REFINAMENTO ESTRUTURAL PELO MÉTODO DE RIETVELD DE CATALISADORES DE TITANIA-VANÁDIO MODIFICADOS COM CÉRIO.

Daniele J. Caffeu[1]* (IC), Alberto A. Cavalheiro[2] (PQ), Pedro M. Padilha[2] (PQ), Ariovaldo O. Florentino[2] (PQ), Margarida J. Saeki[1] (PQ)

***dancaffeu@fc.unesp.br**

[1]Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista – UNESP, C.Postal 473, CEP 17033-360, Bauru, SP, Brasil.
[2]Departamento de Química e Bioquímica, Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista – UNESP, C.Postal 510, CEP 18618-000, Botucatu, SP, Brasil.

Palavras Chave: Sol-Gel, DRX, Catalisador.

Introdução

O gás natural, como fonte de energia, domina hoje o centro das discussões sobre energia limpa para o futuro. O maior potencial para o avanço da tecnologia da conversão do metano (maior componente do gás natural) está na descoberta de um via direta para a formação de compostos orgânicos oxigenados como metanol ou formaldeído, ou seja, pela oxidação parcial do metano[1]. Estudos comparativos entre os óxidos de molibdênio e vanádio suportados em sílica[2], mostraram também a necessidade de controlar as características do material de forma a evitar a oxidação completa do formaldeído para CO_2. Desta forma, a caracterização estrutural de cada fase deste material permitirá melhor compreender a relação entre estrutura e atividade catalítica do sistema $6\%V_2O_5/(CeO_2)_x(TiO_2)_{(1-x)}$ de forma a otimizar as características para as reações de reforma e oxidação parcial de metano. Neste trabalho foram estudados catalisadores de vanádio suportados sob titânia dopados com quantidades variáveis de cério, obtidos pelo processo sol-gel. O Método de Rietveld[3] para refinamento de estruturas cristalinas foi a ferramenta utilizada para se obter as informações de cada fase componente do sistema, para verificar como a inserção de cério modifica o grau de dispersão dos componentes, o equilíbrio de fases do sistema, a cristalinidade e outros parâmetros estruturais.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 observa-se que o aumento na temperatura de calcinação favorece a formação da fase anatase. Para tratamentos a 650°C, no entanto, a quantidade de cerianita tende a se reduzir, a despeito da redução ainda maior na quantidade fase anatase, em função da formação da fase vanadato de cério, de grande cristalinidade. A distorção estrutural da fase anatase ocorre somente para temperaturas menores ou altas concentrações de cério. O aumento na concentração de cério tende a reduzir o tamanho de cristalito para amostras obtidas em temperaturas menores, enquanto para temperaturas maiores, a difusão do vanádio para formação do vanadato de cério alivia a microdeformação de rede da fase anatase, aumentando o tamanho de cristalino tanto da fase anatase como da fase cerianita.

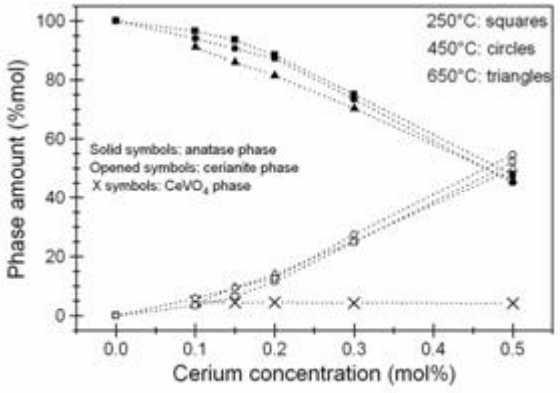

Figura 1. Análise quantitativa de fases para o sistema $6\%V_2O_5/(CeO_2)_x(TiO_2)_{(1-x)}$ como função da temperatura de calcinação dos precursores.

Conclusões

O equilíbrio de fases e a dispersão dos componentes do sistema são função da temperatura de calcinação, formando uma fase extra de vanadato de cério para a temperatura de 650°C. Para temperaturas menores, a diferença entre os sistemas está na cristalinidade de cada fase, mais do que na quantidade delas.
Tamanhos de cristalito para a fase anatase se situa entre 100 e 200Å para baixas temperaturas e entre 300 e 400Å para temperaturas elevadas, com simultânea redução da microdeformação de rede.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq.

1. Lunsford, J.H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. *Catalysis Today*, v.63, p.165-174, 2000.
2. Parmaliana, A., Arena, F. Working mechanism of oxide catalysis in the partial oxidation of methane to formaldehyde. *Journal of Catalysis*, v.167, p. 57-65, 1997.
3. Rietveld, H. M. Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, n.10, p.65-71, 1969.