

## CATALISADOR DE LIGA AMORFA $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ VISANDO A SUA APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO DO METANOL

Luciano Nascimento (*Centro de Tecnologia e Geociências-CTG/UFPE*) [luciano.ufpe@gmail.com](mailto:luciano.ufpe@gmail.com)

L.C.L.A. Jamshidi (*Centro de Tecnologia e Geociências-CTG/UFPE*) [crisrina.ufpe@gmail.com](mailto:crisrina.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 que servem como reagentes primários para a síntese orgânica, tais como o formaldeído e outros produtos intermediários. 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. O objetivo deste trabalho é desenvolver e estudar a aplicação da liga amorfa como catalisadores e suportes catalíticos, devido a sua espessa camada de óxido presente na sua superfície, capaz de oxidar metanol e seus intermediários da reação de oxidação do metanol. A estrutura amorfa da liga de  $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$  ainda é estável após o teste catalítico, pois a formação de fases intermetálicas e amorfas são ricas em sítios ativos que são importantes para os processos catalíticos na superfície destes materiais amorfos.

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

## AMORPHOUS ALLOY $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ THE CATALYTIC OXIDATION OF METHANOL

**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-tercutil éter e dimetil carbonato), incluindo os hidrocarbonetos leves e produtos de oxidação [1]. Entre os processos de oxidação, a produção de formaldeído para a síntese de resinas fenólicas é largamente predominante na indústria química.

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  $\text{CH}_3$  por oxigênio ativado. Sítios ácidos e básicos são necessários na formação de espécies metoxi, enquanto que os locais de sítios 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 [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]. 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 [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 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, 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 poucas testadas 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

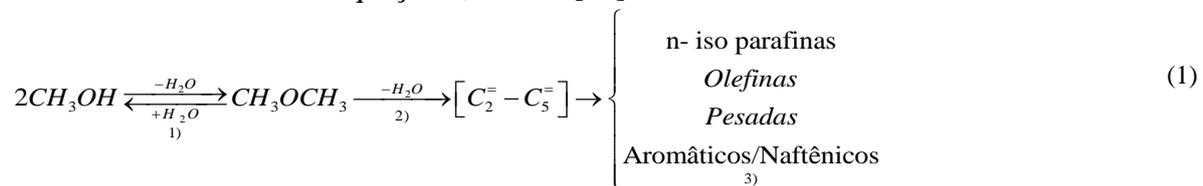
## 2.1. Conversão do metanol em olefinas

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 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 dimetilico 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 metoxilo protonado na superfície, que é sujeito a um ataque nucleofílico por metanol.

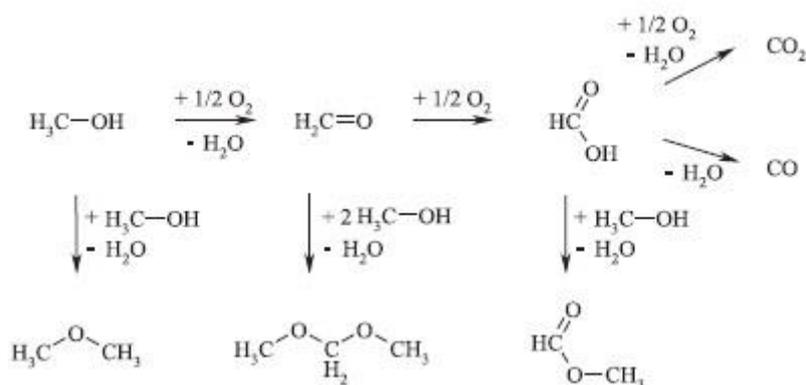
A conversão de olefinas leves em parafinas, naftenos e aromáticos e olefinas superiores que procede diretamente através dos mecanismos de reações de os íons carbônio, são normalmente formados como intermediários reacionais e desidratação de álcoois e protonação de ligações do tipo  $\pi$  por transferência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

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

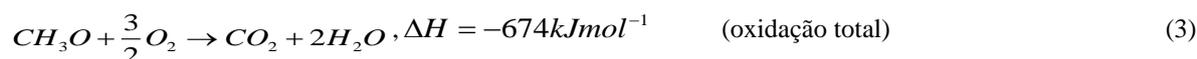
síntese derivado do carvão, a pesquisa e desenvolvimento de novos processos para transformar metanol para valiosos produtos de transmissão para baixo tem despertado grande atenção. Através da oxidação e / ou desidratação, o metanol pode ser convertido em formaldeído, éter dimetílico, dimetoximetano, formato de metilo, e assim por diante, entre estes, 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  $\text{CH}_2\text{O}$  (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), 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  $\text{CO}_2$ . 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 ( $\text{HCOOCH}_3$ ) 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  $\text{C}_1$  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 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,



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 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 subsuperfície em espécies para funções catalíticas 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 (peneira de 100 mechas), tendo uma pureza de 99,9% cada um dos elementos, provenientes da Aldrich Chemical, foram pesados nas proporções adequada à composição ( $Co_{72}Nb_{24}B_4$ ), 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 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 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 amorfa ( $Co_{72}Nb_{24}B_4$ ), foi usado um difratômetro Shimadzu XRD 6000, utilizando radiação de  $CuK\alpha$  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 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 2, 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  $Co_{72}Nb_{24}B_4$ . 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 que são ligeiramente bem suaves. Inicialmente o decréscimo conduz as fases de predominância de Cobalto (Co) e Nióbio (Nb), neste processo de reação no estado sólido o átomo de Boro (B) adiciona-se nesta reação permitindo difundir com Cobalto (Co) e Nióbio (Nb) na matriz amorfa junto com o Boro formando um complexo um complexo metaestável com identificações de fases amorfas intermetálicas do tipo  $\omega$ -( $\text{Co}_3\text{Nb}_2\text{B}_1, \text{Co}_2\text{Nb}_5$ ) e  $\beta$ -( $\text{Co}_2\text{Nb}_3\text{B}_4$ ). Logo, os outros picos formados no difratograma é devido às fases de óxido intermetálico de  $\varepsilon$ -( $\text{Nb}_3\text{O}_5, \text{Co}_3\text{O}_5$ ), este pico tem um espaçamento de 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, que são amorfizável graças ao Boro que se interliga aos átomos de Co e Nb na rede. 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 ao intermetálico formado no segundo pico de cristalização toda vez que o primeiro pico corresponde a nanocristalização do cobalto e Nióbio amortizado com o Boro. Observou-se que alguns picos não identificados e pequena intensidade é relativamente de alguma fase amorfa intermetálica metaestável ( $\omega$ ), composta de  $\theta$ -( $\text{Co}_5\text{Nb}_6\text{B}_3$ ) e  $\psi$ -( $\text{Co}_8\text{Nb}_6, \text{Nb}_3\text{Co}_9$ ). Os efeitos vistos no difratograma de raios-X, leva a um alargamento de pico bem suave e intenso, que são fenômenos comuns no processamento da liga amorfa devido a presença de fases amorfas ricas em intermetálica [19].

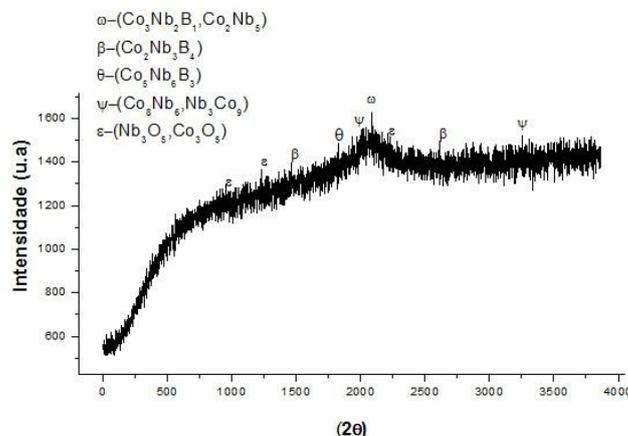


Figura 2. Espectro de difração de raios X mostrando fases da liga amorfa  $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ .

#### 4.2 Microscopia eletrônica de varredura e EDS

As Figuras 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 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 metafases entre as fases amorfas e dos intermetálicos presente no grão.

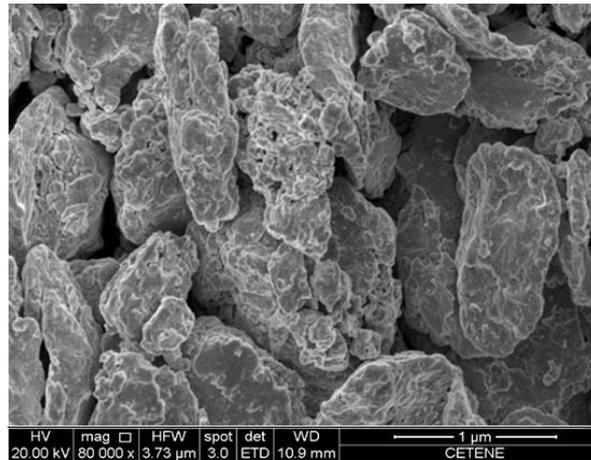


Figura 3. Imagem do MEV do pó  $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$  em forma aglomerados.

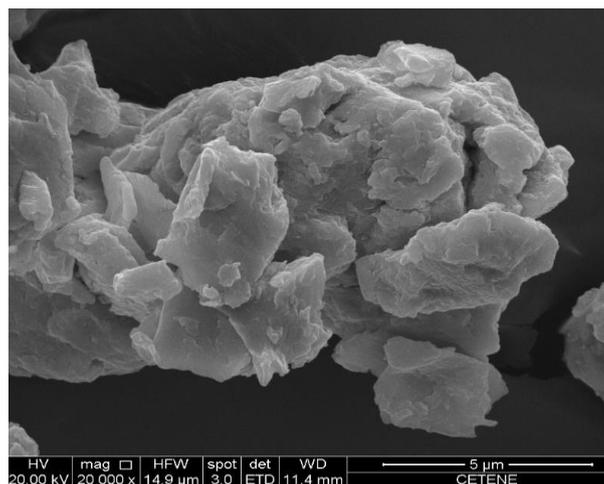


Figura 4. MEV da liga amorfa  $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$  com formato lamelar.

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 com cobalto e nióbio que possibilita a reação peritética entre 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 a 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.

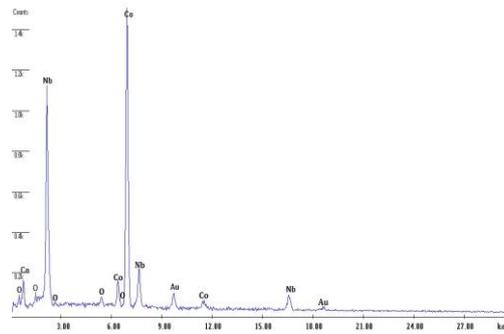


Figura 5. Análise elemental do EDS da liga amorfa  $Co_{72}Nb_{24}B_4$ .

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 a rápida amorfização, onde 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 6 apresenta os gráficos obtidos das análises térmicas da liga amorfa  $Co_{72}Nb_{24}B_4$ . 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  $Co_{72}Nb_{24}B_4$ .

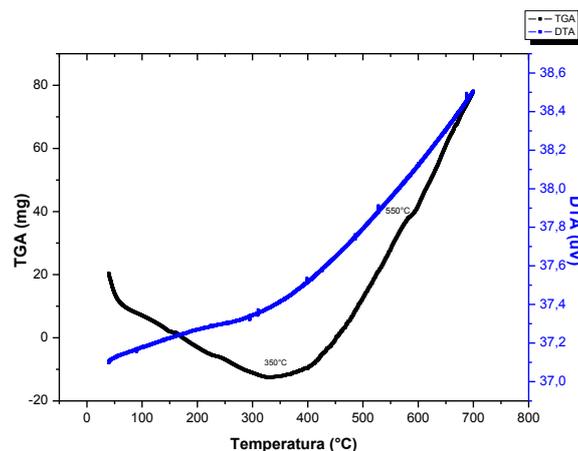


Figura 6. Análise Térmica do TGA e DTA da liga amorfa  $Co_{72}Nb_{24}B_4$ .

As temperaturas de cristalização e temperaturas do pico é 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 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. 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.

#### 4.4 Área superficial BET

Os resultados da área superficial BET de algumas ligas amorfas e a composição da liga amorfa 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, 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	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_p(\text{cm}^3/\text{g})$	$D_p(\text{nm})$	Area <sub>sup</sub> ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$	29,4	89	18,6	53
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

## 5. CONCLUSÕES

As principais conclusões da pesquisa são as seguintes:

- ❖ 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;
- ❖ O cobalto e o nióbio presentes na liga amorfa melhora 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, podemos observar que os picos correspondentes aos dendritos e partículas cristalinas centrais dispersas nas estruturas matriz amorfa, que este pico de intensidade diminui e os pequenos picos indicando amorfização da liga, devido a presença de fases intermetálica metaestável  $\omega$ -( $\text{Co}_3\text{Nb}_2\text{B}_1$ ,  $\text{Co}_2\text{Nb}_5$ ), composta de  $\theta$ -( $\text{Co}_5\text{Nb}_6\text{B}_3$ ) e  $\psi$ - $\text{Co}_8\text{Nb}_6$ ,  $\text{Nb}_3\text{Co}_9$ ), levando a um alargamento de pico bem suave que clássico nas estruturas amorfas;
- ❖ 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;
- ❖ A existência de processos exotérmicos após  $550^\circ\text{C}$  são resultados do processo de cristalização, que está intimamente ligada à fase amorfa na liga  $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ .

## 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

- [1]. CARRAZÁNA, S. R. G.; WOJCIESZAK, B. R.; BLANCO, R. M.; PEDRERO, C. M.; RUIZ, P. Modulation of the selectivity in partial oxidation of methanol over CuZnAl catalysts by adding  $\text{CO}_2$  and/or  $\text{H}_2$  into the reaction feed. *Applied Catalysis B: Environmental* **168-169**, pp.14–24, 2015.
- [2]. 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.
- [3]. 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.

- [4]. 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.
- [5] 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.
- [6]. ILIAS, S.; BHAN, A. Mechanism of the Catalytic Conversion of Methanol to Hydrocarbons. *ACS Catal.*, **3** (1), pp 18–31, 2013.
- [7]. MA,Y.;LI,W.; ZHANG,M.;ZHOU,Y.;TAO,K. Preparation and catalytic properties of amorphous alloys in ydrogenation of sulfolene. *Applied Catalysis A: General* **243**. pp.215–223,2003.
- [8]. 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.
- [9]. 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.
- [10]. 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.
- [11]. 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.
- [12]. 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.
- [13]. 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.
- [14]. STÖCKER, M. Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior. *Microporous and Mesoporous Materials* **29** , pp. 3-48, 1999.
- [15]. TATIBOUËT, J.M. Methanol oxidation as a catalytic surface probe. *Applied Catalysis A: General* **148**. pp 213-252,1997.
- [16]. ILIAS, S.; BHAN, A. Mechanism of the Catalytic Conversion of Methanol to Hydrocarbons. *ACS Catal.*, **3** (1), pp 18–31, 2013.
- [17]. FORZATTI,P.; TRONCONI,E.; ELMIA, A. S.;BUSCA,G. Methanol oxidation over vanadia-based catalysts. *Applied Catalysis A: General* **157**, pp. 387-408, 1997.
- [18]. HAO, J.; WANG, J.; WANG, Q.; YU, Y.; CAI, S.; ZHAO, F. Catalytic oxidation of cyclohexane over Ti-Zr-Co catalysts. *Applied Catalysis A, General* vol. **368**. p. 29-34, 2009.
- [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.

