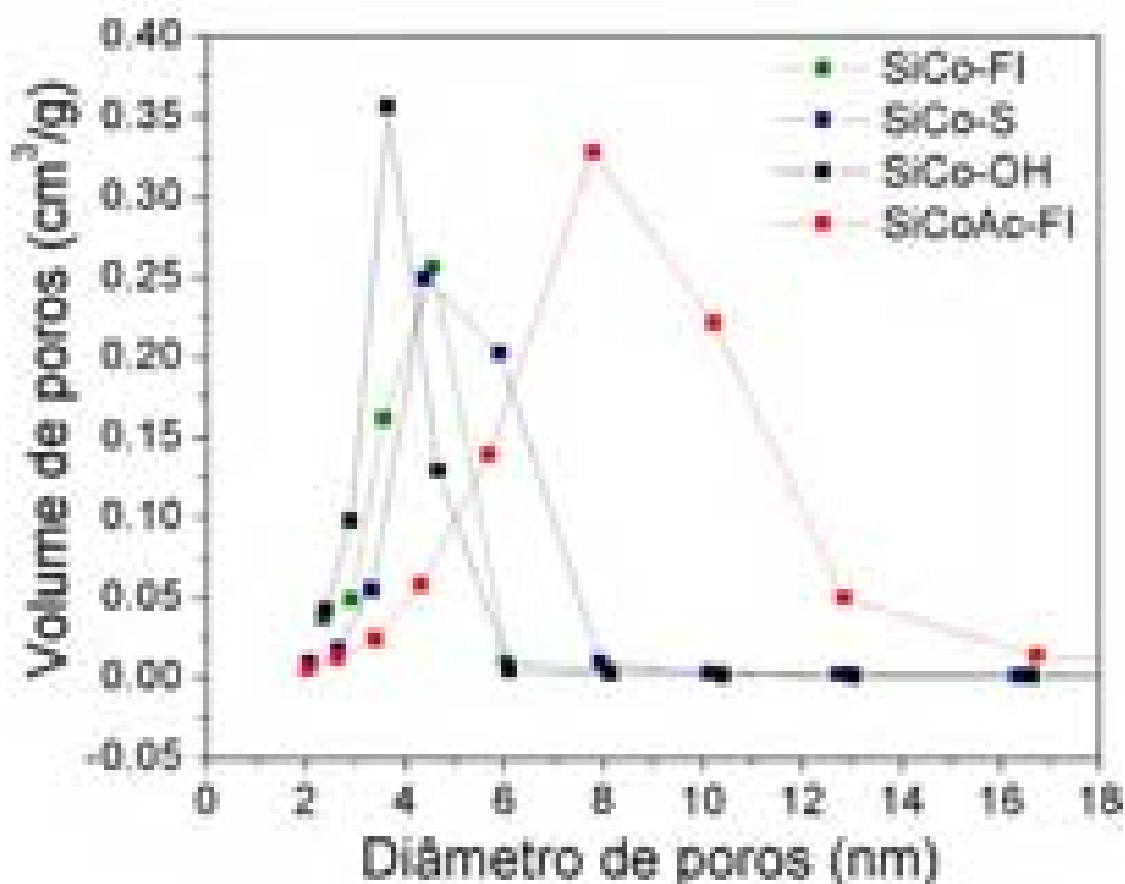
**Figura 39.** Isotermas de adsorção/dessorção dos compósitos SiCo-FI, SiCo-S, SiCo-OH e SiCoAc-FI.

A utilização de ácido cítrico como formador de porosidade foi estudada por Takahashi e colaboradores (2003) que discutiram que o ácido cítrico ocupa espaços dentro da estrutura da sílica, interagindo com esta por ligações de hidrogênio de intensidades relativamente fracas, não impedindo a condensação dos grupos silanóis durante o aquecimento para formação e envelhecimento do gel. As ligações siloxano ocorrem antes que o ácido cítrico possa ser eliminado da estrutura da sílica, o que minimiza o encolhimento da estrutura durante o aquecimento. A decomposição térmica do ácido cítrico ocorre em temperaturas elevadas, permitindo a formação de numerosas ligações siloxano resultando em um material com alta porosidade e homogeneidade.

Na figura 40 estão apresentadas as curvas de distribuição de diâmetros de poros de alguns compósitos, onde se verifica que o compósito SiCoAc-FI possui uma distribuição mais larga, apesar de sua área superficial ser comparada à maioria dos outros compósitos, com exceção do compósito SiCo-OH (Tabela 10). Este último apresentou a maior área superficial devido principalmente à menor temperatura empregada para calcinação do respectivo gel.

A escolha de uma temperatura relativamente alta para calcinação dos géis dos compósitos SiCo-S, SiCoCe-S, SiCo-FI, SiCoCe-FL, SiCo-FL e SiCoAc-FI está relacionada aos seguintes aspectos: i) garantir a eliminação total dos resíduos orgânicos presentes nos géis e ii) garantir uma alta estabilidade térmica para o compósito após a calcinação. O método utilizado na preparação dos compósitos já confere uma boa estabilidade térmica à matriz de sílica devido à condição básica que favorece uma maior taxa de condensação do TEOS em relação à taxa de sua hidrólise, resultando no aumento do número de ligações Si-O-Si. Desta forma, em meio básico, formam-se redes altamente ramificadas com estruturas em anéis e cadeias poliméricas maiores e mais ramificadas (LEE; IHM; LEE, 2005, TAKAHASHI; et al., 2000), diminuindo de forma significativa o colapso dos poros e a redução da área superficial durante a calcinação. Desta forma, a calcinação desses compósitos em alta temperatura estabiliza de forma significativa a estrutura porosa. Assim,

devido as suas características de estabilidade térmica e de porosidade, pode-se concluir que esses compósitos possuem potencialidade para aplicações em catálise heterogênea (ERTL; KNOZINGER; WEITKAMP, 1993, FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1996).

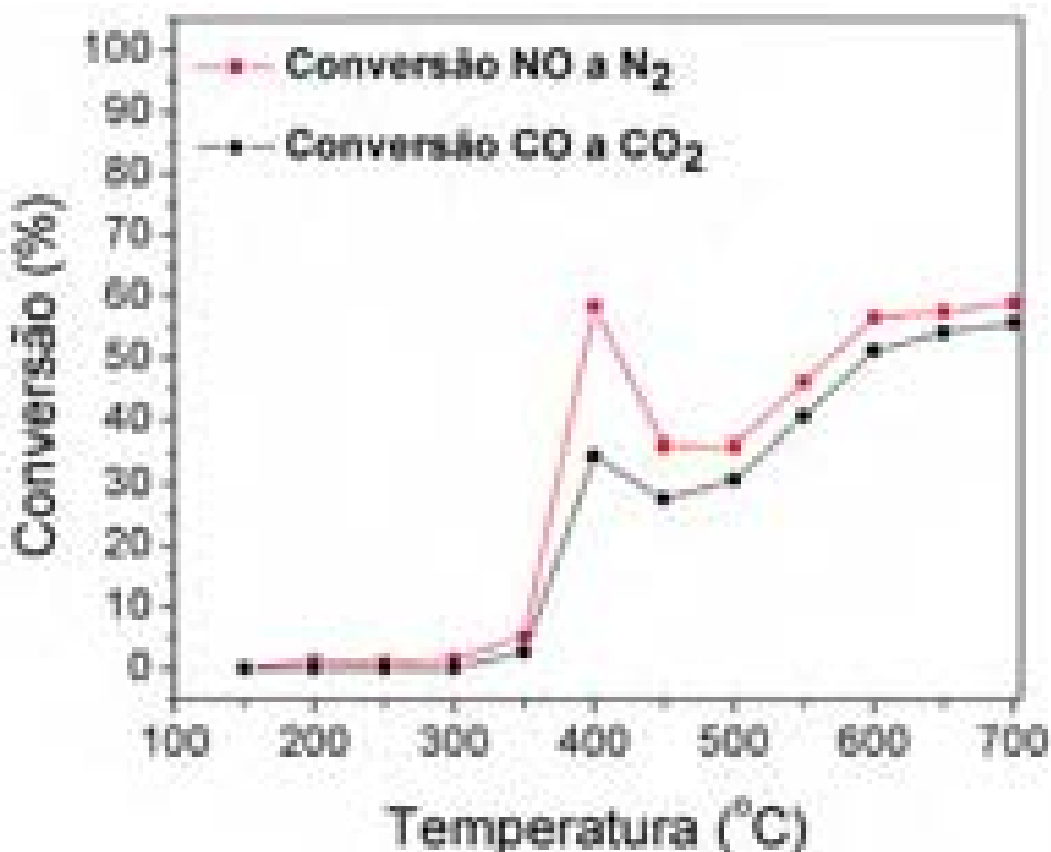


**Figura 40.** Curvas de distribuição de diâmetros de poro dos compósitos SiCo - OH, SiCo-FI, SiCo-S e SiCoAc-FI.

#### 4.4. AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS COMPÓSITOS NA REDUÇÃO DO NO A N<sub>2</sub> COM OXIDAÇÃO DO CO A CO<sub>2</sub>:

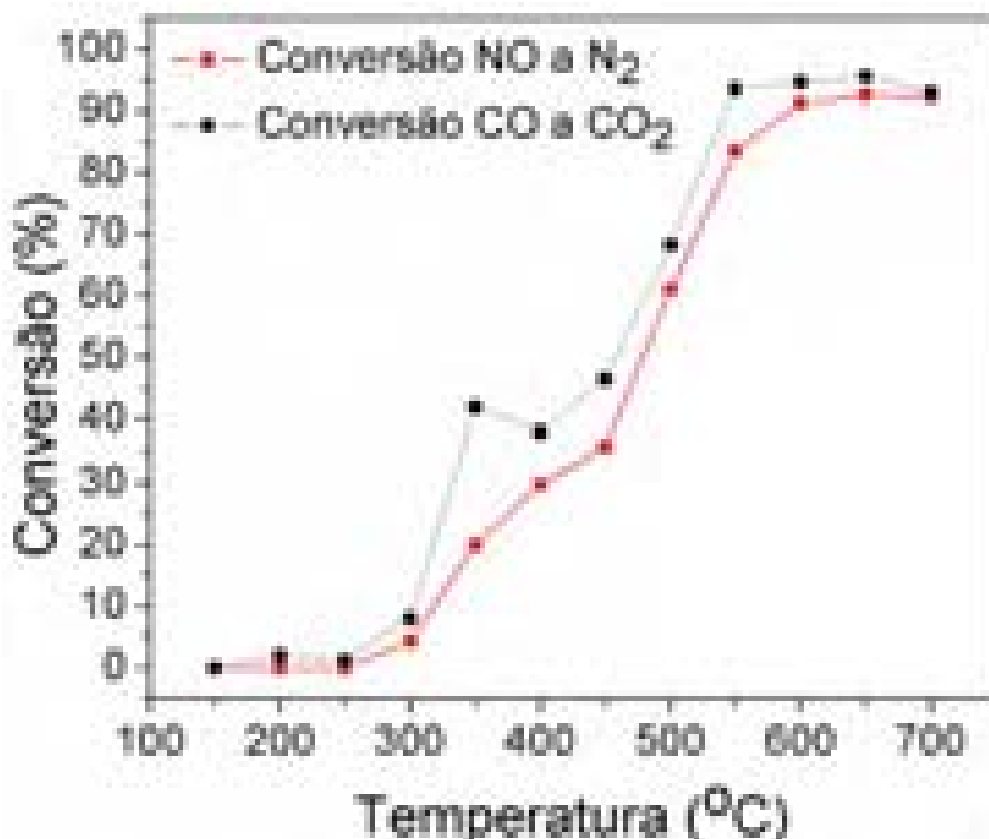
Os resultados de conversão de NO a N<sub>2</sub> e de CO a CO<sub>2</sub>, em função da temperatura de reação, sobre os catalisadores SiCo-FL, SiCoCe-FL e SiCoAc-FI, são apresentados nas figuras 41a 43.

A conversão tanto de NO quanto de CO para o catalisador SiCoAc-FI, apresentadas na figura 41, manteve-se muito baixa até 350 °C, mas em 400 °C seu desempenho aumentou consideravelmente atingindo 35 % e 60 % de conversão de NO a N<sub>2</sub> e de CO a CO<sub>2</sub>, respectivamente. Entretanto, a conversão caiu consideravelmente em 450 °C, passando a aumentar gradativamente com a temperatura a partir de 500 °C, atingindo uma conversão próxima a 60 % para ambos os reagentes em 700 °C. Esse comportamento foi estudado por Liotta e colaboradores (2004) que mostraram que o CO tem a capacidade de reduzir o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Co<sup>0</sup> em temperaturas próximas de 400 °C, de forma que o sítio catalítico onde ocorre a reação é modificado durante sua execução.



**Figura 41.** Conversão de óxido nítrico a nitrogênio e monóxido de carbono a dióxido de carbono sobre o catalisador SiCoAc-FI, em função da temperatura.

O comportamento catalítico do compósito SiCo-FL, apresentado na figura 42, foi diferente daquele verificado para o compósito SiCoAc-FI, sugerindo que o método de preparação influencia no desempenho catalítico. A conversão de NO a  $N_2$  cresceu lentamente com a temperatura, aumentando significativamente em temperaturas entre 450 e 550 °C, atingindo conversões superiores a 90 % em temperaturas acima de 600 °C. Além disso, a conversão de NO não apresentou a queda observada na amostra SiCoAc-FI em 450 °C. A conversão de CO a  $CO_2$  também aumentou gradativamente com a temperatura, contudo, uma pequena queda em 400 °C foi observada, quando o desempenho catalítico passou a aumentar novamente com a temperatura, atingindo mais de 90 % de conversão a temperaturas acima de 550 °C.

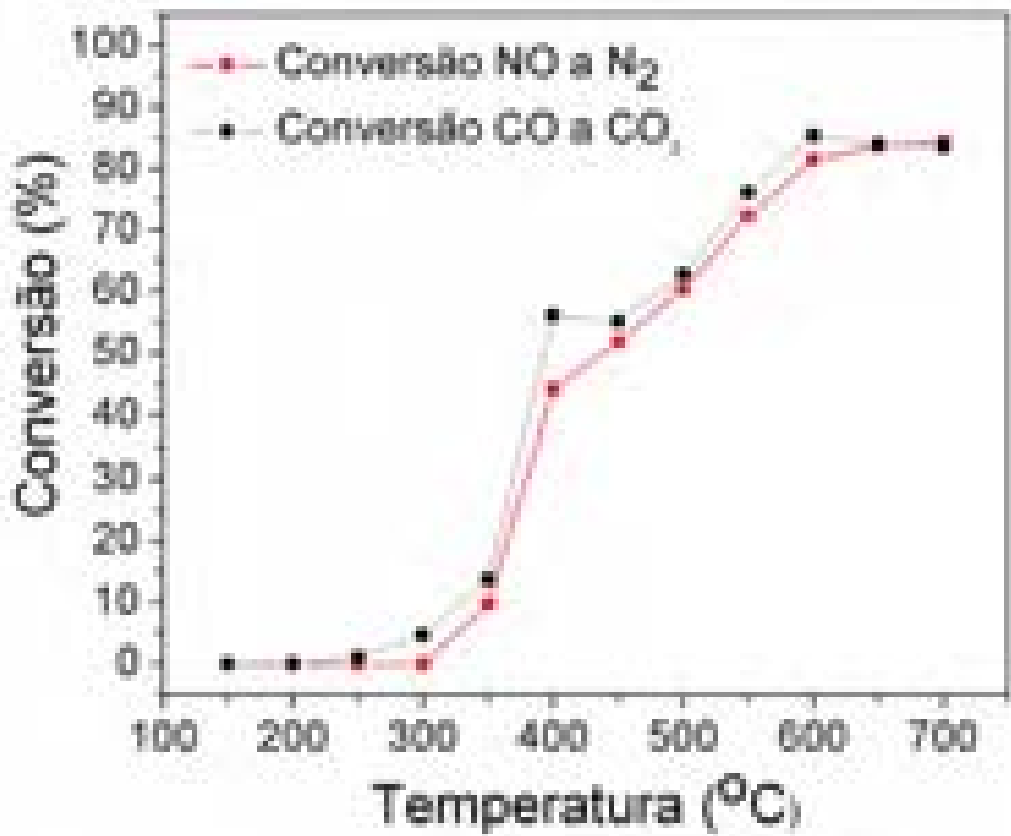


**Figura 42.** Conversão de óxido nítrico a nitrogênio e do monóxido de carbono a dióxido de carbono sobre o catalisador SiCo-FL, em função da temperatura.

A literatura discute que os catalisadores para reações de oxidação do CO a CO<sub>2</sub> constituídos de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CeO<sub>2</sub> possuem sítios ativos localizados na superfície do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, onde ocorrem as reações redox do par Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> durante o processo reacional. O CeO<sub>2</sub> atua como um promotor, favorecendo a mobilidade do oxigênio na superfície do óxido de cobalto e, conseqüentemente, facilitando a dessorção do oxigênio durante as etapas cinéticas do processo reacional (ZHANG, et. al. 2005).

A atividade catalítica do compósito SiCoCe-FL (Figura 43) foi crescente de 300 até 400 °C, atingindo 45% de conversão do NO a N<sub>2</sub> e 60% de CO em CO<sub>2</sub>, os quais são valores superiores aos encontrados nos compósitos SiCoAc-Fl e SiCo-FL para a mesma temperatura. Em 450 °C ocorreu uma queda na conversão do CO em CO<sub>2</sub>, embora tenha sido menos acentuada do que a observada em 400 °C para a amostra SiCo-FL. Isso ocorreu, provavelmente, devido à atividade do CeO<sub>2</sub> que, quando utilizado em concentrações inferiores a 5%, atua no sentido de dificultar a redução do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pelo CO. Este comportamento se deve à facilidade com que ocorrem as reações redox do par Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>, conferindo ao óxido de cério a capacidade de remover elétrons do óxido de cobalto e evitar a formação de cobalto metálico (XIUYAN; JINJUN; ZHENGPING, 2006). A curva de TPR corrobora com o resultado catalítico e com a explicação acima, visto que se constatou um alargamento da banda de redução para temperaturas maiores, indicando uma maior resistência à redução do óxido de cobalto neste compósito que contém cério.

Em temperaturas superiores a 500 °C, para a amostra SiCoCe-FL ocorreu o aumento gradativo da conversão do NO a N<sub>2</sub> e do CO a CO<sub>2</sub>, atingindo cerca de 90% de conversão para ambos os reagentes até 600 °C, quando a conversão se torna constante e se mantém até 700 °C.



**Figura 43.** Conversão de óxido nítrico a nitrogênio e do monóxido de carbono a dióxido de carbono sobre o catalisador SiCoCe-FL, em função da temperatura.



## 5. CONCLUSÃO

As adaptações no método sol-gel proporcionaram a síntese de sete compósitos denominados SiCo-S, SiCoCe-S, SiCo-FI, SiCoCe-FL, SiCo-FL, SiCo-OH e SiCoAc-FI. A incorporação de dispersões coloidais de nanopartículas de óxido de cobalto, previamente preparadas, no sol de sílica foi possível utilizando-se condições específicas de pH, temperatura e solvente, de forma a evitar tanto a dissolução do óxido de cobalto, como a floculação ou coagulação das partículas coloidais. Foram preparadas três dispersões aquosas de nanopartículas de: óxido de cobalto, hidróxido de cobalto e óxido de cobalto recoberto com bicamada de ácido láurico. Todos os compósitos de sílica-óxido de cobalto obtidos com teores de cobalto (m/m) na faixa de 8,4 a 11,1 % foram mesoporosos, com diâmetro médio de poros entre 11 e 40 nm, áreas superficiais entre 321 e 561 m<sup>2</sup>/g e volume de poros entre 0,53 e 0,89 m<sup>2</sup>/g. A distribuição de diâmetros de poros foi, em geral, relativamente estreita, indicando uma considerável homogeneidade da estrutura porosa. Os compósitos SiCo-S e SiCoCe-S, preparados utilizando-se soluções dos nitratos de cobalto e cério, apresentaram em sua composição, após calcinação a 700 °C, nanopartículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e de CeO<sub>2</sub>, as quais foram evidenciadas por DRX e FTIR. O diâmetro médio dos cristalitos de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi de 17 e 11 para os compósitos SiCo-S e SiCoCe-S, respectivamente. A área superficial, o volume de poros e a distribuição de diâmetros não diferiram nesses dois compósitos, indicando que a quantidade de cério (4%) não foi significativa para alterar as propriedades texturais. O cobalto apresentou interações com a sílica de diferentes magnitudes, como evidenciado pela larga faixa de temperaturas de redução nas curvas de TPR; desde reduções em 300 °C até reduções próximas de

1000 °C, indicando a presença de silicatos de cobalto os quais devem ter sido formados por reações de estado sólido durante a etapa de calcinação do gel.

Esses resultados são análogos aos descritos na literatura para os compósitos de sílica/óxido de cobalto sintetizados por via-úmida, mas são diferentes daqueles descritos para compósitos sintetizados pelo processo sol-gel em meio ácido.

O compósito SiCo-OH, preparado empregando-se uma dispersão coloidal de hidróxido de cobalto, apresentou nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de menor diâmetro médio (12 nm) e área superficial superior a de todos os outros compósitos sintetizados nesse trabalho. Esse comportamento foi atribuído à menor temperatura (400 °C) utilizada na etapa de calcinação e à utilização do hidróxido de cobalto como precursor. Os resultados de TPR indicaram que as interações cobalto-sílica foram de magnitude baixa a intermediária, demonstrando que o tipo de precursor de cobalto empregado na síntese influencia significativamente nessa propriedade.

Os compósitos SiCo-FI e SiCo-FL, sintetizados a partir de dispersões coloidais de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , apresentaram nanopartículas de diâmetros médios de 22 e 29, respectivamente. Os valores de área superficial, volume e diâmetro de poros não diferiram muito para esses dois compósitos. As curvas de redução termoprogramada, por outro lado, diferiram daquelas obtidas para os outros compósitos sintetizados neste trabalho e também dos dados encontrados na literatura. A redução das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para cobalto metálico nesses compósitos ocorreu em temperaturas muito próximas às observadas para as nanopartículas não suportadas. Isso indica que a utilização de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  previamente preparadas para síntese dos compósitos resulta em interações sílica-cobalto fracas. No compósito SiCoCe-FL, a concentração de cério utilizada atuou no alargamento da curva de TPR para temperaturas mais elevadas que a do compósito SiCo-FL.

No compósito SiCoAc-FI, a utilização de ácido cítrico como agente formador de porosidade cumpriu os seus objetivos. Nesse compósito o diâmetro dos poros e o volume foram praticamente dobrados em relação

aos outros, apesar da área superficial ser  $344 \text{ m}^2/\text{g}$ . A curva de TPR apresentou duas regiões características de redução em  $388 \text{ }^\circ\text{C}$  e em  $921 \text{ }^\circ\text{C}$ , indicando baixa interação no primeiro caso e formação de silicato de cobalto no segundo.

Os testes catalíticos realizados para o compósito SiCoAc-FI mostraram conversões máximas de 60% para o NO a  $\text{N}_2$ , mesmo em temperaturas elevadas, demonstrando que a alta interação do cobalto reduziu fortemente a atividade de conversão do NO com CO. Já o compósito SiCo-FL apresentou conversão superior a 85% em temperaturas acima de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  e baixas conversões em temperaturas inferiores a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Por fim a utilização do cério no compósito SiCoCe-FL conduziu a melhoria da atividade catalítica, apresentando inclusive conversões de 60% para o NO em  $\text{N}_2$  e de 40% para o CO em  $\text{CO}_2$  na temperatura de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , assim como 90% de conversão para ambos os gases nas temperaturas acima de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 6. ANEXOS

## ANEXO A

Informações cristalográficas do CoOOH obtidos do software XRD-6000 que opera o aparelho Shimadzu X diffractometer XRD-6000:

Planos cristalográficos (h k l)	JCPDS nº 14-0673		Experimental		
	2θ (graus)	Intensidade relativa	2θ (graus)	Intensidade relative	Largura a meia altura
003	20.165	53	20.150	100	0.5816
101	36.993	48	37.028	94	0.6081
012	38.870	80	38.886	79	0.6101
104	45.813	47	45.643	10	0.6216
015	50.553	90	50.704	29	0.6312
107	61.752	62	62.346	10	0.6710
110	65.339	97	65.388	69	0.6811
018	68.196	34	69.103	20	0.6920

## ANEXO B

Informações cristalográficas do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtidos do software XRD-6000 que opera o aparelho Shimadzu X diffractometer XRD-6000:

Planos cristalográficos (h k l)	JCPDS nº 42-1467		Experimental		
	2θ (graus)	Intensidade relativa	2θ (graus)	Intensidade relative	Largura a meia altura
111	19.000	10	19.1950	14	0.4300
220	31.271	29	31.4833	30	0.4467
311	36.852	100	37.0425	100	0.4516
222	38.541	9	37.580	9	0.2000
400	44.808	23	44.5200	10	0.0800
422	55.655	12	55.840	22	0.4444
511	59.357	45	59.560	31	0.4700
440	65.236	38	65.430	40	0.5000

## ANEXO C

Dados cristalográficos obtidos para as nanopartículas de  $\text{Co(OH)}_2$

Planos cristalográficos (h k l)	JCPDS n° 30-0443		Experimental		
	2 $\theta$ (graus)	Intensidade relative	2 $\theta$ (graus)	Intensidade relative	Largura a meia altura
001	19.058	31	18.965	78	0.9853
100	32.472	39	32.816	55	0.9814
101	37.916	100	38.140	100	0.9735
102	51.358	60	51.640	29	0.9885
003	59.568	6	58.382	27	0.9986
111	61.529	39	61.936	11	0.9583
103	69.510	25	70.098	5	0.9897
112	71.790	11	71.882	9	0.9932

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDO, C.; KUROKAWA, H.; MIURA, H. Selective hydrogenation of aldehyde groups in various  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes over alumina-supported cobalt (0) catalyst. **Applied Catalysis A: General**. V.185, p.181–183, 1999.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**. V. 73, p. 373-380, 1951.

BAYDI, M. E.; POILLERAT, G.; REHSPRINGER J. L.; GAUTIER J. L.; KOENIG, F. J.; CHARTIER P., A Sol-Gel Route for the Preparation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Catalyst for Oxygen Electrocatalysis in Alkaline Medium. **Solid State Chemistry**. V. 109, p. 281, 1994.

BARANOV, S. V.; BARANOVA, I. V.; IVANOV, N. P. Spectral lamps for atomic-absorption spectrometry (Review). **Journal of Applied Spectroscopy** V. 36 p. 251-261, 1982.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKERT, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **Journal of American Chemical Society**. V. 114, p. 10834-10843, 1992.

BELLAMY, L. J. **The infrared spectra of complex molecules**. London, Chapman and Hall, 1975.

BENSALEM, A.; BOZON-VERDURAZ, F.; PERRICHON, V. Palladium–ceria catalysts: reversibility of hydrogen chemisorption and redox phenomena. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**. V. 91, p. 2185-2189, 1995.

BERKOWITZ A.E.; KODAMA R.H.; MAKHLOUF S. A.; PARKER F.T.; SPADA F.E.; MCNIFF E.J.; FONER S. Anomalous properties of magnetic nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. V.196-197, p. 591-594, 1999.

BIANCHI C.L.; RAGAINI V. Co/SiO<sub>2</sub> for Fischer–Tropsch synthesis: comparison among different preparation methods. **Catalysis Letters**. V. 95, p. 61–65, 2004.

BIANCHI, C.L.; MARTINI, F.; MOGGI, P. Co/SiO<sub>2</sub> sol–gel catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis. **Catalysis Letters**. V. 76, p. 65–69, 2001.

BRINKER, C. J.; KEEFER, K. D.; SCHAEFER, D. W.; ASHLEY, C. S. Sol-gel transition in simple silicates. **Journal of Non-Crystalline Solids**, V. 48, p. 47-64, 1982.

BRINKER, C.J.; SCHERER, S.W. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, **Sol-Gel Science**. New York, Academic Press, 1990.

BRUCE, L.A.; HOANG, H.; HUGHES, A. E.; TURNEY, T.W. Ruthenium promotion of Fischer-Tropsch synthesis over coprecipitated cobalt/ceria catalysts. **Applied Catalysis. A: general**. V. 100, p. 51-67, 1993.

BUCKLEY, A.M.; GREENBLATT, M. The Sol-Gel Preparation of Silica Gels. **Journal of Chemical Education**, v. 71, n. 7, p. 599-602, 1994.

CANTALINI, C.; POST, M.; BUSO, D.; Guglielmi M.; Martucci A. Gas sensing properties of nanocrystalline NiO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in porous silica sol-gel films. **Sensor and Actuators B**. V.108 p.184-192, 2005.

CHRISTOSKOVA, S.G.; STOYANOVA, M.; GEORGIEVA, M.; MEHANDJIEV, D. Preparation and characterization of a higher cobalt oxide. **Materials Chemistry and Physics**. V. 60 p. 39 – 43, 1999.

CULLITY, B. D. **Elements of X –ray diffraction**. 2 ed. Canada: Addison-wesley, 1978, p. 99.

DAVIS, M.E. Organizing for better synthesis. **Nature**. V.364, p.391-393, 1993.

DE LA PEÑA O'SHEA, V. A.; HOMS N.; PEREIRA E. B.; NAFRIA R., LA PISCINA P. R. X-ray diffraction study of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> activation under ethanol steam-reforming. **Catalysis Today**. V. 126, p. 148-152, 2007.

DUNN, B.C.; COVINGTON, D.J.; COLE, P.; PUGMIRE, R.J. Silica Xerogel Supported Cobalt Metal Fischer-Tropsch Catalysts for Syngas to Diesel Range Fuel Conversion. **Energy & Fuels**. V. 18, p. 1519-1521, 2004.

DUTTA, P.; ELBASHIR, N.O.; MANIVANNAN, A.; SEEHRA, M.S.; ROBERTS, C.B.; Characterization of Fischer-Tropsch cobalt-based catalytic systems (Co/SiO<sub>2</sub> and Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by X-ray diffraction and magnetic measurements. **Catalysis Letters**. V. 98, p. 203-210, 2004.

ERNST, B.; HILAIRE, L.; KIENNEMANN, A. Effects of highly dispersed ceria addition on reducibility, activity and hydrocarbon chain growth of a Co/SiO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch catalyst. **Catalysis Today**. V. 50, p. 413-427, 1999.

ERNST, B.; LIBS, S.; CHAUMETTE, P., KIENNEMANN, A. Preparation and characterization of Fischer-Tropsch active Co/SiO<sub>2</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**. V.186, p. 145-168, 1999.

EHRHARDT, C.; GJIKAJ, M.; BROCKNER W., Thermal decomposition of cobalt nitrate compounds: Preparation of anhydrous cobalt(II)nitrate and its characterisation by Infrared and Raman spectra. **Thermochimica Acta** V. 432, p. 36–40, 2005.

ERTL, G.; KNOZINGER. H.; WEITKAMP. J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. A Wiley Company. 1993.

ESPOSITO, S.; TURCO, M.; RAMIS, G.; BAGNASCO, G.; PERNICE, P.; PAGLIUCA, C.; BEVILACQUA, M.; ARONNE, A. Cobalt–silicon mixed oxide nanocomposites by modified sol–gel method. **Journal of Solid State Chemistry**. 180, p. 3341–3350, 2007.

EVERETT, D. H. **Basic principles of colloid science**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1994.

FANG, G.; LI, H.; LIU, X. Preparation and properties of lauric acid/silicon dioxide composites as form-stable phase change materials for thermal energy storage. **Materials Chemistry and Physics**. p. 4, 2010.

FAUCONNIER, N. BÉE, A. ROGER, J. N. PONS. Synthesis of aqueous magnetic liquids by surface complexation of maghemite nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 83, p. 233-242, 1999.

FIGLARZ, M.; GUENOT, J.; VINCENT, F. F. Morphological and topotactical aspects of the reaction  $\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CoOOH}$  and  $\text{CoOOH} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ . **Journal of Materials Science**. V. 11, p. 2267 – 2270, 1976.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Fundação Caluste Gulbenkian, Lisboa, 1996.

FUERTE, A.B. Synthesis of mesostructured silica with tailorable textural porosity and particle size. **Materials Letters**. V. 58, p. 1494-1497, 2004.

GADSDEN, J.A. **Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds**. London, Butterworth. 1975.

GARAVAGLIA, R.; MARI, C.M.; TRASATTI, S. Physicochemical characterization of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prepared by thermal decomposition I: Phase composition and morphology. **Surface Technology**. V. 19, p.197 - 215,1983.

GIMENEZ, L. F.; FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L. Desenvolvimento de Ecomateriais: Materiais Porosos para Aplicação em Green Chemistry (Química Verde). In ALVES, G. F. **Química Verde en Latin América**. Argentina: Pietro tundo e Rita Hoyos Rossi, 2002. V.11. p.110-127.

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



GUILLOU, L.; BALLOY, D.; SUPIOT, PH.; COURTOIS V., Preparation of a multilayered composite catalyst for Fischer–Tropsch synthesis in a micro-chamber reactor. **Applied Catalysis A: General**. V. 324, p. 42–51, 2007.

HADJIEV, V.G.; LLIEV, M.N.; VERGILOV, I.V. The Raman spectra of  $\text{CO}_3\text{O}_4$ . **Journal of Physics C: Solid State Physics**. V.21, p. 199 -201, 1988.

HAIBO, S.; SHIKONG, S. Studies on Promotion Mechanism of  $\text{CeO}_2$  in  $\text{Co-CeO}_2/\text{SiO}_2$  Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis Using  $\text{D}_2$  Pulse Reaction. **Chinese Journal Catalysis**, V.27, p. 1096–1100. 2006.

HO, S.W.; Cruz, J.M.; HOUALLA M.; HERCULES, D.M. The structure and activity of titania supported cobalt catalysts. **Journal of Catalysis**. V. 135, p. 173-185, 1992.

HOSOKAWA, M.; NOGI, K.; NAITO, M.; YOKOYAMA, T. **Nanoparticle technology handbook**. Amsterdam : Elsevier, 2007.

HUNTER, R. J. **Foundations of colloid science**. Oxford, UK: Clarendon Press, 1986.

HUO, Q.; MARGOLESE, D.I.; STUCKY G.D. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. **Chemistry of Materials**. V. 8, p. 1147–1160, 1996.

IGLESIA E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. **Applied Catalysis A: General**. V. 161, p. 59–78, 1997.

IZUTSU, H.; MIZUKAMI, F.; SASHIDA, T.; MAEDA, K.; KIYOZUMI, Y.; AKIYAMA, Y. Effect of malic acid on structure of silicon alkoxide derived sílica. **Journal of Non-Crystalline Solids**. V. 212 , p. 40-48, 1997.

JACOBBS, G.; DAS, T.K.; ZHANG, Y.; LI, J.; RACOILLET, G.; DAVIS, B.H. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. **Applied Catalysis A: General**. V. 233, p. 263–281, 2002.

JANG, Y.; WANG, H.; CHIANG, Y., Room-temperature synthesis of monodisperse mixed spinel  $(\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x})_3\text{O}_4$  powder by a coprecipitation method. **Journal of Material Chemistry**. V. 8, p. 2761, 1998.

JIANG, Y.; WU, Y.; XIE, B.; QIAN, Y. Moderate temperature synthesis of nanocrystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  via gel hydrothermal oxidation. **Materials Chemistry and Physics**. V. 74, p. 234-237, 2002.

JONES, A.; MCNICOL, B. D. **Temperature-programmed reduction for solid materials characterization**. New York: Chemical Industries; V. 25, 1986.

JONES, C.W. ; TSUJI, K. ; DAVIS, M.E. Organic-functionalized molecular sieves as shape-selective catalysts. **Nature**. V.393, p. 52-54, 1998.

KAINULAINEN, T.A.; NIEMELA, M.K.; KRAUSE, A.O.I. Ethene hydroformylation on Co/SiO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Letters**. V. 53, p. 97–101, 1998.

KHODALKOV, A.Y.; BECHARA R.; Constant A. G. Fischer–Tropsch synthesis over silica supported cobalt catalysts: mesoporous structure versus cobalt surface density. **Applied Catalysis A: General**. V. 254, p. 273–288, 2003.

KHODAKOV, A. Y.; CHU, W.; FONGARLAND, P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels. **Chemical Reviews**. V.107, p. 1692-1744, 2007.

KLOTZ, M.; AYRAL, A.; GUIZARD, C.; MÉNAGER, C.; CABUIL, V. Silica coating on colloidal maghemite particles. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 220, p. 357-361, 1999.

KOJIMA K.; TAGUCHI H.; MATSUDA J. Optical and magnetic properties of cobalt(2+) ions in dried and heated silica gels prepared by the sol-gel process. **Journal of Physical Chemistry**. V. 95, p.7595–7598, 1991.

KOSHIZAKI, N.; NARAZAKI, A.; SASAKI, T. Size distribution and growth mechanism of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles fabricated by pulsed laser deposition. **Scripta Material**. V.44 p. 1925–1928, 2001.

KOSHIZAKI, N.; YASUMOTO, K.; SASAKI, T. Mechanism of optical transmittance change by NO<sub>x</sub> in CoO / SiO<sub>2</sub> nanocomposites films. **Sensors and Actuators B** 66 p.122–124, 2000.

KOINUMA, M.; HIRAE, T.; MATSUMOTO, Y. Electrochemical preparation of cobalt oxide using an autoclave electrolytic cell. **Journal of Materials Research**. V. 13, p.837-839, 1998.

KUMAR, R. V.; DIAMANT, Y.; GEDANKEN, A. Sonochemical Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Paramelaconite in Polyaniline Matrix **Chemistry of Materials**. V.12, p. 3892-3895, 2000.

LEE, D.W.; IHM, S. K.; LEE, K. H. Mesoporous silica framed by sphere-shaped silica nanoparticles. **Microporous and Mesoporous Materials**. V. 83, p. 262–268, 2005.

LI, J.L.; JACOBS, G.; DAS, T. Fischer–Tropsch synthesis: effect of water on the catalytic properties of a Co/SiO<sub>2</sub> catalyst. **Applied Catalysis**. V. 236, p. 67–76, 2002.

LI H.; WANG S.; LING F.; LI J. Studies on MCM-48 supported cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis A: Chemical**. V. 244, p. 33–40, 2006.

LIOTTA, L. F.; G. PANTALEO, G.; DI CARLO, G.; MARC, G.; DEGANELLO, G. Structural and morphological investigation of a cobalt catalyst supported on alumina-baria: effects of redox treatments on the activity in the NO reduction by CO. **Applied Catalysis B: Environmental**. V.52, p. 1–10, 2004.

LIU, Z.; MA, R.; OSADA, M.; TAKADA, K.; SASAKI, T. Selective and Controlled Synthesis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Cobalt Hydroxides in Highly Developed Hexagonal Platelets. **Journal of the American Chemistry Society**. V.127,p. 13869, 2005.

LLORCA J., PISCINA P. R.; DALMON J. A.; HOMS N. Transformation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> during Ethanol Steam-Re-forming. Activation Process for Hydrogen Production. **Chemistry of Materials**. V. 16, p. 3573-3578, 2004.

MAKHLOUF, S. A.; PARKER, F. T.; SPADA, F. E.; BERKOWITZ, A. E. Magnetic anomalies in NiO nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 81, n. 8, p. 5561-5563, 1997.

MANN, S. Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry. **Nature**. V.365, p.499 – 505, 1993.

MARTÍNEZ, A.; LÓPEZ C.; MÁRQUEZ, F.; DÍAZ, I. Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters. **Journal of Catalysis**. V. 220, p. 486–499, 2003.

MING, H.; BAKER, B. G. Characterization of cobalt Fischer-Tropsch catalysts I.Unpromoted cobalt-silica gel catalysts. **Applied Catalysis A: General**. V.123, p. 23-36, 1995.

MITTAL, K. L. **Solution Chemistry of Surfactants**. New York, Plenum Press, V.1, 1979.

NAKAMOTO, K. **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compound**. Chemical Industry Press, Beijing, 1991.

NI Y., GE X.; ZHANG, Z.; LIU, H.; ZHU, Z.; YE, Q. A simple reduction-oxidation route to prepare Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals. **Materials Research Bulletin**. V.36 p. 2383–2387. 2001.

ODENBACH, S. Recent progress in magnetic fluid research. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p. R1135–R1150, 2004.

OKABE, K.; LI, X.; MATSUZAKI, T.; ARAKAWA, H.; FUJIMOTO, K. Application of Sol-Gel Method to Preparation of Ultra-Uniform Co-Based Catalysts for Fischer-Tropsch Reaction. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. V. 19, p. 519–523, 2000.

OKABE, K.; LI, X.; WEI, M.; ARAKAWA, H. Fischer–Tropsch synthesis over Co–SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by the sol–gel method. **Catalysis Today**. V. 89, p. 431–438, 2004.

OKAMOTO, Y.; NAGATA, K.; ADACHI, T.; IMANAKA, T.; INAMURA, K.; TAKYU, T. Preparation and Characterization of Highly Dispersed Cobalt Oxide and Sulfide Catalysts Supported on SiO<sub>2</sub>. **Journal of Physical Chemistry**. V. 95, p. 310–319, 1991.

OKAMOTO, Y.; NAKANO, H.; IMANAKA, T.; TERANISHI, S. X-Ray Photoelectron spectroscopic studies of catalysts supported cobalt catalysts. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. V.48, p. 1163–1166, 1975.

PANG, J. B.; QIU, K. Y.; WEI, Y. Preparation of mesoporous silica materials with non-surfactant hydroxyl-carboxylic acid compounds as templates via sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**. V. 283, p. 101–108, 2001.

PANPRANOT, J.; KAEWKUN, S.; PRASERTHDAM, P.; GOODWIN, J.G. Effect of cobalt precursors on the dispersion of cobalt on MCM-41. **Catalysis Letters**. V. 91, p. 95–102, 2003.

PARVULESCU, V.I.; GRANGE, P.; DELMON B. Catalytic removal of NO **Catalysis Today**. V. 46, p. 233±316, 1998.

PEREIRA, C. A. S.; SILVA NETO, A. V.; URQUIETA-GONZÁLEZ. Catalisadores de Cu, Co ou Fe suportados in situ sobre sílica mesoporosa preparada pelo método sol-gel – Avaliação na redução de NO com CO. **5º Congresso de Catálise do Mercosul e 15º Congresso Brasileiro de Catálise**. 2009.

PUSKAS, I.; FLEISCH, T.H.; FULL, P.R.; KADUK, J.A.; MARSHALL, C.L.; MEYERS, B.L. Novel aspects of the physical chemistry of Co/SiO<sub>2</sub> Fischer–Tropsch catalyst preparations The chemistry of cobalt silicate formation during catalyst preparation or hydrogenation. **Applied Catalysis. A: General**. V. 311, p. 146–154, 2006.

RAMAN, N. K.; ANDERSON M.T.; BRINKER C.J. Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas. **Chemistry of Materials**. V. 8, p. 1682–1701, 1996.

RAMASORON, E.; TEMPERE, J.F.; GUILLEUX, M.F.; VERGAND, F.; ROULET, H.; DUFOUR G. Spectroscopic characterization and reactivity study of ceria-supported nickel catalysts. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**. V.88, p. 1211-1218, 1992.

RODRIGUES, E.L.; BUENO, J.M.C. Co/SiO<sub>2</sub> catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde II: influence of the Co surface structure on selectivity. **Applied Catalysis A: General**. V. 232, p. 147–158, 2002.

ROGER, J.; PONS, J. N.; MASSART, R. Behavior of aqueous ferrofluids in presence of aminoacids. **European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, v. 26, n.5, p. 475-488, 1989.

ROUQUEROL, J., AVNIR, D., FAIRBRIDGE, C. W., EVERETT, D. H., HAYNES, J. H., PERNICONE, N., RAMSAY, J. D. F., SING, K. S. W., UNGER, K. K. Recommendation for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**. V. 66, p. 1739-1758, 1994.

RUCKENSTEIN, E.; WANG, H.Y. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported cobalt catalysts. **Applied Catalysis A: General**. V. 204, p. 257–263, 2000.

SANTOS, R. K. S.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E.M. Efeito do teor metálico em catalisadores Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicados à reação de reforma a vapor de etanol. **Química Nova**. V. 28, N. 4, p. 587-590, 2005.

SHAW, D. J. **Introduction to colloid and surface chemistry**. London: Butterworth-Heinemann, 1992.

SILVA, J. R. Da, **Nanopartículas magnéticas funcionalizadas com bicamadas de laurato e laurato pluronic: Estudo da associação com anfotericina B**. Dissertação de mestrado, programa de pós graduação do Instituto de Química da UFG, GOIÂNIA, GO, 2008.

SIMONOT, L.; GARIN, F.; MAIRE, G. A comparative study of LaCoO<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and a mix of LaCoO<sub>3</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> II. Catalytic properties for the CO + NO reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 11, p. 181-191, 1997.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOW, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**. V.57, p.603. 1985.

SPENSER, C.; SCHROEDER, D. Mossbauer study of several cobalt spinels using Co<sup>57</sup> and Fe<sup>57</sup>. **Physical Review B**. V. 9, p. 3658-3665, 1974.

STÖBER, W.; FINK, A. Controlled of monodisperse sílica spheres in the micron sinze range. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 26, p. 62-69, 1968.

STEEN, E. V.; SEWELL G. S.; MAKHOTHE R. A.; MICKLETHWAITE, C.; MANSTEIN H.; LANGE M.; CONNOR C. T. O. TPR Study on the Preparation of Impregnated Co/SiO<sub>2</sub> Catalysts. **Journal of Catalysis**. V. 162, p. 220 – 229, 1996.

SVEGL, F.; OREL, B.; GRABEC, I. S.; KAUCIC, V. Characterization of spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Li-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin film electrocatalysts prepared by the sol-gel route. **Electrochimica Acta**. V.45, p. 4359–4371, 2000.

SCHANKE, D.; VADA, S.; BLEKKAN, E.A.; HILMEN, A. M.; HOFF, A.; HOLMEN, A. Study of Pt-Promoted Cobalt CO Hydrogenation Catalysts. **Journal of Catalysis** . V. 156, p. 85–95, 1995.

TAKAHASHI, R.; SATO, S.; SODESAWA, T.; KAWAKITA, M.; OGURA, KATSUYUKI, High Surface-Area Silica with Controlled Pore Size Prepared from Nanocomposite of Silica and Citric Acid. **The Journal of Physical Chemistry**. V. 104, p. 12184-12191, 2000.

TAKAHASHI, R.; SATO, S.; SODESAWA, T.; SUZUKI, M.; ICHIKUNI, N. Ni/SiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel process using citric acid. **Microporous and Mesoporous Materials**. V. 66, p. 197–208, 2003.

TANEV, P.T.; PINNAVAIA, T.J. A neutral templating route to Mesoporous molecular sieves. **Science**. V. 267, p. 865-867, 1995.

TANG, C. W.; BINWANG C.; CHIEN S. H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. **Thermochimica Acta**. V. 473, p. 68–73, 2008.

TANG Q.; ZHANG Q.; WANG, P.; WANG, Y.; WAN, H. Characterizations of Cobalt Oxide Nanoparticles within Faujasite Zeolites and the Formation of Metallic Cobalt. **Chemistry of Materials**. V. 16, p. 1967–1976, 2004.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. **Química Nova**. V. 24, p. 6, 808-818, 2001.

TOMBÁ CZ E.; BICA, D.; AHAJDU, D; BICA, AHAJDU, EILLES, AMAJZIK AND L V'EK'AS. Surfactant double layer stabilized magnetic nanofluids for biomedical Application. **Journal of Physics Condensed Matter**. V. 20, p. 204103, 2008.

WANG, C. B.; LEE, C.C.; BI, J.L.; SIANG, J. L.; LIU, J. Y.; YEH, C. T. Study on the steam reforming of ethanol over cobalt oxides. **Catalysis Today**. V.146, p. 76-81, 2009.

YANG, J.; LIU, H.; MARTENS, W. N.; FROST, R. Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs. **The Journal of Physical Chemistry**. V.114, p. 111 – 119, 2010.

YUVARAJ S.; FAN-YUAN L.; TSONG-HUEI C.; CHUIN-TIH Y. Thermal Decomposition of Metal Nitrates in Air and Hydrogen Environments. **Journal of Physical Chemistry B**. V. 107, p. 1044–1047, 2003.

ZAYAT M.; LEVY, D. Blue  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Particles Prepared by the Sol–Gel and Citrate–Gel Methods. **Chemistry of Materials**. V.12, p. 2763–2769, 2000.

ZEENG, H.C.; LIM, Y.Y. Synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel at ambient conditions. **Journal of Materials Research**. V.15, p. 1250-1253, 2000.

ZHAO, D.; HUO, QI.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY.; G. D.; Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **Journal of the American Chemical Society**. V. 120, p. 6024-6036, 1998.

ZHANG, Y.; HANAYAMA, K.; TSUBAKI, N. The surface modification effects of silica support by organic solvents for Fischer–Tropsch synthesis catalysts. **Catalysis Communications**. V.7, p. 251–254, 2006.

ZHANG Z.; GENG H.; ZHENG L.; DU B., Characterization and catalytic activity for the NO decomposition and reduction by CO of nanosized  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . **Journal of Alloys and Compounds**. V.392, p. 317–321, 2005.