

## A OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO METANOL COM CATALISADOR $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$

### *Luciano Nascimento*

Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais /UFPE  
Luciano.ufpe@gmail.com

### *Msc. Anastasiia Melnyk*

anastasiia.ufpb@gmail.com

### *Dr.<sup>a</sup> Cristina Lucena Jamshidi*

cristina.ufcg@gmail.com

### *Msc. Reza Jamshidi Rodbari*

rodbari.ufpe@gmail.com

### *Dr.<sup>a</sup> Celmy Maria B.de Menezes*

celmy.ufpe@gmail.com

**Resumo:** O presente trabalho visa investigar e caracterizar a liga amorfa  $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$  na oxidação catalítica do metanol em produtos intermediários, tais como o formaldeído e outros. A técnica para obter a liga amorfa foi por forno de fundição de arco elétrico. O catalisador de liga amorfa  $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$  foi caracterizado por DRX, MEV/EDS, BET e análises térmicas do TGA e DTA. A aplicação da liga amorfa como catalisador e suporte catalíticos, devido a sua espessa camada de óxido presente na sua superfície, capaz de oxidar o metanol e seus intermediários. A estrutura amorfa da liga de  $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$  ainda é estável, pois a formação de fases intermetálicas e amorfas são ricas em sítios ativos que são importantes para os processos catalíticos.

**Palavras-chave:** Ligas; Amorfos; Oxidação do Metanol; Caracterizações.

**Abstract:** This article aims to investigate and characterize the amorphous alloy  $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$  in the catalytic oxidation of methanol in intermediate products such as formaldehyde and others. The technique for 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 application of amorphous alloy as a catalyst and catalyst support, because of their thick oxide layer present on its surface capable of oxidizing methanol and intermediates thereof. The amorphous alloy structure  $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$  is still stable because the formation of intermetallic and amorphous phases is rich in active sites that are important for catalytic processes.

**Keywords:** Amorphous Alloys; Methanol Oxidation; Characterizations.

## 1. INTRODUÇÃO

A oxidação de metanol por um catalisador de metal ou óxido de metal nobre tem sido à base de produção de formaldeído uma vez que esta reação foi observada pela primeira vez no século XIX, pois como o metanol é um dos intermediários químico mais utilizado na indústria química. É o reagente de partida para a síntese de vários produtos (formaldeído, ácido acético, metil-metacrilato, dimetil-tercetil éter e dimetil carbonato), incluindo os hidrocarbonetos leves e produtos de oxidação (ALI *et al.*, 2015). A oxidação catalítica do metanol requer a formação de grupos metoxi quimissorvido, que são posteriormente transformados em espécies de formaldeído como resultado da extração de hidrogênio de CH<sub>3</sub> por oxigênio ativado (BADLANI; WACHS, 2001). Sítios ácidos e básicos são necessários na formação de espécies metoxi, enquanto que o local redox na superfície do catalisador estão envolvidos na transformação de grupos metoxi no sentido da formação do formaldeído e de outros produtos intermediários, como olefinas leves (STREET *et al.*, 1997). O formaldeído é quimissorvido em espécies nucleófilas com força ácida suficiente, pode interagir com outra molécula de metanol e formando o formiato de metilo (BRIAND *et al.*, 2000).

A adsorção de oxigênio sobre uma superfície de um catalisador de liga amorfa revelou a existência de O<sup>2-</sup> e O<sup>-</sup>, no estado adsorvido. Tanto a adsorção de oxigênio e metanol numa superfície catalítica tem sido investigada utilizando técnicas gravimétricas e volumétricas com outros tipos de catalisadores de óxidos e zeolíticos. Ligas amorfas representam uma nova classe de catalisadores ecológicos com maior atividade, melhor seletividade e mais desenvolvidos em condições de processo e que são ativos e resistentes ao enxofre (LIU *et al.*, 2006). 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 (PERSHINA *et al.*, 2014). Suas propriedades tem atraído muito atenção de pesquisadores 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 elevada (LI *et al.*, 2002).

O uso liga amorfa 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 (ILIAS; BHAN, 2013), 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 (MA *et al.*, 2003). Dois tipos diferentes de investigações podem ser distinguidos: estudos de ligas amorfas com superfícies catalíticas não tratadas termicamente, e estudos centrado sobre o papel do pré-tratamento térmico e a sua influência sobre as

propriedades catalíticas (SÁNCHEZ *et al.*,2014). A superfície da amorfa preparado por solidificação rápida, sendo muita rica em óxido ativo (McHENRY *et al.*,1999). Recentemente, foi relatado que as ligas amorfas apresentaram desempenhos catalíticos únicos derivados das suas estruturas, devidos a sua metaestabilidade termodinâmica (DUN; LIU.; SHEN, 2012). A nossa investigação tem como interesse principal utilizar ligas amorfas como os catalisadores e precursores de suportes catalíticos.

Este trabalho tem por objetivo utilizar ligas amorfas como os catalisador e precursor de suporte catalítico, por através da caracterização com aplicação na reação de oxidação do metanol para obtenção de produtos como olefinas e produtos intermediários.

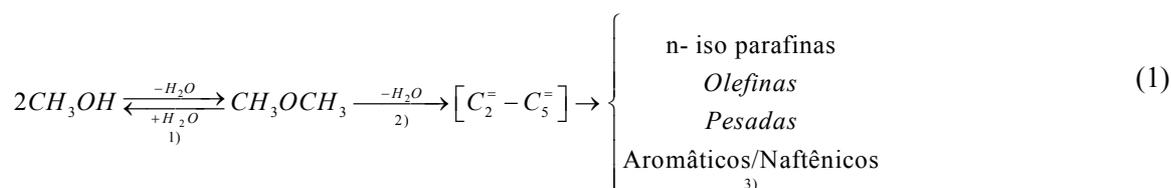
## 2. TEORIA

### 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 (CARRAZÁNA *et al.*,2015). 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 (CHANG *et al.*, 1984).

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 (STÖCKER, 1999):



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 ( $\Delta H_{\text{total}} = -1670 \text{ KJkg}^{-1}$ ), 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 parecimento de um radical metóxilo 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 do mecanismo de reações de os íons carbônio, são normalmente formados como intermediários reacionais e desidratação de álcoois e protonação de ligações do tipo  $\pi$  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

A decomposição metanol e oxidação em metais nobres são reações protótipos em ciência de superfície porque eles servem como modelos para a interação de álcoois ou pequenas moléculas orgânicas com catalisadores ativos. 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 (ALI et al., 2015). Através da oxidação e / ou desidratação, o metanol pode ser convertido em formaldeído, éter dimetílico, dimetoximetano, formato de metilo, e assim por diante (KÄHLER, et al., 2013). Entre estes, dimetoximetano é um excelente solvente e intermediário químico, em processos industriais.

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  $\text{CH}_2\text{O}$  (formaldeído),  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  (DME, éter dimetílico),  $\text{CHOOCH}_3$  (formato de metilo),  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$  (dimetoximetano), carbono óxidos, e  $\text{H}_2\text{O}$  (água), conforme o ilustrado na Figura 1. A formação dos produtos seletivos pode ser racionalizada, pois 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.

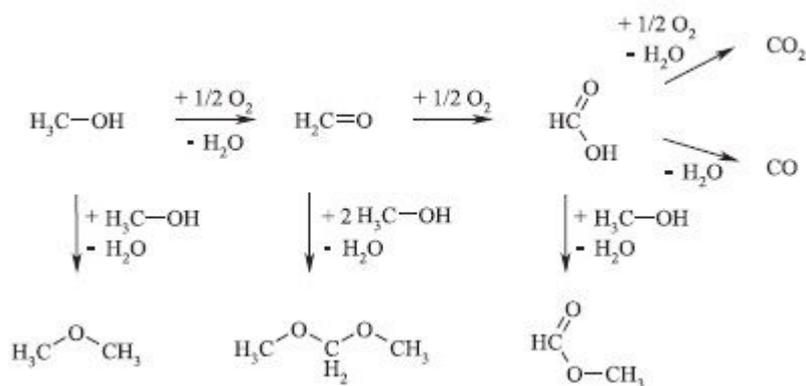
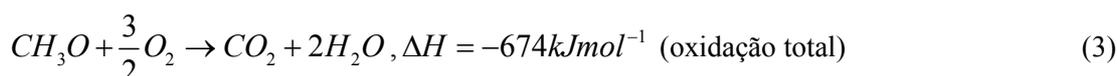


Figura 1. Esquema de reação de oxidação do metanol.

Fonte: TATIBOUËT,1997

Além disso, a reação do grupo metoxi 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<sub>2</sub>. 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 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> no que diz respeito à influência das variáveis operacionais do mecanismo de reação e os aspectos relacionados com a implementação de um processo industrial (FORZATTI *et al.*,1997). O formiato de metila (HCOOCH<sub>3</sub>) é um importante intermediário químico, pois demonstra 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<sub>1</sub> devido ao seu grupo aldeído, grupo carboxila, que é um grupamento orgânico (-COOH) e hidrogênio ativo obtido durante a oxidação do metanol e de produtos como olefinas leves (BLUHM *et al.*, 2014). 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,



Frequentemente foi encontrado um intermediário do tipo metóxi, o qual é produzido por meio da cisão da ligação OH das moléculas de metanol resultantes em grupos metilo e átomos de hidrogénio. O passo final para a formação de formaldeído é abstração de hidrogénio a partir dos grupos metóxi de superfície que ocorre em temperatura elevada.

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 íons que se liga ao 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 intermediários (olefinas). Oxigênio subsuperfície é indiretamente envolvido na oxidação do metanol, via modificação da estrutura eletrônica de Cobalto e Nióbio. Outros catalisadores à base de Cobre e Paládio, Alumínio de ligas quasicristalina se amorfas tem mostrado uma ótima eficiência precisa e concentração de oxigênio sobre a sua superfície, devido, dois átomos de hidrogênio que são captados a partir da molécula de metanol no decurso da produção de formaldeído, desempenhando um papel importante na oxidação de metanol. A relevância do dissolvido em massa ou subsuperfície oxigênio em espécies para funções catalíticas que aumenta a sua acidez e eleva atividade e seletividade do catalisador.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós dos elementos Cobalto, Nióbio e Boro, conforme a sua granulometria (100 mechs), tendo uma pureza de 99,9% cada um dos elementos, provenientes da Aldrich Chemical, foram pesados nas proporções adequada à composição ( $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ ), homeneizados 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 toneladas durante 3 minutos. A liga precursora foi obtida por fusão direta dos constituintes compactados. A fusão foi realizada em forno elétrico de indução a arco em atmosfera controlada de argônio, sendo alimentado por um gerador retificado estático BALMER cuja potência é 22 KVA. A fusão foi realizada várias vezes para garantir sua homogeneidade. Para a identificação das fases da liga amorfa ( $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ ), foi utilizado 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 ( $2\theta$ ) que variam de  $20^\circ$  a  $120^\circ$  com passo angular de  $0,05^\circ$  e com tempo de contagem por ponto igual a 2,4 s. A microscopia de varredura eletrônica (MEV) foi obtida usando um microscópio FEI-COMPANY modelo QUANTA 200 com tensão de 30 kV. Para melhorar a condutividade das amostras, foram recobertas com fina camada de ouro. A análise química foi realizada através por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

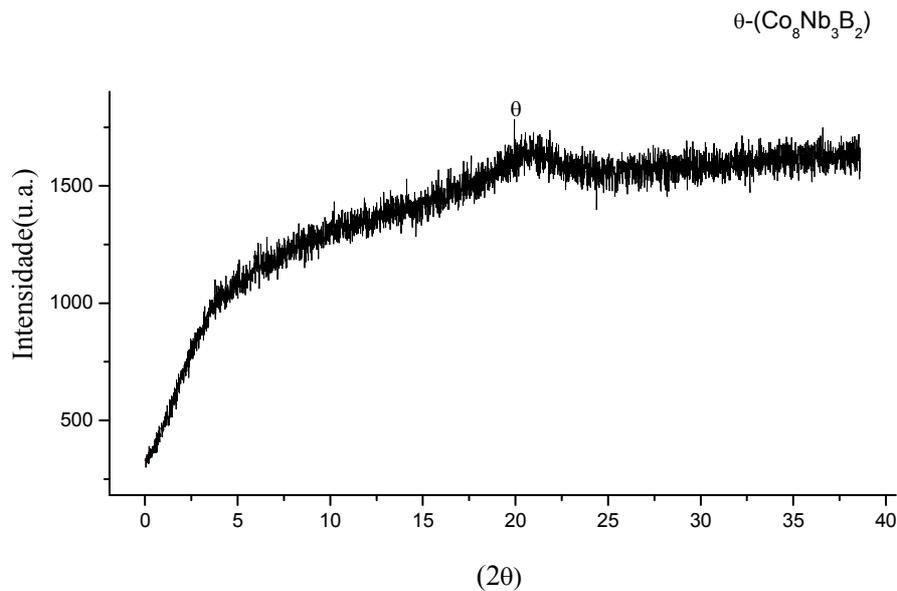
### 4.1 Difração de raios X

O difratograma de raios X (XRD 6000 da Shimadzu) ilustrado na Figura 1 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.

. 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  $15^\circ$  e  $25^\circ$ , está ligada a presença de uma fase coexistente com as fases amorfas intermetálicas do tipo  $\theta$ - $(\text{Co}_8\text{Nb}_3\text{B}_2)$  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.



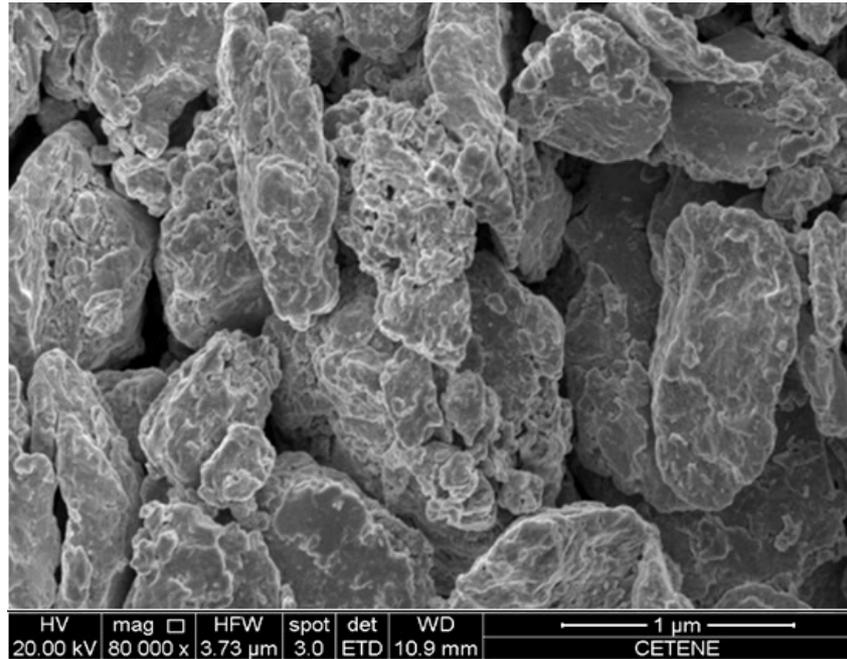
**Figura 2.** Espectro de difração de raios X mostrando fases da liga amorfa  $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ .

Fonte: Autor

#### 4.2 Microscopia eletrônica de varredura e EDS

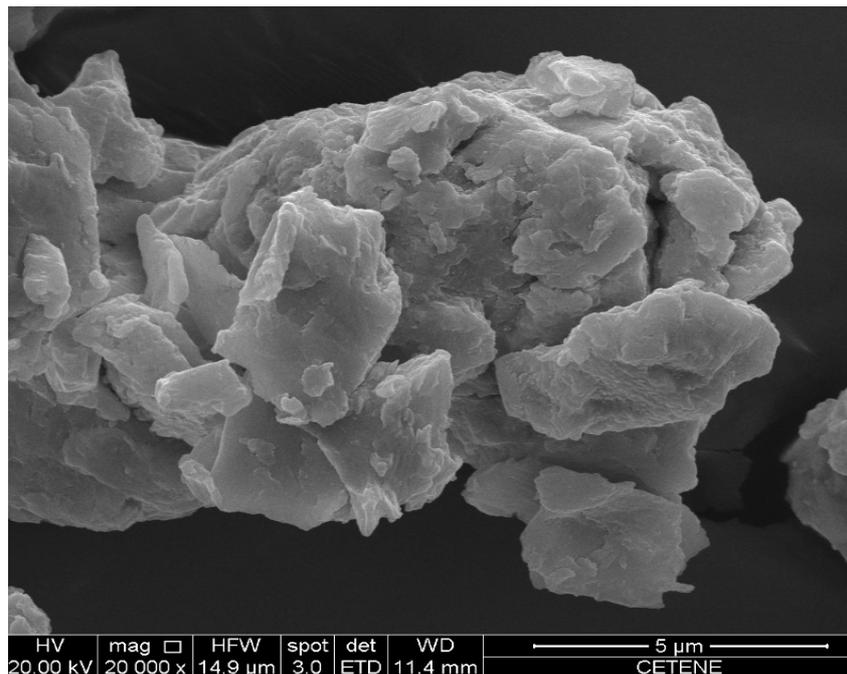
As Figuras 3 e 4 respectivamente mostram os pós da liga amorfa  $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$  o resultado da amostra de Microscopia Eletrônica de Varredura nas amostras revela pequenos cristais de simetrias regulares e irregulares com grãos deformados e bastante oxidados com Co e Nb, em formato 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 constantes crescimento de camadas de óxidos têm sido determinado pelas as fases existente entre o Cobalto e o Nióbio em diversas temperaturas, tendo assim constantes metaфases entre as fases amorfas e dos intermetálicos presente no grão.



**Figura 3 .** Imagem do MEV do pó  $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$  em forma aglomerados.

Fonte: Autor

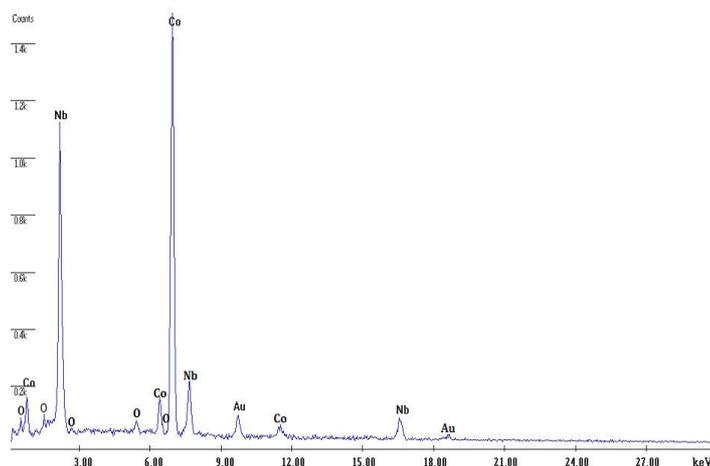


**Figura 4.** MEV da liga amorfa  $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$  com formato lamelar.

Fonte: Autor

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 5, 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 ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ou  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ). 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 camadas amorfas com solutos de intermetálicos devido à estabilidade termodinâmica que a liga amorfa Co-Nb-B passa após 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.

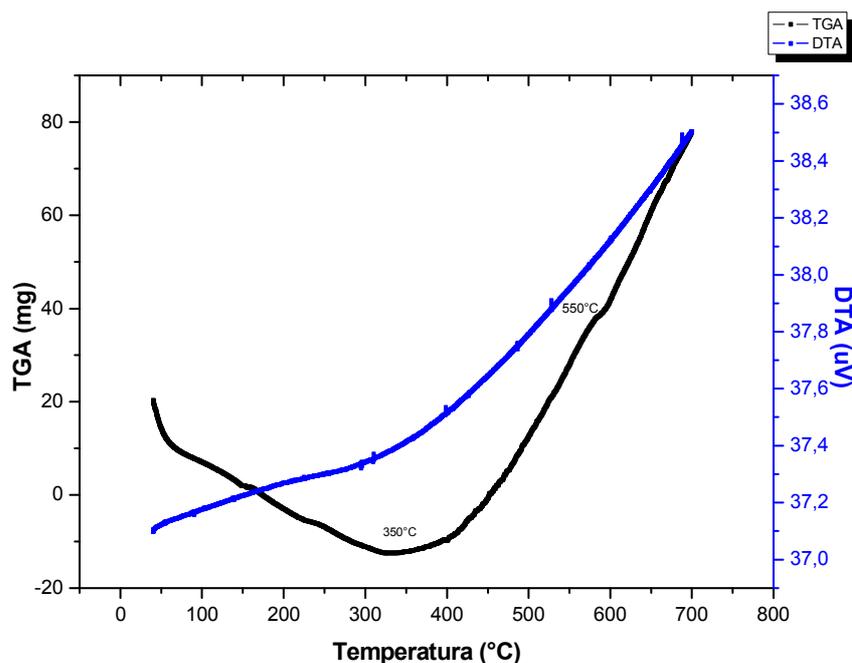


**Figura 5.** Análise elementar do EDS da liga amorfa  $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ .

**Fonte:** Autor

### 4.3 Análises Térmicas do TGA e DTA

A Figura 6 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  $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ .



**Figura 6.** Análise Térmica do TGA e DTA da liga amorfa  $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ .

**Fonte:** Autor

As temperaturas de cristalização e temperaturas do pico é puramente exotérmica liga amorfa 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.

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, corresponde à precipitação de uma fase de cobalto na matriz amorfa. 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.

Geralmente, o 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 na rede cristalina. A estabilidade térmica de ligas amorfas de composição eutética, contém uma forte uma 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.

#### 4.4 Área superficial BET

Os resultados da área superficial BET de algumas ligas amorfas podem ser visto na Tabela 1 abaixo com a composição em estudo ( $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ ), 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.

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 for à interação com Oxigênio, maior aumenta a camada de óxido-metal propiciando a difusibilidade de mobilidade de elétrons de condução na superfície.

**TABELA 1.** Área superficial de BET de algumas ligas amorfas.

<i>Liga Amorfa</i>	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_p(cm^3/g)$	$D_p(nm)$	$Area_{sup}(m^2/g)$
$\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$	29,4	89	18,6	53
$\text{Ni-B}$	28,2	58	38	15,1
$\text{Ni}_{68}\text{Al}_{25}\text{P}_7$	20,1	21,3	18,2	48,5
$\text{Ni}_{50,6}\text{Co}_{2,9}\text{B}_{27,5}$	18,1	18,2	22,5	35,1

Fonte: Autor

#### CONCLUSÕES

A liga amorfa  $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$  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, onde o Boro é o agente amorfizador que possibilita a transição de fases.

No difratograma de raios-X, podemos observar um halo característico dos materiais amorfos. Através da Microscopia Eletrônica de Varredura na amostra na liga amorfa  $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$  notamos pequenos cristais de simetrias regulares e irregulares com grãos deformados e bastante oxidados com Co e Nb formando plaqueta se lamelas. Análise de composição realizada com EDS mostra elementos presentes com maiores picos de intensidade Co e Nb que formam óxidos metálicos. O átomo de oxigênio da superfície do catalisador cria os locais ativos para a oxidação de metanol em formaldeído.

Em reações que operam no modo de fluxo de taxas globais relativos para a oxidação de metanol sobre catalisadores pode ser diferente porque as taxas relativas para a adsorção dissociativa de oxigênio e metanol são consideradas, pois tem forte interação para obtenção de outros intermediários.

## 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.

## REFERÊNCIAS

BLUHM,H.;HÄVECKER,M.;KNOP-GERICKE,A.;KLEIMENOV,E.; SCHLÖGL,R.;TESCHNER,D.;BUKHTIYAROV,V.I.;OGLETREE, D.F.; SALMERON, M. Methanol oxidation on a copper catalyst investigated using in situ X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **108**, pp.14340-14347, 2014.

BRIAND,L. E.; FARNETH, W.E.; WACHS, I. E. Quantitative determination of the number of active surface sites and the turnover frequencies for methanol oxidation over metal oxide catalysts I. Fundamentals of the methanol chemisorption technique and application to monolayer supported molybdenum oxide catalysts. *Catalysis Today* **62**, pp. 219–229, 2000.

CARRAZÁNA,S. R. G.;WOJCIESZAKB,R.; BLANCO,R. M.;PEDRERO,C. M.; RUIZ,P. Modulation of the selectivity in partial oxidation of methanol over CuZnAl catalysts by adding CO<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub> into the reaction feed. *Applied Catalysis B: Environmental* **168-169**, pp.14–24,2015.

CHANG, C.D.; CHU, T-W, C.; SOCHA, R.F. Methanol Conversion to Olefins over ZSM-5. *Journal of Catalysis* **86**, pp.289-296 1984.

DUN, C.; LIU, H.; SHEN, B. Enhancement of plasticity in Co–Nb–B ternary bulk metallic glasses with ultrahigh strength. *Journal of Non-Crystalline Solids* **358**,pp 3060–3064,2012.

DUN,C.; LIU,H.; HOU,L.; XUE,L.; DOU,L.; YANG,W.; ZHAO,Y.; SHEN,B. Ductile Co–Nb–B bulk metallic glass with ultrahigh strength. *Journal of Non-Crystalline Solids* **386**, pp.121–123,2014.

FORZATTI,P.; TRONCONI,E.; ELMIA,A. S.;BUSCA,G. Methanol oxidation over vanadia-based catalysts. *Applied Catalysis A: General* **157**, pp. 387-408, 1997.

- ILIAS, S.; BHAN, A. Mechanism of the Catalytic Conversion of Methanol to Hydrocarbons. *ACS Catal.*, **3** (1), pp 18–31, 2013.
- KÄHLER, K.; HOL, M. C.; ROH, M.; van VEEN, A. C.; MUHLER, M. Methanol oxidation as probe reaction for active sites in Au/ZnO and Au/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis* **299**, pp.162–170, 2013.
- LI, H.; CHEN, X.; WANG, M.; XU, Y. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over an ultrafine Co-B amorphous alloy catalyst. *Applied Catalysis A: General* **225**, pp. 117–130, 2002.
- LIU, S.; LIU, Z.; WANG, Z.; ZHAO, S.; WU, Y. A novel amorphous alloy Ru–La–B/ZrO<sub>2</sub> catalyst with high activity and selectivity for benzene selective hydrogenation. *Applied Catalysis A: General* **313**, p. 49–57, 2006.
- MA, Y.; LI, W.; ZHANG, M.; ZHOU, Y.; TAO, K. Preparation and catalytic properties of amorphous alloys in hydrogenation of sulfolene. *Applied Catalysis A: General* **243**, pp.215–223, 2003.
- McHENRY, M. E.; WILLARD, M. A.; LAUGHLIN, D.E. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets. *Progress in Materials Science* **44**, pp.291–433, 1999.
- PERSHINA, E.; ABROSIMOVA, G.; ARONIN, A.; MATVEEV, D.; TKATCH, V. Crystallization features in Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> amorphous alloy under a various external influence. *Materials Letters* **134**, pp.60–63, 2014.
- SÁNCHEZ, M.; PIERNA, A.R.; RUIZ, N.; BARROSO, J.; DEL VAL, J.J. Amorphous catalysts based on (NiNb)<sub>99</sub>(Pt X Y)<sub>1</sub> for DAFC using ethanol and bioethanol as fuels. *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, pp. 3 9 9 1-3 9 9 6, 2014.
- STÖCKER, M. Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior. *Microporous and Mesoporous Materials* **29**, pp. 3-48, 1999.
- STREET, S.C.; LIU, G.; GOODMAN, D.W. Methanol on O/Mo (110): specific site for methyl radical formation. *Surface Science* **385**, pp.971-977, 1997.
- TATIBOUËT, J.M. Methanol oxidation as a catalytic surface probe. *Applied Catalysis A: General* **148**, pp 213-252, 1997.