

Preparação da Liga Amorfa $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ como Catalisador na Reação de Oxidação do Metanol

Luciano Nascimento^{a*}, Reza Jamshidi Rodbari^b, Celmy Maria B. de Menezes Barbosa^a, Anastasiia Melnyk^c, Lourdes Cristina L. A. Jamshidi^a

^aPrograma de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências-CTG/UFPE. Av. Moraes Rego, 1235 – Cidade Universitária, CEP: 50670-901, Recife – PE, Brasil.

^bPrograma de Pós-Graduação em Ciências de Materiais –PGMtr-CCEN/UFPE. Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, CEP: 50670-901, Recife – PE, Brasil.

^cPrograma de Pós-Graduação em Letras-PPGL, Centro de Ciências, Letras e Artes-CLA/UFPB. Castelo Branco, Cidade Universitária-Campus I, CEP: 58051-970, João Pessoa-PB, Brasil.

Article history: Received: 17 July 2015; revised: 13 September 2015; accepted: 19 September 2015. Available online: 21 December 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v7i4.768>

Abstract: This study aims to investigate and characterize the amorphous alloy $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ the catalytic oxidation of methanol in products that serve as primary reagents for organic synthesis, such as formaldehyde and other intermediate products. The technique for obtaining the amorphous alloy was electric arc smelting furnace. The amorphous alloy catalyst $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ was characterized by XRD, SEM / EDS, BET and thermal analysis TGA and DTA. The objective of this work is to develop and study the application of amorphous alloy as catalysts and catalyst supports, due to its thick this oxide layer on its surface capable of oxidizing methanol and intermediates of methanol oxidation reaction. The amorphous alloy structure $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ is still stable after the catalytic test, since the formation of intermetallic and amorphous phases are rich in active sites that are important for the catalytic processes at the surface of these amorphous materials.

Keywords: amorphous alloys; methanol oxidation; characterizations; structure

1. INTRODUÇÃO

O metanol é um dos intermediários químicos mais importantes utilizados na indústria química, é o reagente de partida para a síntese de vários produtos (formaldeído, ácido acético, metil-metacrilato, dimetil-tercbutil éter e dimetil carbonato), incluindo os hidrocarbonetos leves e produtos de oxidação [1]. Dentre os processos de oxidação, a produção de formaldeído para a síntese de resinas fenólicas é largamente a mais predominante na indústria química e petroquímica.

A oxidação catalítica do metanol requer a formação de grupos metóxi quimissorvido, que são posteriormente transformados em espécies de formaldeído como resultado da extração de hidrogênio de CH_3 por oxigênio ativado. Sítios ácidos e básicos são necessários na formação de espécies metóxi, enquanto que os locais de sítios redox na superfície do catalisador estão envolvidos na transformação do grupo metóxi ($\text{CH}_3\text{O}-$) no sentido

da formação do formaldeído e de outros produtos intermediários, como olefinas leves [2]. O formaldeído é quimissorvido em espécies nucleófilas com força ácida suficiente, pode interagir com outra molécula de metanol e formando o formiato de metilo [3]. As ligas amorfas formam um grupo de materiais metálicos não cristalinos caracterizados por não possuírem, à longa distância, uma estrutura atômica ordenada. O princípio básico de obtenção destes materiais é o da solidificação rápida de metais a partir de seu estado fundido. Nestes processos, as taxas de resfriamento devem ser elevadas o suficiente para que a solidificação ocorra sem haver a cristalização. As ligas nanocristalinas, por sua vez, são obtidas a partir das ligas amorfas, e receberam a denominação nanocristalina devido à sua estrutura de grãos da fase numa liga Fe-Si em escala manométrica, na ordem de 1 a 100 nm. A primeira obtenção experimental de uma estrutura nanocristalina amorfa, foi obtida por Yoshizawa e seus colaboradores, em 1988, onde obtiveram uma liga $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, recebeu o

*Corresponding author. E-mail: luciano.ufpe@gmail.com

nome comercial FINEMET e a denominação nanocristalina se deu em função de sua estrutura de grãos da fase Fe-Si em escala nanométrica [20]. O interesse de pesquisa no uso da liga amorfa vai desde a pesquisa básica à investigação aplicada (por exemplo, a estrutura de memória de forma, difusão, propriedades químicas, magnéticas, térmicas, catalíticas, óticas e técnica de solidificação rápida e fabricação). Os novos tipos de ligas metálicas amortizáveis utilizavam conceitos baseados em fatores intrínsecos das ligas como número, pureza, propriedades magnéticas, térmicas e tamanhas atômico dos elementos; além da composição, coesão entre os metais, eles são obtidos em baixas taxas críticas de resfriamento, entre 1 e 100 K/s. A formação de uma estrutura amorfa em volume, a partir de um líquido metálico, é obtida via taxa de resfriamento. Para materiais amorfos, todo o movimento translacional é gerado por saltos atômicos na rede, por onde existe a formação e aniquilação de ligações químicas, não ocorrendo um homogeneamente de todos os átomos do material, enquanto que nos sólidos cristalinos este movimento atômico se restringe às vibrações de interação plasmon-fônon nestes tipos de redes que podemos denominar de superredes. Estes saltos ocorrem numa pequena quantidade, ligado diretamente aos processos difusivos da rede.

Ligas amorfas apresentaram desempenhos catalíticos únicos, devido de suas estruturas. Por exemplo, as ligas amorfas são conhecidas por exibir as atividades catalíticas superiores às das ligas cristalinas correspondentes na reação de hidrogenação, oxidação e alquilação, obtenção de olefinas leves e pesadas, e etc. As ligas amorfas são também eficazes como suportes e precursores catalíticos, devido a sua espessa camada de óxidos metálicos e intermetálicos em sua superfície. As ligas amorfas são materiais nanoestruturados por controlar várias reações orgânicas que ocorre em sua superfície e são muito atraentes para as suas aplicações catalíticas [4].

Estes materiais metaestáveis apresentam uma estrutura desordenada que difere substancialmente das ligas cristalinas, são relativamente novos materiais catalíticos que têm estruturas com a ordem de curto alcance [5]. Suas propriedades tem atraído muito atenção da academia e da indústria por causa de sua resistência à corrosão, elevada resistência mecânica e tenacidade, excelentes propriedades magnéticas, eletrônicas e com a estrutura isotrópica única e alta concentração de sítios insaturados coordenativamente

que conduzem a atividade catalítica e seletividade superior aos materiais metálicos cristalinos [6].

As ligas amorfas possuem várias propriedades: a alta reatividade devido à sua estrutura metaestável, uma alta densidade de baixos locais de coordenação e defeitos, homogeneidade química e fácil reprodutibilidade, o que os tornam materiais interessantes em catálise heterogênea. O uso de ligas amorfas como catalisadores, em 1980, mais e mais trabalhos de investigação têm sido feitos sobre reações de hidrogenação com estas ligas amorfas, na hidrogenação de olefinas, a hidrogenação seletiva de dieno, hidrogenação seletiva de benzeno, a hidrogenação seletiva de acetileno num grande excesso de etileno, a hidrogenação do aldeído e alcanos tais como furfural, glicose, cinamaldeído, a hidrogenação de nitrobenzeno, a hidrogenação seletiva de nitrilos e hidrogenação de monóxido de carbono. Nas reações acima, ligas amorfas apresentaram desempenho catalítico exclusivo e, em muitos casos, eles são mais ativos que catalisador de Ni-Raney [7].

Propriedades catalíticas de ligas amorfas baseadas em Fe, Ni, Co, Nb, Cu e Pd foram poucos testados no que diz respeito às suas propriedades catalíticas em reações de hidrogenação de CO, hidrogenação de olefinas, oxidação de CO, oxidação do metanol e de síntese amônia. Dois tipos diferentes de investigações podem ser distinguidos: estudos de ligas amorfas com superfície catalítica não tratada termicamente, e estudos centrado sobre o papel do pré-tratamento térmico e a sua influência sobre as propriedades catalíticas [8].

A superfície de uma liga amorfa preparado por solidificação rápida é coberta por uma camada de óxido ativa. O interesse em pesquisas sobre a liga amorfa vai desde a pesquisa básica para a pesquisa aplicada (por exemplo, a estrutura, difusão, propriedades químicas, propriedades óticas, caloríficas, mecânicas, magnéticas, resistentes a corrosão e sensores de gás), a obtenção é por solidificação rápida [9,10]. Recentemente, foi relatado que as ligas amorfas apresentaram desempenhos catalíticos únicos derivados das suas estruturas, devidos a sua metaestabilidade termodinâmica [11]. A nossa investigação tem como interesse principal utilizar ligas amorfas como os catalisadores e precursores de suportes catalíticos.

Este trabalho tem por objetivo o estudo da preparação e caracterização do catalisador de liga amorfa $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ na reação de oxidação do metanol

para obtenção, produção de olefinas e produtos intermediários na reação de oxidação do metanol.

2. TEORIA

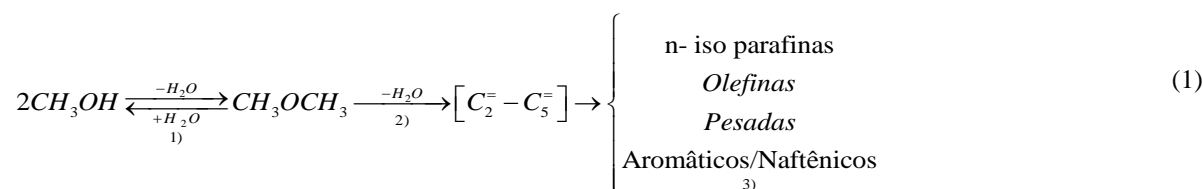
2.1 Conversão do metanol em olefinas

A transformação do metanol em olefinas (MTO) é um método convencional para a produção de etileno e propileno. Este processo tem algumas vantagens sobre a corrente de vapor de craqueamento de hidrocarbonetos e de desidrogenação de parafina, devido ao fato de que MTO pode proporcionar uma gama mais larga e mais flexível de etileno a razão de propileno em relação aos dos processos tradicionais para satisfazer a procura do mercado [12]. Nos últimos anos, algumas investigações sugerem que a reação de MTO é dominada por um mecanismo de "pool hidrocarboneto" (pool de insumos básicos, notadamente eteno e propeno).

Este processo MTO (*Methanol to Olefins*) tem como principal objetivo a conversão do metanol em olefinas leves, como em particular eteno, propeno e buteno. Seus principais subprodutos de sua reação incluem água, hidrocarbonetos C_5^+ (aromáticos e olefinas) e parafinas leves, pois o mecanismo reacional para esta a transformação do metanol em hidrocarbonetos, é catalisada por zeólita ZSM-5, onde se têm realizado estudos extensivos acerca desta reação [13].

Em geral, esta produção de olefinas leves a partir do metanol, via processo MTO, oferece uma rota economicamente viável, onde o valor final destas olefinas e dos polímeros agregados tem um valor de mercado muito alto, mas do que GNL (Gás Natural Liquefeito) e do metanol.

Os principais passos da reação de conversão do metanol para hidrocarbonetos podem ser resumidos através da equação 1, abaixo [14]:



As três etapas consecutivas são: 1) formação de éter dimetílico (DME); 2) formação de olefinas leves; 3) formação de uma mistura de hidrocarbonetos saturados, vinílicos e aromáticos, conforme a equação (1). As etapas 1 e 2 são reações exotérmicas ($\Delta H_{total} = -1670 \text{ kJkg}^{-1}$), enquanto que a terceira etapa é puramente uma reação endotérmica.

A mistura de equilíbrio reacional formado, que consiste em metanol, éter dimetílico e água, é em seguida, convertida em olefinas leves. Há de forma geral um consenso de que formação de produtos intermediários na desidratação do metanol ao éter dimetílico no passo 1 na Eq. (1) sobre catalisadores ácidos sólidos é o aparecimento de um radical metoxilo protonado na superfície, que é sujeito a um ataque nucleofílico por metanol.

A conversão de olefinas leves em parafinas, naftenos e aromáticos e olefinas superiores que procede diretamente através dos mecanismos de reações de os íons carbônio, são normalmente formados como intermediários reacionais e desidratação de álcoois e protonação de ligações do

tipo π por transferência simultânea de hidrogênio, é bem conhecida a partir da química de hidrocarboneto em meio ácido. No entanto, o segundo passo na Eq. (1), que representa a formação da ligação inicial entre C-C dos reagentes C_1 , que é um forte tema de discussão acadêmica.

2.1.1 Oxidação do metanol

O metanol é um dos intermediários químicos mais importantes utilizados na indústria química. Além disso, com o rápido crescimento da produção de metanol a partir de gás de síntese derivado do carvão, a pesquisa e desenvolvimento de novos processos para transformar metanol para valiosos produtos de transmissão para baixo tem despertado grande atenção. Através da oxidação e/ou desidratação, o metanol pode ser convertido em formaldeído, éter dimetílico, dimetoximetano, formato de metilo, e assim por diante, dentre estes podemos citar que o dimetoximetano é um excelente solvente e intermediário químico, em processos industriais [15].

Os vários produtos de reação de metanol sobre

óxido de superfícies são muito sensíveis à natureza dos sítios ativos na superfície. Oxidação do metanol pode levar a vários produtos, em função do catalisador, seletividade, da temperatura de reação, o grau de conversão, ou mesmo das pressões parciais dos reagentes. Os principais produtos importantes são CH_2O (formaldeído), CH_3OCH_3 (DME, éter dimetilico), CHOOCH_3 (formato de metilo), $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ (dimetoximetano), carbono óxidos, e H_2O (água), pois a formação dos produtos seletivos pode ser racionalizada com base no esquema descrito da Figura 1 [16]. A adsorção dissociativa do metanol ocorre no suporte do catalisador, pois o surgimento de uma espécie de um sítio metóxi é adsorvido nos sítios ácidos de Lewis do óxido formado pelo o catalisador. Geralmente os álcoois como metanol ou etanol se adsorvem dissociativamente, através da quebra da ligação O-H, com formação de alcóxido (espécies metóxi ou etóxi) na superfície do catalisador-suporte originando vários produtos intermediários.

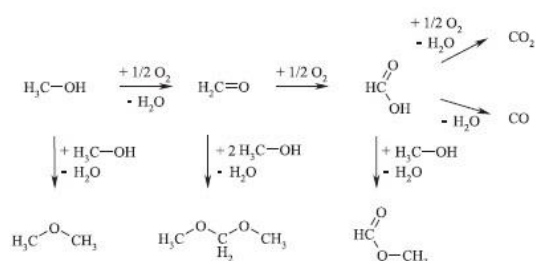


Figura 1. Esquema de reação de oxidação do metanol.

Além disso, a reação do grupo metóxi depende da força do sítio ácido de adsorção, porque a desadsorção dos produtos de reação é dificultada por sítios ácidos fortes. A produção de formaldeído requer sítios fracos de Lewis para prevenir a adsorção demasiado forte e uma quantidade relativamente baixa de oxigênio ativo para prevenir a oxidação rápida sobre o ácido fórmico, formiato de metilo, e CO_2 . A oxidação de metanol ao longo de catalisadores à base de vanádio, seus próprios resultados na oxidação de metanol em formaldeído e formiato de metilo em relação aos sistemas $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ no que diz respeito à influência das variáveis operacionais do seu mecanismo de reação e os aspectos relacionados com a implementação de um processo industrial [17]. O formiato de metila (HCOOCH_3) é um importante intermediário químico, pois demonstram elevadas reatividades para a preparação de ácido fórmico, para a isomerização de ácido acético, para produzir o anidrido acético, para hidroesterificação de alcenos e

para uma variedade de produtos químicos C_1 devido ao seu grupo aldeído, grupo carboxila, que é um grupamento orgânico ($-\text{COOH}$) e hidrogênio ativo obtido durante a oxidação do metanol e de produtos como olefinas leves [18]. A decomposição e oxidação do metanol em metais nobres e de transição são reações protótipos em ciência de superfície, porque eles servem como modelos para a interação de álcoois ou pequenas moléculas orgânicas com catalisadores de ligas metálicas. A desidrogenação (CH_3OH) em catalisadores de Pd, Nb, Co, Mo, Cu, B e Al podem proporcionar uma valiosa fonte de hidrogênio, por exemplo, para células de combustível de metanol por rotas diretas ou de gás de síntese, mas a decomposição metanol sobre Pd (111) pode servir como um sistema modelo simples que permite estudar o vínculo diferente rotas de cisão (O-H, C-H, e C-O), que rege a seletividade e também desativação por espécies carbonadas. De um modo semelhante, cisão ligação C-O e formação de ligações C-H e O-H determinarem a seletividade da hidrogenação de CO em catalisadores suportados com Pd (CH_3OH versus CH_4 como principais produtos). A transformação do grupo metóxi dependerá da força ácida do sítio no qual está adsorvido e da natureza dos centros ativos próximos ao sítio. A quebra da ligação C-H do grupo metóxi adsorvido, representa a etapa determinante para formação do formaldeído, dependerá do caráter básico ou nucleofílico dos Oxigênios próximos ao grupo metóxi [24].

De outra forma, a dessorção dos produtos será favorecida por um sítio ácido fraco do que um forte que de acordo com as análises, a formação seletiva de formaldeído requer ambos os sítios de natureza básica e ácida fraca, o primeiro para a extração de H e o segundo para impedir a forte adsorção do formaldeído. Em caso de sítios ácidos fortes o tempo de residência do formaldeído adsorvido começa a ser longo o suficiente para a formação de espécies dioximetileno. Busca et al., descreveram o mecanismo onde eles podem reagir com os grupos metóxi vizinhos ou com o metanol absorvido para a formação de dimetoxi metano [25]. Porém, se ambos os sítios ácidos e básicos são mais fortes do que aqueles necessários para a formação do dimetoxi metano, as espécies dioximetileno são oxidadas para espécies formiato, as quais reagem rapidamente com o metanol para formar formiato de metila ou são posteriormente oxidadas para óxidos de carbono [26]. Caso os sítios sejam ácidos fortes e base muito fraca, somente éter dimetilico é formado. Na ilustração da Figura 2, podemos observar às formações destes diferentes

produtos que estão resumidos num diagrama de força ácido-base, onde as três zonas principais podem ser distinguidas, as quais correspondem às formações de éter dimetílico (elevado caráter ácido), óxidos de carbono (elevado caráter básico) e produtos de oxidação (bifuncional de caráter ácido e básico).

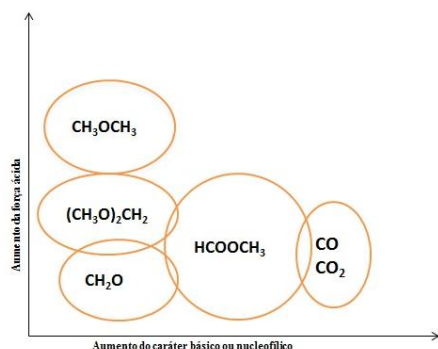


Figura 2. Principais produtos de reação de oxidação catalítica do metanol em função do caráter ácido-base dos sítios ativos do catalisador.

Além disso, sendo a reação inversa de síntese de metanol a partir de CO e H₂, a decomposição do CH₃OH passa através dos mesmos passos intermediários e, assim, também proporciona uma

visão sobre a reação de síntese. Oxidação do metanol pode ser considerada como caso de teste para melhorar a oxidação total de compostos orgânicos voláteis, importantes na remoção de resíduos. Todos os processos descritos certamente beneficiar de uma compreensão exata do mecanismo de reação, o que pode, eventualmente, permitir dirigir a reação ao longo da rota desejada. A oxidação do metanol é investigada como uma reação modelo. Existem dois principais caminhos de reação para oxidação do metanol: oxidação parcial ao formaldeído, e oxidação total, que é termodinamicamente favorecida [21].

A presença de intermediários da reação na superfície do catalisador ativa os sítios ácidos e básicos do Cobalto e Nióbio, pois existe uma correlação entre a presença de uma espécie de óxidos formados por Oxigênio subsuperficial que se aloja na estrutura, e possibilitam às reações catalíticas na superfície do catalisador devida as camadas de óxidos possibilitando assim a formação de formaldeído e de outros produtos intermediários (olefinas).



O Oxigênio subsuperficial é indiretamente envolvido na oxidação do metanol, via modificação da estrutura eletrônica de Cobalto e Nióbio. Assim, ao ir de baixas temperaturas a altas pressões parciais e vice-versa a altas temperaturas e baixas pressões parciais, o oxigênio sofre uma série de transições, a partir de seus óxidos de fina espessura ao longo de várias camadas entre oxigênio-metal-oxigênio a uma fina camada de óxido superficial no metal, propiciando processos difusivos e catalíticos na superfície do metal, para um metal puro com adsorvatos de superfície. A relevância do Oxigênio dissolvido em massa ou subsuperficial, que formam em espécies para funções catalíticas, aumentando a sua acidez e elevando assim a sua atividade e seletividade deste catalisador.

2.2 Sistema da Liga Amorfa Co-Nb-B

Uma família de resistência ultraelevada de vidros metálicos a base de Co com diâmetros críticos, com variações de composições com formação ternária de Co_{65-x}Nb₈B_{27+x} (com X = 1 a 5 %) de sistema de formação de liga. Além disso, desde Nb e B têm entalpias negativas de mistura com o elemento constituinte majoritário Co. As propriedades mecânicas da liga Co-Nb-B, possuem interação atômica ou induzir em nanoescala fim de ter um médio alcance de aglomerados na matriz vítrea amorfa, melhorando a sua atividade catalítica, influenciando substituição de pequenas quantidades de Co por B na formação ternária de cobalto em Co_{65-x}Nb₈B_{27+x}, propiciando a locomoção de átomos de nióbio na rede da matriz, isto por que os pequenos átomos B ocupam a vaga de espaços formados pelos átomos de metais de transição do Co e Nb com maior mobilidades dos elétrons de B. A formação de ligas amorfas através da reação do estado sólido é um

processo de difusão controlada, pois a formação da liga Co-Nb-B, nas condições exigidas (um calor de mistura negativo grande e a presença de um difusor rápido) para a reação de amorfização de inter-difusão do estado sólido não são conhecidos. Os critérios termodinâmicos e cinéticos para a ocorrência de tal reação para formar a fase amorfa num sistema ternário ou binário.

A primeira está relacionada ao estado de energia livre das fases amorfas e cristalinas, enquanto que a segunda está relacionada ao comportamento da difusão dos materiais componentes em fases intermetálicas com seus constituintes óxidos.

A Figura 3 mostra um diagrama de fases ternárias pós-têmpera juntamente com as fases primárias de equilíbrio [22], onde em alguns casos, as amostras são cristalinas ou parcialmente cristalinas e intermetálicas, como pós-temperada. No entanto, mesmo as amostras "vítreas" podem conter até 5-10 % do volume em microstalitos com óxidos em sua superfície, propiciando fenômenos de difusão em regime catalítico.

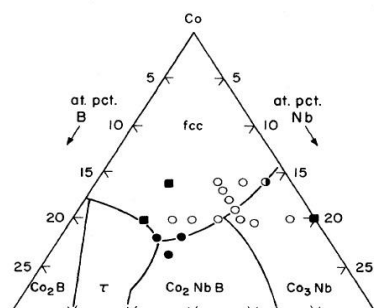


Figura 3. Diagrama de fase ternária da Co-Nb-B com resultados de resfriamento rápido. Círculos Abertos: fase amorfa; Círculos Sólidos: fases cristalinas; Quadrados: fcc (face cúbica centrada). Fases cristalinas predominantemente em equilíbrio, com fases (linhas).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós dos elementos Cobalto, Nióbio e Boro, conforme a sua granulometria (peneira de 100 mechas), tendo uma pureza de 99,9% cada um dos elementos, provenientes da Aldrich Chemical e CBMM, foram pesados nas proporções adequada à composição ($\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$), homogeneizado mecanicamente e compactada na forma de disco com diâmetros de 10 mm e 2 mm de espessura, em uma prensa hidráulica uniaxial. Inicialmente foi feita uma

pré-prensagem sob carga máxima de 5 tonelada durante 3 minutos. A liga precursora foi obtida por fusão direta dos constituintes compactados. A fusão foi realizada em forno elétrico de indução arco sob atmosfera controlada de argônio. O forno elétrico de indução a arco é alimentado por um gerador retificado estático BALMER cuja potência é de 22 KVA. A fusão foi realizada várias vezes para garantir sua homogeneidade. Para a identificação das fases da liga a amorfa ($\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$), foi usado um difratômetro Shimadzu XRD 6000, utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda de 1,5406 Å. As medidas foram tomadas para uma ampla gama de ângulos de difração (2θ) que variam de 20 ° a 120 ° com passo angular de 0,05° e com tempo de contagem por ponto igual a 4s. A microscopia de varredura eletrônica (MEV) foi obtida utilizando um microscópio FEI-COMPANY modelo QUANTA 200 com tensão de 30 kV. Para melhorar a condutividade das amostras, estas foram recobertas com fina camada de ouro. A análise química foi realizada através por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de raios X

O difratograma de raios X (XRD 6000 da Shimadzu) ilustrado na Figura 4 é característico de ligas amorfas com estrutura atômica sem ordem a longa distância, o que comprova o êxito na amorfização da liga estudada com estequiometria $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$. A fase inicial amorfa é nula começa a se processa a partir da mistura pura entre os elementos Co, Nb e de B cristalinos; porém, após coesão dos elementos da liga, surgem subsequencialmente os incrementos da curva são ligeiramente bem suaves e espaçadas. Inicialmente o decréscimo conduz as fases de predominância de Cobalto (Co) e Nióbio (Nb), neste processo de reação no estado sólido com os átomos de B difundindo na reação de estado sólido. Logo, os outros picos pequenos picos são fases de óxido intermetálicos, devido a um alargamento assimétrico para o lado do ângulo maior causado pela dissolução dos átomos de Co na estrutura do retículo cristalino do Nióbio, formando óxidos especiais com o Oxigênio [23]. A presença de pequenos picos é correspondente à formação de uma fase amorfa e cristalina da liga muito rica em óxido intermetálico; entretanto a pouca intensidade indica que a fração volumétrica desta fase não é representativa e pode ser uma fase intermetálica formada, devido à nanocristalização do Cobalto e Nióbio amorfizado

com o Boro. Observa-se claramente no difratograma a presença da fase amorfa e da fase nanocristalina devido à formação de um halo entre 15° e 25° , está ligada a presença de uma coexistente com as fases amorfas intermetálicas do tipo θ -($\text{Co}_8\text{Nb}_3\text{B}_2$) em torno do pico, sendo relacionado com a formação de fases frágeis que contribui para a ocorrência de mecanismos de fratura e difusão de átomos de Boro dentro da matriz amorfa $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$, aumentando o índice de amorfização do pó da liga, que contribui fortemente para formação de fases amorfas e fenômenos de difusão na superfície, devido ao aumento de sítios catalíticos que estão ligados aos elétrons de condução na superfície, devido à baixa energia de Fermi. Os efeitos vistos no difratograma mostra um forte alargamento de pico, sendo um fenômeno comum no processamento da liga amorfa devido à presença de fases intermetálicas e amorfas em conjuntas que coexistem, formando uma única fase [19].

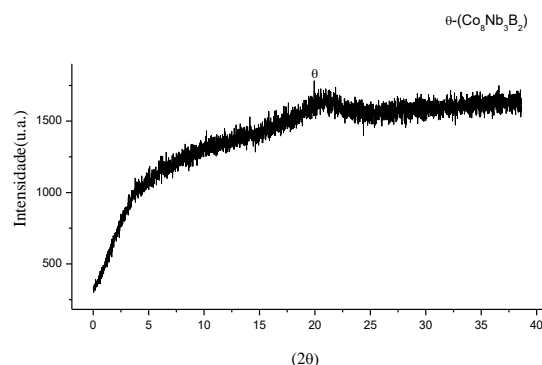


Figura 4. Espectro de difração de raios X mostrando fases da liga amorfa $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$.

4.2 Microscopia eletrônica de varredura e EDS

As Figuras 5 e 6 respectivamente mostram os pós da liga amorfa $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ o resultado da amostra de Microscopia Eletrônica de Varredura nas amostras revela pequenos cristais de simetrias regulares e irregulares com grãos deformados e bastante oxidados com Co e Nb, em formato de plaquetas e lamelas nas microrregiões com distintos tamanhos, sem dimensões geométricas e irregularidade na porosidade da liga ternária $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ com fases ricas em óxidos intermetálicos. O constante crescimento de camadas de óxidos tem sido determinado pelas as fases existente entre o Cobalto e o Nióbio em diversas temperaturas, tendo assim constantes meta fases entre as fases amorfas e intermetálica presentes no grão.

A Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS) utilizada na análise da liga amorfa $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ com seus respectivos espectros coberto com fina camada de ouro fora no descritos na Figura 7, exibem os

processos de transição de fases amorfas e vítrea durante o processamento mecânico, e as interações atômicas e os estados de alta densidade eletrônica dos elétrons de Cobalto e Nióbio presentes em maior concentração. Análise de composição realizada com EDS mostra elementos presentes com maiores picos de intensidade Co e Nb que formam óxidos metálicos (CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , NbO_2 , Nb_2O_5 ou Nb_2O_3). O oxigênio se complexa se complexa com cobalto e nióbio que possibilita a reação peritética entre a as fases intermetálicas da liga amorfa, formando uma fina camada de óxido intermetálico. O processo de oxidação é muito menor no Co metálico durante a cristalização, devido ao enriquecimento de elétrons de sítios ativos no Co que migra para a camada do Nb formando junto com o B uma espessa camada amorfa com solutos de intermetálicos devido à estabilidade termodinâmica que a liga amorfa Co-Nb-B passa até após o tratamento térmico. Como o Nióbio e o Boro são insolúveis na fase Co-Nb, à medida que esta última vai se formando, os primeiros elementos vão enriquecendo a fase amorfa remanescente.



Figura 5. Imagem do MEV do pó $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ em forma aglomerados.

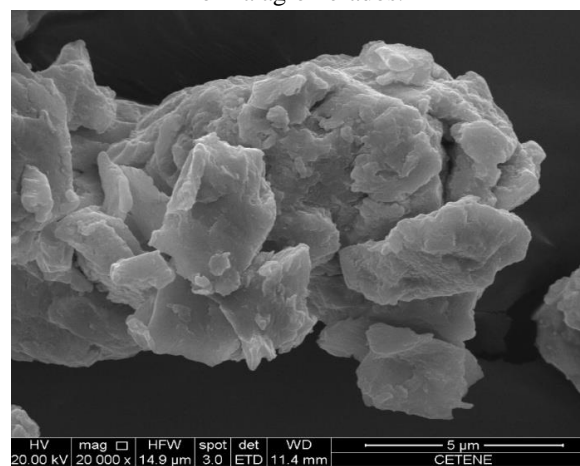


Figura 6. MEV da liga amorfa $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ com formato lamelar.

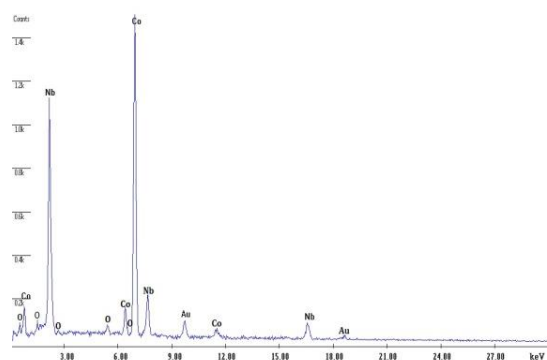


Figura 7. Análise elemental do EDS da liga amorfa $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$.

O efeito do Nióbio e do Cobalto fortalecem os parâmetros de rede local quando, há presença dos átomos de Boro na fase intermetálica, pois o Cobalto e Nióbio tem a preferência de ocuparem mesmo local na estrutura; porém, o Boro amorfiza o sistema e conduz à rápida amorfização, aonde a condução dos átomos de Cobalto na superfície da estrutura amorfa conduz efeitos de alta densidade eletrônica dos sítios na estrutura de rede, proporcionando a formação de camadas amorfas oxidadas.

4.3 Análises Térmicas do TGA e DTA

A Figura 8 apresenta os gráficos obtidos das análises térmicas da liga amorfa $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$. A curva de TGA representa a perda de massa da amostra quando a mesma é aquecida. A curva de DTA apresenta os processos térmicos que ocorrem com a amostra. O processo exotérmico observado em 350°C pode estar relacionado com a perda de água adsorvida na amostra. Os dois processos são acompanhados por perdas de massa acentuada representado no gráfico de TGA. A região ampliada da curva de DTA também é mostrada na Figura 6 e pode-se a existência de processos exotérmicos após 550°C que podem estar relacionados com a formação da fase cristalina e amorfa da liga amorfa $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$.

As temperaturas de cristalização e temperaturas do pico são puramente exotérmicas na liga amorfa que foram obtidos por DTA e TGA. Dependendo da composição da amostra, o comportamento é extremamente exotérmico. Deve notar-se que um efeito exotérmico quase contínuo, sendo observado acima da temperatura mais baixa de pico. Identificamos os picos como o primeiro, com boa relevância, mostrando fases cristalinas metaestáveis. A curva de DTA mostra uma sequência de reações de cristalização sobrepostas, o que

dificulta uma análise na escala de temperatura o início de cada reação. Na curva obtida com a liga $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ pode-se identificar pelo menos quatro transformações sucessivas, nas quais a primeira, conforme observado na Figura 5, corresponde à precipitação de uma fase de Cobalto na matriz amorfa no EDS. Geralmente, à medida que se aumenta o teor de boro, em substituição ao Nióbio na estrutura, a intensidade da penúltima transformação diminui, pois, o Nióbio forma junto com o Boro fases amorfas e intermetálicas, resultando numa fase metaestável. A característica da mudança de estrutura amorfa para cristalina, a primeira no intervalo de 400 a 750°C , pois estes valores são coerentes com as temperaturas de início e fim de cristalização verificada no DTA. É provável que haja um ponto eutético ternário para o sistema de liga metálica na região de alta concentração Co e Nb, seguido de uma amorfização causada pelo o B. A estabilidade térmica de ligas amorfas de composição eutética, contém uma forte separação de fase amorfa e intermetálica. A morfologia dos cristais precipitados na liga amorfa deve ser levada em conta, além do volume livre diferença de energia entre as fases cristalinas e a fase amorfa durante a cinética de cristalização. A sequência de cristalização das ligas amorfas parece ser o mesmo que nos líquidos metálicos resfriados com mesma composição correspondente. É provável que haja um ponto eutético ternário para o sistema de liga metálica na região de alta concentração Co e Nb, pois a estabilidade térmica de ligas amorfas de com ponto eutético e composição, tendo em conta a separação de fase eutética na interface com energia entre as camadas cristalinas e amorfas do núcleo que podem ser responsável pela maior estabilidade destes sistemas eutéticos.

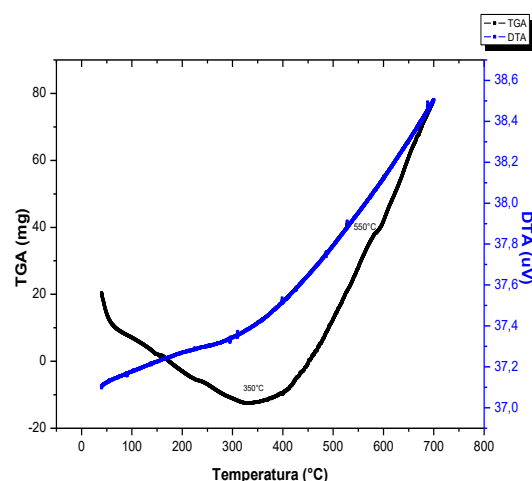


Figura 8. Análise Térmica do TGA e DTA da liga amorfa $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$.

4.4 Área superficial BET

Para a obtenção dos dados de BET um Analisador de superfície e de tamanho de poros Micromeritics ASAP 2420 do LAMM no CETENE, pesou-se em torno de 1.6949 g da amostra e com uma corrente de N₂ era pré-tratada por 2 h à 250 °C. Depois do pré-tratamento, realizavam-se as medições de adsorção de N₂ na temperatura do Nitrogênio líquido (-195,850 °C). Para a adsorção utilizou-se N₂, onde foi utilizado para medidas de adsorção para $P/P_0 = 0,3191439710$. Os resultados da área superficial BET de algumas ligas amorfas e a composição da liga amorfa em estudo Co₇₂Nb₂₄B₄ demonstrou ter uma boa área superficial, o seu

processo de recristalização proporcionou os altos estados de densidade dos elétrons de condução e centros ativos, sendo uma das principais razões para o melhor desempenho catalítico, conforme representados na Tabela 1 abaixo. Dependendo da composição da liga amorfa, podem apresentar área superficial específica baixa, a pulverização é uma saída para aumentar sua área superficial ou mesmo suportar com algum nitrato ou sulfato que tenha elementos em estudo, a saber, Cobalto e Nióbio, tornando interessante para atividade catalítica, quanto mais oxigênio aumenta a interação entre camada de óxido-metal propiciando a difusibilidade de mobilidade de elétrons de condução em sua superfície.

Tabela 1. Área superficial de BET de algumas ligas amorfas.

Liga Amorfa	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_P(cm^3/g)$	$D_P(nm)$	$Area_{sup}(m^2/g)$
Co ₇₂ Nb ₂₄ B ₄	29,8	89	18,6	53
Ni-B	28,2	58	38	15,1
Ni ₆₈ Al ₂₅ P ₇	20,1	21,3	18,2	48,5
Ni _{50,6} Co _{2,9} B _{27,5}	18,1	18,2	22,5	35,1

5. CONCLUSÕES

A liga amorfa Co₇₂Nb₂₄B₄ em estudo apresenta uma adequada atividade e seletividade estável e na oxidação do metanol devido apresentar uma espessa camada de óxido em sua superfície e uma boa área superficial, que são úteis para processos catalíticos. Pois o Cobalto e o Nióbio presentes na liga amorfa melhoram significativamente o desempenho catalítico em comparação com a adição de Boro, que é o agente amorfizador que possibilita a transição de fases. No difratograma de raios X, observou-se que alguns picos não identificados e pequena intensidade é relativamente às fases amorfas intermetálicas θ -(Co₈Nb₃B₂), levando a um alargamento de pico bem suave que é típico das ligas amorfas. Através da Microscopia Eletrônica de Varredura na amostra na liga amorfa Co₇₂Nb₂₄B₄ notamos pequenos cristais de simetrias regulares e irregulares com grãos deformados e bastante oxidados com Co e Nb formando plaqueta se lamelas. Através da análise de composição realizada com EDS mostra elementos presentes com maiores picos de intensidade Co e Nb que formam óxidos metálicos. A existência de processos exotérmicos após 550°C são resultados do processo de cristalização, que está intimamente ligada à fase amorfa na liga Co₇₂Nb₂₄B₄. A decomposição e oxidação do metanol em metais

nobres e de transição são reações protótipos em ciência de superfície, porque eles servem como modelos para a interação de álcoois ou pequenas moléculas orgânicas com catalisadores de ligas metálicas.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PRH 28 / MCT / ANP pelo o apoio financeiro deste trabalho e ao Laboratório Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos-MMM do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da UFPE, como também ao CETENE.

7. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Carrazána, S. R. G.; Wojcieszakb, R.; Blanco, R. M.; Pedrero, C. M.; Ruiz, P. *Appl. Catal., B* **2015**, 168-169, 14. [\[CrossRef\]](#)
- [2] Street, S. C.; Liu, G.; Goodman, D. W. *Surf. Sci.* **1997**, 385, 971. [\[CrossRef\]](#)
- [3] Briand, L. E.; Farneth, W. E.; Wachs, I. E. *Catal. Today* **2000**, 62, 219. [\[CrossRef\]](#)
- [4] Liu, S.; Liu, Z.; Wang, Z.; Zhao, S.; Wu, Y. *Appl. Catal., a-Gen* **2006**, 313, 49. [\[CrossRef\]](#)
- [5] Pershina, E.; Abrosimova, G.; Aronin, A.; Matveev, D.;

- Tkatch, V. *Mater. Lett.* **2014**, *134*, 60. [\[CrossRef\]](#)
- [6] Ilias, S.; Bhan, A. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 18. [\[CrossRef\]](#)
- [7] Ma, Y.; Li, W.; Zhang, M.; Zhou, Y.; Tao, K. *Appl. Catal., a-Gen* **2003**, *243*, 215. [\[CrossRef\]](#)
- [8] Sánchez, M.; Pierna, A. R.; Ruiz, N.; Barroso, J.; Del Val, J. J. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 3991. [\[CrossRef\]](#)
- [9] McHenry, M. E.; Willard, M. A.; Laughlin, D. E. *Prog. Mater. Sci.* **1999**, *44*, 291. [\[CrossRef\]](#)
- [10] Dun, C.; Liu, H.; Shen, B. *J. Non-Cryst. Solids* **2012**, *358*, 3060. [\[CrossRef\]](#)
- [11] Dun, C.; Liu, H.; Hou, L.; Xue, L.; Dou, L.; Yang, W.; Zhao, Y.; Shen, B. *J. Non-Cryst. Solids* **2014**, *386*, 121. [\[CrossRef\]](#)
- [12] Kahler, K.; Hol, M. C.; Roh, M.; van Veen, A. C.; Muhler, M. *J. Catal.* **2013**, *299*, 162. [\[CrossRef\]](#)
- [13] Chang, C. D.; Chu, T-W, C.; Socha, R. F. *J. Catal.* **1984**, *86*, 289. [\[CrossRef\]](#)
- [14] Stocker, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *29*, 3. [\[CrossRef\]](#)
- [15] Tatibouet, J. M. *Appl. Catal., a-Gen* **1997**, *148*, 213. [\[CrossRef\]](#)
- [16] Ilias, S.; Bhan, A. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 18.
- [17] Forzatti, P.; Tronconi, E.; Elmi, A. S.; Busca, G. *Appl. Catal., a-Gen* **1997**, *157*, 387. [\[CrossRef\]](#)
- [18] Hao, J.; Wang, J.; Wang, Q.; Yu, Y.; Cai, S.; Zhao, F. *Appl. Catal., a-Gen* **2009**, *368*, 29. [\[CrossRef\]](#)
- [19] Nascimento, L. Estudo das Ligas Amorfas na Reação de Oxidação com Aplicabilidade na síntese do Metanol e Produção de Olefinas. Projeto de Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2013.
- [20] Yoshizawa, Y.; Oguma, S.; Yamamuchi, K. *Journal of Applied Physics* **1988**, *64*, 6044. [\[CrossRef\]](#)
- [21] Spagnolo, D. Low Temperature Oxidation of Methanol Using Hyorophobic Catalysts. Thesis (Doctor of Philosopw)–Department of Chernal and Materiais Engineering, Edmonton-Alberta, pp.70-74, 1997.
- [22] Machado, K. D.; Lima, J. C.; Campos, C. E. M.; Grandi, T. A.; Gasperini, A. A. M. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 386. [\[CrossRef\]](#)
- [23] Gich, M.; Gloriant, T.; Suriñach, S.; Greer, A. L.; Baró, M. D. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *289*, 214. [\[CrossRef\]](#)
- [24] Yang, T. J.; Lunsford, J. H. *J. Catal.* **1987**, *103*, 55. [\[CrossRef\]](#)
- [25] Busca, G.; Elmi, A. S. E.; Forzatti, P. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5263. [\[CrossRef\]](#)
- [26] Busca, G. *Catalysis Today* **1996**, *27*, 3. [\[CrossRef\]](#)