



ESTUDO DA PREPARAÇÃO E ESTABILIDADE DE PEROVSKITA  $\text{LaCoO}_3$   
SUPPORTADA EM MONOLITO E OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Rodrigo Brackmann

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Martin Schmal

Vera Maria Martins Salim

Rio de Janeiro

Março de 2012

ESTUDO DA PREPARAÇÃO E ESTABILIDADE DE PEROVSKITA  $\text{LaCoO}_3$   
SUPPORTADA EM MONOLITO E OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Rodrigo Brackmann

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. Martin Schmal, D. Ing.

---

Prof<sup>a</sup>. Vera Maria Martins Salim, D. Sc.

---

Prof. Fabio Barboza Passos, D. Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Damaris Kirsch Pinheiro, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2012

Brackmann, Rodrigo

Estudo da preparação e estabilidade de perovskita  $\text{LaCoO}_3$  suportada em monolito e oxidação parcial do metano/ Rodrigo Brackmann. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XXII, 180 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Martin Schmal

Vera Maria Martins Salim

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 169-177.

1. Catalisadores monolíticos. 2. Óxidos mistos do tipo perovskita. 3. Oxidação parcial do metano. I. Schmal, Martin et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Olha guri  
Reparas o que estás fazendo  
Depois que fores é difícil de voltar  
Aceite um pito e continues remoendo  
Teu sonho moço desse rancho abandonar  
Olha guri  
Lá no povo é diferente  
E certamente faltará o que tens aqui  
E só te peço não te esqueças de tua gente  
De vez em quando manda uma carta guri  
Se vais embora por favor não te detenhas  
Sigas em frente não olhes para trás  
Que assim não vais ver a lágrima existente  
Que molha o rosto do teu velho meu rapaz  
Olha guri  
Pra tua mãe cabelos brancos  
E pra este velho que te fala sem gritar  
Pesa teus planos eu quero que sejas franco  
Se acaso fores pega o zaino pra enfrenar  
Olha guri  
Leva uns cobres de reserva  
Pega uma erva pra cevar teu chimarrão  
E leva um charque que é pra ver se tu conservas  
Uma pontinha de amor por este chão”

Trecho da música Um Pito de Nenito Sarturi – Cláudio Patias – Nelcy Vargas

*A Deus por ter me concedido o bem mais precioso, a vida.  
Aos meus pais Selmiro e Teresinha Brackmann  
por todo amor e carinho dedicados durante toda a minha  
vida.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido o maior dos presentes, a vida. A Ele que permitiu que eu chegasse até aqui e que tornou possível a realização desse sonho.

Aos meus familiares, ao meu irmão Carlos Roberto, a minha cunhada Tatiane, ao meu sobrinho e afilhado John Victor e principalmente aos meus pais Selmiro Brackmann e Teresinha Mueller Brackmann, por todo amor, carinho e incentivo dedicados durante todos estes anos. Por terem apoiado incondicionalmente todos os meus sonhos e escolhas. Minha família é o meu referencial, meu porto seguro. Inexistem palavras para expressar tudo o que sinto por eles.

Aos meus orientadores Martin Schmal e Vera Maria Martins Salim pelos ensinamentos, dedicação e confiança. Sou grato por acreditarem na minha capacidade, por sempre estarem dispostos a esclarecer dúvidas e a oferecer sugestões que foram fundamentais para o desenvolvimento da dissertação. Obrigado por me incentivarem nos momentos em que o desânimo batia. Agradeço a eles que não foram simplesmente orientadores, mas sim verdadeiros mestres e pessoas muito humanas, preocupando-se comigo em todos os momentos.

Um agradecimento especial ao André e à Kese por terem me acolhido em sua casa quando cheguei ao Rio totalmente desnorteado com a mudança, pela ajuda concedida durante estes dois anos, pelos conselhos e conversas. São anjos que Deus colocou em minha vida e cuja amizade levarei para sempre. Agradeço ao meu amigo Julio Cesar, um grande irmão que a vida me presenteou, por todo o apoio e principalmente pela sua amizade.

À Vânia e Jorge por terem me auxiliado muito no Rio de Janeiro, tornando a vida longe de casa menos difícil, por cuidarem de mim nos momentos em que mais precisei, nas horas em que a saudade batia mais forte.

Agradeço aos funcionários e pesquisadores do NUCAT: Macarrão, Antônio Roberto (Bebezão), Dora, Célio, Sidnei, Ayr, Lucas Padilha, Lucas Menezes, Ângela, Daniela, Adriana, Marta, Carlos André, Leila, Marcos Anacleto, Rodrigo, Adão, Danilo, Tamires e Evelyn por todo suporte técnico.

Ao professor Fábio Souza Toniolo, à Dra. Clarissa Perdomo Rodrigues, pesquisadora do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) e ao Dr. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro, professor da Escola de Química/UFRJ por terem contribuído em diversas etapas do desenvolvimento da dissertação.

Aos colegas e amigos do PEQ, Thiago, Taís, Bernardo, Bruno, Priscila, Juliana, Gabriel, Carolina, Estevão, Luiz Henrique, Ivone, Laís, Priscila Paulino, Carlos e Leandro pela amizade, risadas e conversas. Agradeço também aos amigos Douglas Rodrigo, Ana Marcell, Luana Sarzi e Leopoldo Heitor por todo o apoio.

Aos professores do Programa de Engenharia Química da COPPE, que contribuíram para o meu crescimento profissional. Aos funcionários do PEQ, em especial às secretárias acadêmicas Paula, Luciana, Nathália, Vanessa e Vera e ao Arthur pelo auxílio nos mais diversos assuntos burocráticos.

Agradeço à professora Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, responsável pelo Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio (Labtech), por ter disponibilizado a estrutura do laboratório para a realização da técnica de *dip coating* e pelas análises de MEV. Ao Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM/PEQ/COPPE/UFRJ), em especial à pesquisadora Mariana Paixão, pelas análises de MEV.

Agradeço à professora Renata A. Simão, coordenadora do Laboratório de Caracterização de Superfícies do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ e ao técnico Eleno pelas análises de XPS. Ao Grupo Interdisciplinar de Fenômenos Interfaciais (GRIFIT/PEQ/COPPE/UFRJ) pela utilização do laboratório para as análises de potencial zeta, em especial aos amigos Diego, Amanda e Luciana.

Agradeço à CAPES e à FAPERJ pelo apoio financeiro, tornando possível a permanência no Rio de Janeiro.

Por fim, agradeço a todos que, de uma ou outra forma, sonharam este sonho comigo.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DA PREPARAÇÃO E ESTABILIDADE DE PEROVSKITA  $\text{LaCoO}_3$   
SUPPORTADA EM MONOLITO E OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Rodrigo Brackmann

Março/2012

Orientadores: Martin Schmal

Vera Maria Martins Salim

Programa: Engenharia Química

Óxidos mistos com estrutura perovskita  $\text{LaCoO}_3$  foram sintetizados na forma mássica pelo método de Pechini. Substratos cerâmicos de corderita comerciais foram recobertos com  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pela técnica de *washcoating*. A perovskita foi depositada sobre o suporte monolítico pelo método de *dip coating* em suspensão 80g/l de  $\text{LaCoO}_3$ . O sistema  $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita foi caracterizado por DRX, MEV, TPR e XPS. Não houve alteração no tamanho de cristalito da perovskita após a sua deposição. As fases identificadas por DRX foram  $\text{LaCoO}_3$  e corderita, ou seja, não houve segregação e formação de outros óxidos. O precursor catalítico, após ser submetido à etapa de redução, gerou cobalto metálico, que constitui a fase ativa em reações de oxidação. O catalisador foi empregado na reação de oxidação parcial do metano para produção de hidrogênio a 800°C, razão W/F =  $6,67 \cdot 10^{-5} \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$  e razão de alimentação de  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4/1$ . O catalisador se mostrou estável após testes de 30 horas e apresentou uma média de 36% de conversão de metano. Após os testes, análises de espectroscopia RAMAN e de MEV revelaram a presença de carbono na forma de nanotubos com grande quantidade de defeitos na superfície do material.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY OF THE PREPARATION AND STABILITY OF LaCoO<sub>3</sub> PEROVSKITE  
SUPPORTED ON MONOLITH AND PARTIAL OXIDATION OF METHANE

Rodrigo Brackmann

March/2012

Advisors: Martin Schmal

Vera Maria Martins Salim

Department: Chemical Engineering

Powder LaCoO<sub>3</sub> perovskite were synthesized using Pechini's methodology. The commercial cordierite ceramic substrate was coated with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by washcoating. The perovskite was deposited over the monolithic by dip coating with a 80g/l LaCoO<sub>3</sub> suspension. The LaCoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierite system was characterized by XRD, SEM, TPR and XPS. Results showed that the crystallite sizes of the perovskite remained unchanged after its deposition. XRD results identified LaCoO<sub>3</sub> and cordierite phases, without segregation or formation of other oxides. After reduction the LaCoO<sub>3</sub> perovskite is transformed in metallic cobalt. The partial oxidation of methane was performed at 800°C, W/F ratio of  $6,67 \cdot 10^{-5}$  g<sub>cat</sub>.min.cm<sup>-3</sup> and feed ratio CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 4/1. The catalyst was stable after 30 hours with 36% conversion of methane. After reaction, the catalyst was analyzed by RAMAN spectroscopy and SEM revealing the presence of carbon nanotubes with large amount of defects at the surface.

# SUMÁRIO

<b>Capítulo 1</b> .....	<b>1</b>
<b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1 Objetivos específicos da dissertação .....	5
1.2 Estrutura da dissertação .....	6
<b>Capítulo 2</b> .....	<b>7</b>
<b>Produção de hidrogênio a partir do metano</b> .....	<b>7</b>
2.1 Reforma a vapor do metano .....	7
2.2 Oxidação parcial do metano .....	7
2.3 Catalisadores utilizados na reação de OPM .....	11
2.3.1 Catalisadores à base de metais nobres.....	11
2.3.2 Catalisadores à base de metais não nobres.....	13
2.4 Formação de carbono em reações com metano .....	18
<b>Capítulo 3</b> .....	<b>21</b>
<b>Catalisadores monolíticos</b> .....	<b>21</b>
3.1 Generalidades .....	21
3.2 Métodos de preparação da estrutura monolítica .....	26
3.2.1 Aplicação do suporte secundário .....	28
3.2.2 Aplicação da fase ativa.....	33
3.3 Aplicações das estruturas monolíticas na catálise heterogênea.....	36
<b>Capítulo 4</b> .....	<b>39</b>
<b>Óxidos mistos do tipo perovskita</b> .....	<b>39</b>
4.1 Características gerais .....	39
4.2 Propriedades dos óxidos com estrutura perovskita .....	40
4.2.1 Não-estequiometria em perovskitas .....	41
4.3 Síntese de perovskitas.....	42
4.4 Aplicações das perovskitas na catálise heterogênea.....	44
4.4.1 Utilização de perovskitas para síntese de hidrogênio .....	47
4.5 Deposição de perovskitas sobre estruturas monolíticas .....	50
4.5.1 Técnica de <i>dip coating</i> .....	50
<b>Capítulo 5</b> .....	<b>55</b>
<b>Metodologia experimental</b> .....	<b>55</b>
5.1 Preparação dos catalisadores .....	55

5.1.1	Deposição do suporte secundário .....	55
5.1.2	Síntese da perovskita mássica LaCoO <sub>3</sub> .....	58
5.1.3	Deposição da fase ativa .....	60
5.1.3.1	Potencial Zeta .....	60
5.1.3.1.1	Noções de Potencial Zeta .....	60
5.1.3.1.2	Determinação do Potencial Zeta do suporte .....	62
5.1.3.1.3	Potencial Zeta da perovskita LaCoO <sub>3</sub> .....	63
5.1.3.2	Método de <i>dip coating</i> .....	64
5.1.4	Estudo da reprodutibilidade do método de preparação dos catalisadores.....	65
5.2	Caracterização dos catalisadores .....	69
5.2.1	Difratometria de Raios-X (DRX).....	69
5.2.2	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) .....	70
5.2.3	Caracterização Textural.....	71
5.2.4	Quimissorção de Hidrogênio.....	71
5.2.5	Grau de Aderência.....	73
5.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	74
5.2.7	Redução à Temperatura Programada (TPR) .....	75
5.2.8	Análise Termogravimétrica Simultânea (TG-DTA) .....	76
5.2.9	Espectroscopia RAMAN.....	76
5.3	Avaliação catalítica .....	79
5.3.1	Unidade de testes e Cromatografia gasosa.....	79
5.3.2	Cálculos de conversão e seletividade.....	84
<b>Capítulo 6</b>	.....	<b>86</b>
<b>Resultados e discussão</b>	.....	<b>86</b>
6.1	Preparação dos catalisadores monolíticos .....	86
6.1.1	Análise do Potencial Zeta.....	90
6.1.2	Reprodutibilidade do método de preparação.....	93
6.1.2.1	Reprodutibilidade do método da ureia modificado para deposição da Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	93
6.1.2.2	Reprodutibilidade do método de <i>dip coating</i> para deposição da perovskita LaCoO <sub>3</sub> .....	98
6.2	Caracterização dos catalisadores .....	101
6.2.1	Resina polimérica.....	101
6.2.1.1	Análise Termogravimétrica Simultânea (TG-DTA).....	101

6.2.2 Monolito de corderita.....	104
6.2.2.1 Difractometria de Raios-X (DRX).....	104
6.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	105
6.2.3 Suporte $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita.....	107
6.2.3.1 Difractometria de Raios-X (DRX).....	107
6.2.3.2 Caracterização Textural.....	107
6.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	109
6.2.3.4 Grau de Aderência.....	114
6.2.4 Perovskita mássica LaCoO <sub>3</sub> .....	115
6.2.4.1 Difractometria de Raios-X (DRX).....	115
6.2.4.2 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).....	118
6.2.4.3 Caracterização Textural.....	121
6.2.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	124
6.2.4.5 Redução à Temperatura Programada (TPR).....	125
6.2.4.6 Quimissorção de H <sub>2</sub> .....	127
6.2.5 LaCoO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita.....	130
6.2.5.1 Difractometria de Raios-X (DRX).....	130
6.2.5.2 Grau de aderência.....	132
6.2.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	134
6.2.5.4 Redução à Temperatura Programada (TPR).....	137
6.2.5.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).....	141
6.2.5.6 Espectroscopia RAMAN.....	144
6.3 Testes catalíticos.....	146
6.3.1 Perovskita mássica.....	146
6.3.2 Catalisador monolítico.....	148
6.3.2.1 Determinação do regime cinético.....	150
6.3.2.2 Teste de estabilidade.....	152
6.3.2.3 Efeito do suporte.....	156
6.3.3 Caracterizações após as reações.....	157
6.3.3.2 Espectroscopia RAMAN.....	159
6.3.3.3 Difractometria de raios-X (DRX).....	161
<b>Capítulo 7.....</b>	<b>164</b>
<b>Conclusões e sugestões.....</b>	<b>164</b>
7.1 Conclusões.....	164

7.2 Sugestões para trabalhos futuros .....	166
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>169</b>
<b>Apêndice A .....</b>	<b>178</b>
<b>Cálculos envolvidos da síntese da perovskita LaCoO<sub>3</sub> pelo Método de Pechini...</b>	<b>178</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> – Oferta interna de energia elétrica por fonte com dados de 2010 (MME, 2011).....	2
<b>Figura 2.1</b> – Perfil de temperatura na direção axial do leito catalítico em reator de leito fixo (Adaptado de PRETTRE <i>et al.</i> , 1946).....	8
<b>Figura 2.2</b> – Equilíbrio termodinâmico da reação de OPM em função da temperatura. P = 1 bar, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> = [1; 1,5; 2; 2,5; 3; 5] (Adaptado de ENGER <i>et al.</i> , 2008).....	10
<b>Figura 2.3</b> – (a) Conversão de metano; Seletividade a: (b) H <sub>2</sub> ; (c) CO; (d) CO <sub>2</sub> para os catalisadores (■) Pt/CeO <sub>2</sub> , (*) Pt/ZrO <sub>2</sub> , (▲) Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> , (▼) Pt/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> , (●) Pt/Ce <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub> , (◆) Pt/Ce <sub>0,14</sub> Zr <sub>0,86</sub> O <sub>2</sub> . T = 800°C, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> = 2/1 (Adaptado de PASSOS <i>et al.</i> , 2005).....	12
<b>Figura 2.4</b> – Reação de OPM em catalisadores M/La/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : (a) M = Ni; (b) M = Co; (c) M = Fe. Carga reacional: He/CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> = 85/10/5, (◆) Conversão de O <sub>2</sub> ; (■) Conversão de CH <sub>4</sub> ; (▲ ou Δ) Seletividade a CO; (-) Conversão de CH <sub>4</sub> no equilíbrio. As linhas cheias representam a elevação de temperatura e as linhas pontilhadas, a sua diminuição (Adaptado de SLAGTERN <i>et al.</i> , 1998).....	14
<b>Figura 2.5</b> – (a) Conversão de metano; (b) seletividade a H <sub>2</sub> para catalisadores de cobalto suportados em óxidos metálicos alcalinos (pré-calcinados a 800°C): (◻) 24%(p/p)Co/MgO; (○) 24%Co/CaO; (▼) 24%Co/SrO; (Δ) 24%Co/BaO. P = 1 atm, T = 850°C, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> = 2/1, 720.000 ml.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> (Adaptado de WANG E RUCKENSTEIN, 2001).....	16
<b>Figura 2.6</b> – (a) Atividade catalítica de catalisadores de Ni suportado: (○) Ni/LaAlO <sub>3</sub> ; (■) Ni/SrTiO <sub>3</sub> ; (●) Ni/LaFeO <sub>3</sub> ; (▲) Ni/BaTiO <sub>3</sub> ; (▼) Ni/LBCF; (◇) Ni/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na reação de reforma a vapor do metano. T = 800°C, H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> = 2/1, W/F = 1,58 g.h.mol <sup>-1</sup> (Adaptado de URASAKI <i>et al.</i> , 2005).....	18
<b>Figura 2.7</b> – Oxidação à temperatura programada (TPO) para os catalisadores: (a) Ni/LaAlO <sub>3</sub> ; (b) Ni/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após 24 horas de reação de reforma a vapor do metano (Adaptado de URASAKI <i>et al.</i> , 2005).....	20
<b>Figura 3.1</b> – Fotografias de suportes monolíticos de corderita com 200, 400 e 600 <i>cspi</i> , da esquerda para a direita (NIJHUIS <i>et al.</i> , 2001).....	22
<b>Figura 3.2</b> – (a) Monolito, canal individual e seção transversal do canal (Adaptado de GEUS e VAN GIEZEN, 1999); (b) Dimensões características de um canal monolítico.	

Direção axial (comprimento do canal) e direção radial (espessura da parede catalítica) (Adaptado de VERGUNST <i>et al.</i> , 2001).....	23
<b>Figura 3.3</b> – Fenômenos de transferência no canal de um reator monolítico (Adaptado de TOMAŠIĆ, 2007).....	24
<b>Figura 3.4</b> – Representação esquemática de um catalisador monolítico (Adaptado de TOMAŠIĆ E JOVIĆ, 2006).....	26
<b>Figura 3.5</b> – Representação esquemática das rotas de obtenção de um catalisador monolítico (Adaptado de NIJHUIS <i>et al.</i> , 2001).....	27
<b>Figura 3.6</b> – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da camada de alumina depositada sobre substratos monolíticos pelo método sol-gel com diferentes viscosidades do sol: (a) 27,5 mPa.s; (b) 80,6 mPa.s; (c) 1160 mPa.s (Adaptado de AGRAFIOTIS E TSETSEKOU, 2002).....	30
<b>Figura 3.7</b> – Representação esquemática da deposição de uma camada de suporte secundário sobre um monolito através da utilização de suspensão adequada. Círculos grandes brancos representam as partículas de suporte e círculos pequenos pretos, o ligante. (a) a suspensão inicial; (b) o ligante se desloca por forças capilares aos pontos de contato entre as partículas de suporte; (c) o ligante causa a aproximação das partículas de suporte; (d) as partículas de ligante promovem aderência adequada da camada depositada ao substrato (Adaptado de NIJHUIS <i>et al.</i> , 2001).....	32
<b>Figura 3.8</b> – Perda de massa de alumina em função do tempo de exposição ao ar quente, (■) $\gamma$ -alumina $d_{90} = 52 \mu\text{m}$ ; (●) $\gamma$ -alumina $d_{90} = 17 \mu\text{m}$ ; (▲) $\gamma$ -alumina $d_{90} = 2 \mu\text{m}$ ; (◇) catalisador comercial. $D_{90} = 90\%$ das partículas são menores que - (Adaptado de AGRAFIOTIS <i>et al.</i> , 1999).....	34
<b>Figura 3.9</b> – Seção axial de monolitos impregnados com Ni obtidos após secagem (a) em forno a 100°C; (b) à temperatura ambiente; (c) em forno micro-ondas. Após a secagem, os monolitos foram calcinados a 550°C. Os números indicam os lugares em que análises de EDS e XPS foram realizadas (VILLEGAS <i>et al.</i> , 2007).....	35
<b>Figura 3.10</b> – Diagrama esquemático simplificado de um filtro de regeneração contínua (TOMAŠIĆ E JOVIĆ, 2006).....	37
<b>Figura 3.11</b> – Conversão de etanol na oxidação parcial do etanol em função da temperatura de reação. (a) catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ ; (b) ▲ $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ (reduzido) ■ $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ . Velocidade espacial = $1,8 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ , razão $\text{O}_2/\text{Etanol} = 0,3$ (Adaptado de RODRIGUES, 2009).....	38

<b>Figura 4.1</b> - Estrutura ideal do tipo perovskita ( $ABO_3$ ), em que o cátion maior A ocupa o centro do cubo, o cátion menor B se encontra nos vértices e as arestas são ocupadas por ânions oxigênio. Alternativamente, a figura pode ser interpretada como o cátion B ocupando o centro de um octaedro. (Adaptado de PEÑA E FIERRO, 2001).....	39
<b>Figura 4.2</b> - Imagens de MEV do óxido misto $LaNiO_3$ preparado pelo método do citrato (a) zona densa; (b) zona muito densa; (c) método de Pechini; (d) método do propionato. Aumento de 50kx (Adaptado de KURAS <i>et al.</i> , 2007).....	44
<b>Figura 4.3</b> - Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo da perovskita $LaCoO_3$ depositada via SCS sobre os canais do monolito de corderita <i>washcoated</i> com $\gamma-Al_2O_3$ . Ampliação de 100x (RUSSO <i>et al.</i> , 2007).....	46
<b>Figura 4.4</b> – (a) Conversão de CO em função da temperatura para as perovskitas calcinadas a 600°C. Composição da carga: 1% de CO, 1% de $O_2$ , 60% de $H_2$ e balanço de inerte; (b) Teste de estabilidade para as perovskitas $LaCoO_3$ , $La_{0.95}Ce_{0.05}$ e $La_{0.95}Sr_{0.05}$ (WSHV = 40,000 $cm^3 \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ , T = 200°C) (MAGALHÃES, 2010).....	47
<b>Figura 4.5</b> – (a) Conversão de $CH_4$ ; (b) Seletividade para $H_2$ no catalisador $Rh/LaCoO_3/\gamma-Al_2O_3/corderita$ . As linhas sólidas são referentes ao estado de equilíbrio. $CH_4/O_2/N_2 = 2/1,2/96,8$ ; F/W = 200 N.l/g.h (Adaptado de CIMINO <i>et al.</i> , 2005).....	48
<b>Figura 4.6</b> – Estabilidade do catalisador $LaCoO_3$ a 680°C após pré-tratamento com $CH_4/O_2/He = 5/1/64$ realizado em uma etapa de aquecimento programado a 10°C/min. WSHV = 30.000 $cm^3 \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ , $v_0 = 50 cm^3/min$ (TONIOLO, 2010).....	49
<b>Figura 4.7</b> – Utilização das perovskitas $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ na reação de OPM: (a) atividade catalítica, linhas cheias representam a subida de temperatura e as linhas tracejadas, a descida; (b) estabilidade dos catalisadores a 750°C. Razão $CH_4/O_2 = 2/1$ , velocidade espacial = 5 $ml \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ (Adaptado de SILVA <i>et al.</i> , 2011).....	50
<b>Figura 4.8</b> – Esquema da deposição de um filme/camada de um determinado material sobre um substrato pela técnica de <i>dip coating</i> (Adaptado de NASSAR <i>et al.</i> , 2003)...	51
<b>Figura 4.9</b> – Imagens de MEV da seção transversal dos filmes depositados com suspensão 20 cP de $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ com velocidade de imersão de 3 cm/min (a, c e e) e com velocidade de 11,7 cm/min (b, d e f) com número de imersões (n) = 1 (a e b), n = 2 (c e d) e n = 4 (e e f) (Adaptado de BAQUÉ E SERQUIS, 2007).....	53
<b>Figura 4.10</b> – Imagens de MEV da seção transversal dos filmes depositados com suspensão 50 cP de $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ com velocidade de imersão de 3 cm/min (a, c e e) e com velocidade de 11,7 cm/min (b, d e f) com número de imersões (n) = 1 (a e b), n = 2 (c e d) e n = 4 (e e f) (Adaptado de BAQUÉ E SERQUIS, 2007).....	53

<b>Figura 5.1</b> – Fotografia de um monolito de corderita 400 <i>cspi</i> com canais quadrados..	55
<b>Figura 5.2</b> – Monolitos de corderita imersos na solução de $Al(OH)_3$ , (a) vista superior; (b) vista lateral.....	57
<b>Figura 5.3</b> – Síntese da perovskita $LaCoO_3$ pelo método de Pechini. (Adaptado de MELO, 2007).....	59
<b>Figura 5.4</b> – (a) Representação da dupla camada elétrica em uma superfície carregada positivamente (Adaptado de SHAW, 1992); (b) variação do potencial elétrico em função da distância da superfície carregada positivamente. A grandeza $1/\kappa$ é denominada de “espessura da camada elétrica dupla” (SILVA, 2008).....	61
<b>Figura 5.5</b> – (a) Analisador eletrocinético SurPASS do GRIFIT; (b) Célula cilíndrica contendo a amostra a ser analisada.....	63
<b>Figura 5.6</b> - Potencial zeta em função do pH para partículas de $LaCoO_3$ em suspensão (Adaptado de BRAISTED et al., 2006).....	64
<b>Figura 5.7</b> – Técnica de <i>dip coating</i> para recobrimento do substrato $\gamma-Al_2O_3$ /corderita com $LaCoO_3$ . (a) equipamento utilizado; (b) Imersão do monolito; (c) Emersão.....	65
<b>Figura 5.8</b> – Esquema representativo das etapas de preparação consideradas na análise estatística dos dados de preparação.....	67
<b>Figura 5.9</b> – Fotografia do sistema utilizado para determinação do grau de aderência da camada de $\gamma-Al_2O_3$ depositada sobre o substrato monolítico. Detalhe para o monolito imerso em solvente inerte em (b).....	74
<b>Figura 5.10</b> – (a) Vetor quiral $C$ e ângulo quiral $\theta$ em uma folha de grafeno; (b) nanotubo <i>armchair</i> ; (c) tubo zigzag; (d) nanotubo quiral (Adaptado de BENIN E EPRON, 2005, POPOV, 2004).....	78
<b>Figura 5.11</b> – Espectro RAMAN típico de compostos grafiticos (Adaptado de PIMENTA <i>et al.</i> , 2007).....	79
<b>Figura 5.12</b> – Unidade experimental e sistema de análise (cromatografia gasosa) utilizada na reação de oxidação parcial do metano.....	80
<b>Figura 5.13</b> – Esquema representativo do reator utilizado na reação de OPM (Adaptado de RODRIGUES, 2009).....	81
<b>Figura 6.1</b> – Substrato $\gamma-Al_2O_3$ /corderita utilizado como suporte catalítico.....	86
<b>Figura 6.2</b> – (a) Resina polimérica obtida pela RCP; (b) Perovskita mássica $LaCoO_3$ ; (c) Suspensão de perovskita 80g/l.....	87
<b>Figura 6.3</b> – Sistema $LaCoO_3/\gamma-Al_2O_3$ /corderita (precursor do catalisador).....	87

<b>Figura 6.4</b> – Evolução do aumento de massa do precursor catalítico $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ .....	88
<b>Figura 6.5</b> – Ajuste linear dos dados aumento de massa x ciclos de imersão.....	88
<b>Figura 6.6</b> – Variação do potencial zeta com o pH do meio para o suporte monolítico $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ . A flecha indica a modificação realizada no pH e a consequente alteração do potencial zeta.....	90
<b>Figura 6.7</b> – Superfície hidratada da alumina em diferentes valores de pH (Adaptado de SHAW, 1992).....	91
<b>Figura 6.8</b> – Potencial zeta em função do pH dos materiais: ( $\diamond$ ) ligante; ( $\square$ ) monolito de corderita; ( $\circ$ ) suporte de alumina; ( $\bullet$ ) catalisador sobre alumina; ( $\blacktriangle$ ) catalisador sobre alumina mais ligante (Adaptado de GUETTEL <i>et al.</i> , 2008).....	92
<b>Figura 6.9</b> – Análise de TG-DTA da resina precursora da perovskita $\text{LaCoO}_3$ .....	102
<b>Figura 6.10</b> – Análise de DTG da resina precursora da perovskita $\text{LaCoO}_3$ .....	102
<b>Figura 6.11</b> – Difratoograma da corderita (JCPDS13-0294).....	104
<b>Figura 6.12</b> – Imagens de MEV da corderita 400 $cspi$ : (a) Detalhe para a área frontal dos canais – Aumento de 83x; (b) Parede dos canais – Aumento de 287x; (c) Cavidades das paredes – Aumento de 593x; (d) Superfície interna dos canais – Aumento de 1kx.....	105
<b>Figura 6.13</b> – Imagens de MEV-EDS da corderita 400 $cspi$ .....	106
<b>Figura 6.14</b> – Difratoograma da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS10-0425) sintetizada pelo método da ureia modificado.....	107
<b>Figura 6.15</b> – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ para o suporte monolítico $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ ; (b) distribuição BJH do tamanho de poros.....	108
<b>Figura 6.16</b> – MEV-EDS da corderita após os 6 ciclos de deposição de alumina. Os espectros de EDS estão na mesma ordem correspondente às imagens de MEV apresentadas. Os pontos em branco indicam os locais em que as análises de EDS foram realizadas.....	110
<b>Figura 6.17</b> – MEV-EDS da corderita após o sexto ciclo de deposição de alumina. O ponto em branco indica o local em que a análise de EDS foi realizada.....	111
<b>Figura 6.18</b> – Composição química superficial pontual do suporte catalítico determinada por detectores de energia dispersiva de raios-X (EDS) após cada ciclo de deposição de alumina.....	112
<b>Figura 6.19</b> – Microscopias do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ com ampliação de (a) 250x; (b) 500x; (c) 1kx.....	113
<b>Figura 6.20</b> – Imagens de MEV-EDS do substrato $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ .....	113

<b>Figura 6.21</b> – Difratoograma da perovskita LaCoO <sub>3</sub> (JCPDS48-0123).....	116
<b>Figura 6.22</b> – Espectro de XPS da perovskita mássica LaCoO <sub>3</sub> com identificação dos elementos presentes.....	118
<b>Figura 6.23</b> – Espectro de XPS dos elementos: (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Co 2p; (d) La 3d.....	119
<b>Figura 6.24</b> – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para a perovskita LaCoO <sub>3</sub> ; (b) distribuição BJH do tamanho de poros baseada na isoterma de dessorção.....	122
<b>Figura 6.25</b> – Imagens de MEV da perovskita mássica LaCoO <sub>3</sub> com aumento de 60kx.	
<b>Figura 6.26</b> – Perfil de TPR da perovskita mássica LaCoO <sub>3</sub> .....	124
<b>Figura 6.27</b> – Isotermas de adsorção de H <sub>2</sub> obtidas a 150°C para a perovskita mássica LaCoO <sub>3</sub> .....	127
<b>Figura 6.28</b> – Isotermas de adsorção de H <sub>2</sub> obtidas a 150°C para a perovskita mássica LaCoO <sub>3</sub> .....	128
<b>Figura 6.29</b> – Difratoograma do precursor catalítico LaCoO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita.....	130
<b>Figura 6.30</b> – Perda de massa do sistema LaCoO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita em banho de ultrassom em função do tempo de exposição.....	132
<b>Figura 6.31</b> – Imagens de MEV do precursor catalítico LaCoO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita....	134
<b>Figura 6.32</b> – Imagens de MEV-EDS do precursor catalítico LaCoO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita.....	135
<b>Figura 6.33</b> – Mapa de cores obtido a partir de análises de MEV-EDS do precursor catalítico LaCoO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita.....	137
<b>Figura 6.34</b> – Redução à Temperatura Programada (TPR) do precursor LaCoO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita.....	138
<b>Figura 6.35</b> – Redução à Temperatura Programada (TPR) do precursor LaCoO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita acompanhado por DRX <i>in situ</i> . Taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera 10%H <sub>2</sub> /He.....	140
<b>Figura 6.36</b> – Espectro de XPS do precursor catalítico LaCoO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita com identificação dos elementos presentes.....	141
<b>Figura 6.37</b> – Espectro de XPS dos elementos (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Co 2p e (d) La 3d.....	143
<b>Figura 6.38</b> – Espectroscopia RAMAN do precursor LaCoO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita.....	145
<b>Figura 6.39</b> – Teste de estabilidade da perovskita mássica LaCoO <sub>3</sub> previamente reduzida. Reação de OPM: CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> = 2/1, T = 800°C, GHSV = 60.000 cm <sup>3</sup> .g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> , P = 1 atm: (a) conversão de metano; (b) distribuição dos produtos.....	146

<b>Figura 6.40</b> – Teste de estabilidade da perovskita $\text{LaCoO}_3$ previamente reduzida. Reação de OPM, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4/1$ , $T = 800^\circ\text{C}$ , $\text{GHSV} = 60.000\text{cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , $P = 1\text{atm}$ : (a) conversão de metano; (b) distribuição dos produtos.....	148
<b>Figura 6.41</b> – Atividade catalítica do catalisador $\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ empregado na reação de OPM. Composição de entrada: $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1$ ; $P = 1\text{atm}$ , $\text{GHSV} = 1,5 \cdot 10^6 \text{cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ : (a) conversão de metano; (b) distribuição dos produtos; (c) razão $\text{H}_2/\text{CO}$ .....	149
<b>Figura 6.42</b> – Verificação do regime cinético da reação de OPM. $T = 800^\circ\text{C}$ , $P = 1\text{atm}$ , razão $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4/1$ : (a) conversão <i>versus</i> razão $\text{W}/\text{F}$ ; (b) distribuição dos produtos...	151
<b>Figura 6.43</b> – Atividade catalítica do catalisador $\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ empregado na reação de OPM. Composição de entrada: $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4/1$ ; $P = 1\text{atm}$ , razão $\text{W}/\text{F} = 6,67 \cdot 10^{-5} \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; $T = 800^\circ\text{C}$ : (a) conversão de metano; (b) distribuição dos produtos; (c) razão $\text{H}_2/\text{CO}$ .....	153
<b>Figura 6.44</b> – Representação esquemática do modelo proposto que descreve a estabilidade do catalisador $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ em condições de reações de reforma (Adaptado de <i>FATSIKOSTAS et al.</i> , 2002).....	154
<b>Figura 6.45</b> – Investigação da participação do suporte na reação de OPM. $T = 800^\circ\text{C}$ , razão $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4/1$ e vazão de gás de $600\text{ml}/\text{min}$ : (a) conversão; (b) distribuição dos produtos.....	156
<b>Figura 6.46</b> - Catalisadores monolíticos usados na reação de OPM durante 30 horas. $T = 800^\circ\text{C}$ , razão $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4/1$ .....	157
<b>Figura 6.47</b> – Imagens de MEV do catalisador após sua utilização na reação de OPM a $800^\circ\text{C}$ .....	158
<b>Figura 6.48</b> – Espectro RAMAN do catalisador monolítico utilizado na reação de OPM. $P = 1\text{atm}$ ; $T = 800^\circ\text{C}$ ; $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4/1$ .....	160
<b>Figura 6.49</b> – Difratoograma do catalisador utilizado na reação de OPM durante 30 horas. $T = 800^\circ\text{C}$ , $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4/1$ .....	162

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Reações envolvidas na oxidação parcial do metano. Adaptado de ENGER <i>et al.</i> (2008).....	10
<b>Tabela 5.1</b> – Descrição dos reagentes utilizados na deposição da alumina.....	57
<b>Tabela 5.2</b> – Reagentes utilizados na síntese do óxido misto LaCoO <sub>3</sub> .....	60
<b>Tabela 5.3</b> – Propriedades da suspensão de LaCoO <sub>3</sub> .....	64
<b>Tabela 5.4</b> – Tempo de retenção dos compostos analisados por cromatografia gasosa.	82
<b>Tabela 5.5</b> – Programação de temperatura do forno do cromatógrafo.....	83
<b>Tabela 5.6</b> – Fatores de resposta dos compostos. Adaptado de DIETZ III, 1967.....	84
<b>Tabela 6.1</b> – Aumento de massa dos monolitos metálicos através da deposição de perovskita (Adaptado de YANQING <i>et al.</i> , 2010).....	89
<b>Tabela 6.2</b> – Aumento de massa dos monolitos pela deposição da alumina de transição. .....	93
<b>Tabela 6.3</b> – Médias, variâncias e desvios padrões dos lotes I, II e III.....	93
<b>Tabela 6.4</b> – Aumento de massa dos monolitos pela deposição da perovskita LaCoO <sub>3</sub> . .....	98
<b>Tabela 6.5</b> – Médias, variâncias e desvios padrões dos lotes A, B e C.....	98
<b>Tabela 6.6</b> – Especificação das regiões de perda de massa da resina polimérica.....	103
<b>Tabela 6.7</b> – Eventos térmicos na síntese da perovskita pela RCP.....	104
<b>Tabela 6.8</b> – Composição superficial em base molar determinada por EDS.....	106
<b>Tabela 6.9</b> – Propriedades texturais do suporte $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita.....	108
<b>Tabela 6.10</b> – Composição superficial do suporte em base molar determinada por EDS. .....	114
<b>Tabela 6.11</b> – Informações cristalográficas da perovskita LaCoO <sub>3</sub> sintetizada pela RCP. .....	116
<b>Tabela 6.12</b> – Parâmetros cristalográficos utilizados no cálculo de tamanho de cristalito da perovskita LaCoO <sub>3</sub> .....	117
<b>Tabela 6.13</b> – Informações referentes ao espectro de XPS da perovskita LaCoO <sub>3</sub> .....	119
<b>Tabela 6.14</b> – Composição superficial da perovskita LaCoO <sub>3</sub> determinada por XPS..	121
<b>Tabela 6.15</b> – Propriedades texturais da perovskita LaCoO <sub>3</sub> .....	122
<b>Tabela 6.16</b> – Propriedades obtidas através da quimissorção de H <sub>2</sub> em perovskita LaCoO <sub>3</sub> previamente reduzida.....	128

<b>Tabela 6.17</b> – Dispersão e área metálica e tamanho de cristalito para a perovskita LaCoO <sub>3</sub> reduzida.....	129
<b>Tabela 6.18</b> – Informações cristalográficas da perovskita suportada.....	131
<b>Tabela 6.19</b> – Parâmetros cristalográficos para o cálculo de tamanho de cristalito....	132
<b>Tabela 6.20</b> – Comparação dos picos de redução da perovskita mássica e suportada.	138
<b>Tabela 6.21</b> – Informações referente ao espectro de XPS do precursor catalítico LaCoO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita.....	142
<b>Tabela 6.22</b> – Composição química superficial do precursor LaCoO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita determinada por XPS.....	144
<b>Tabela 6.23</b> – Conversão, seletividade aos produtos e razão H <sub>2</sub> /CO para a reação de OPM catalisada por Co/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita.....	150

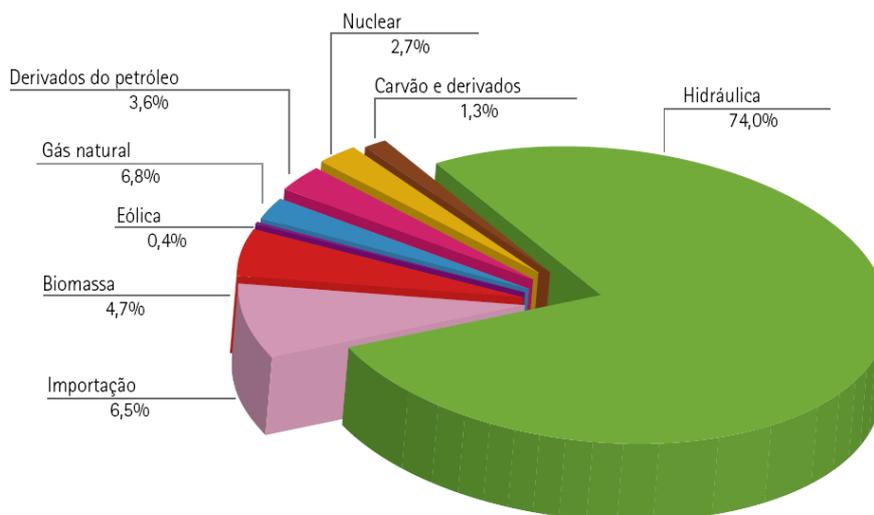
# Capítulo 1

## Introdução

Nas últimas décadas, a demanda energética tem aumentado principalmente em países em desenvolvimento, como é o caso do Brasil, em função do crescimento das atividades econômicas e da melhoria da qualidade de vida. Além disso, o esgotamento dos recursos hídricos e a queima de combustíveis fósseis têm causado danos irreversíveis ao meio ambiente, comprometendo a qualidade de vida das gerações futuras.

No Brasil, a energia hidráulica ou hidroelétrica é a principal fonte para geração de energia elétrica, porém, apesar de ser considerada uma fonte de energia limpa e renovável, sua utilização causa graves impactos ambientais, como o alagamento de grandes áreas, o que tem causado grandes polêmicas nos últimos anos (MME, 2011). Recentemente ambientalistas brasileiros e estrangeiros, além de comunidades indígenas locais se opuseram à instalação da Usina Hidrelétrica de Belo Monte, que será construída no Rio Xingu, no estado do Pará.

A Figura 1.1 apresenta a conjuntura energética brasileira com dados de 2010 onde se pode visualizar que, apesar de o país apresentar grande diversidade no que diz respeito às fontes de energia, esse potencial não é adequadamente aproveitado, pois as demais fontes não hidráulicas representam apenas 26% do total que é transformado em eletricidade.



**Figura 3.1** – Oferta interna de energia elétrica por fonte com dados de 2010 (MME, 2011).

Dessa forma, a diversificação da matriz energética brasileira é de extrema importância. Neste contexto, o hidrogênio aparece como um combustível de elevado valor energético e sua utilização ideal para produção de energia elétrica ocorre por meio de células a combustível, dispositivos eletroquímicos capazes de converter continuamente a energia química do hidrogênio em eletricidade, sem a necessidade de combustão a quente e com rendimento global superior aos equipamentos de transformação convencionais (FUKUROZAKI, 2011, LIMA *et al.*, 2010).

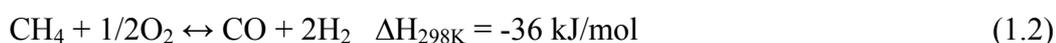
Diante desse cenário, os líderes políticos, a comunidade científica, a mídia e as grandes empresas automobilísticas têm sugerido o hidrogênio como a melhor opção contra as ameaças do aquecimento global e da dependência da importação de combustíveis fósseis (FUKUROZAKI, 2011).

O hidrogênio pode ser produzido por diversas fontes, incluindo combustíveis fósseis, tais como carvão e gás natural, fontes nucleares, biomassa e outras tecnologias de energia renovável, tais como energia eólica, solar e geotérmica (SMITKOVA *et al.*, 2011).

O metano, principal constituinte do gás natural, vem sendo amplamente estudado para a produção de hidrogênio. Em embarcações, é muito comum o uso da tecnologia GTL (*Gas to Liquid*), que consiste na conversão do gás natural *offshore* a gás de síntese através da reação de reforma a vapor e posterior conversão do gás de síntese em óleo sintético através da reação de Fischer-Tropsch. Estes processos são conduzidos

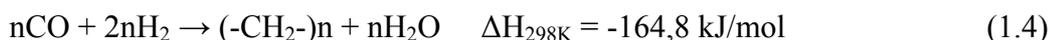
em reatores compactos, como reatores de micro ou milicanais, embarcados em unidades de produção de petróleo (BIRUEL JUNIOR, 2008).

O hidrogênio pode ser obtido a partir do metano através da reação de reforma a vapor em que o metano reage com vapor de água em temperaturas elevadas. Outro método é a oxidação parcial pelo qual metano reage com oxigênio puro ou com ar em proporções subestequiométricas de forma que a oxidação não seja total levando a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. As reações de reforma a vapor e de oxidação parcial do metano são apresentadas nas Equações (1.1) e (1.2), respectivamente.



Ambas as reações produzem uma mistura de CO e H<sub>2</sub>, que é conhecida como gás de síntese. Este gás pode ser utilizado para síntese de produtos químicos com alto valor agregado, tais como hidrocarbonetos e compostos oxigenados (SILVA *et al.*, 2011).

Geralmente o metano é convertido em gás de síntese pela reforma a vapor, porém esse processo requer grande quantidade de energia e a razão H<sub>2</sub>/CO obtida (igual a 3) é muito alta para a síntese de combustíveis via reação de Fischer-Tropsch (PEÑA *et al.*, 1996). Em contrapartida, a reação de oxidação parcial produz gás de síntese que pode ser utilizado em uma série de reações, como por exemplo, na síntese de metanol e reações de Fischer-Tropsch, que são esquematizadas nas Equações (1.3) e (1.4), respectivamente.



Vários catalisadores são apresentados na literatura como ativos nas reações de produção de hidrogênio a partir do metano. Industrialmente o metal utilizado para a reação de oxidação parcial do metano é majoritariamente o níquel em função das suas

propriedades redox, custo relativamente baixo e elevada atividade em reações de oxidação e reforma (SILVA *et al.*, 2011). Vários estudos também vêm sendo realizados com catalisadores à base de metais nobres, tais como Rh, Pt e Pd (TORNIAINEN *et al.*, 1994, NAPOLITANO, 2005).

Uma classe de compostos vem atraindo a atenção em reações de oxidação. Trata-se de estruturas conhecidas como perovskitas, óxidos mistos de fórmula geral  $ABO_3$ , em que A é um cátion relativamente grande, geralmente pertencente à família dos lantanídeos e tem por função conferir estabilidade estrutural ao catalisador. Neste trabalho, o metal A empregado foi o lantânio (La) em virtude de esse elemento formar estruturas muito estáveis (PEÑA E FIERRO, 2001).

O metal B é, de modo geral, um metal de transição, de tamanho menor e responsável pela atividade catalítica. As estruturas do tipo perovskita têm despertado interesse do ponto de vista catalítico visto que, após uma etapa de redução, o metal B pode se apresentar devidamente disperso na matriz óxida  $AO_x$ . Metais comumente utilizados na posição B em reações de oxidação são cobalto e níquel devido a sua elevada atividade (ENGER *et al.*, 2008).

Quanto ao suporte, catalisadores convencionais como *pellets* e pós têm apresentado problemas relacionados à queda de pressão, formação de caminhos preferenciais e sinterização da fase ativa. A fim de minimizar estas complicações, estruturas na forma de blocos cerâmicos ou metálicos contendo pequenos canais paralelos denominadas monolitos têm sido empregadas como suportes catalíticos. Os monolitos, de modo geral, apresentam baixíssima área específica, por este motivo necessitam ser recobertos com um suporte secundário de porosidade adequada (ex. alumina) anteriormente ao recobrimento da fase ativa.

O Núcleo de Catálise do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ vem desenvolvendo pesquisas nas linhas de aplicação de óxidos mistos com estrutura perovskita e catalisadores monolíticos em catálise heterogênea de forma independente. MAGALHÃES (2010) empregou perovskitas  $La_{1-x}M_xCoO_3$  (M = Ce, Sr) na reação de oxidação seletiva do CO. TONIOLO (2010) investigou o desempenho das perovskitas  $LaCoO_3$ ,  $La_{0,95}Ce_{0,05}CoO_3$ ,  $LaCo_{0,8}Cu_{0,2}O_3$ ,  $La_{0,95}Ce_{0,05}Co_{0,8}Cu_{0,2}O_3$  e  $LaCoO_3/Al_2O_3$  para geração de gás de síntese, enquanto RODRIGUES (2009) estudou a oxidação parcial do etanol para síntese de hidrogênio em catalisadores monolíticos com fase ativa à base de cobalto e cobre.

Inserido neste contexto, o objetivo da dissertação é sintetizar, caracterizar e avaliar cataliticamente perovskitas suportadas em substratos monolíticos. A perovskita investigada é o  $\text{LaCoO}_3$  sintetizada pelo método de Pechini e o monolito utilizado é uma estrutura cerâmica de corderita ( $2\text{MgO}\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) previamente recoberta com uma camada de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A deposição do precursor da fase ativa sobre o suporte monolítico é realizada pelo método de *dip coating* em suspensão. A reação de interesse é a oxidação parcial do metano para produção de hidrogênio.

### 1.1 Objetivos específicos da dissertação

- Depositar uma camada de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre o substrato de corderita a fim de se aumentar a porosidade do suporte para melhor aderência da fase ativa;
- Sintetizar a perovskita  $\text{LaCoO}_3$  pelo método de Pechini;
- Caracterizar as propriedades da perovskita mássica pelos métodos de DRX, BET, quimissorção de  $\text{H}_2$ , MEV, XPS, TPR, entre outros;
- Depositar a perovskita sobre o suporte monolítico através da técnica de *dip coating*;
- Verificar a estrutura das diferentes fases do catalisador através das análises de XPS e DRX com refinamento pelo método de Rietveld e analisar morfologicamente o sistema através de imagens de MEV;
- Estudar a reprodutibilidade do método de preparação do catalisador  $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita empregando testes estatísticos adequados;
- Avaliar o desempenho da perovskita mássica e do catalisador monolítico na reação de oxidação parcial do metano no que diz respeito à conversão e à seletividade aos produtos;
- Analisar a reprodutibilidade da utilização de catalisadores monolíticos nas reações realizadas;
- Verificar a existência de compostos de carbono na superfície dos catalisadores após seu emprego nas reações através das técnicas de DRX, espectroscopia RAMAN e MEV.

## **1.2 Estrutura da dissertação**

A dissertação está dividida em sete capítulos. O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica referente à produção de hidrogênio a partir do metano, possíveis rotas de obtenção, equilíbrio termodinâmico da reação de oxidação parcial e os principais tipos de catalisadores utilizados nestas reações.

As características dos catalisadores monolíticos, métodos de preparação e aplicações em catálise são mostradas no capítulo 3. As propriedades, métodos de síntese e aplicações em catálise dos óxidos mistos com estrutura perovskita são revisadas no capítulo 4.

O capítulo 5 descreve a metodologia experimental empregada no trabalho. São descritos os métodos de preparação dos catalisadores, as caracterizações físico-químicas realizadas e as condições experimentais utilizadas na avaliação dos catalisadores na reação de oxidação parcial do metano. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no capítulo 6. O capítulo 7 expõe as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros. A dissertação é encerrada com a apresentação das referências bibliográficas e o Apêndice A.

## Capítulo 2

### Produção de hidrogênio a partir do metano

#### 2.1 Reforma a vapor do metano

O gás de síntese é produzido atualmente principalmente pela reforma a vapor de hidrocarbonetos por meio de reações altamente endotérmicas, que oferecem limitações de transporte de calor e por isso requerem tempos de contato da ordem de segundos e alto consumo energético (CIMINO *et al.*, 2005).

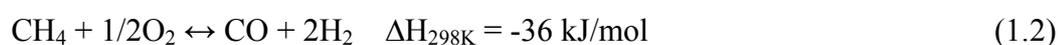
A reforma a vapor do metano foi descoberta em 1902 por Sabatier e Senderens, que notaram que em condições adequadas o metano reagia com vapor de água com geração de gás de síntese de acordo com a reação apresentada na Equação (1.1) (ENGER *et al.*, 2008).



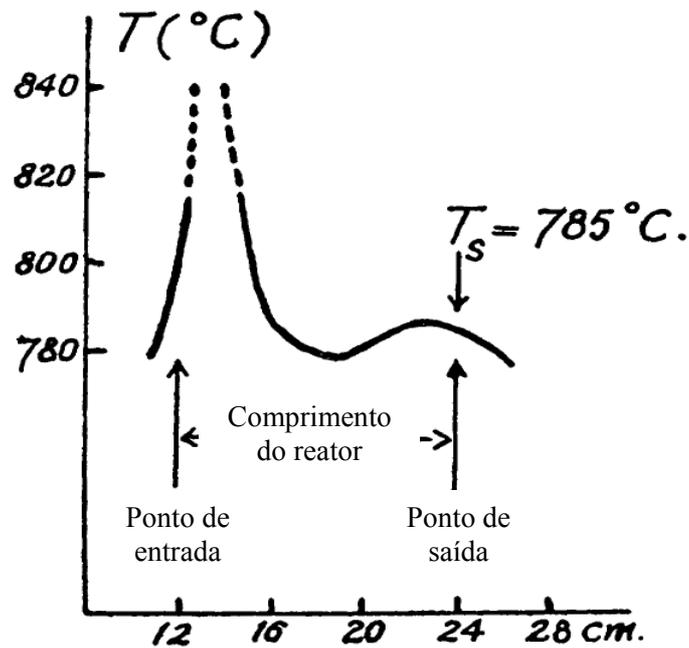
A elevada endotermicidade da reação acarreta um processo muito dependente de energia externa, o que aumenta os custos de produção e contribui para a poluição ambiental (KOH *et al.*, 2007). Na reforma a vapor, geralmente utiliza-se excesso de vapor com a finalidade de reduzir a deposição de coque (URASAKI *et al.*, 2005).

#### 2.2 Oxidação parcial do metano

A reação de oxidação parcial do metano (OPM), apresentada na Equação (1.2), é uma rota vantajosa para a produção de hidrogênio por razões econômicas e técnicas. O processo requer menos energia que a reação de reforma a vapor e a razão H<sub>2</sub>/CO teórica é adequada para síntese de metanol e Fisher-Tropsch (SILVA *et al.*, 2011, CAO *et al.*, 1997).

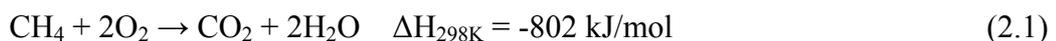


A OPM para produção de gás de síntese foi utilizada pela primeira vez por LIANDER (1929) interessado na produção de amônia. Deste período até os anos 1990, a reação catalítica de OPM permaneceu praticamente inexplorada. PRETTRE *et al.* (1946) estudaram a reação de OPM em reator de leito fixo contendo catalisador suportado com 10%Ni. Estes autores puderam determinar o perfil de temperatura ao longo do leito catalítico de 12 cm de comprimento.



**Figura 4.1** – Perfil de temperatura na direção axial do leito catalítico em reator de leito fixo (Adaptado de PRETTRE *et al.*, 1946).

Nas proximidades da entrada do reator, PRETTRE *et al.* (1946) puderam observar que ocorria uma rápida elevação da temperatura conforme pode ser visualizado na Figura 2.1. Estes autores atribuíram essa elevação da temperatura ao calor desprendido pela reação altamente exotérmica de oxidação total do metano:



A parcela de  $\text{CH}_4$  não consumida na parte inicial do reator provavelmente seguia pelo leito e reagia com os gases de combustão ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) formados na reação de

oxidação total por meio das reações endotérmicas de reforma seca e reforma a vapor, respectivamente, conforme as reações a seguir.



A endotermicidade destas reações explicaria a diminuição da temperatura na saída do reator. PEÑA E FIERRO (2001) também apontam que a reação geral de oxidação parcial do metano ocorre através de dois processos consecutivos. Na primeira parte do leito catalítico, se processa a reação de oxidação total do metano em atmosfera rica em oxigênio e na parte final do leito têm lugar as reações de reforma a vapor e reforma seca em atmosfera deficiente de oxigênio com o consumo de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, respectivamente, produzidos na etapa anterior.

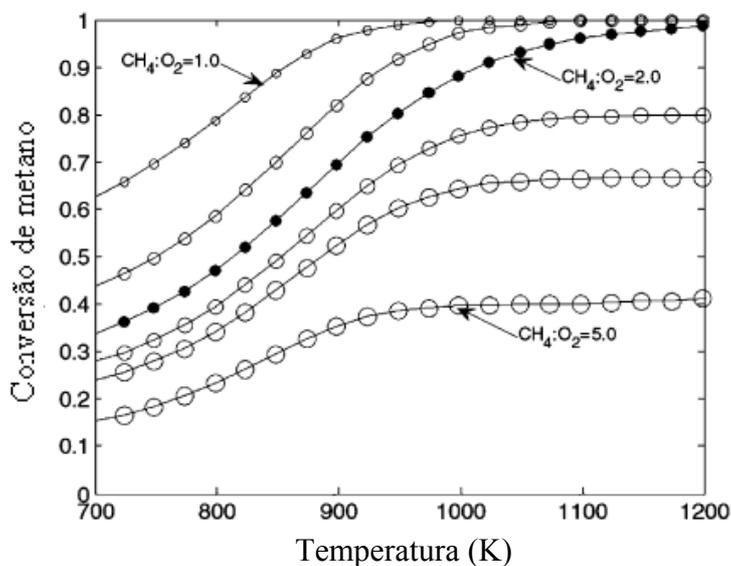
As reações de oxidação são mais rápidas em relação às de reforma, dessa forma, um processo de simples estágio para geração de gás de síntese pode ser viável, resultando na utilização de reatores menores. No entanto, o processo de oxidação direta ainda encontra problemas na sua aplicação industrial. A mistura prévia de metano e oxigênio pode ser inflamável e até explosiva, o que pode ocasionar a formação de pontos quentes no reator, levando à desativação do catalisador e à ocorrência de reações homogêneas (NAPOLITANO, 2005).

De acordo com a Equação (1.2), é possível considerar que apenas gás de síntese seja produzido a partir da OPM, porém conforme ENGER *et al.* (2008), outras reações paralelas apresentadas na Tabela 2.1 também ocorrem e a composição do efluente reacional é limitado pelo equilíbrio termodinâmico global de todas as espécies.

A Figura 2.2 mostra o equilíbrio termodinâmico para a reação de OPM para diferentes razões CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>.

**Tabela 2.1** – Reações envolvidas na oxidação parcial do metano. Adaptado de ENGER *et al.* (2008).

Reação	Nome
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Combustão exotérmica
$\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	Oxidação parcial do metano
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	Oxidação de $\text{CH}_4$ a $\text{CO}_2$ e $\text{H}_2$
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Reação de <i>shift</i>
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	Reforma a vapor do metano
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	Reforma seca do metano
$\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	Produção de $\text{H}_2\text{O}$ a partir de $\text{CO}$ e $\text{H}_2$
$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	Craqueamento do metano
$2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$	Reação de Boudouard
$\text{CO} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Oxidação do $\text{CO}$
$\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	Oxidação do $\text{H}_2$



**Figura 2.2** – Equilíbrio termodinâmico da reação de OPM em função da temperatura.  $P = 1$  bar,  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = [1; 1,5; 2; 2,5; 3; 5]$  (Adaptado de ENGER *et al.*, 2008).

## 2.3 Catalisadores utilizados na reação de OPM

### 2.3.1 Catalisadores à base de metais nobres

TORNIAINEN *et al.* (1994) investigaram o desempenho de catalisadores de Rh, Ni, Ir, Pt, Co, Pd-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd, Re, Ru e Fe depositados sobre monolitos de alumina na reação de OPM. O tempo de residência dos gases no reator foi 10 ms e a razão CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> da carga foi variada na faixa de 1,5 a 2. As atividades dos catalisadores e as seletividades para H<sub>2</sub> e CO registradas são dadas pelas seguintes ordens, respectivamente, Ni > Rh > Ir > Pt, Ni > Rh > Ir > Pt e Rh > Pt > Ir > Ni. Ru e Fe não apresentaram atividade catalítica.

O catalisador de Co apresentou mudança física após 1,5 horas em reação. Sua cor passou de cinza escuro para azul brilhante. Esta transformação, de acordo com TORNIAINEN *et al.* (1994), se deve à formação de Co tetraédrico, provavelmente a espécie aluminato CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. O catalisador de Ni também sofreu alteração significativa depois de 3 horas nas condições reacionais, com formação de espécies NiO e NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

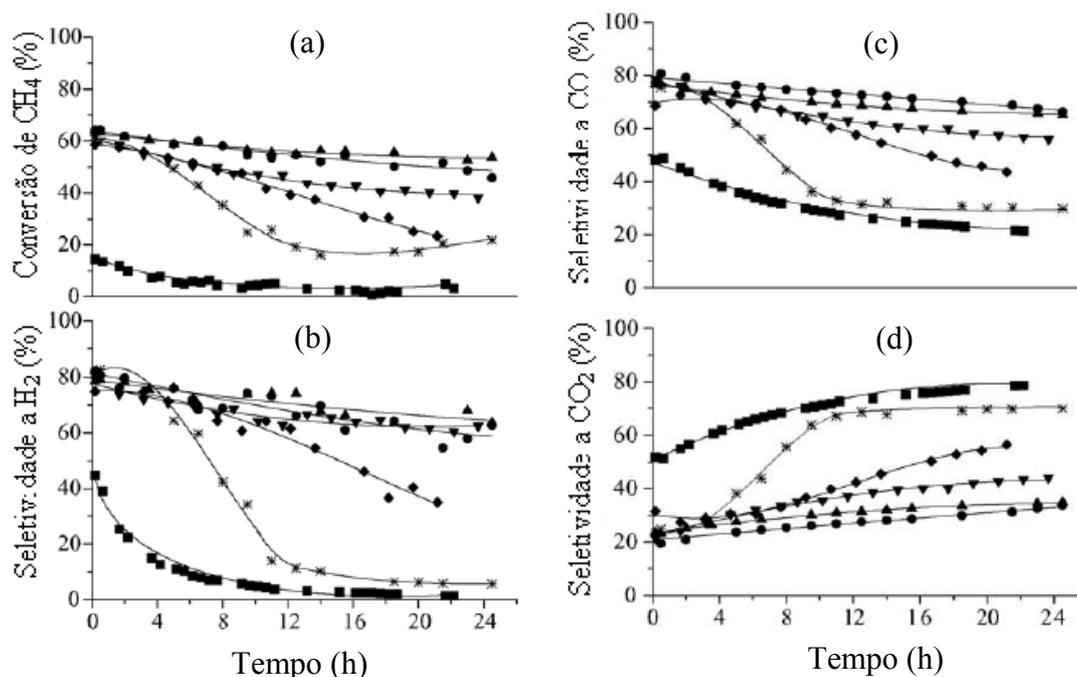
Estes autores sugeriram que a formação de CO ocorre por meio da reação do carbono superficial com o oxigênio adsorvido, levando à formação de CO na superfície dos catalisadores, que rapidamente desorve. Este mecanismo apresentado na Equação (2.3) ocorreria em todos os catalisadores investigados.



No entanto, TORNIAINEN *et al.* (1994) observaram que a seletividade a H<sub>2</sub> é fortemente dependente do metal empregado e propuseram um mecanismo de formação de H<sub>2</sub> apresentado na Equação (2.4), que competiria com a reação apresentada na Equação (2.5).



PASSOS *et al.* (2005) investigaram o desempenho de catalisadores de Pt suportados em óxidos mistos com fórmula geral  $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$  ( $x = 0; 0,14; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) na reação de oxidação parcial do metano à pressão atmosférica,  $T = 800^\circ C$ ,  $WHSV = 520 h^{-1}$ , carga  $CH_4/O_2 = 2/1$  e vazão volumétrica de  $100 cm^3 \cdot min^{-1}$ . As conversões e as seletividades aos produtos são apresentadas na Figura 2.3.



**Figura 2.3** – (a) Conversão de metano; Seletividade a: (b)  $H_2$ ; (c)  $CO$ ; (d)  $CO_2$  para os catalisadores (■)  $Pt/CeO_2$ , (\*)  $Pt/ZrO_2$ , (▲)  $Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ , (▼)  $Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ , (●)  $Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ , (◆)  $Pt/Ce_{0,14}Zr_{0,86}O_2$ .  $T = 800^\circ C$ ,  $CH_4/O_2 = 2/1$  (Adaptado de PASSOS *et al.*, 2005).

Todos os catalisadores, com exceção do  $Pt/CeO_2$ , apresentaram atividades iniciais iguais. Os sistemas  $Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$  e  $Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2$  não perderam atividade após 24 horas de reação, o que determina sua excelente estabilidade. A seletividade a  $H_2$  permaneceu praticamente constante para os sistemas  $Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ ,  $Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  e  $Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2$  por 24 horas. Durante as reações com estes últimos três catalisadores citados, a seletividade a  $CO$  decresceu, enquanto a seletividade a  $CO_2$  aumentou expressivamente.

O trabalho de PASSOS *et al.* (2005) mostrou que o suporte escolhido tem grande influência nos mecanismos de desativação dos catalisadores. De forma geral, os catalisadores  $Pt/Ce_xZr_{1-x}O_2$  se mostraram mais estáveis em relação ao  $Pt/CeO_2$  e ao

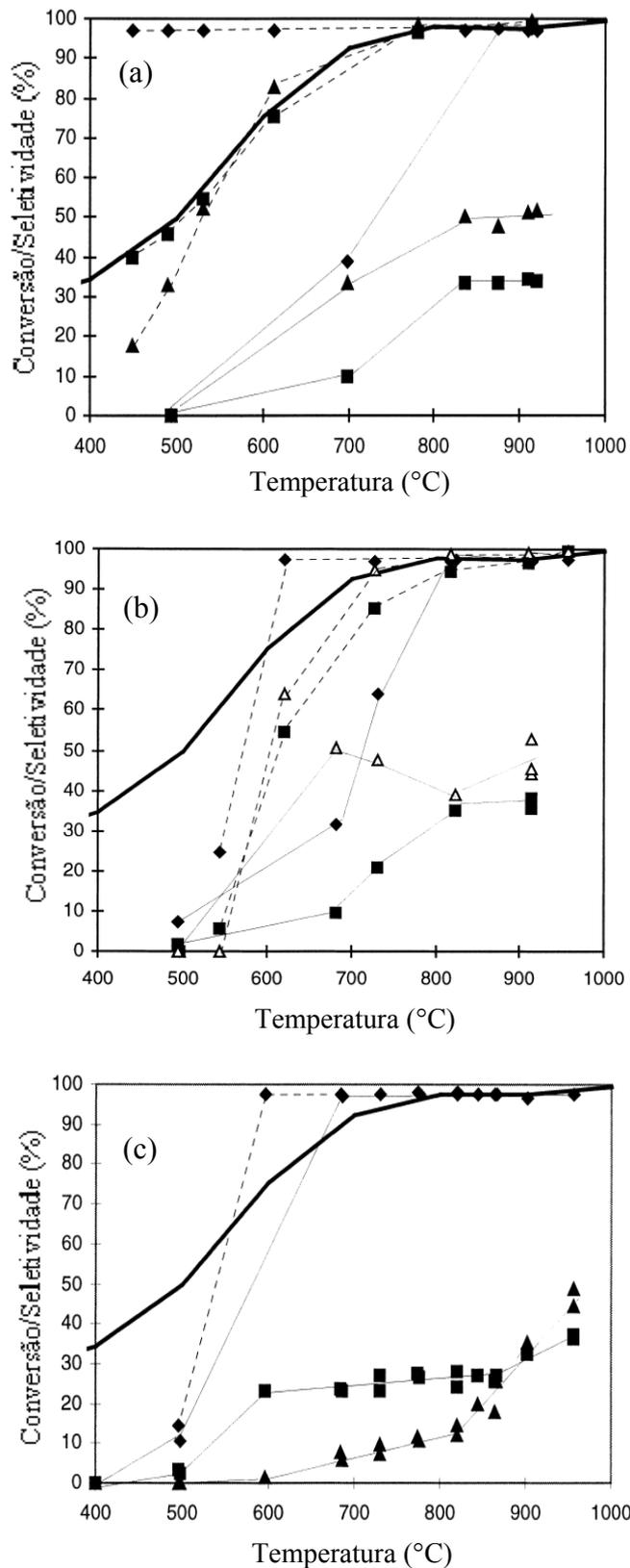
Pt/ZrO<sub>2</sub>. Segundo estes autores, a maior estabilidade está relacionada a um balanço adequado entre a habilidade de transferência de oxigênio e a dispersão metálica.

### 2.3.2 Catalisadores à base de metais não nobres

Como já exposto, a OPM pode-se processar por duas rotas, por meio do mecanismo de oxidação direta ou de oxidação indireta. Para os metais não nobres, o mecanismo indireto é preferencialmente aceito.

Catalisadores de cobalto foram estudados inicialmente por CHOUDHARY *et al.* (1992). Estes autores sintetizaram catalisadores bimetálicos à base de Co-Mg com diferentes razões dos metais. Através da utilização de catalisadores com razão Co/Mg no intervalo de 0,5 – 10, estes autores obtiveram gás de síntese com razão H<sub>2</sub>/CO na faixa de 1,8 - 2, que são valores requeridos para a síntese de metanol e reações de Fischer-Tropsch. A velocidade espacial utilizada foi de  $5,1 \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  e a razão CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 2/1. A conversão chegou a 77% nos catalisadores com razão Co/Mg = 10 na temperatura de 700°C.

SLAGTERN *et al.* (1998) investigaram a produção de gás de síntese em reatores de leito fixo por meio da reação de OPM com a utilização de catalisadores à base de Ni, Co e Fe. Estes catalisadores foram sintetizados na forma M/La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde M = Ni, Co ou Fe. A reação foi realizada através da elevação da temperatura a 920°C com posterior etapa de redução com H<sub>2</sub> puro por 1 hora, e, em seguida, a temperatura foi reduzida. Os resultados são apresentados pela Figura 2.4.



**Figura 2.4** – Reação de OPM em catalisadores M/La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) M = Ni; (b) M = Co; (c) M = Fe. Carga reacional: He/CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 85/10/5, (♦) Conversão de O<sub>2</sub>; (■) Conversão de CH<sub>4</sub>; (▲ ou Δ) Seletividade a CO; (-) Conversão de CH<sub>4</sub> no equilíbrio. As linhas cheias representam a elevação de temperatura e as linhas pontilhadas, a sua diminuição (Adaptado de SLAGTERN *et al.*, 1998).

Conforme observado por SLAGTERN *et al.* (1998), os catalisadores de Ni e Co apresentaram comportamento bastante semelhante, porém, na etapa de diminuição da temperatura, a conversão obtida com o catalisador de Co se afastou progressivamente dos valores de equilíbrio; a 550°C, a conversão foi praticamente inexistente. De acordo com ENGER *et al.* (2008), os catalisadores à base de Co geralmente fornecem menores atividades e seletividade a gás de síntese em comparação a catalisadores à base de níquel uma vez que o cobalto apresenta grande tendência a ser oxidado. Por este motivo, promotores podem ser utilizados na etapa de síntese para aumentar a redutibilidade a baixas temperaturas.

SLAGTERN *et al.* (1998) observaram que o catalisador de Fe apresentou baixa atividade catalítica e que não houve diferença significativa no seu desempenho durante as etapas de elevação e diminuição de temperatura, o que indica que o catalisador estava na mesma forma, ou seja, em estado não metálico. De acordo com estes autores, os catalisadores à base de Fe são muito mais ativos para a reação de oxidação total do metano em comparação aos catalisadores de Ni e Co.

Industrialmente, o metal utilizado para a reação de OPM é o níquel devido a sua elevada atividade para reações de reforma/oxidação, interessantes propriedades redox e custo relativamente baixo. Em contrapartida, é difícil prevenir a sinterização desse metal e a deposição de carbono em sua superfície em temperaturas mais elevadas (SILVA *et al.*, 2011).

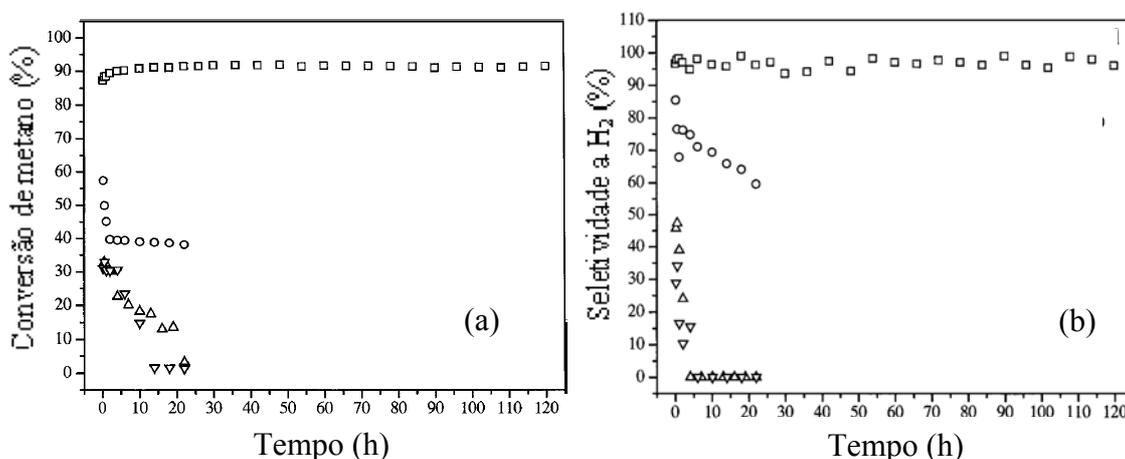
Catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são normalmente empregados em reações de OPM e atingem resultados próximos ao equilíbrio, no entanto estes catalisadores podem sofrer desativação devido à formação de espécies como NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou por depósitos de carbono, que podem reduzir o número de sítios ativos ou remover as partículas de Ni da superfície do material (ENGER *et al.*, 2008). CAO *et al.* (1997) promoveram o catalisador NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De acordo com estes autores, a adição de La diminuiu a temperatura de ignição da reação de OPM devido a sua habilidade de reduzir ou inibir a transição de fase de NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> durante a etapa de calcinação. Estes autores também identificaram a redução da quantidade de carbono depositado na superfície do catalisador após a sua promoção com La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

CHOUDHARY *et al.* (1998) estudaram a produção de gás de síntese por meio da reação de OPM em catalisadores à base de níquel e cobalto em diferentes suportes

(ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>) em tempos de contato muito baixos (GHSV = 5,2.10<sup>5</sup> cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>).

De acordo com estes autores, os catalisadores de níquel suportados em ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub> e UO<sub>2</sub> (com e sem etapa de pré-redução a 500°C) apresentaram boa atividade (ordem de atividade: NiO-ThO<sub>2</sub> > NiO-UO<sub>2</sub> > NiO-ZrO<sub>2</sub>). O catalisador NiO-TiO<sub>2</sub> apresentou atividade catalítica apreciável somente após a sua redução a 800°C. Os catalisadores NiO-TiO<sub>2</sub> e NiO-SiO<sub>2</sub> não apresentaram bons resultados para a reação. Estes dois últimos catalisadores citados desativaram muito rapidamente devido à sinterização do níquel e/ou formação de óxidos metálicos binários cataliticamente inativos. Embora alguns catalisadores apresentaram atividade considerável, todos desativaram rapidamente pela formação de carbono.

WANG E RUCKENSTEIN (2001) investigaram o efeito do suporte na reação de OPM em catalisadores de cobalto. Os suportes estudados foram óxidos metálicos alcalinos (MgO, CaO, SrO e BaO). As conversões obtidas com a utilização destes catalisadores e as seletividades a H<sub>2</sub> são mostradas na Figura 2.5.



**Figura 2.5** – (a) Conversão de metano; (b) seletividade a H<sub>2</sub> para catalisadores de cobalto suportados em óxidos metálicos alcalinos (pré-calcinados a 800°C): (□) 24%(p/p)Co/MgO; (○) 24%Co/CaO; (▽) 24%Co/SrO; (△) 24%Co/BaO. P = 1 atm, T = 850°C, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 2/1, 720.000 ml.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> (Adaptado de WANG E RUCKENSTEIN, 2001).

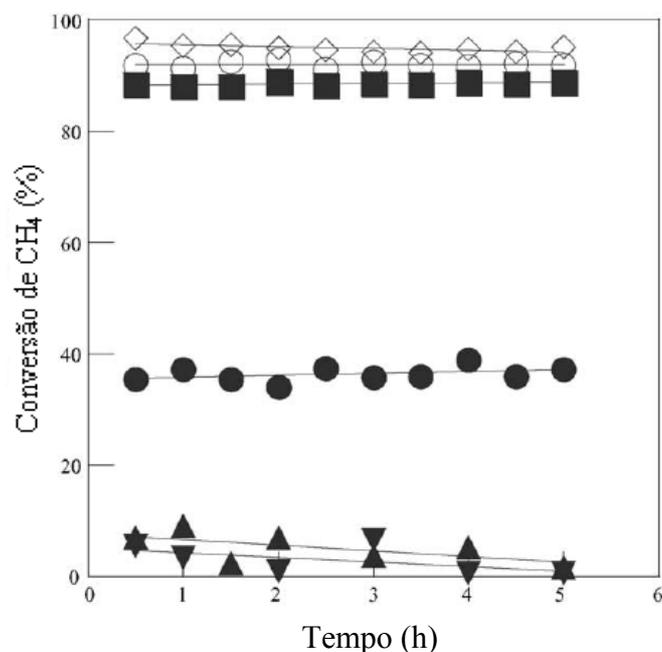
De acordo com a Figura 2.5, é possível notar que, após um período de ativação de duas horas, a conversão e a seletividade a H<sub>2</sub> permaneceram constantes durante 120 horas com a utilização do catalisador Co/MgO. Para os demais catalisadores, a

conversão inicial (após 8 minutos) e a seletividade a  $H_2$  foram muito menores, além disso, estes sistemas desativaram rapidamente.

KOH *et al.* (2007) sintetizaram catalisadores bimetálicos de Ni e Co ( $Ni_xCo_y$ , onde x e y representam os teores metálicos de 0, 1, 2 e 3% em massa;  $x + y = 3$ ) suportados em  $CaAl_2O_4/Al_2O_3$  (suporte que impede a formação da espécie  $NiAl_2O_4$ ) e estudaram seu desempenho na reação de OPM. A razão  $CH_4/O_2$  e a velocidade espacial foram respectivamente 2/1 e  $144.000\text{ cm}^3.g^{-1}.h^{-1}$ . A atividade dos catalisadores decresceu na seguinte ordem  $Ni_2Co > Ni_3 > NiCo_2 \gg \gg Co_3$ , enquanto as seletividades a CO e  $H_2$  seguiram a ordem  $Ni_2Co > Ni_3 \approx NiCo_2 > Co_3$ . A fase ativa  $Ni_2Co$  se mostrou mais resistente à formação de coque em relação ao  $Ni_3$ , que é um dos catalisadores mais empregados nesta reação.

Embora melhorias no suporte aumentem a atividade catalítica e/ou diminua a deposição de coque na superfície do catalisador, há poucos trabalhos que utilizam metais suportados em óxidos condutores de íons, como por exemplo, óxidos do tipo perovskita. De acordo com URASAKI *et al.* (2005), é esperado que a oxidação de fragmentos  $CH_x$  adsorvidos em sítios metálicos seja promovida pelo oxigênio da rede em óxidos condutores, sendo o oxigênio consumido regenerado pela corrente de vapor.

URASAKI *et al.* (2005) compararam o desempenho do catalisador  $Ni/\alpha-Al_2O_3$ , amplamente utilizado industrialmente, com catalisadores de Ni suportado em perovskitas ( $Ni/LaAlO_3$ ,  $Ni/LaFeO_3$ ,  $Ni/SrTiO_3$ ,  $Ni/BaTiO_3$  e  $Ni/La_{0,4}Ba_{0,6}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$  (LBCF)) na reação de reforma a vapor do metano. As atividades dos catalisadores suportados são apresentadas na Figura 2.6.



**Figura 2.6** – (a) Atividade catalítica de catalisadores de Ni suportado: (○) Ni/LaAlO<sub>3</sub>; (■) Ni/SrTiO<sub>3</sub>; (●) Ni/LaFeO<sub>3</sub>; (▲) Ni/BaTiO<sub>3</sub>; (▼) Ni/LBCF; (◇) Ni/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de reforma a vapor do metano. T = 800°C, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> = 2/1, W/F = 1,58 g.h.mol<sup>-1</sup> (Adaptado de URASAKI *et al.*, 2005).

De acordo com URASAKI *et al.* (2005), as atividades dos catalisadores Ni/LaAlO<sub>3</sub> e Ni/SrTiO<sub>3</sub> foram comparáveis à atividade do Ni/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de reforma a vapor do metano. Em contrapartida, o sistema Ni/LaFeO<sub>3</sub> apresentou uma atividade menor que os sistemas citados e os catalisadores Ni/BaTiO<sub>3</sub> e Ni/LBCF foram pouco ativos para a reação. Estes autores sugerem que o oxigênio da rede dos óxidos mistos com estrutura perovskita LaAlO<sub>3</sub> e SrTiO<sub>3</sub> acessa prontamente os fragmentos CH<sub>x</sub> adsorvidos nos sítios de níquel devido à grande quantidade de oxigênio da rede próximo à superfície da perovskita e interfaces entre as partículas de níquel e o suporte. Deste modo, estes dois catalisadores atuam promovendo a oxidação dos fragmentos CH<sub>x</sub> adsorvidos nos sítios de níquel e consequentemente dificultando a formação e deposição de espécies inativas de carbono.

## 2.4 Formação de carbono em reações com metano

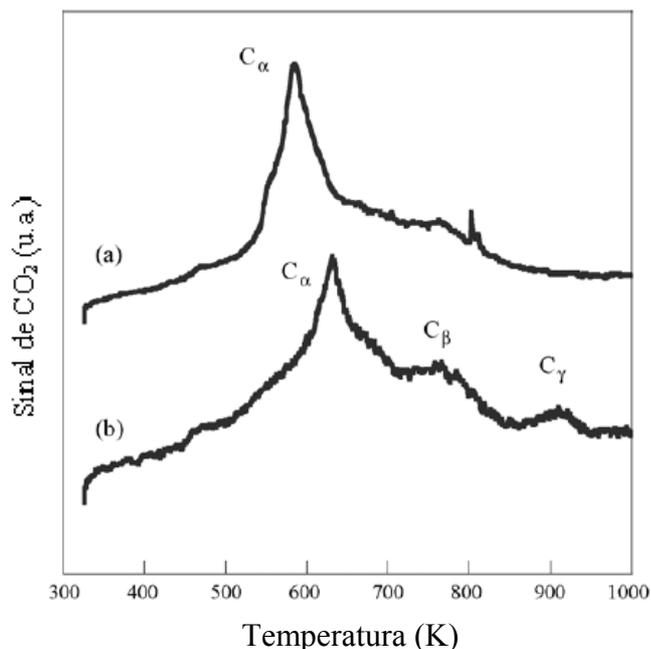
O tipo de carbono formado e o mecanismo de desativação do catalisador dependem da natureza do metal empregado. Depósitos de carbono, incluindo tanto carbono filamentosos quanto carbono amorfo são facilmente encontrados em catalisadores à base de Ni e Co (LIMA *et al.*, 2010). Do ponto de vista industrial, o

desenvolvimento de catalisadores de níquel com maior resistência à formação de coque é um dos maiores objetivos da atualidade (URASAKI *et al.*, 2005).

TORNIAINEN *et al.* (1994) investigaram a formação de espécies de carbono na superfície de diferentes catalisadores. Estes autores não observaram a formação de coque em catalisadores de Rh e Ir suportados em monolitos de alumina depois de 8 horas de reação de OPM com a utilização de carga com razão  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  variando na faixa de 1,5 - 2. De acordo com os autores, o catalisador à base de Pt apresentou formação de coque, porém sem expressiva desativação, enquanto o catalisador de Pd desativou devido à elevada formação de coque. A conversão neste último caso caiu de 52 para 28% em 2,5 horas. O catalisador de Pd- $\text{La}_2\text{O}_3$  assim como o de Pd apresentou rápida desativação. No caso do Pd- $\text{La}_2\text{O}_3$ , no entanto, o carbono depositado apresentou morfologia filamentososa.

CHOUDHARY *et al.* (1998) reportaram que a adição de cobalto em catalisadores de níquel reduz a taxa de formação de carbono, porém esta adição acarreta em perda de atividade, o que não significa que o cobalto é um catalisador pior. Esta perda de atividade está relacionada ao fato de que catalisadores de cobalto são fortemente afetados pela natureza do suporte, temperatura de calcinação e teor metálico (WANG E RUCKENSTEIN, 2001).

URASAKI *et al.* (2005) compararam a formação de coque em catalisadores de níquel suportado ( $\text{Ni}/\text{LaAlO}_3$  e  $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) após sua utilização na reação de reforma a vapor do metano a  $800^\circ\text{C}$ , 0,1 MPa, razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1/1$  durante 24 horas. A quantidade e as características do carbono depositado foram avaliadas por experimentos de oxidação à temperatura programada (TPO). Os resultados são apresentados na Figura 2.7.



**Figura 2.7** – Oxidação à temperatura programada (TPO) para os catalisadores: (a) Ni/LaAlO<sub>3</sub>; (b) Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após 24 horas de reação de reforma a vapor do metano (Adaptado de URASAKI *et al.*, 2005).

No caso do sistema Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, três picos foram observados em torno de 623, 773 e 923K, enquanto que o catalisador Ni/LaAlO<sub>3</sub> apresentou menor quantidade de carbono depositado e apenas um pico centrado em 623K no perfil de TPO. A quantidade de espécies de carbono oxidadas na temperatura de 623K foi praticamente igual para os dois catalisadores. Estas espécies receberam a denominação de C <sub>$\alpha$</sub>  e parecem não ter influência na desativação do catalisador uma vez que reagiriam, segundo URASAKI *et al.* (2005), com o vapor gerando CO e CO<sub>2</sub>, que seriam rapidamente removidos da superfície do catalisador.

No entanto, as espécies oxidadas em temperaturas mais elevadas, em 773K (carbono denominado C <sub>$\beta$</sub> ) e em 923K (carbono denominado C <sub>$\gamma$</sub> ) foram formadas apenas na superfície do catalisador Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A formação e acumulação destas espécies poderiam ter causado a desativação do catalisador, através do recobrimento dos sítios ativos metálicos de níquel. Estas espécies não podem ser facilmente eliminadas com vapor. Deste modo, URASAKI *et al.* (2005) sugeriram que o catalisador Ni/LaAlO<sub>3</sub> suprime a formação das espécies C <sub>$\beta$</sub>  e C <sub>$\gamma$</sub> , mantendo a atividade catalítica visto que o oxigênio da rede da perovskita LaAlO<sub>3</sub> promove a oxidação destas espécies.

## Capítulo 3

### Catalisadores monolíticos

#### 3.1 Generalidades

O termo monolito tem origem grega (*mono* = único, *lithos* = pedra) e se refere a um bloco uniforme de um único material formado por pequenos canais paralelos (0,5-4 mm de diâmetro) separados por paredes catalíticas (HECK *et al.*, 2001, NIJHUIS *et al.*, 2001). Na catálise heterogênea, estas estruturas têm sido aplicadas geralmente como suportes de um componente cataliticamente ativo ou como catalisador propriamente dito (TOMAŠIĆ E JOVIĆ, 2006).

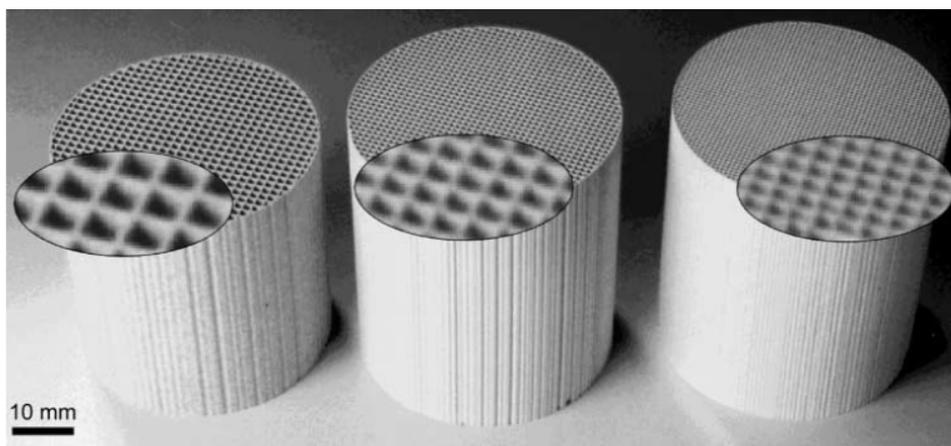
Os monolitos podem ser classificados de acordo com seu material de construção em cerâmicos ou metálicos. As estruturas cerâmicas mais comuns são de corderita ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), tal popularidade advém da adequabilidade deste material às exigências da indústria automobilística (NIJHUIS *et al.*, 2001, VILLEGAS *et al.*, 2007). Desta forma, estima-se que mais de 90% dos catalisadores monolíticos usados na limpeza dos gases de exaustão de veículos são de corderita (TOMAŠIĆ E JOVIĆ, 2006).

Os monolitos metálicos geralmente são produzidos em aço inoxidável ou ligas metálicas e a grande maioria é não porosa (TOMAŠIĆ E JOVIĆ, 2006). O desenvolvimento dos monolitos metálicos teve início na década de 1960, impulsionado pela necessidade da indústria química. Sua utilização na limpeza de gases de exaustão de veículos teve início nos anos 1980 (TOMAŠIĆ, 2007). Todavia, esta classe de monolitos apresenta sérios problemas de adesão da fase ativa, tornando necessário o uso de procedimentos apropriados que criem uma camada óxida em sua superfície antes dos mesmos serem recobertos com outra fase óxida ou com a fase ativa do catalisador (GEUS E VAN GIEZEN, 1999).

Outros materiais como SiC, B<sub>4</sub>C, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN, AlN, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZrSiO<sub>4</sub>, ZrB<sub>2</sub>, mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·TiO<sub>2</sub>, LiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SiO<sub>2</sub> também são utilizados na preparação de catalisadores monolíticos (TOMAŠIĆ E JOVIĆ, 2006). De forma geral, muitos materiais inorgânicos utilizados como suportes catalíticos em química

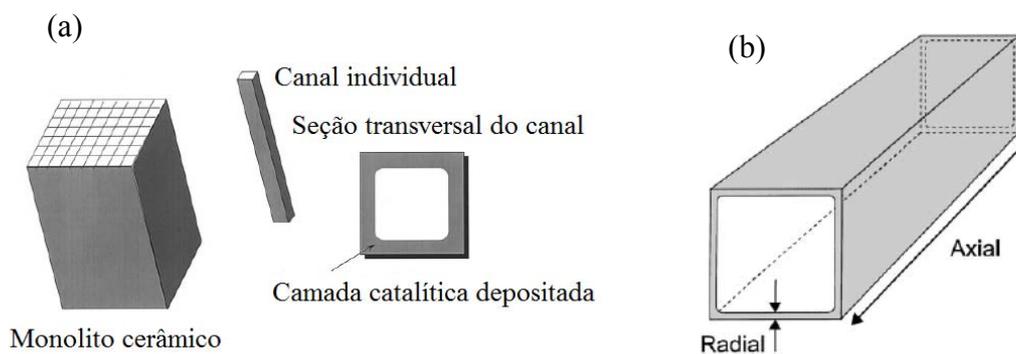
convencional ou em aplicações de refinamento podem ser extrudados na forma de monolitos (WILLIAMS, 2001).

O número de canais, seus diâmetros e a espessura das paredes determinam a densidade de célula, expressa como *cells per square inch (cspi)* (HECK *et al.*, 2001). Os monolitos cerâmicos são disponibilizados com densidade de célula na faixa de 25-1600 *cspi*, o que corresponde a um tamanho de célula de 5 - 0,6 mm, na mesma ordem. A Figura 3.1 apresenta suportes de corderita com diferentes tamanhos de célula.



**Figura 3.1** – Fotografias de suportes monolíticos de corderita com 200, 400 e 600 *cspi*, da esquerda para a direita (NIJHUIS *et al.*, 2001).

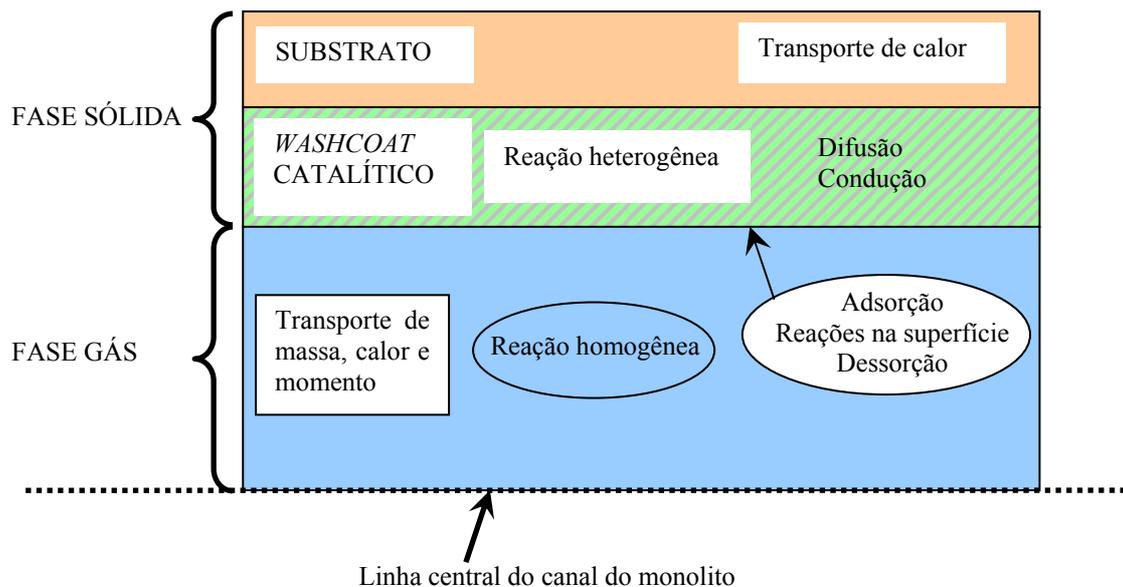
Os catalisadores monolíticos diferem de duas formas dos catalisadores convencionais: no tamanho de partícula (dimensões características) e na fração de vazios das partículas. As estruturas monolíticas apresentam duas dimensões características, que são a espessura de recobrimento das paredes catalíticas (usualmente  $\approx 50\mu\text{m}$ ) e o comprimento do canal conforme ilustrado pela Figura 3.2.



**Figura 3.2** – (a) Monólito, canal individual e seção transversal do canal (Adaptado de GEUS e VAN GIEZEN, 1999); (b) Dimensões características de um canal monolítico. Direção axial (comprimento do canal) e direção radial (espessura da parede catalítica) (Adaptado de VERGUNST *et al.*, 2001).

As estruturas monolíticas podem apresentar diferentes dimensões e geometrias. Geralmente, os monólitos são elípticos ou quadrados e os canais podem ser retangulares, quadrados, triangulares ou hexagonais. Os monólitos cerâmicos utilizados como suportes de catalisadores em purificadores de exaustão de veículos automotivos consistem de arranjos empacotados fechados com pequenos canais quadrados. As paredes dos canais podem ter diferentes espessuras (KAPTEIJN *et al.*, 2001, HECK *et al.*, 2001).

Os reatores monolíticos são sistemas complexos em cujos canais ocorre uma série de fenômenos físico-químicos conforme esquematizado na Figura 3.3.



**Figura 3.3** – Fenômenos de transferência no canal de um reator monolítico (Adaptado de TOMAŠIĆ, 2007).

A Figura 3.3 mostra que tanto reações em fase homogênea quanto em fase heterogênea podem ocorrer neste tipo de sistema catalítico a depender das condições de fluxo, composição e de várias outras variáveis. São sistemas altamente complexos com transferência simultânea de momento, calor e massa.

Monolitos são suportes altamente anisotrópicos e os fenômenos de transporte ocorrem não apenas na extensão dos canais (direção axial), mas também na espessura das paredes e entre os macroporos do suporte primário e o material *washcoated* (direção radial) (VILLEGAS *et al.*, 2007).

Os catalisadores monolíticos apresentam uma série de vantagens em relação aos catalisadores convencionais, tais como a boa transferência de massa entre as fases, a fácil separação dos produtos, as boas propriedades térmicas e mecânicas, as paredes finas, os curtos caminhos difusionais, o fácil *scale up* e a baixa perda de carga, o que os torna particularmente adaptados a altas velocidades espaciais de gás (AGRAFIOTIS E TSETSEKOU, 2002, TOMAŠIĆ E JOVIĆ, 2006, GUETTEL *et al.*, 2008, VILLEGAS *et al.*, 2007, WILLIAMS, 2001). A inexpressiva perda de carga nestas estruturas se deve à elevada área frontal e conseqüentemente à baixa resistência ao fluxo (HECK *et al.*, 2001).

Reatores monolíticos são também intrinsecamente mais seguros que os demais tipos de reatores, como por exemplo, os reatores de lama (*slurry reactor*) e os reatores

de leito gotejante (*trickle bed reactor*) para aplicações em reações multifásicas uma vez que seus canais não possuem comunicação radial em termos de transferência de massa. Adicionalmente quando a alimentação de líquido ou de gás é interrompida, os canais são rapidamente esvaziados (KAPTEIJN *et al.*, 2001).

Os reatores monolíticos têm potencial para substituir reatores de leito fixo ou reatores de lama para determinadas reações (WILLIAMS, 2001). Em contraste aos catalisadores de leito fluidizado, não há necessidade da separação do catalisador e há pouco perigo de atrito, pois não há movimento relativo das partículas (GUETTEL *et al.*, 2008, KAPTEIJN *et al.*, 2001). A desativação de catalisadores monolíticos é também muito menor em relação a catalisadores em pó com mesma composição química (CIMINO *et al.*, 2002).

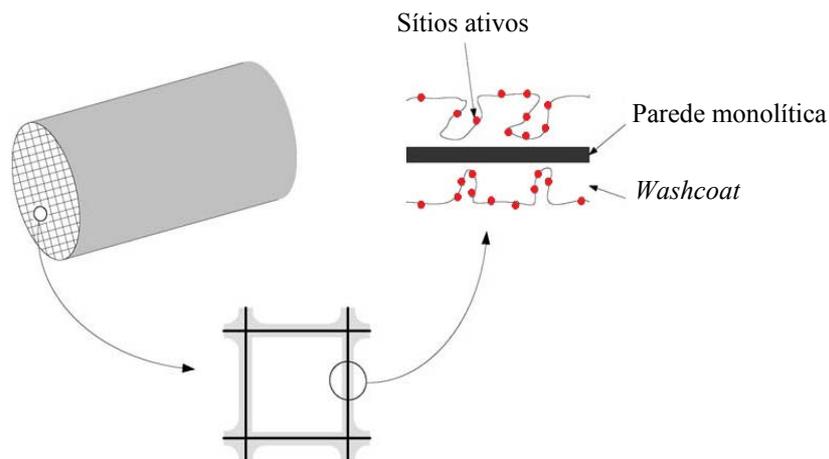
Para serem eficientes, os monolitos precisam atender a uma série de requisitos que incluem baixa capacidade térmica, elevada estabilidade mecânica e química, resistência a altas temperaturas, choques térmicos, vibrações e modificações da composição de alimentação. Devem possuir boa condutividade térmica para que o catalisador possa entrar rapidamente em equilíbrio térmico com o sistema reacional (TOMAŠIĆ E JOVIĆ, 2006).

Em se tratando de estruturas monolíticas cerâmicas, a corderita, em particular, apresenta diversas vantagens dentre as quais pode-se citar a elevada resistência mecânica, a resistência a choques térmicos devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica, as boas propriedades refratárias e a boa compatibilidade com as fases a serem depositadas em sua superfície (WILLIAMS, 2001, VILLEGAS *et al.*, 2007, LABHSETWAR *et al.*, 2006).

Os monolitos cerâmicos apresentam, no entanto, algumas desvantagens, como por exemplo, risco de quebra da estrutura sob condições de rápidas variações de temperatura, preparação mais complexa e cara em relação a catalisadores convencionais, transferência de massa radial entre canais adjacentes limitada e transferência de calor radial apenas por condução através das paredes quando estas são não porosas (GUETTEL *et al.*, 2008, HECK *et al.*, 2001, NIJHUIS *et al.*, 2001).

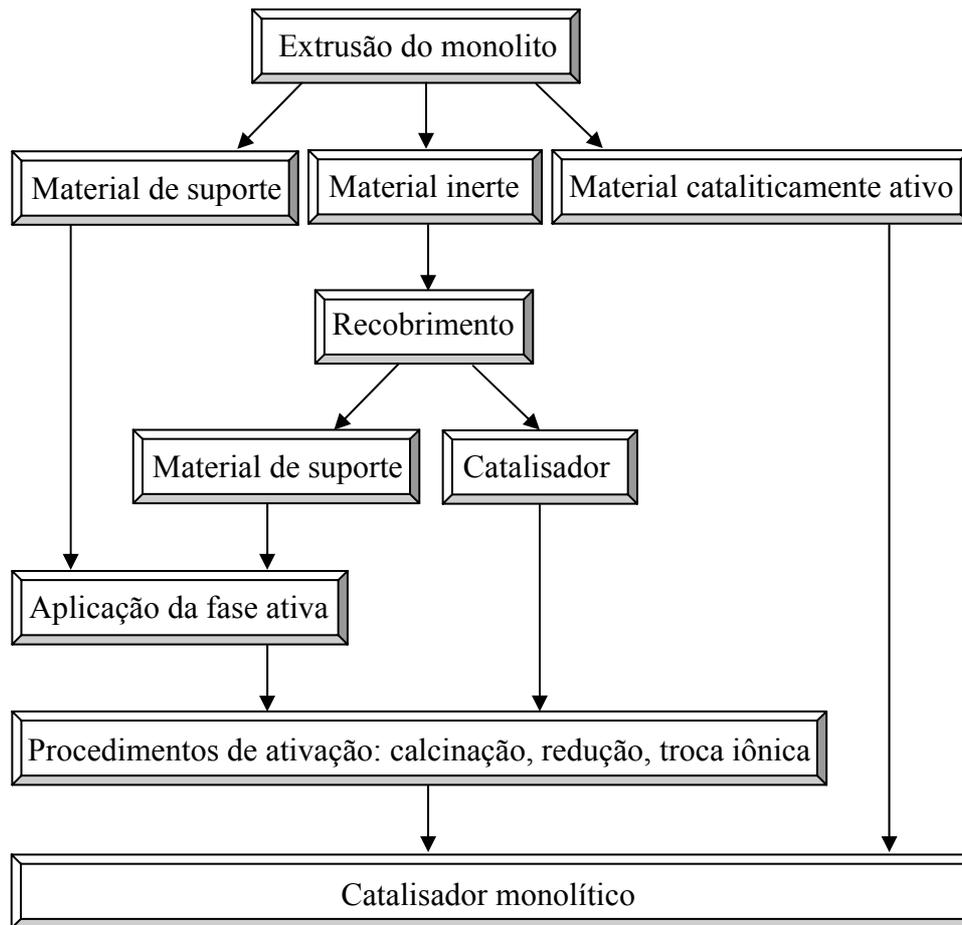
### 3.2 Métodos de preparação da estrutura monolítica

A Figura 3.4 ilustra os constituintes de um catalisador monolítico, enquanto a Figura 3.5 resume esquematicamente as etapas necessárias e as rotas que podem ser seguidas para a preparação de catalisadores monolíticos dependendo da finalidade de aplicação do sistema.



**Figura 3.4** – Representação esquemática de um catalisador monolítico (Adaptado de TOMAŠIĆ E JOVIĆ, 2006).

Na Figura 3.4, é possível observar o reator monolítico com detalhe para um de seus canais e, em um nível de escala ainda menor, é possível visualizar a parede catalítica desse canal. Sobre a parede inerte constituente da estrutura catalítica é mostrada uma fase porosa, conhecida como suporte secundário ou fase *washcoat*. A porosidade conferida por este suporte permite a deposição dos sítios ativos de uma determinada reação de interesse, destacados em círculos.



**Figura 3.5** – Representação esquemática das rotas de obtenção de um catalisador monolítico (Adaptado de NIJHUIS *et al.*, 2001).

A maior parte dos monolitos é obtida por processos de extrusão (TOMAŠIĆ E JOVIĆ, 2006). Se o material de construção do monolito é cataliticamente ativo para a reação de interesse, nenhuma modificação se faz necessária. Caso contrário, ao menos uma etapa de tratamento é requerida.

Muitos materiais monolíticos são inertes e macroporosos e, por este motivo, precisam ser recobertos inicialmente com uma camada que confira porosidade adequada ao catalisador, conhecida como suporte secundário e, posteriormente com a fase ativa. Outra opção é primeiramente depositar a fase ativa sobre o suporte secundário e, em seguida, depositar este conjunto sobre o suporte primário (a estrutura monolítica).

Em casos em que o monolito já se apresenta no material de suporte ou então possui área específica considerável, apenas a fase ativa precisa ser depositada. Após a deposição, o catalisador é obtido através de métodos como calcinação, redução e/ou troca iônica.

Um catalisador monolítico normalmente é preparado pela aplicação de uma camada de um componente cataliticamente ativo ou de um suporte secundário, como  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e zeólitas, contendo um ou mais compostos cataliticamente ativos sobre as paredes de sua estrutura, sendo este recobrimento conhecido como *coating* ou *washcoating* (TOMAŠIĆ E JOVIĆ, 2006).

Alguns termos no campo de revestimento de catalisadores monolíticos são importantes. O termo *washcoating*, como já colocado, é o nome dado ao método que consiste em inserir o monolito em uma suspensão ou sol-gel apropriado para a finalidade durante um intervalo de tempo. Outro termo empregado é o *dip coating*, que se refere ao método que consiste em imergir o monolito no meio e rapidamente retirá-lo. Outros termos também são empregados para denominação de métodos, como *spray coating* cujo procedimento se diferencia dos demais pela aplicação em spray do material suspenso, ao invés de se imergir a estrutura em uma suspensão e *orbital stirring*, procedimento no qual o monolito é imerso em uma suspensão e o sistema apresenta um movimento orbital (SCHUESSLER *et al.*, 2003, ARENDT *et al.*, 2008).

### 3.2.1 Aplicação do suporte secundário

A superfície específica das estruturas monolíticas é inexpressiva. Por este motivo, o monolito (suporte primário) deve ser recoberto com um suporte secundário, que geralmente consiste de uma camada de um óxido metálico poroso, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , entre outros (TOMAŠIĆ E JOVIĆ, 2006). Mais além, esta camada óxida também tem a função de melhorar a interação entre a fase ativa e o suporte inerte e aumentar o tempo de vida do catalisador estruturado (MEILLE, 2006, NIJHUIS *et al.*, 2001).

O suporte secundário pode ser depositado basicamente por dois modos: deposição da camada nos macroporos do suporte primário ou aplicação da camada sobre as paredes monolíticas.

O preenchimento dos poros resulta em uma maior interação entre os suportes primário e secundário, no entanto a quantidade de material depositado é limitada à área do material inerte. Em contrapartida, a aplicação da camada de *washcoat* permite maiores teores de material ativo depositado e diminui o caminho difusional das moléculas aos centros ativos (NIJHUIS *et al.*, 2001).

Em se tratando de monolitos cerâmicos, o suporte secundário pode ser aplicado por diversos métodos, dentre os quais de destacam:

- soluções coloidais do suporte adequado;
- método sol-gel;
- suspensões adequadas.

Com a utilização de soluções coloidais, as partículas preenchem os poros do suporte primário. No método sol-gel, a fase líquida contém os precursores do suporte secundário. A vantagem do método sol-gel é que a camada depositada consegue acessar todos os poros do suporte primário (NIJHUIS *et al.*, 2001).

De acordo com NIJHUIS *et al.* (2001), o método sol-gel consiste em um procedimento hidrolítico, ou seja, na hidrólise de alcóxidos apropriados na presença de ácido ou de base, seguido por uma policondensação, como apresentado a seguir.

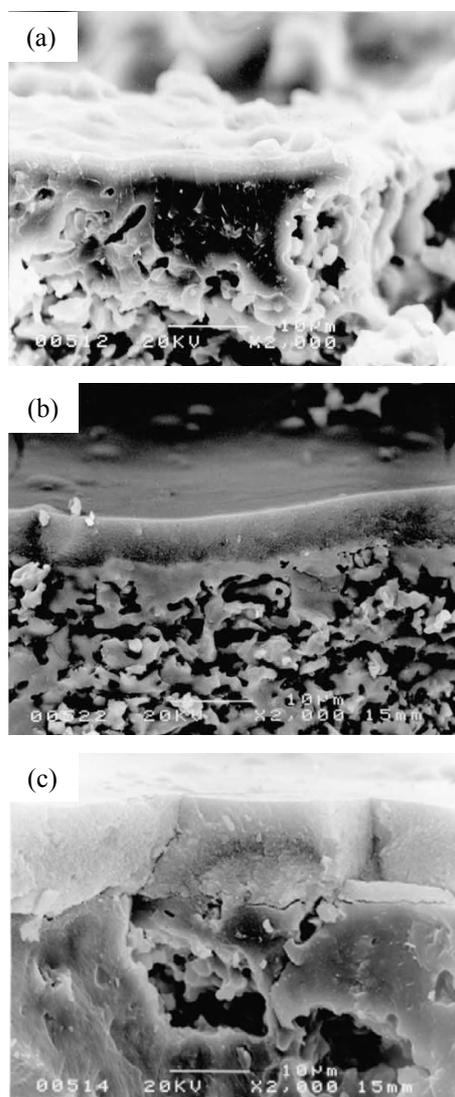


Vários podem ser os precursores de alumínio, como pseudo-boemita ( $AlO(OH).xH_2O$ ), alcóxido de alumínio, etc.

As rotas por sol-gel apresentam diversas vantagens como produtos com elevada superfície específica, fácil e controlável incorporação de outros compostos (estabilizantes ou promotores) e fácil moldagem da camada de alumina ao suporte. No entanto, muitas variáveis devem ser levadas em conta neste processo de deposição como viscosidade e tamanho de partícula do sol, porosidade e distribuição de tamanho de poros do suporte (AGRAFIOTIS E TSETSEKOU, 2002).

AGRAFIOTIS E TSETSEKOU (2002) observaram a dependência da espessura de uma camada de alumina depositada sobre um substrato cerâmico pelo método de sol-

gel com a viscosidade do sol conforme as imagens de microscopia eletrônica de varredura reportadas pela Figura 3.6.



**Figura 3.6** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da camada de alumina depositada sobre substratos monolíticos pelo método sol-gel com diferentes viscosidades do sol: (a) 27,5 mPa.s; (b) 80,6 mPa.s; (c) 1160 mPa.s (Adaptado de AGRAFIOTIS E TSETSEKOU, 2002).

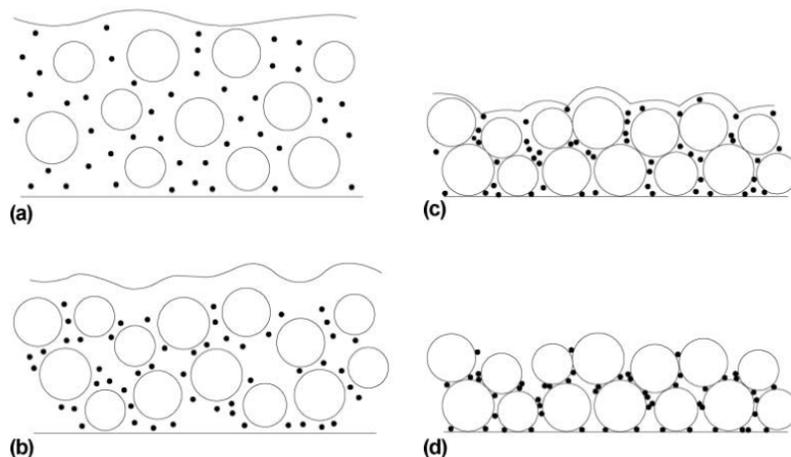
Na Figura 3.6a, é possível perceber que a menor viscosidade do sol resultou na menor espessura da camada depositada. Formou-se uma camada plana na superfície externa com espessura em torno de 1 - 2  $\mu\text{m}$ . As Figuras 3.6(b, c) apresentam as camadas depositadas em condições em que a viscosidade do sol foi gradualmente aumentada. As espessuras nesses casos foram aproximadamente de 7 e 10  $\mu\text{m}$ , respectivamente. As imagens são apresentadas com o mesmo aumento de 2000 vezes e

todas as amostras foram impregnadas utilizando a mesma metodologia. A espessura da camada depositada é reflexo da quantidade de aumento de massa obtida, que no caso apresentado foi de 1,86, 3,61 e 7,8%, na mesma ordem.

Todos os métodos baseados na dispersão de um material em uma fase líquida são chamados de métodos de deposição por suspensão (MEILLE, 2006). O princípio básico destes métodos é mostrado na Figura 3.7. Partículas relativamente grandes a serem depositadas estão presentes na suspensão juntamente com partículas de ligantes, tipicamente duas ordens de magnitude menor em tamanho. Esta suspensão é posta em contato com as paredes do monolito e a secagem tem início lentamente. Inicialmente apenas as partículas grandes se tocam, enquanto o líquido começa a evaporar. Com a continuação da evaporação, as partículas de ligante se deslocam por forças capilares para os locais em que as grandes partículas se tocam.

Como a deposição é realizada com a utilização de partículas relativamente grandes, a superfície de contato entre as partículas e o suporte é pequena. Desta forma, um agente de ligação deve ser utilizado para aumentar a superfície de contato e melhorar a aderência das partículas ao suporte.

As principais vantagens na utilização de suspensões compreendem um menor caminho difusional dos reagentes aos sítios ativos através dos canais e maior capacidade de material depositado em função de não haver a limitação dos macroporos do monolito. O tamanho das partículas suspensas costuma ser da ordem de grandeza dos poros do suporte primário (NIJHUIS *et al.*, 2001).



**Figura 3.7** – Representação esquemática da deposição de uma camada de suporte secundário sobre um monolito através da utilização de suspensão adequada. Círculos grandes brancos representam as partículas de suporte e círculos pequenos pretos, o ligante. (a) a suspensão inicial; (b) o ligante se desloca por forças capilares aos pontos de contato entre as partículas de suporte; (c) o ligante causa a aproximação das partículas de suporte; (d) as partículas de suporte promovem aderência adequada da camada depositada ao substrato (Adaptado de NIJHUIS *et al.*, 2001).

Entre os materiais adotados como suporte secundário, a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  com a adição de terras raras é um dos mais comuns, pois a alumina pode manter uma elevada superfície específica em uma ampla faixa de temperatura (600 - 1000°C). Os procedimentos preferenciais de aplicação da alumina sobre as paredes dos monolitos são o *dip coating* ou o *washcoating*. Nestes procedimentos, os canais dos monolitos são preenchidos com uma suspensão do suporte secundário e como resultado uma camada sólida é depositada nas paredes dos seus canais. Após o excesso de solução ser retirado com ar, o monolito recebe tratamento térmico adequado (AGRAFIOTIS E TSETSEKOU, 2002).

Aluminas hidratadas (pseudo-boemitas –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e gibsitais –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) são muitas vezes utilizadas para deposição por *washcoating* devido à sua elevada dispersão em água. Suas suspensões tendem a adquirir um aspecto gelatinoso com o passar do tempo, por isso esse método de deposição é conhecido como sol-gel (NIJHUIS *et al.*, 2001). Suspensões de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comerciais com tamanho de partícula adequado podem ser utilizadas diretamente, nesse caso, a preparação é conhecida como *washcoating* em suspensão (VALENTINI *et al.*, 2001).

O suporte secundário deve aderir adequadamente ao material inerte e é fundamental que o mesmo tenha uma expansão térmica da mesma ordem de magnitude do monolito para evitar rupturas e/ou rachaduras (TOMAŠIĆ E JOVIĆ, 2006). A

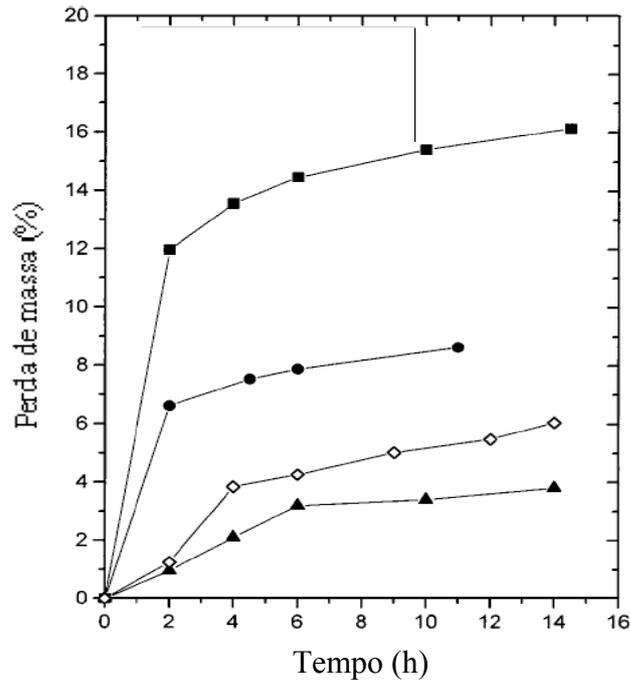
camada depositada geralmente não é uniforme; nos cantos dos canais camadas mais espessas são preferencialmente encontradas (GEUS E VAN GIEZEN, 1999).

### 3.2.2 Aplicação da fase ativa

Após a aplicação do suporte secundário, a estrutura é recoberta com um componente cataliticamente ativo por métodos convencionais de preparação de catalisadores como impregnação, adsorção, troca iônica, (co) precipitação, deposição-precipitação, método sol-gel, *dip coating* em suspensão, entre outros (TOMAŠIĆ E JOVIĆ, 2006, VERGUNST *et al.*, 2001).

O tamanho das partículas tem grande influência na adesão da fase ativa ao substrato (MEILLE, 2006). AGRAFIOTIS *et al.* (1999) estudaram a aderência de aluminas com diferentes tamanhos de partícula sobre substratos cerâmicos. Após a deposição das partículas, os suportes foram submetidos a um fluxo de ar quente simulando as condições dos sistemas de exaustão de veículos ( $T = 800^{\circ}\text{C}$  e velocidade espacial =  $1000\text{ h}^{-1}$ ). Os resultados são resumidos no gráfico apresentando na Figura 3.8.

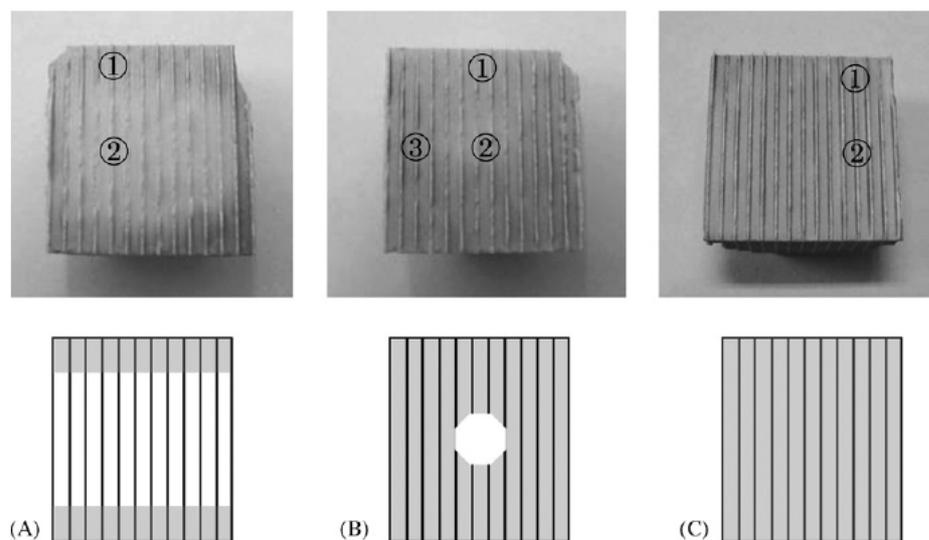
É possível perceber que quanto menor o tamanho de partícula presente na suspensão, maior é a sua aderência ao suporte e menor é a perda de massa ao longo do teste. Após 16 horas de exposição ao ar quente, os substratos revestidos com camadas de alumina depositadas através da sua imersão em suspensões com partículas de tamanho  $d_{90} = 52, 17$  e  $2\ \mu\text{m}$  sofreram uma perda de massa de 16, 8 e 4%, respectivamente.



**Figura 3.8** – Perda de massa de alumina em função do tempo de exposição ao ar quente, (■)  $\gamma$ -alumina  $d_{90} = 52 \mu\text{m}$ ; (●)  $\gamma$ -alumina  $d_{90} = 17 \mu\text{m}$ ; (▲)  $\gamma$ -alumina  $d_{90} = 2 \mu\text{m}$ ; (◇) catalisador comercial.  $D_{90} = 90\%$  das partículas são menores que - (Adaptado de AGRAFIOTIS *et al.*, 1999).

A secagem dos monolitos é uma etapa importante que pode resultar em uma distribuição desigual dos metais na superfície. Tal fato se deve à complexa porosidade do sistema (macroporos da corderita, micro ou mesoporos da fase depositada) e à estrutura particular dos canais em que a evaporação do solvente leva à migração do líquido do centro para as extremidades dos monolitos, favorecendo a acumulação dos metais (VILLEGAS *et al.*, 2007).

VILLEGAS *et al.* (2007) investigaram, através de análises de XPS e EDS, o efeito de diferentes procedimentos de secagem sobre a distribuição de Ni em catalisadores monolíticos preparados de acordo com a mesma metodologia. As imagens apresentadas na Figura 3.9 ilustram e esquematizam a distribuição de Ni nestes catalisadores.



**Figura 3.9** – Seção axial de monolitos impregnados com Ni obtidos após secagem (a) em forno a 100°C; (b) à temperatura ambiente; (c) em forno micro-ondas. Após a secagem, os monolitos foram calcinados a 550°C. Os números indicam os lugares em que análises de EDS e XPS foram realizadas (VILLEGAS *et al.*, 2007).

Os monolitos secos em forno a 100°C apresentaram uma redistribuição axial de Ni durante a secagem devido ao gradiente de umidade existente entre o interior e o exterior dos canais, como apresentado pela Figura 3.9a. Adicionalmente a concentração de Ni apresentou uma distribuição radial, estando mais concentrado na superfície externa da camada de alumina previamente depositada, o que provavelmente ocorreu devido à migração do metal dos macroporos da corderita para os microporos da alumina.

A secagem dos monolitos apresentados pela Figura 3.9b foi realizada à temperatura ambiente por um período longo de tempo (duas semanas). Nota-se que o gradiente de umidade ao longo dos canais foi menor e o metal parece estar mais homogeneamente distribuído. Apenas uma pequena zona de menor concentração de Ni aparece no centro do monolito (Figura 3.9b), provavelmente devido ao fato de esta região não estar completamente seca e quando ocorreu a etapa de calcinação, houve migração de metal desta zona. A Figura 3.9c demonstra que com a utilização de micro-ondas, o fornecimento de calor é mais homogêneo em todo o monolito, e a evaporação não ocorre apenas nas extremidades, mas também no interior dos canais.

### 3.3 Aplicações das estruturas monolíticas na catálise heterogênea

Os catalisadores monolíticos são sistemas reacionais multifuncionais com eficiente contato dos reagentes com a fase ativa e com possibilidade de combinação dos processos de reação e de separação. Desta forma, os monolitos combinam as vantagens dos reatores multifásicos convencionais com a remoção de suas desvantagens, como a perda de carga através do leito catalítico (TOMAŠIĆ E JOVIĆ, 2006).

Os monolitos exibem propriedades favoráveis no que diz respeito a altas taxas de reação, elevada seletividade e baixo consumo energético. Possuem também elevada flexibilidade de operação, podendo ser usados em processos semi-batelada, batelada, processos contínuos e transientes (KAPTEIJN *et al.*, 2001).

A principal aplicação dos monolitos como catalisadores está relacionada ao combate da poluição causada por veículos, decomposição do ozônio em aviões, redução seletiva dos chamados NO<sub>x</sub>, destruição de compostos organo-voláteis (VOCs) e combustão catalítica (WILLIAMS, 2001, TOMAŠIĆ E JOVIĆ, 2006). KAPTEIJN *et al.* (2001) afirmaram que a utilização de catalisadores monolíticos em sistema de limpeza de gases de exaustão foi, sem exagero, uma das maiores contribuições nas últimas décadas da ciência e tecnologia à qualidade do meio-ambiente.

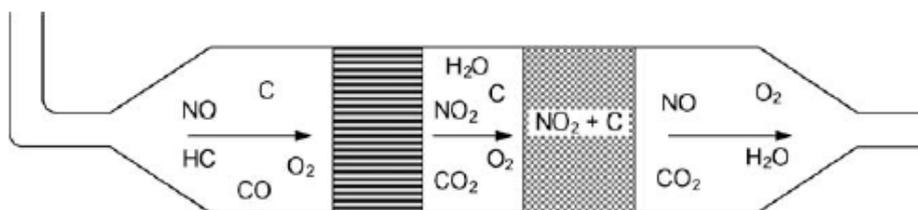
Nas aplicações de controle das emissões por fontes móveis, tanto monolitos cerâmicos quanto metálicos têm sido adotados como padrão. Eles são normalmente conhecidos como catalisadores de três vias, pois permitem a remoção simultânea de NO<sub>x</sub>, CO e hidrocarbonetos (TOMAŠIĆ, 2007).

WILLIAMS (2001) apresenta uma série de aplicações de substratos cerâmicos de corderita, destacando-se o controle de emissões automotivas, filtração de particulados oriundos do diesel, controle de emissões de fontes estacionárias, armazenamento de gás natural, purificação de ar de interiores, abatimento de ozônio, filtração de água, ultrafiltração, incineração catalítica e suporte catalítico de processos químicos.

A grande vantagem da aplicação de monolitos cerâmicos como filtros em incineradores e máquinas a diesel é que estes materiais atuam como separadores físicos de partículas sólidas (cinzas e poeira) e simultaneamente permitem a oxidação e/ou

redução de outros poluentes, tais como VOCs, CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> (TOMAŠIĆ E JOVIĆ, 2006).

Filtros de regeneração contínua foram desenvolvidos com o intuito de resolver problemas relacionados à simultânea remoção de particulados e óxidos de nitrogênio oriundos de gases de exaustão gerados pela combustão de combustível diesel. A Figura 3.10 apresenta um diagrama simplificado do funcionamento do filtro de regeneração contínua.

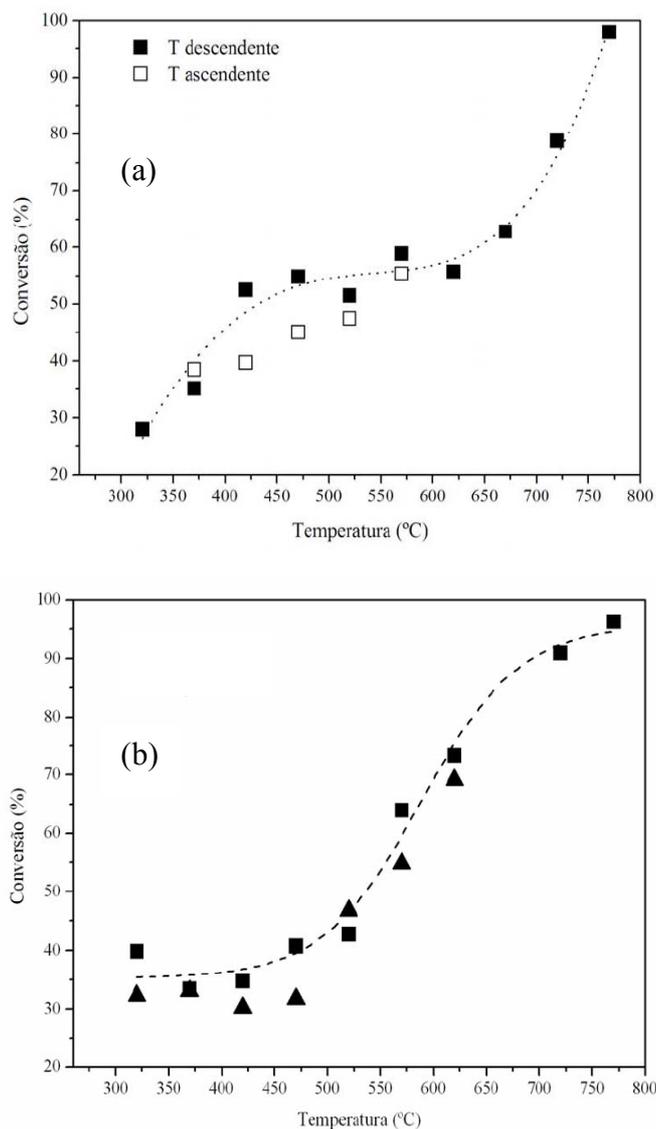


**Figura 3.10** – Diagrama esquemático simplificado de um filtro de regeneração contínua (TOMAŠIĆ E JOVIĆ, 2006).

Como apresentado na Figura 3.10, a primeira parte do filtro possui um catalisador cerâmico monolítico contendo Pt como fase ativa que promove a oxidação de CO e outros hidrocarbonetos a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, simultaneamente óxidos de nitrogênio são oxidados a NO<sub>2</sub>. A mistura passa então para a outra parte do filtro em que os particulados são removidos. A reação entre os particulados e o NO<sub>2</sub> proveniente da etapa anterior regenera o filtro.

De acordo com LANDI *et al.* (2010), geralmente as características dos catalisadores em pó são mantidas nas amostras monolíticas e a natureza dos substratos estruturados não afeta as propriedades da fase ativa. Todavia, o desempenho dos reatores monolíticos é uma função complexa dos parâmetros de *design* (geometria, comprimento, diâmetro e espessura das paredes dos canais), das condições de operação (velocidade dos reagentes e temperatura), das propriedades da camada de suporte secundário e da fase cataliticamente ativa e da mistura reacional (TOMAŠIĆ, 2007).

RODRIGUES (2009) desenvolveu catalisadores monolíticos com fase ativa à base de Co e Cu para utilização na reação de oxidação parcial de etanol. As fases ativas aderiram eficientemente ao suporte e os catalisadores apresentaram elevada atividade e estabilidade como mostra a Figura 3.11.



**Figura 3.11** – Conversão de etanol na oxidação parcial do etanol em função da temperatura de reação. (a) catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ ; (b)  $\blacktriangle$   $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  (reduzido)  $\blacksquare$   $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ . Velocidade espacial =  $1,8 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ , razão  $\text{O}_2/\text{Etanol} = 0,3$  (Adaptado de RODRIGUES, 2009).

De acordo com a Figura 3.11a, o catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  apresentou uma pequena diferença entre as conversões na subida e na descida de temperatura, indicando que este catalisador é ativado nas condições de reação. Nos catalisadores à base de cobre, é possível perceber que tanto o catalisador reduzido quanto o não reduzido apresentam basicamente o mesmo perfil de conversão. A conversão teve início a  $320^\circ\text{C}$  e em  $770^\circ\text{C}$ , a conversão foi de 100%.

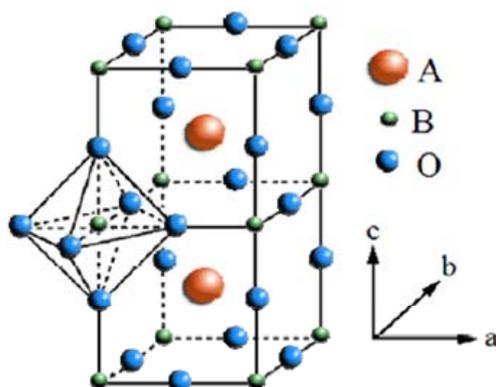
## Capítulo 4

# Óxidos mistos do tipo perovskita

### 4.1 Características gerais

Óxidos mistos com estrutura perovskita constituem uma família de materiais cristalinos cujo início teve como marco a descoberta do mineral  $\text{CaTiO}_3$ . Esta família de compostos foi descoberta em 1830 pelo geólogo Gustav Rose nos Montes Urais - Rússia e seu nome foi dado em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Aleksevich Von Perovskite (MELO, 2007).

Perovskita é o nome atribuído à estrutura de compostos cuja fórmula geral é dada por  $\text{ABO}_3$ , em que A é um cátion de tamanho relativamente grande e coordenado a 12 ânions oxigênio, enquanto B, um cátion menor e geralmente um metal de transição, está envolto por 6 ânions (SPINICCI *et al.*, 2001). A estrutura ideal de uma perovskita é cúbica (PEÑA E FIERRO, 2001) conforme ilustra a Figura 4.1.



**Figura 4.1** - Estrutura ideal do tipo perovskita ( $\text{ABO}_3$ ), em que o cátion maior A ocupa o centro do cubo, o cátion menor B se encontra nos vértices e as arestas são ocupadas por ânions oxigênio. Alternativamente, a figura pode ser interpretada como o cátion B ocupando o centro de um octaedro. (Adaptado de PEÑA E FIERRO, 2001).

Na estrutura ideal de uma perovskita, na qual se assume que os átomos se tocam, a distância interatômica B-O é igual a  $\frac{a}{2}$ , onde  $a$  representa o parâmetro de célula

unitário e a distância A-O é dada por  $\frac{a}{\sqrt{2}}$ , sendo obedecida a relação entre os raios iônicos:

$$r_A + r_O = \sqrt{2} \cdot (r_B + r_O) \quad (4.1)$$

Como medida do desvio da idealidade, GOLDSCHMIDT (1926) apud PEÑA E FIERRO (2001) introduziu um fator de tolerância ( $t$ ) definido pela Equação (4.2).

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (4.2)$$

Em estruturas muito próximas à idealidade, o valor de  $t$  se aproxima de 1, porém este valor geralmente se encontra no intervalo de  $0,75 < t < 1,0$  devido a distorções das células unitárias (PEÑA E FIERRO, 2001).

A ampla diversidade das propriedades que os compostos perovskita exibem se deve ao fato de que aproximadamente 90% dos elementos metálicos naturais da tabela periódica são estáveis nesta estrutura e devido à possibilidade de preparação de compostos multicomponentes através da substituição parcial dos cátions nas posições A e B, resultando em compostos com a fórmula geral  $A_{1-x}A'_x B_{1-x}B'_x O_3$  com propriedades catalíticas diferentes do óxido misto original (CHOUDHARY *et al.*, 2002, SPINICCI *et al.*, 2001).

## 4.2 Propriedades dos óxidos com estrutura perovskita

As perovskitas apresentam propriedades físicas interessantes, tais como ferroeletricidade ( $BaTiO_3$ ), ferromagnetismo ( $SrRuO_3$  e  $LaFeO_3$ ), supercondutividade ( $YBa_2Cu_3O_7$ ) e semicondutividade ( $LaCoO_3$  e  $LaCrO_3$ ). A estabilidade térmica das perovskitas é conferida pelo cátion que ocupa o sítio A e pelo cátion B em menor contribuição (ARAUJO *et al.*, 2005).

Para perovskitas  $LnCoO_3$ , onde Ln representa os elementos lantanídeos, o fator de tolerância de Goldschmidt indica que, considerando apenas fatores geométricos, o lantânio, o lantanídeo de maior raio iônico da série, forma as estruturas mais estáveis.

Esta constatação se reflete nos perfis de redução, em que a perovskita  $\text{LaCoO}_3$  é reduzida em temperaturas mais elevadas em relação a perovskitas contendo outro lantanídeo na posição A.

Após as etapas de tratamento de redução, o metal B em perovskitas  $\text{LnBO}_3$  permanece altamente disperso sobre uma matriz óxida  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Perovskitas mais facilmente redutíveis ( $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{LaMnO}_3$ ) resultam em catalisadores melhores para reações de oxidação em relação aos menos redutíveis ( $\text{LaCrO}_3$ ) (PEÑA E FIERRO, 2001).

#### 4.2.1 Não-estequiometria em perovskitas

As perovskitas mantêm a propriedade da eletroneutralidade, ou seja, a soma das cargas dos cátions A e B é igual em magnitude a dos ânions oxigênio. Estruturas com distribuições de carga nas formas  $\text{A}^{+1}\text{B}^{+5}\text{O}_3$ ,  $\text{A}^{+2}\text{B}^{+4}\text{O}_3$  e  $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$  podem ser facilmente encontradas. Substituições parciais dos íons A e/ou B são permitidas, desde que a estrutura se mantenha eletricamente neutra (PEÑA E FIERRO, 2001).

As perovskitas também podem exibir defeitos estruturais devido às deficiências dos cátions A ou B ou de ânions oxigênio. As vacâncias aniônicas são mais comuns, pois a introdução de oxigênio intersticial na estrutura da perovskita é termodinamicamente desfavorável (PEÑA E FIERRO, 2001).

É relatado na literatura que a elevada redutibilidade e a capacidade de estocagem/desprendimento de oxigênio destes óxidos com estrutura perovskita pode promover o mecanismo de remoção contínua de depósitos carbonáceos dos sítios ativos em reações como oxidação parcial e reforma seca do metano (LIMA *et al.*, 2006).

As vacâncias nos sítios B não são tão comuns em função de se tratar de cátions com elevada carga e pequeno tamanho, enquanto que as vacâncias nos sítios A são as mais comuns, pois a matriz  $\text{BO}_3$  forma uma rede estável, com a consequente exclusão dos cátions A da estrutura (PEÑA E FIERRO, 2001).

O tipo e a quantidade de metal a ser substituído na posição A pode estabilizar um estado de oxidação incomum do cátion na posição B e/ou produzir vacâncias de oxigênio ou defeitos estruturais. Os defeitos estruturais alteram as propriedades físico-químicas das perovskitas, favorecendo o transporte de íons dentro da rede do óxido, o

que leva a interessantes diferenças nas propriedades catalíticas do material (LEANZA *et al.*, 2000).

KUCHARCZYK E TYLUS (2008) realizaram a substituição parcial de La por Ag em perovskita  $\text{LaMnO}_3$  e obtiveram um aumento na atividade destes catalisadores para as reações de oxidação do  $\text{CH}_4$  e do CO. A perovskita substituída  $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}\text{MnO}_3$  apresentou a maior atividade para a combustão do  $\text{CH}_4$ . De acordo com esses autores, o aumento da quantidade de prata incorporada na estrutura da perovskita ocasiona uma diminuição da adesão desta fase ao suporte, demonstrando que diferenças na estrutura da perovskita suportada alteram a aderência da mesma a um determinado substrato.

### 4.3 Síntese de perovskitas

Há várias rotas para a obtenção de perovskitas, que incluem a decomposição de carbonatos, hidróxidos, cianeto e processos de sol-gel envolvendo ácido cítrico e etilenoglicol.

Os métodos clássicos de preparação de perovskitas compreendem a mistura equimolar de óxidos ou métodos de decomposição. Os métodos de mistura exigem elevadas temperaturas de calcinação (1300 - 1500K) para que as reações em estado sólido se processem, onde frequentemente ocorre a formação de agregados grosseiros. O tamanho de grão obtido é relativamente grande, a superfície específica é muito pequena e o material possui baixa pureza, características que tornam o material inadequado para aplicações em catálise. Os métodos de decomposição requerem menores temperaturas de calcinação (abaixo de 1100K) e propiciam maior pureza e homogeneidade (PEÑA E FIERRO, 2001).

O método de Pechini, também conhecido como Rota do Complexo Polimerizável (RCP), oferece diversas vantagens na síntese de óxidos mistos, como controle preciso e direto da estequiometria, mistura uniforme dos multicomponentes em escala molecular, homogeneidade microestrutural, menor temperatura de cristalização de uma fase pura e a simplicidade do método. Neste processo, um ácido  $\alpha$ -hidroxicarboxílico é utilizado para complexar íons metálicos dispensando etapas de envelhecimento ou ajuste de pH (POPA *et al.*, 2002, QUINELATO *et al.*, 2001, GAKI *et al.*, 2008).

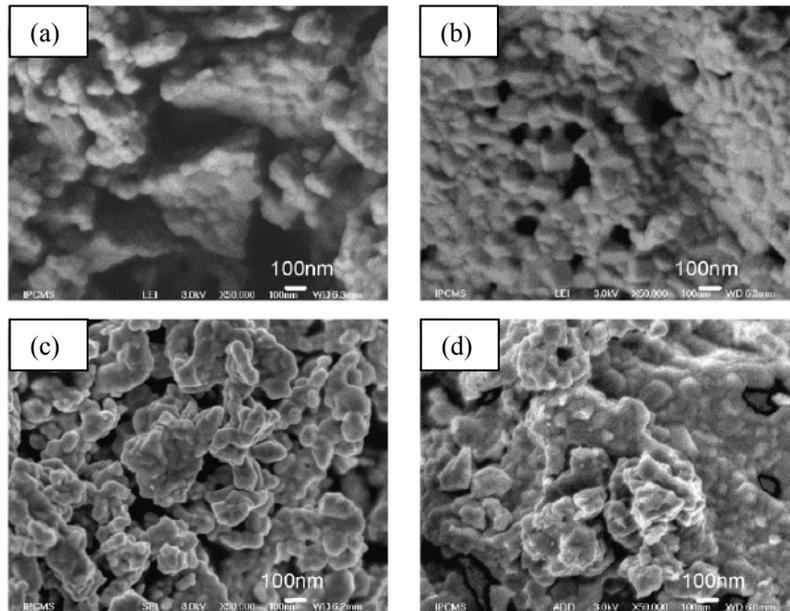
Quando a mistura é aquecida na presença de um polihidroxiálcool, ocorre uma reação de poliesterificação na solução líquida, que resulta na formação de um sol homogêneo, no qual os íons metálicos estão uniformemente distribuídos em uma matriz polimérica. Quando o excesso de solvente é removido, uma resina intermediária é formada e a estrutura perovskita é obtida através da etapa de calcinação, em que ocorre a eliminação de toda matéria orgânica.

Geralmente utiliza-se ácido cítrico (AC) como agente complexante e etilenoglicol (EG) como polihidroxiálcool. A morfologia da perovskita sintetizada pela RCP é afetada principalmente pela razão AC:EG e pela temperatura de calcinação. A diminuição da razão AC:EG e da temperatura de calcinação leva a tamanhos de cristalitos menores. Aumentando a quantidade de EG, ocorre um aumento no tamanho da cadeia polimérica, promovendo um maior afastamento dos cátions metálicos. Isto sugere que interações mais fracas entre as partículas primárias ocorrem durante a cristalização, acarretando em menores tamanhos de partícula (QUINELATO *et al.*, 2001).

POPA *et al.* (2002) sintetizaram a perovskita  $\text{LaCoO}_3$  pela RCP e pelo método do citrato amorfo, que consiste no mesmo procedimento, porém sem a adição de EG, ou seja, não há a formação de polímero. Uma melhor mistura e boa distribuição dos cátions na solução foram obtidas através da RCP, o que assegurou melhor homogeneidade química e estrutural em relação à perovskita sintetizada pelo método do citrato amorfo. A perovskita obtida pelo método da RCP apresentou uma distribuição mais uniforme de tamanho de grão, um pó mais fino e microestrutura mais homogênea.

KURAS *et al.* (2007) sintetizaram a perovskita  $\text{LaNiO}_3$  pelos métodos de Pechini, do citrato amorfo e do propionato. Este último método consiste na dissolução dos respectivos nitratos metálicos em ácido propiônico, onde o solvente é então evaporado até a formação de uma resina e, através de calcinação a  $900^\circ\text{C}$ , elimina-se toda a matéria orgânica. No caso do Método de Pechini, uma pequena quantidade de NiO foi detectada.

As imagens de MEV das perovskitas  $\text{LaNiO}_3$  obtidas por KURAS *et al.* (2007) são mostradas na Figura 4.2. As amostras sintetizadas pelo método de Pechini e do propionato apresentaram partículas pequenas e nanodispersas. Os métodos do citrato amorfo e do propionato levaram a morfologias semelhantes.



**Figura 4.2** - Imagens de MEV do óxido misto  $\text{LaNiO}_3$  preparado pelo método do citrato (a) zona densa; (b) zona muito densa; (c) método de Pechini; (d) método do propionato. Aumento de 50kx (Adaptado de KURAS *et al.*, 2007).

NATILE *et al.* (2007) sintetizaram a perovskita  $\text{LaCoO}_3$  pelo método do citrato amorfo e por co-precipitação. A primeira rota levou à formação de nanopartículas esféricas com empacotamento denso, distribuição de tamanho de grão mais uniforme e microestrutura homogênea. A amostra preparada por co-precipitação, no entanto, apresentou maior heterogeneidade e maior tendência à aglomeração.

#### 4.4 Aplicações das perovskitas na catálise heterogênea

Historicamente, o interesse em óxidos mistos com estrutura perovskita teve início na década de 1970, principalmente na sua aplicação como catalisadores para remoção de impurezas de gases de exaustão. Todavia, esta aplicação declinou principalmente em função de sua baixa resistência ao envenenamento por  $\text{SO}_2$  quando comparados a metais nobres (PEÑA E FIERRO, 2001).

Os óxidos mistos com estrutura perovskita se caracterizam pela ótima estabilidade em temperaturas elevadas, alta mobilidade de oxigênio e estabilização de estados de oxidação incomuns para os cátions na estrutura. As duas últimas características levam a uma não-estequiometria de oxigênio e tornam esses óxidos particularmente adequados para as reações de oxidação catalítica (SPINICCI *et al.*, 2001). Devido a sua estequiometria variável de oxigênio, óxidos mistos com estrutura

perovskita apresentam uma relativa facilidade de estocagem e liberação de oxigênio (NATILE *et al.*, 2007).

Perovskitas têm sido utilizadas em reações como oxidação do CO a CO<sub>2</sub>, oxidação de parafinas, olefinas, aromáticos e compostos oxigenados. A combustão, a oxidação parcial e a reação de acoplamento oxidativo do metano também têm sido investigadas. Dadas as estabilidades químicas e térmicas, estes óxidos têm sido explorados na oxidação de halocompostos (PEÑA E FIERRO, 2001). Na última década, as perovskitas têm sido propostas para a destruição catalítica da emissão de clorados (ROSA E BARRESI, 2002), como exemplo pode ser citado o trabalho de SCHNEIDER *et al.* (1999) que investigaram a oxidação total de clorometano e 1,2-diclorometano sobre diferentes perovskitas (LaMnO<sub>3</sub>, LaCoO<sub>3</sub>, LaFeO<sub>3</sub>, LaCrO<sub>3</sub> e La<sub>0,84</sub>Sr<sub>0,16</sub>Co<sub>0,3</sub>O<sub>3</sub>) suportadas em monolitos.

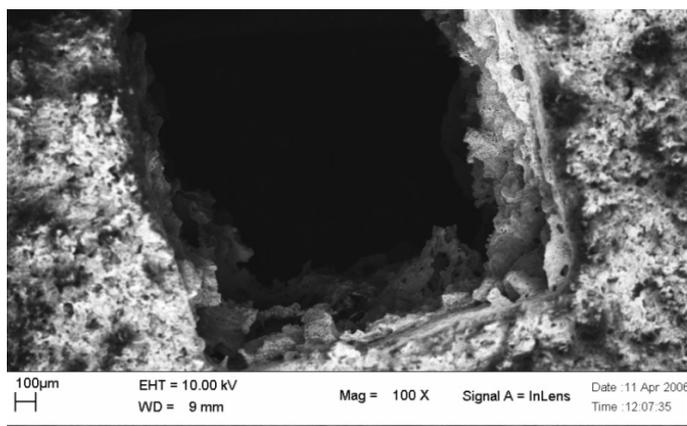
As estruturas perovskitas são excelentes candidatas a catalisadores particularmente adequados para processos de despoluição de gases de exaustão. São consideradas alternativas a metais nobres suportados uma vez que apresentam alta atividade, menor custo de síntese, possuem elevada estabilidade térmica em altas temperaturas e resistência a venenos (NATILE *et al.*, 2007, PEÑA E FIERRO, 2001, ARENDT *et al.*, 2009). Estes óxidos são termicamente mais estáveis em uma ampla faixa de pressões parciais de oxigênio e mais resistentes ao envenenamento do que os óxidos simples (ROSA E BARRESI, 2002).

Mais além, as estruturas ABO<sub>3</sub> têm despertado grande interesse do ponto de vista catalítico devido ao fato de que, após um processo de redução, estes compostos geram partículas pequenas do metal B devidamente dispersas na matriz óxida AO<sub>x</sub>. Tal fato pode ser muito benéfico para a redução da sinterização e para a diminuição da formação e do crescimento de carbono (ENGER *et al.*, 2008). LIMA *et al.* (2010) obtiveram partículas de Ni com diâmetro de 8,8 nm oriundas da redução da perovskita LaNiO<sub>3</sub>, sintetizada pelo método de precipitação. Em contrapartida, o método de impregnação úmida do suporte de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com uma solução aquosa de nitrato de níquel e posterior redução utilizado pelo mesmo autor levou a aglomerados de Ni de 21,5 nm.

RUSSO *et al.* (2007) sintetizaram diversos óxidos mássicos com estrutura perovskita (LaCoO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub>, LaFeO<sub>3</sub> e LaCrO<sub>3</sub>) para utilização na reação catalítica de decomposição de N<sub>2</sub>O a N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. As perovskitas foram obtidas pelo método conhecido como “Síntese por Combustão da Solução (SCS)”, no qual uma solução concentrada

dos precursores (nitratos metálicos e ureia) foi aquecida a 600°C por alguns minutos, provocando a ignição e uma reação exotérmica muito rápida.

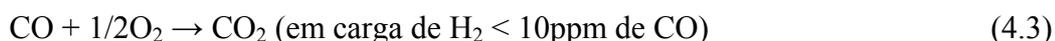
Estes autores demonstraram que a atividade catalítica depende essencialmente do metal B, sendo que o óxido que apresentou melhor desempenho foi a LaCoO<sub>3</sub>. A Figura 4.3 apresenta a imagem de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo da perovskita LaCoO<sub>3</sub> depositada pelo método SCS *in situ* sobre um monolito de corderita recoberto com  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> realizada por RUSSO *et al.* (2007).



**Figura 4.3** - Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo da perovskita LaCoO<sub>3</sub> depositada via SCS sobre os canais do monolito de corderita *washcoated* com  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ampliação de 100x (RUSSO *et al.*, 2007).

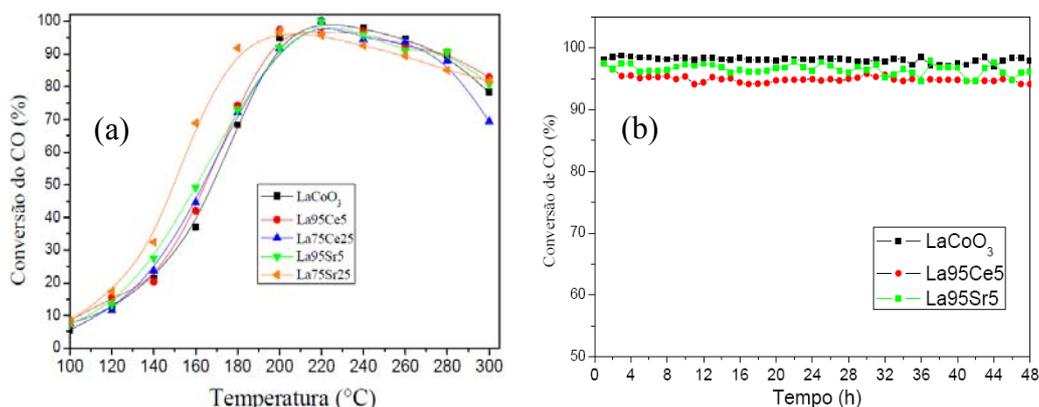
Na Figura 4.3, apresenta-se um canal do monolito, no qual a camada de LaCoO<sub>3</sub> pode ser facilmente identificada. Durante o método SCS, a decomposição dos precursores gerou grande quantidade de gases em um curto período de tempo, o que levou a uma morfologia esponjosa desta camada.

MAGALHÃES (2010) preparou óxidos do tipo perovskita La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (M = Ce, Sr) pelo método do citrato para fins de uso na reação de oxidação seletiva do CO apresentada na Equação 4.3.



Em temperaturas superiores a 100°C, todas as perovskitas, independentemente das substituições, foram ativas na reação. Os óxidos mistos se mostraram promissores

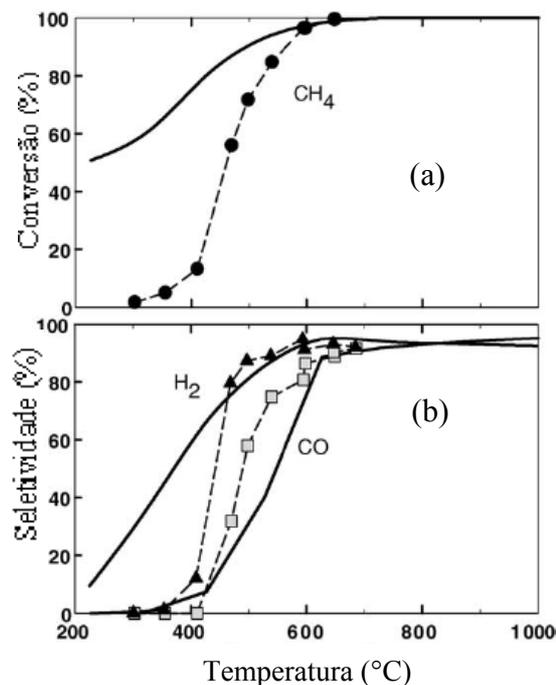
visto que apresentaram elevada atividade, seletividade e estabilidade em temperaturas em torno de 200°C conforme pode ser visualizado na Figura 4.4. A queda na conversão em função do aumento de temperatura se deve a reações paralelas, principalmente a reação de oxidação de hidrogênio.



**Figura 4.4** – (a) Conversão de CO em função da temperatura para as perovskitas calcinadas a 600°C. Composição da carga: 1% de CO, 1% de O<sub>2</sub>, 60% de H<sub>2</sub> e balanço de inerte; (b) Teste de estabilidade para as perovskitas LaCoO<sub>3</sub>, La<sub>95</sub>Ce<sub>5</sub> e La<sub>95</sub>Sr<sub>5</sub> (WSHV = 40,000 cm<sup>3</sup>.g<sub>cat</sub>.h<sup>-1</sup>, T = 200°C) (MAGALHÃES, 2010).

#### 4.4.1 Utilização de perovskitas para síntese de hidrogênio

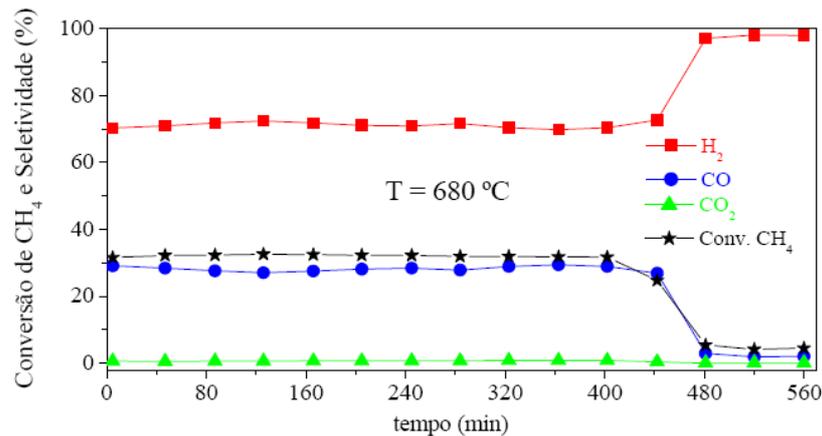
CIMINO *et al.* (2005) realizaram a reação de OPM em catalisadores de ródio (Rh) depositados em substrato LaCoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita para geração de gás de síntese. A reação teve início a 450°C e, acima desta temperatura, tanto a conversão quanto a seletividade para hidrogênio aumentaram drasticamente, atingindo os valores de equilíbrio conforme mostrado pela Figura 4.5. A formação de carbono não foi detectada em testes de longa duração (8 horas), o que se deve às propriedades oxidativas da perovskita.



**Figura 4.5** – (a) Conversão de CH<sub>4</sub>; (b) Seletividade para H<sub>2</sub> no catalisador Rh/LaCoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita. As linhas sólidas são referentes ao estado de equilíbrio. CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 2/1,2/96,8; F/W = 200 N.l/g.h (Adaptado de CIMINO *et al.*, 2005).

TONIOLO (2010) investigou o desempenho de perovskitas LaCoO<sub>3</sub> na reação de OPM. Inicialmente o autor realizou a reação com carga CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He = 2/1/37, porém as espécies de cobalto não foram ativadas mesmo com redução prévia visto que, durante a reação, ocorria a reoxidação do metal, comprometendo a atividade do catalisador. Entretanto TONIOLO (2010) demonstrou que uma carga mais redutora (CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He = 5/1/64) foi capaz de promover a ativação do metano através de sua decomposição e formação de nanotubos de carbono, que foram responsáveis pelo arraste de partículas de cobalto. Dessa forma, este autor utilizou a mistura mais redutora como pré-tratamento, seguida da reação com a mistura original.

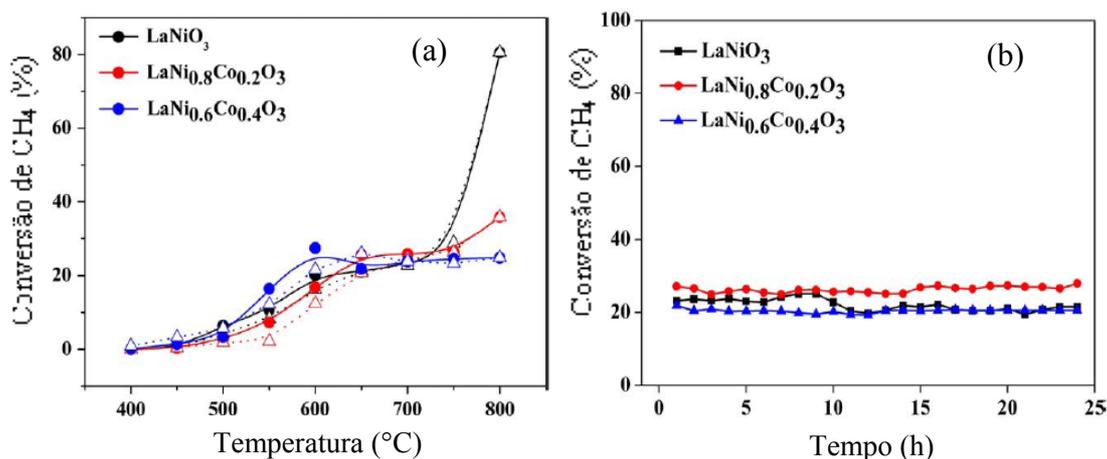
A Figura 4.6 apresenta a conversão e seletividade aos produtos obtidos por TONIOLO (2010) a 680°C, quando a etapa de pré-tratamento foi realizada.



**Figura 4.6** – Estabilidade do catalisador LaCoO<sub>3</sub> a 680°C após pré-tratamento com CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He = 5/1/64 realizado em uma etapa de aquecimento programado a 10°C/min. WSHV = 30.000 cm<sup>3</sup>.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>, v<sub>0</sub> = 50cm<sup>3</sup>/min (TONIOLO, 2010).

É possível observar na Figura 4.6 que o catalisador apresenta uma vida útil relativamente grande (440 minutos), observando-se inexistência ou baixa formação de carbono. A conversão inicial foi de 32% e a razão H<sub>2</sub>/CO = 2,4.

SILVA *et al.* (2011) prepararam perovskitas LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> pelo método da combustão utilizando ureia como propelente. Os parâmetros de célula diminuíram após a inserção de Co na estrutura da perovskita LaNiO<sub>3</sub> visto que o raio iônico do Co<sup>3+</sup> (0,52 Å) é menor do que o do Ni<sup>3+</sup> (0,56 Å), causando uma diminuição na distância d<sub>B-O</sub> na estrutura perovskita. As estruturas foram previamente reduzidas a 750°C sob fluxo de 30%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> à taxa de 5°C/min durante 4 horas e posteriormente empregadas na reação de OPM. Os resultados são apresentados pela Figura 4.7.



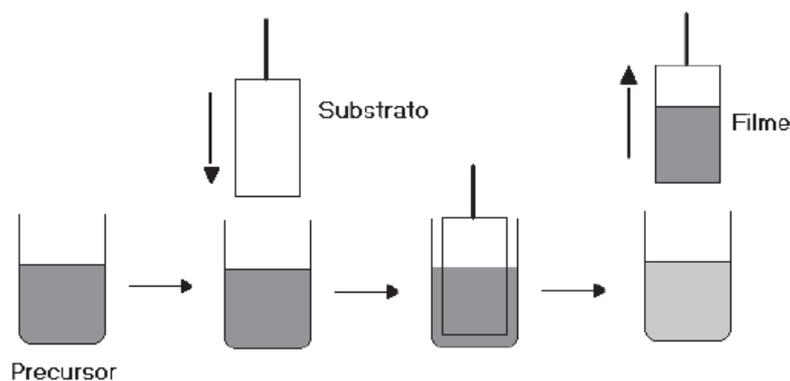
**Figura 4.7** – Utilização das perovskitas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  na reação de OPM: (a) atividade catalítica, linhas cheias representam a subida de temperatura e as linhas tracejadas, a descida; (b) estabilidade dos catalisadores a  $750^\circ\text{C}$ . Razão  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1$ , velocidade espacial =  $5 \text{ ml.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$  (Adaptado de SILVA *et al.*, 2011).

Os únicos produtos reportados por SILVA *et al.* (2011) em temperaturas abaixo de  $750^\circ\text{C}$  para todos os catalisadores foram  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e, acima desta temperatura,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  começaram a ser produzidos. De acordo com estes autores, a mudança na distribuição dos produtos na faixa de  $750 - 800^\circ\text{C}$  ocorre quando a perovskita é completamente reduzida a  $\text{Co}^0$  e  $\text{Ni}^0$ ; até a temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , todas as perovskitas apresentaram basicamente a mesma atividade, porém a partir desta temperatura a conversão atingida pela  $\text{LaNiO}_3$  foi muito superior em relação aos outros catalisadores. Conforme o gráfico apresentado pela Figura 4.7b, não foi possível observar qualquer desativação durante 24 horas e a razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  permaneceu constante em 2.

## 4.5 Deposição de perovskitas sobre estruturas monolíticas

### 4.5.1 Técnica de *dip coating*

A técnica de *dip coating* consiste em mergulhar um substrato na suspensão, solução ou gel de interesse, mantê-lo imerso por um tempo especificado e retirá-lo do meio. A espessura do filme depositado depende do comportamento fluidodinâmico do fluxo de líquido e, com a evaporação do solvente, este filme adquire o formato do substrato conforme ilustrado na Figura 4.8.



**Figura 4.8** – Esquema da deposição de um filme/camada de um determinado material sobre um substrato pela técnica de *dip coating* (Adaptado de NASSAR *et al.*, 2003).

A técnica é muito utilizada na indústria cerâmica para tratamento superficial de artefatos cerâmicos, onde por meio da imersão de peças em banhos específicos, compatibiliza-se a superfície da peça com a cobertura final de esmalte. Nas indústrias metalúrgicas e automotivas, a técnica também costuma ser muito empregada em etapas de galvanização, que consiste em depositar um metal fundido em uma determinada estrutura, geralmente metálica, para proteção destes metais contra corrosão. Geralmente deposita-se uma liga de zinco e alumínio fundida sobre as estruturas metálicas (SÁNCHEZ, 2009).

Na preparação de catalisadores, a técnica de *dip coating* é muito associada à deposição de filmes sobre substratos monolíticos, frequentemente por meio da imersão dos monolitos em uma suspensão da fase ativa ou em um sol-gel do precursor do catalisador de interesse, com etapas posteriores de secagem e de calcinação.

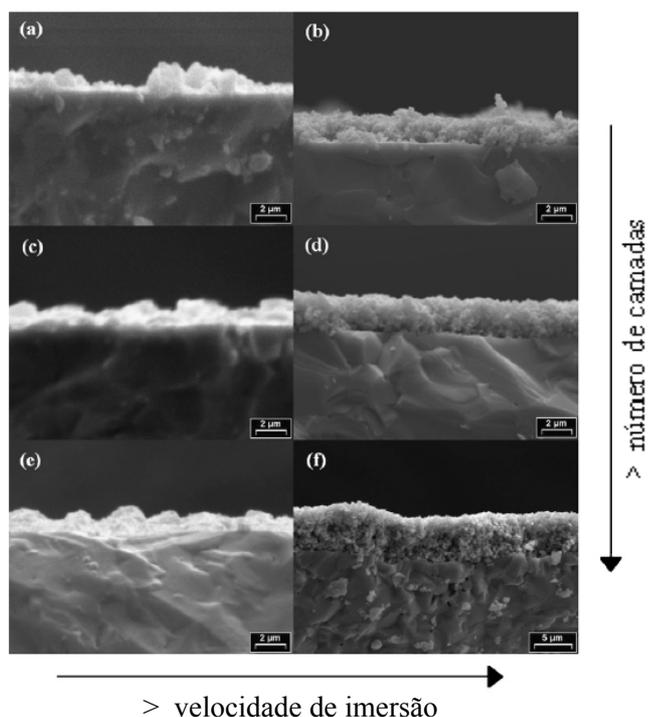
A deposição de uma fase ativa por *dip coating* em uma suspensão adequada depende de muitas variáveis como as propriedades reológicas da suspensão (viscosidade e vazão capilar), as propriedades físicas (temperatura, tempo e pressão), físico-químicas (concentração, pH e força iônica), eletroquímicas (potencial zeta) e as propriedades ácido-base. A geometria do monolito também possui uma participação importante na quantidade de fase ativa depositada (ARENDDT *et al.*, 2009).

No caso específico de óxidos do tipo perovskita, alguns autores utilizam a técnica para a deposição destes materiais em determinados substratos para as mais diversas finalidades. BAQUÉ E SERQUIS (2007) depositaram filmes de  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  sobre substratos cerâmicos através da imersão do substrato em

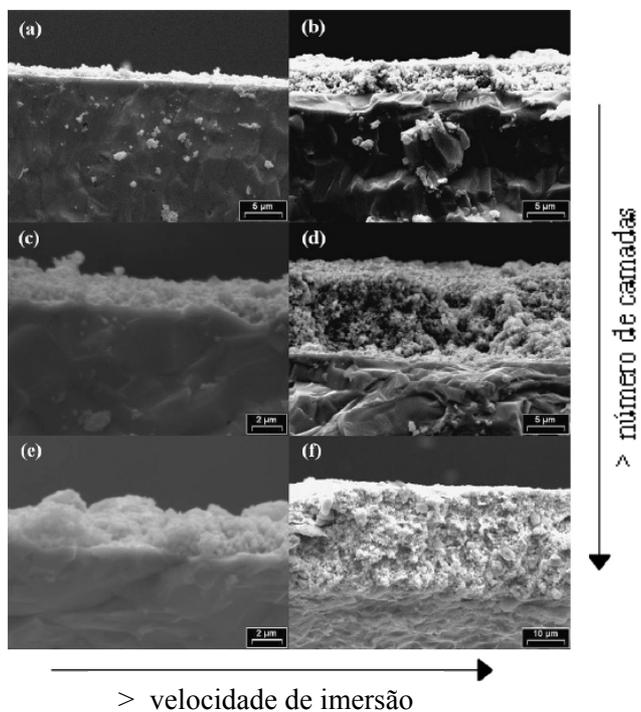
uma suspensão do material em álcool isopropílico para utilização dos sistemas em células a combustível. O tamanho de cristalito da perovskita depositada foi de apenas 50 nm.

YANQING *et al.* (2010) depositaram o óxido misto  $\text{LaMnO}_3$  sobre lâminas metálicas (liga de Fe e Cr) através do método de *dip coating* em suspensão e em sol-gel. Neste trabalho, uma suspensão de perovskita foi preparada através da dissolução do material mássico, previamente obtido pelo método de co-precipitação, em uma mistura de etanol e acetilacetona, sendo as lâminas posteriormente imersas, secas e calcinadas. Pela técnica sol-gel, as lâminas foram inseridas em um líquido viscoso e receberam o tratamento térmico adequado para a síntese da perovskita sobre a liga metálica. De acordo com YANQING *et al.* (2010), o método de *dip coating* em suspensão permitiu a obtenção de uma camada homogênea sobre a lâmina sem aglomeração das partículas esféricas de catalisador, enquanto que na técnica sol-gel, além da camada depositada, houve a formação de blocos cristalinos. O tamanho médio de partícula obtido pelo método utilizando a suspensão foi metade do tamanho originado por este mesmo método em sol-gel (100 e 200 nm, respectivamente).

A natureza do monolito e a técnica de deposição da perovskita são os principais parâmetros que influenciam a quantidade de fase ativa depositada (ARENDETT *et al.*, 2008). BAQUÉ E SERQUIS (2007) depositaram perovskitas  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  sobre substratos cerâmicos e observaram que a uniformidade da deposição aumentou com o número de camadas depositadas, viscosidade da suspensão e velocidade de imersão. Assim, estas três variáveis podem ser identificadas como parâmetros que controlam a uniformidade da camada depositada e a tendência à formação de rachaduras. Análises de microscopia eletrônica de varredura dos sistemas analisados por BAQUÉ E SERQUIS (2007) são apresentadas pelas Figuras 4.9 e 4.10.



**Figura 4.9** – Imagens de MEV da seção transversal dos filmes depositados com suspensão 20 cP de  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  com velocidade de imersão de 3 cm/min (a, c e e) e com velocidade de 11,7 cm/min (b, d e f) com número de imersões ( $n$ ) = 1 (a e b),  $n$  = 2 (c e d) e  $n$  = 4 (e e f) (Adaptado de BAQUÉ E SERQUIS, 2007).



**Figura 4.10** – Imagens de MEV da seção transversal dos filmes depositados com suspensão 50 cP de  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  com velocidade de imersão de 3 cm/min (a, c e e) e com velocidade de 11,7 cm/min (b, d e f) com número de imersões ( $n$ ) = 1 (a e b),  $n$  = 2 (c e d) e  $n$  = 4 (e e f) (Adaptado de BAQUÉ E SERQUIS, 2007).

Os filmes depositados com a suspensão de viscosidade 20 cP e velocidade de 3 cm/min não apresentaram uniformidade. Os filmes depositados com velocidade maior se apresentaram mais contínuos e uniformes. O mesmo comportamento foi observado com a suspensão de 50 cP. Como descrito por BAQUÉ E SERQUIS (2007), nestas Figuras 4.9 e 4.10, observa-se que a uniformidade da camada apresenta como parâmetros de controle o número de camadas, a velocidade de imersão e a viscosidade da suspensão. VALENTINI *et al.* (2001) verificaram que o aumento da velocidade de imersão de monolitos em um sol-gel de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  aumentou a quantidade depositada.

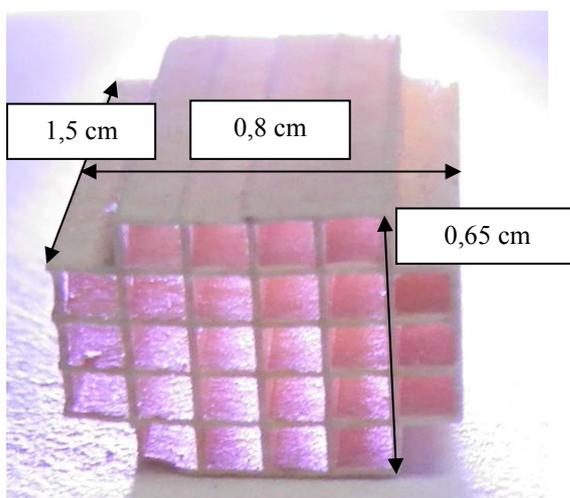
ARENDDT *et al.* (2008) estudaram a deposição de perovskitas  $\text{LaMnO}_3$  sobre monolitos cerâmicos e metálicos através das técnicas de *orbital stirring* e *dip coating*. Neste trabalho, perovskitas mássicas preparadas pelo método do citrato deram origem a uma suspensão por meio da adição de água e agitação à temperatura ambiente. Nos catalisadores preparados pelo método de *orbital stirring*, a fase ativa foi depositada principalmente na superfície externa do monolito, recobrindo uma região menor. A fase ativa foi depositada eficientemente, porém esta deposição não foi homogênea na superfície por ambos os métodos. Uma vez que os catalisadores não foram modificados durante a etapa de deposição, como resultado foram obtidos catalisadores estruturados com as mesmas propriedades físico-químicas do material mássico.

# Capítulo 5

## Metodologia experimental

### 5.1 Preparação dos catalisadores

Monolitos de corderita comerciais ( $2\text{MgO}\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com canais quadrados e densidade de célula de 400 *cspi*, ou seja, 400 canais por polegada quadrada fornecidos pela Degussa Brasil foram cortados em peças de 1,5 cm de comprimento, 0,8 cm de largura e 0,65 cm de altura, totalizando 26 canais, conforme apresentado na Figura 5.1. Tais estruturas foram utilizadas como suportes primários dos catalisadores.



**Figura 5.1** – Fotografia de um monolito de corderita 400 *cspi* com canais quadrados.

#### 5.1.1 Deposição do suporte secundário

Devido ao fato de a superfície específica da corderita ser inexpressiva, é necessário recobri-la com uma camada óxida que confira porosidade adequada ao catalisador e possibilite a posterior deposição da fase ativa. Neste trabalho, a corderita foi revestida com uma camada de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , denominada de suporte secundário. O método utilizado para a deposição da alumina é conhecido como *washcoating* e consiste no preenchimento dos canais do monolito com uma solução precursora do óxido de interesse.

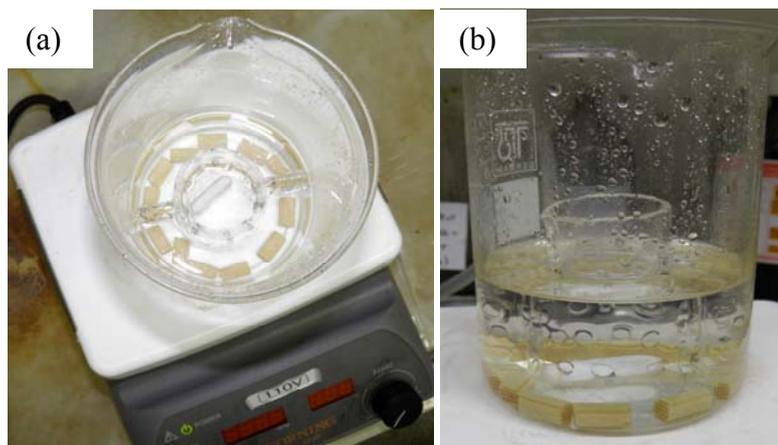
A preparação da solução precursora da alumina foi realizada através do método da ureia modificado, que foi utilizado por SARACCO E MONTANARO (1995) para deposição de uma camada de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre um suporte cerâmico poroso com o intuito de se obter um filtro para limpeza de gases de exaustão, através da remoção de particulados e abatimento catalítico dos poluentes químicos (óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis). O método foi adaptado para a deposição de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre substratos monolíticos de corderita por RODRIGUES (2009).

Soluções de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  750g/l e de ureia 400g/l foram preparadas. Separadamente, as soluções foram aquecidas a  $50^\circ\text{C}$  para completa solubilização dos solutos. Em seguida, um volume de 100 ml da solução de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  foi adicionado a 200 ml da solução de ureia, e a mistura resultante foi aquecida a  $90^\circ\text{C}$ , permanecendo isotérmica por uma hora, sob agitação constante.

A decomposição da ureia é favorecida em temperaturas acima de  $70^\circ\text{C}$  (VOGELS *et al.*, 2005), promovendo a hidrólise do  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  e, conseqüentemente, a precipitação de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sobre as paredes dos monolitos, através da reação geral apresentada abaixo:



Em seguida, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e então um lote contendo 12 monolitos de corderita foi introduzido no sistema reacional, juntamente com a adição da sílica coloidal Eka-Sol (EKA Chemicals do Brasil S.A.) na concentração de 1% v/v. A Figura 5.2 apresenta o sistema reacional para deposição do precursor da alumina.



**Figura 5.2** – Monolitos de corderita imersos na solução de  $\text{Al(OH)}_3$ , (a) vista superior; (b) vista lateral.

A Tabela 5.1 descreve os reagentes utilizados na deposição da camada de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre o suporte primário.

**Tabela 5.1** – Descrição dos reagentes utilizados na deposição da alumina.

Reagente	Fórmula Química	Origem	Pureza (%)	Massa Molar (g/mol)
Nitrato de Alumínio	$\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98,0	375,13
Ureia	$\text{CO(NH}_2)_2$	Vetec	99,0	60,06
Sílica Coloidal	-	-	-	-

A sílica coloidal exerce a função de ligante entre os suportes primário e secundário. Em um primeiro momento, apenas as partículas do suporte secundário se tocam. Após um período de tempo, as partículas de ligante, que são relativamente pequenas, são levadas por forças capilares aos pontos em que as partículas do suporte secundário se tocam, aumentando a sua interação e também a aderência ao suporte primário. Como as partículas do suporte secundário são relativamente grandes, a sua interação na ausência de um ligante é insuficiente para se obter uma camada de alumina perfeitamente aderida ao monolito (NIJHUIS *et al.*, 2001).

Os monolitos ficaram imersos na solução de  $\text{Al(OH)}_3$  por um período de 96 horas, sob agitação constante. Em seguida, foram retirados do banho, soprados com ar comprimido com o intuito de retirar o excesso de solução dos canais para não ocorrer a

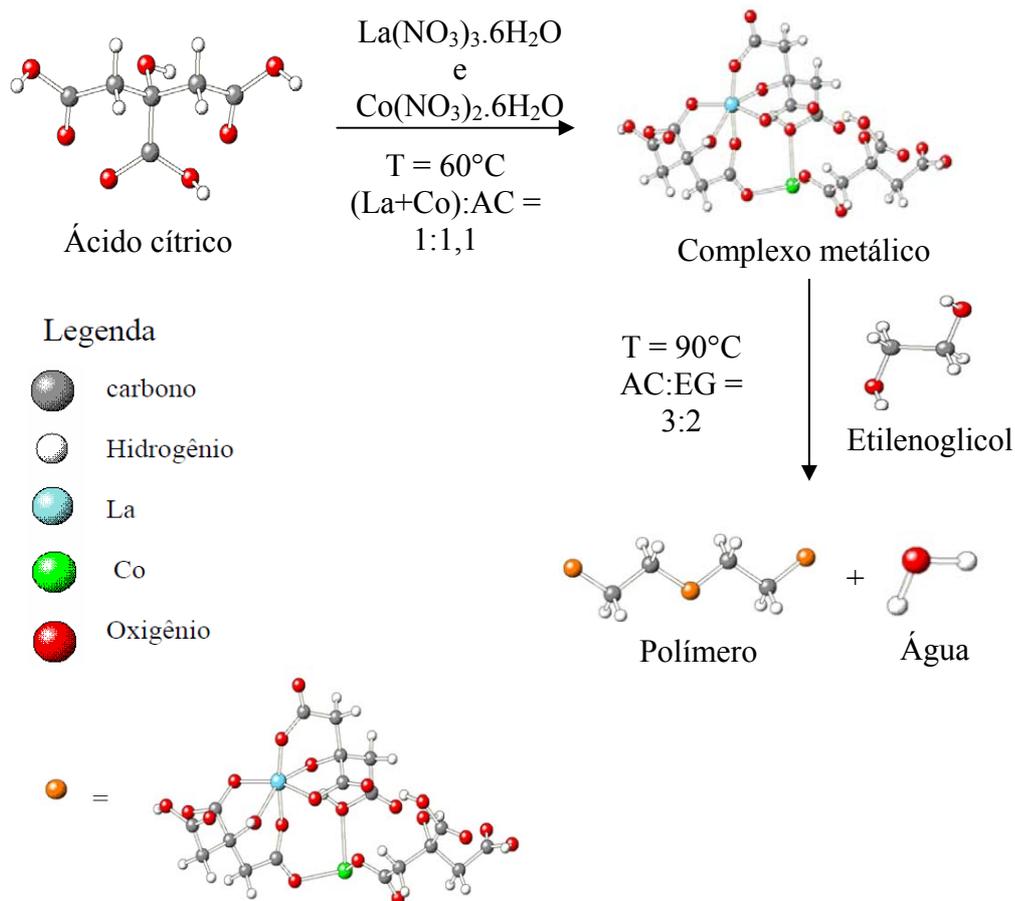
sua obstrução e então foram submetidos à etapa de tratamento térmico que consistiu de secagem a 200°C por 2 horas e taxa de aquecimento de 2°C/min, seguida de calcinação a 500°C por 5 horas e taxa de 5°C/min em um forno Mufla com fluxo de ar.

O processo foi repetido seis vezes para que fosse obtido um aumento de massa de 10% relativo à deposição da camada de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As pesagens foram realizadas em balança analítica OHAUS (Modelo AdventureTM, 210gx0,0001g).

### 5.1.2 Síntese da perovskita mássica LaCoO<sub>3</sub>

A fase ativa dos catalisadores é obtida após etapa de redução do precursor LaCoO<sub>3</sub>. A redução adequada permite a obtenção do catalisador metálico de cobalto (Co) disperso em uma matriz óxida de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que confere estabilidade estrutural ao material (VILLORIA *et al.*, 2011).

O óxido misto com estrutura perovskita utilizado neste trabalho (LaCoO<sub>3</sub>) foi preparado na forma mássica através da Rota do Complexo Polimerizável (RCP), também conhecida como método de Pechini (PECHINI, 2007 apud POPA E KAKIHANA, 2002). A Figura 5.3 ilustra o caminho reacional empregado para a síntese do material.



**Figura 5.3** – Síntese da perovskita  $\text{LaCoO}_3$  pelo método de Pechini. (Adaptado de MELO, 2007).

Prepararam-se soluções 0,4M de  $\text{La(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e de  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e solução 1,1M de ácido cítrico (AC). As soluções dos nitratos metálicos foram misturadas à temperatura ambiente de modo a se obter uma mistura equimolar dos cátions  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ . Em seguida, adicionou-se o AC ao sistema e a temperatura foi elevada a  $60^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta condição por 30 minutos.

O AC tem função complexante e foi usado em excesso para assegurar a completa complexação dos cátions  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ . A razão de AC para a totalidade dos cátions metálicos presentes na mistura foi de 1,1:1, ou seja, utilizou-se um excesso de 10% de AC em relação à quantidade de cátions. Os cálculos envolvidos na síntese da perovskita são apresentados no Apêndice A.

Adicionou-se então o etilenoglicol (EG) na razão AC:EG de 3:2 e elevou-se a temperatura para  $90^\circ\text{C}$ , mantendo-a constante por 1 hora. Nesta condição, ocorre a

reação de poliesterificação entre o complexo metálico e o EG, produzindo uma resina polimérica e água.

A resina foi seca por 12 horas com o objetivo de se eliminar a água produzida na reação e que ficou retida em sua estrutura. O polímero seco foi então macerado com grau e pistilo e submetido à etapa de calcinação em forno Mufla a 700°C por 3 horas e taxa de 5°C/min para formação da estrutura perovskita. A Tabela 5.2 apresenta os reagentes utilizados na síntese do óxido misto LaCoO<sub>3</sub>.

**Tabela 5.2** – Reagentes utilizados na síntese do óxido misto LaCoO<sub>3</sub>.

<b>Reagente</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Origem</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>Massa Molar (g/mol)</b>
Nitrato de Lantânio	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Vetec	99,0	433,01
Nitrato de Cobalto	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Vetec	98,0	291,03
Ácido Cítrico (AC)	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Vetec	99,5	192,13
Etilenoglicol (EG)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Vetec	99,5	62,07

### 5.1.3 Deposição da fase ativa

#### 5.1.3.1 Potencial Zeta

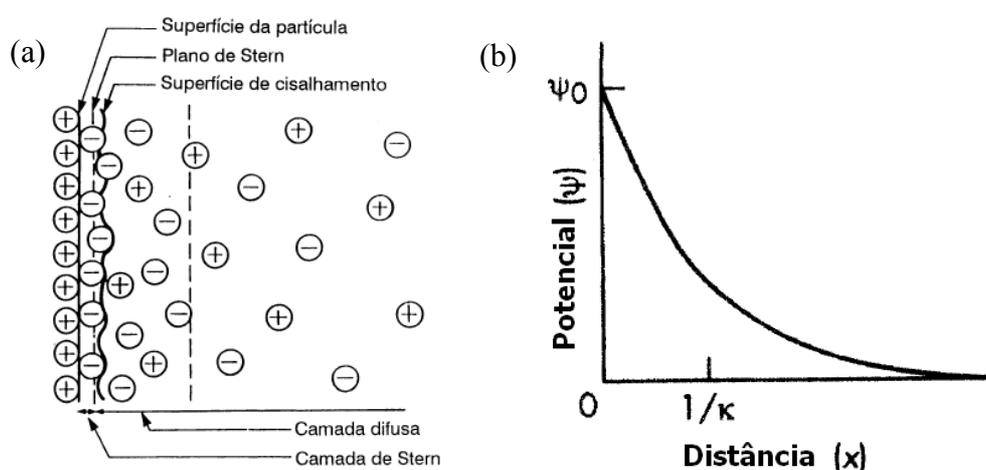
##### 5.1.3.1.1 Noções de Potencial Zeta

As superfícies das partículas em um meio polar desenvolvem cargas por diversos fatores como ionização, processo no qual grupos funcionais presentes no material são ionizados ou também pela adsorção de íons. Esta carga afeta a distribuição dos íons próximos, aumentando a concentração de contra íons junto à superfície. Dessa forma, é gerado um potencial elétrico, que diminui exponencialmente com o afastamento da superfície conforme expresso pela Equação (5.2). Os íons adsorvidos geram uma diminuição do valor do potencial elétrico como ilustrado na Figura 5.4b.

$$\psi = \psi_0 \cdot e^{-\kappa \cdot x} \quad (5.2)$$

onde  $\psi$  representa o potencial elétrico à distância  $x$  da superfície,  $\psi_0$ , o potencial na superfície da partícula e  $\kappa$  é a constante de Boltzmann ( $\kappa = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K).

A adsorção dos íons na superfície carregada leva à formação da chamada camada elétrica dupla, que pode ser dividida em duas regiões, a camada de Stern e a camada difusa conforme mostrado na Figura 5.4a. A camada de Stern é uma camada de íons fortemente adsorvidos à superfície, enquanto que a camada difusa é uma região em que a distribuição dos íons é determinada pelo equilíbrio entre as forças eletrostáticas e o movimento térmico (ADAMSON, 1997).



**Figura 5.4** – (a) Representação da dupla camada elétrica em uma superfície carregada positivamente (Adaptado de SHAW, 1992); (b) variação do potencial elétrico em função da distância da superfície carregada positivamente. A grandeza  $1/\kappa$  é denominada de “espessura da camada elétrica dupla” (SILVA, 2008).

A aplicação de um campo elétrico por meio de dois eletrodos a uma suspensão de partículas carregadas provoca o seu movimento para o eletrodo de sinal contrário a sua carga superficial. Este fenômeno é conhecido como eletroforese. As partículas e os íons fortemente adsorvidos (camada de Stern) movem-se como unidade, sendo o potencial elétrico na fronteira desta unidade onde o deslizamento entre as fases se processa conhecido como potencial zeta (SETZ, 2009).

O potencial zeta é influenciado pelo pH do sistema visto que os íons  $H^+$  e  $OH^-$  afetam a carga superficial da partícula e, conseqüentemente, o potencial zeta. Em óxidos metálicos, o cátion  $H^+$  é frequentemente um íon determinante de potencial, ou seja, tem a capacidade de alterar a carga superficial do óxido devido à dependência do grau de dissociação dos grupos ácidos ou básicos (ADAMSON, 1997).

O pH em que as partículas em suspensão apresentam valor de potencial zeta igual a zero é conhecido como ponto isoelétrico (PIE). Neste caso, as repulsões eletrostáticas entre as partículas são desprezíveis e as forças de van der Waals atuam no sentido de promover a aproximação e consequente coagulação das mesmas. Nos casos em que tanto o potencial zeta quanto a carga superficial da partícula são nulos, tem-se o chamado ponto de carga zero (PCZ).

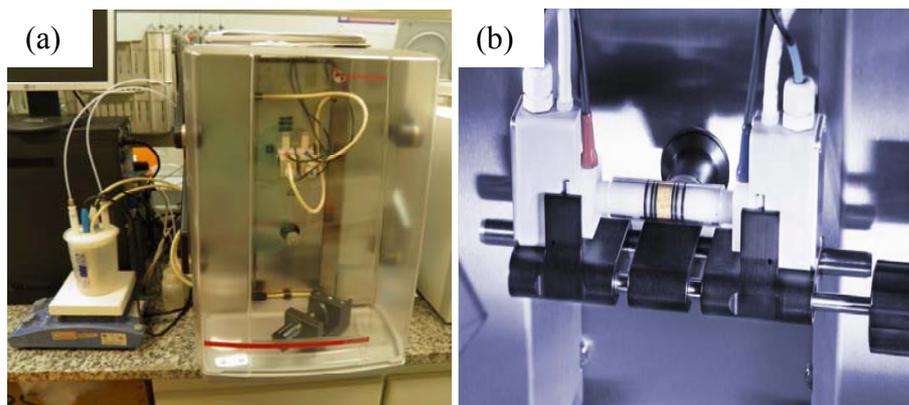
#### 5.1.3.1.2 Determinação do Potencial Zeta do suporte

As análises de potencial zeta foram realizadas com o intuito de se avaliar as cargas superficiais do suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita e da suspensão de LaCoO<sub>3</sub> com o intuito de se promover uma maior interação eletrostática entre o suporte e o precursor da fase ativa, possibilitando uma melhor aderência.

Adicionalmente objetivou-se promover a maior repulsão possível entre as partículas de LaCoO<sub>3</sub> suspensas a fim de não haver grande aglomeração, o que acarretaria em tamanhos de partícula relativamente grandes e consequentemente perdas de atividade catalítica. O potencial zeta é um valor de referência das forças adesivas entre partículas. Partículas com baixos valores absolutos de potencial apresentam tendência à aglomeração, enquanto que suspensões com partículas cujo potencial é maior do que 25 - 50 mV podem ser assumidas estáveis (GUETTEL *et al.*, 2008).

As medidas foram realizadas no Laboratório do Grupo Interdisciplinar de Fenômenos Interfaciais (GRIFIT/PEQ/COPPE/UFRJ). O potencial zeta do suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita foi determinado por equipamento SurPASS - *Eletrokinetic Analyzer* (Anton Paar) mostrado na Figura 5.5a. O suporte foi macerado de forma que o tamanho das partículas ficasse restrito ao intervalo de 25 – 45  $\mu$ m.

O suporte macerado foi então acomodado em um cilindro de vidro e inserido em uma célula cilíndrica como pode ser visualizado na Figura 5.5b. Nas extremidades do cilindro, foram ajustados filtros de membrana com 25  $\mu$ m de diâmetro. O equipamento possui um sistema de titulação automático dotado de soluções de HCl 0,1M e NaOH 0,1M, tornando possível a investigação da dependência do potencial zeta com o pH, além da determinação do ponto isoelétrico do suporte.



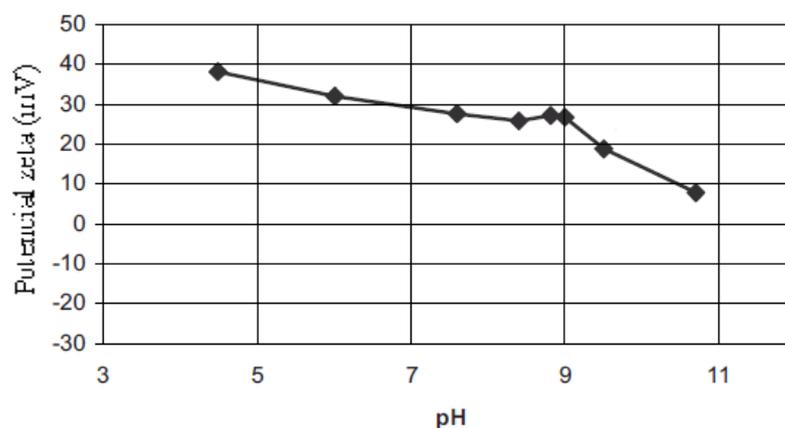
**Figura 5.5** – (a) Analisador eletrocinético SurPASS do GRIFIT; (b) Célula cilíndrica contendo a amostra a ser analisada.

Nesta análise, o eletrólito flui através da célula que contém a amostra e causa uma separação das cargas na direção do fluxo. Os valores de pressão na entrada e na saída da célula são determinados e a diferença de potencial é detectada por eletrodos que estão conectados à entrada e à saída da célula. A partir destes valores, é possível determinar o potencial zeta do suporte. Este método de medida é conhecido como potencial de escoamento.

#### 5.1.3.1.3 Potencial Zeta da perovskita $\text{LaCoO}_3$

Há poucos trabalhos na literatura que tratam do estudo do potencial zeta de estruturas perovskita em suspensão. BRAISTED *et al.* (2006) investigaram o efeito da variação do pH sobre o potencial zeta das partículas de  $\text{LaCoO}_3$  em uma suspensão com 15g/l em meio aquoso, conforme pode ser visualizado na Figura 5.6.

Estes autores puderam observar que com o aumento do pH, ocorria uma diminuição no valor do potencial zeta, tendendo ao valor do ponto isoelétrico (em torno do pH 12). Como as perovskitas possuem dois cátions, as superfícies das partículas não apresentam uma estrutura óxida simples. Em valores de pH baixos, ambos os cátions apresentam grupos  $-\text{OH}_2^+$  positivamente carregados. No entanto, com o aumento do pH, as duas funcionalidade dos óxidos ficam opostamente carregadas, o que leva a uma aglomeração, ou seja, ao aumento do tamanho das partículas suspensas.



**Figura 5.6** - Potencial zeta em função do pH para partículas de  $\text{LaCoO}_3$  em suspensão (Adaptado de BRAISTED et al., 2006).

### 5.1.3.2 Método de *dip coating*

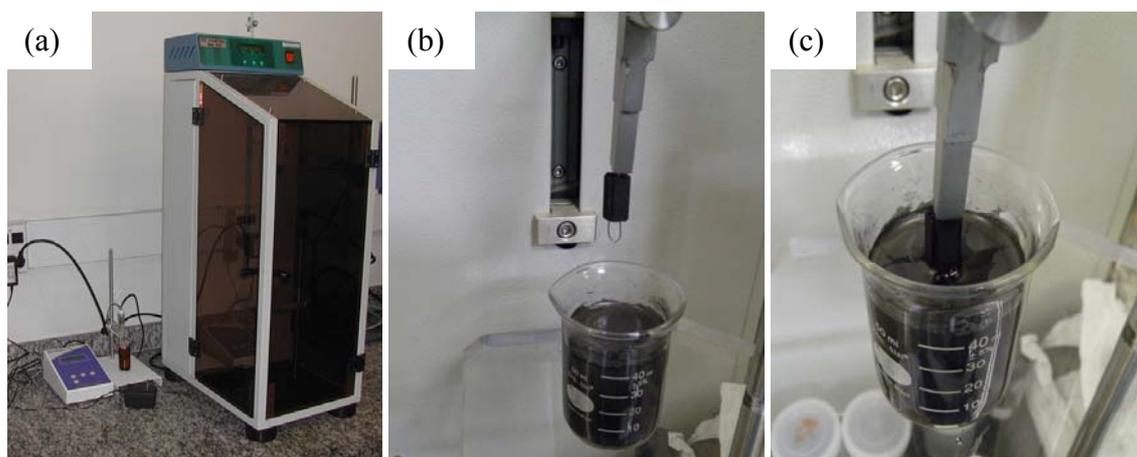
O precursor óxido  $\text{LaCoO}_3$  foi depositado sobre o suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita pelo método de *dip coating*. A perovskita mássica foi inicialmente macerada e peneirada em peneira com abertura de malha de 45  $\mu\text{m}$  para restringir o diâmetro de partícula a esse valor e assim evitar que durante a etapa de recobrimento ocorresse a formação de cristalitos com tamanhos relativamente grandes, o que levaria a uma diminuição da dispersão da fase ativa.

Água deionizada foi adicionada à perovskita mássica até a obtenção de uma suspensão com concentração de  $\text{LaCoO}_3$  de 80g/l. Em seguida, adicionou-se solução de  $\text{HNO}_3$  0,1M a fim de se ajustar o valor do pH de inicialmente 6,8 a 4,9 para aumentar o valor do potencial zeta das partículas de  $\text{LaCoO}_3$  de 30 mV para aproximadamente 40 mV, desfavorecendo, dessa forma, a formação de aglomerados. As propriedades da suspensão preparada são apresentadas na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3** – Propriedades da suspensão de  $\text{LaCoO}_3$ .

Propriedade	Valor	Unidade
Concentração	80	g/l
Viscosidade	1,03	cP
pH inicial	6,8	-
pH após adição de ácido	4,9	-

A técnica de *dip coating* foi realizada em equipamento Dip Coating MA 765 Marconi no Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio (LabTech) na Escola de Química/UFRJ, sob coordenação da Prof<sup>a</sup>. Mariana de Mattos V. M. Souza. A Figura 5.7 apresenta o equipamento e as etapas de imersão e de emersão do monolito na suspensão de  $\text{LaCoO}_3$ .



**Figura 5.7** – Técnica de *dip coating* para recobrimento do substrato  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita com  $\text{LaCoO}_3$ . (a) equipamento utilizado; (b) Imersão do monolito; (c) Emerção.

A velocidade de imersão, velocidade de emersão e o tempo de submersão dos monolitos na suspensão de perovskita foram mantidos constantes, respectivamente, em 4 cm/min, 4 cm/min e 40 s durante todo o processo de deposição do precursor da fase ativa.

#### 5.1.4 Estudo da reprodutibilidade do método de preparação dos catalisadores

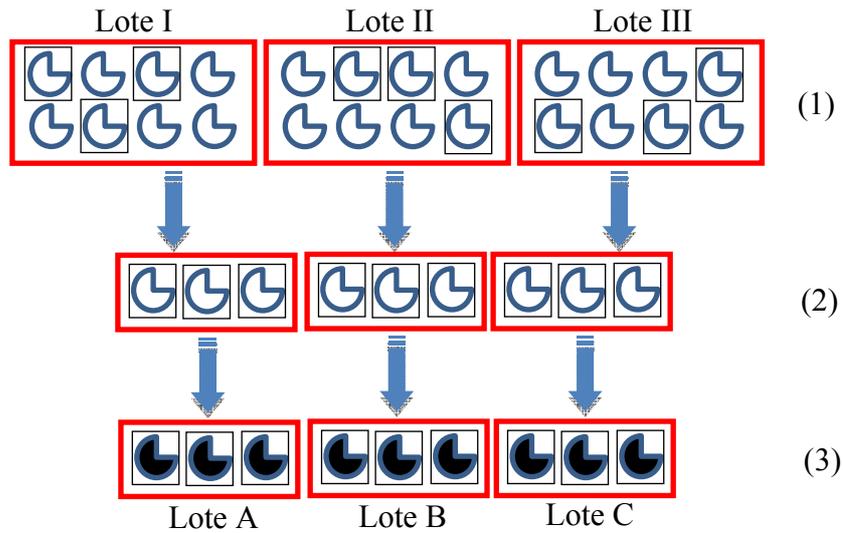
A deposição da alumina sobre o substrato monolítico foi realizada pelo método da ureia modificado, enquanto a perovskita  $\text{LaCoO}_3$  foi depositada sobre o suporte pela técnica de *dip coating*. Com o intuito de se avaliar a reprodutibilidade destas etapas/métodos de síntese de catalisadores monolíticos, os dados de preparação passaram por um tratamento estatístico adequado.

Para a realização do estudo estatístico da deposição da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , três lotes (lote I, lote II e lote III) com 8 monolitos de corderita com tamanho padrão foram imersos em três soluções precursoras de alumina diferentes. Estas soluções foram preparadas isoladamente umas das outras. Seis ciclos de imersão seguidos de tratamento térmico

foram necessários para a obtenção de um aumento de massa nominal de 10,0%. Vale lembrar que as pesagens foram realizadas em balança analítica OHAUS (Modelo AdventureTM, 210gx0,0001g).

Após a precipitação da alumina sobre a corderita, depositou-se o precursor da fase ativa, a perovskita  $\text{LaCoO}_3$ , sobre o suporte monolítico até a obtenção de aumento mássico nominal de 10,0%. Foram necessários 11 ciclos de imersão para se atingir o teor requerido. Prepararam-se três suspensões de perovskita isoladamente, mas com a utilização da mesma batelada de perovskita mássica sintetizada pelo método de Pechini. As suspensões foram preparadas com as mesmas propriedades (concentração, viscosidade e pH) e cada uma delas foi utilizada para a deposição de  $\text{LaCoO}_3$  sobre três monolitos, ou seja, 3 lotes (lote A, lote B e lote C) com 3 monolitos previamente recobertos com alumina foram utilizados para a avaliação estatística.

A Figura 5.8 procura elucidar o procedimento adotado na escolha das amostras utilizadas nos testes estatísticos. Inicialmente 3 lotes com 8 monolitos cada (lote I, lote II e lote III) foram recobertos com alumina conforme mostrado no nível hierárquico 1 da Figura 5.8, em seguida, 3 monolitos aleatoriamente escolhidos em cada um dos lotes foram separados como mostra o nível hierárquico 2. Na sequência, estes monolitos separados foram utilizados para deposição da perovskita  $\text{LaCoO}_3$ , gerando então os precursores catalíticos apresentados no nível hierárquico 3. Os 24 monolitos do nível hierárquico 1 e os 9 monolitos do nível hierárquico 3 foram empregados nos testes estatísticos para avaliação da reprodutibilidade do método de preparação.



**Figura 5.8** – Esquema representativo das etapas de preparação consideradas na análise estatística dos dados de preparação.

A análise estatística dos dados de preparação só é possível caso se conheçam alguns conceitos fundamentais da estatística como média, variância e desvio padrão amostral, que são definidos, respectivamente, pelas Equações 5.3, 5.4 e 5.5.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (5.3)$$

$$S_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{X})^2}{N - 1} \quad (5.4)$$

$$S_x = \sqrt{S_x^2} \quad (5.5)$$

onde  $\bar{X}$ ,  $S_x^2$  e  $S_x$  representam, na respectiva ordem, a média, a variância e o desvio padrão amostral. Neste estudo,  $x_i$  representa o aumento de massa (em %) de cada monolito devido à deposição da alumina ou da perovskita, dependendo do caso analisado e  $N$ , o número de monolitos em cada lote.

Com o intuito de se empregar os devidos testes estatísticos e verificar a reprodutibilidade do método de preparação, é preciso conhecer antecipadamente a definição de intervalo de confiança. Define-se como o intervalo com p % de confiança o conjunto de resultados que concentra p % de resultados admissíveis, e, dessa forma, descarta os (100-p) % de resultados menos prováveis. Não é possível generalizar nem recomendar de forma absoluta um nível adequado de confiança para determinação dos intervalos de confiança e tomada de decisão (SCHWAAB E PINTO, 2007). Neste trabalho, em todos os testes estatísticos realizados, adotou-se um nível de confiança de 98%.

As distribuições estatísticas empregadas para determinar os intervalos de confiança da média e da variância foram as distribuições t de Student e F de Fisher respectivamente. O teste t tem como objetivo comparar as médias de uma variável de duas ou mais amostras, permitindo inferir, com p % de confiança, se os grupos de dados possuem médias de determinada variável estatisticamente diferentes ou não. O teste F compara as variâncias de uma variável em duas ou mais amostras; este teste está relacionado com os erros das medidas e permite inferir, com p % de confiança, se as variâncias de duas amostras são estatisticamente diferentes uma da outra.

Na distribuição t, seja x uma variável aleatória sujeita a flutuações normais, com média verdadeira  $\mu_x$  e variância real  $\sigma_x^2$  e seja N o número de amostragens independentes de x, é possível definir a variável normalizada t como mostrado na Equação 5.6.

$$t = \frac{\bar{X} - \mu_x}{\frac{S_x}{\sqrt{N}}} \quad (5.6)$$

A distribuição t depende de um único parâmetro, v, que representa os graus de liberdade do sistema e é definido como N-1, ou seja, o número de amostragens menos 1, que significa o número de monolitos em cada lote menos 1. Como N = 8 para a precipitação de alumina e N = 3 no caso da deposição da perovskita, os graus de liberdade serão v = 7 e v = 2 nestas análises, respectivamente.

Na distribuição F de Fisher, sejam x e y variáveis aleatórias sujeitas a flutuações normais, com médias  $\mu_x$  e  $\mu_y$ , variâncias  $\sigma_x^2$  e  $\sigma_y^2$  e variâncias amostrais  $S_x^2$  e  $S_y^2$ .

Considerando-se que as variâncias reais dos conjuntos analisados são supostamente iguais, pode-se afirmar que a variável normalizada F é definida conforme a Equação 5.7.

$$F = \frac{S_x^2}{S_y^2} \quad (5.7)$$

## 5.2 Caracterização dos catalisadores

### 5.2.1 Difractometria de Raios-X (DRX)

As estruturas cristalinas do suporte primário (monolito de corderita), do suporte secundário ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), da perovskita mássica LaCoO<sub>3</sub> obtida pela RCP, do precursor catalítico – sistema LaCoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita – e dos catalisadores utilizados nas reações de OPM foram identificadas pela técnica de difratometria de raios-X.

Utilizou-se um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, empregando-se radiação de cobre (CuK $\alpha$   $\lambda$ = 1,5418 Å) para análise das amostras em pó ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e LaCoO<sub>3</sub>), enquanto as amostras estruturadas foram analisadas em equipamento Rigaku DMAX 2500 PC com radiação de cobre (CuK $\alpha$   $\lambda$ = 1,5488 Å).

Os difratogramas foram obtidos no intervalo de ângulo de Bragg de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ$  e tempo de contagem fixo de 2 segundos por passo em modo semi-contínuo para todas as amostras.

Os tamanhos de cristalito foram calculados através da equação de Scherer (BOND, 1987):

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\cos(\phi) \cdot L} \quad (5.8)$$

onde k é uma constante que depende da forma do cristalito (assumida 0,893),  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado na análise,  $\phi$  representa o ângulo de difração, dado em radianos e L é a largura do pico à meia altura.

As fases cristalinas foram identificadas através da comparação com o banco de dados do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) e ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

O equipamento Rigaku DMAX 2500 PC também foi utilizado para a realização da análise de DRX *in situ* da redução do precursor  $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita. A análise foi realizada em atmosfera redutora sob fluxo de 50 ml/min de 10% $\text{H}_2$ /He com programação de temperatura (TPR). A temperatura foi elevada de 30°C a 750°C à taxa de 10°C/min. O intervalo de ângulo de Bragg, o passo e o tempo de contagem por passo foram mantidos os mesmos das demais análises.

O método de refinamento de Rietveld se baseia na construção de um padrão de difração calculado de acordo com o modelo estrutural. Este padrão é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos: simetria do grupo espacial, posições atômicas, posições de ocupação e parâmetros de rede. O termo refinamento se refere ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizado no cálculo de um padrão de difração mais próximo possível do difratograma observado. O refinamento de Rietveld é realizado através da minimização da soma das diferenças das intensidades calculadas e observadas a cada passo angular do padrão de difração (FANCIO, 1999).

O método de Rietveld foi utilizado para refinar os dados experimentais dos difratogramas da perovskita mássica  $\text{LaCoO}_3$  e do precursor catalítico  $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita. No primeiro caso, o refinamento foi realizado com o intuito de se obter informações relativas à organização dos átomos na célula unitária do óxido misto, tais como parâmetros de rede e volume de célula. No caso do catalisador estruturado, o refinamento se mostrou uma ferramenta capaz de identificar as fases presentes na amostra e determinar as quantidades relativas do suporte e do precursor da fase ativa. Os refinamentos foram realizados com a utilização do *software* Fullprof Suite®.

### 5.2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

A composição química superficial e o estado químico dos elementos presentes na superfície das amostras foram determinados pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Utilizou-se um equipamento XR50 com analisador PHOIBOS, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Superfícies do Programa

de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, coordenado pela Prof<sup>a</sup> Dra. Renata A. Simão.

O sinal do C 1s em 284,64 eV foi utilizado como referência de energia de ligação. O tratamento dos dados foi realizado por ajustes gaussiano-lorenzianos em proporção 70% gaussiano e 30% lorenziano no *software* CasaXPS.

As amostras mássicas foram analisadas na forma de pastilhas compactadas contendo aproximadamente 0,5 g, enquanto os materiais estruturados foram utilizados na forma de peças retangulares de aproximadamente 5 mm x 3 mm.

### 5.2.3 Caracterização Textural

A determinação da superfície específica e das propriedades texturais das amostras foram realizadas através da fisissorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) à temperatura de -196°C (77K). As análises foram efetuadas em equipamento ASAP modelo 2000 (Micrometrics<sup>®</sup>). No caso das amostras mássicas, utilizou-se aproximadamente 0,5g em cada análise, enquanto os monolitos foram analisados na forma de peças inteiras com massa em torno de 0,30 g.

O pré-tratamento das amostras consistiu em secagem à temperatura de 200°C sob vácuo de  $1 \times 10^{-6}$  mmHg durante 24 horas para eliminação de água fisissorvida. Em seguida, foi realizada a análise propriamente dita, etapa em que foram obtidas as isotermas de adsorção e dessorção, variando-se a pressão parcial de N<sub>2</sub>.

Através das isotermas obtidas, calculou-se a área específica dos materiais pelo método B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) e a distribuição de tamanho de poros a partir da isoterma de dessorção pelo método B.J.H. (Barret-Joyner-Halenda).

### 5.2.4 Quimissorção de Hidrogênio

A quimissorção de H<sub>2</sub> foi realizada com o intuito de se determinar a área metálica da perovskita mássica. A análise foi conduzida em equipamento ASAP 2020 (Micromeritics<sup>®</sup>), segundo metodologia desenvolvida por TONIOLO (2009). A massa utilizada foi de 0,5 g.

Inicialmente, a amostra foi evacuada a 300°C por 30 minutos para secagem e eliminação de gases adsorvidos, sendo então resfriada a 35°C. Na sequência, iniciou-se o processo de ativação dos sítios metálicos de Co, que consistiu em reduzir a amostra sob fluxo de 50 ml/min de uma mistura 10% $H_2$ /Ar a 650°C, sob taxa de aquecimento de 10°C/min. A amostra foi então resfriada a 400°C e evacuada por 1 hora à pressão de  $1 \times 10^{-6}$  mmHg para eliminação do  $H_2$  fisissorvido.

Realizou-se então a quimissorção propriamente dita. A temperatura foi reduzida a 150°C e mantida constante durante a análise. Primeiramente, efetuou-se a adsorção de  $H_2$ , variando-se a pressão de 50 a 350 mmHg, obtendo-se a isoterma relativa à adsorção total do adsorbato (quimissorvido + fisissorvido) e, em seguida, realizou-se uma evacuação para eliminar as moléculas fracamente adsorvidas (fisissorvidas).

Uma nova adsorção foi realizada nas mesmas condições listadas e ao final desta, mais uma etapa de evacuação para determinação do  $H_2$  fisissorvido. Dessa forma, a isoterma de  $H_2$  quimissorvido foi obtida pela diferença entre as isotermas referentes ao  $H_2$  total adsorvido (1ª isoterma) e o  $H_2$  fisissorvido (2ª isoterma).

A área metálica do catalisador mássico foi calculada através da Equação (5.9) de acordo com TONIOLO *et al.* (2012).

$$S_m = \frac{2 \cdot 10^{-6} \cdot H_T \cdot N_A}{N_S} (m^2 / g_{Co}) \quad (5.9)$$

onde  $S_m$  é a área metálica do catalisador,  $H_T$  é a quantidade total de  $H_2$  adsorvido ( $\mu\text{mol}/g_{Co}$ ),  $N_A$  é a constante de Avogadro e  $N_S = 1,51 \cdot 10^{19}$  átomos de Co/ $m^2$  (assumindo-se partículas esféricas de cobalto com densidade inversa de sítio de  $6,8 \cdot 10^{-2}$   $\text{nm}^2/\text{átomo de Co}$ ).

A dispersão metálica e o tamanho de cristalito foram calculados por meio das Equações (5.10) e (5.11), respectivamente, conforme REUEL E BARTHOLOMEW (1984).

$$D(\%) = \frac{1,179 \cdot X}{W \cdot f} \quad (5.10)$$

$$d(nm) = \frac{6,59 \cdot s}{D(\%)} \quad (5.11)$$

onde D representa a dispersão metálica, X é a quantidade total de H<sub>2</sub> adsorvido (em μmol/g<sub>cat</sub>), W é a percentagem mássica de cobalto na estrutura perovskita (24%), f simboliza a fração de cobalto reduzido obtida a partir da análise do perfil de TPR, d representa o tamanho de cristalito e s é a densidade de sítios (adotada como 14,6 átomos de Co/nm<sup>2</sup>).

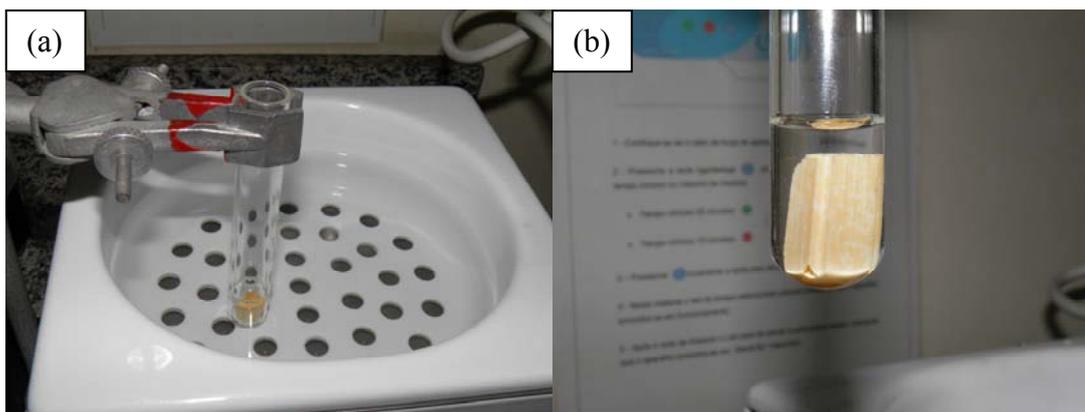
### 5.2.5 Grau de Aderência

A aderência das camadas depositadas é um fator de extrema importância em estudos com catalisadores monolíticos. Análises ultrassônicas são usadas como métodos severos de testes de adesão. Choques térmicos também são aplicados para avaliar a aderência de catalisadores monolíticos utilizados na indústria automobilística, porém este teste é menos apropriado para sistemas monolíticos empregados em reatores operados em condições estacionárias (NIJHUIS *et al.*, 2001).

O método de preparação e a temperatura de calcinação dos catalisadores afetam significativamente a adesão da fase ativa ao suporte (YANQING *et al.*, 2010).

No presente trabalho, testes ultrassônicos foram realizados com o intuito de se avaliar a aderência do suporte secundário (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e do precursor da fase ativa (LaCoO<sub>3</sub>) ao suporte primário.

Os sistemas γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita e LaCoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita foram inseridos em tubos de ensaio e submersos em acetona (solvente inerte). Estes tubos foram então imersos em banho de ultrassom (Maxi Clean 800, UNIQUE) por um período de 30 minutos, sendo posteriormente secos em estufa a 200°C por 1 hora. As amostras foram então pesadas em balança analítica OHAUS (Modelo Adventure™, 210gx0,0001g) e, por comparação com a massa inicial, pôde-se calcular a perda de massa causada pelas vibrações ultrassônicas. A Figura 5.9 apresenta o sistema empregado para avaliação do grau de aderência.



**Figura 5.9** – Fotografia do sistema utilizado para determinação do grau de aderência da camada de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  depositada sobre o substrato monolítico. Detalhe para o monolito imerso em solvente inerte em (b).

### 5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo foi utilizada neste trabalho com as finalidades de caracterização do monolito de corderita, análise morfológica da perovskita mássica  $\text{LaCoO}_3$  obtida através da RCP, avaliação da deposição da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (suporte secundário) e do precursor da fase ativa sobre o substrato monolítico e caracterização dos catalisadores após a sua utilização nas reações de OPM, com enfoque na formação de compostos de carbono em sua superfície.

A maior parte das análises de MEV foram realizadas no NUCAT em microscópio FEI Company, modelo Quanta 400, com tensão máxima de operação de 30 kV e resolução nominal de 1,2 nm em alto vácuo, sendo que a maioria das análises foi realizada em tensão de 20 kV. As imagens foram adquiridas utilizando-se um detector de elétrons secundários. Nenhuma etapa de pré-tratamento foi necessária para a obtenção das imagens. Os monolitos foram cortados em pequenos pedaços e fixados em um suporte de alumínio com o auxílio de uma fita dupla face de carbono.

Imagens do suporte de corderita e da perovskita mássica também foram obtidas em um microscópio FEI Company, modelo Quanta 200, pertencente ao Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM/COPPE/UFRJ). As amostras de perovskita, neste equipamento, foram metalizadas com ouro em um metalizador JEOL, modelo JFC-1500 Ion Sputtering Device. O acompanhamento da alteração da morfologia da superfície do monolito de corderita durante os seis ciclos de

deposição de alumina foi realizado por microscópio Hitachi TM-1000 do LabTech na EQ/UFRJ.

Análises de microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS) foram realizadas como medidas semi-quantitativas da composição química superficial e avaliação da dispersão da fase ativa na superfície do catalisador.

### 5.2.7 Redução à Temperatura Programada (TPR)

Análises de redução à temperatura programada (TPR) foram realizadas com o intuito de se verificar a redutibilidade do precursor óxido da fase ativa (perovskita  $\text{LaCoO}_3$  na forma mássica) e do precursor catalítico  $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita.

Para a realização da análise da perovskita mássica, utilizou-se aproximadamente 50 mg de amostra e no caso dos monolitos, foram empregadas peças inteiras com aproximadamente 400 mg em um reator de quartzo em forma de U aquecido por forno com controle de temperatura.

O reator é acoplado a uma unidade multipropósito, equipada com linhas de alimentação de gases e controladores de fluxo (MKS). As medições de temperatura do forno e do reator foram efetuadas por termopares instalados na altura do leito catalítico.

O pré-tratamento das amostras consistiu em aquecimento a  $200^\circ\text{C}$  sob vazão de 50 ml/min de He puro por 30 minutos à taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Em seguida, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente. Após o término da secagem, as amostras foram submetidas a uma vazão de 50 ml/min de uma mistura redutora  $10\%\text{H}_2/\text{He}$ . A temperatura foi elevada à taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  da ambiente a  $800^\circ\text{C}$ , permanecendo constante por 1 hora.

Os gases efluentes do reator foram analisados por espectrômetro de massas quadrupolar Balzers-Pfeiffer. O sinal monitorado foi o da  $\text{H}_2\text{O}$  (razão  $m/e = 18$ ), cuja quantidade produzida é estequiometricamente relacionada ao consumo de  $\text{H}_2$ . Findada a análise, foram realizados 5 pulsos de  $\text{N}_2$  para quantificação do  $\text{H}_2$  consumido. A calibração prévia foi realizada com padrão de  $\text{CuO}$ .

### 5.2.8 Análise Termogravimétrica Simultânea (TG-DTA)

Análises de TG-DTA foram realizadas com o objetivo de se estudar o comportamento térmico da resina seca (precursora da perovskita  $\text{LaCoO}_3$ ) produzida pela RCP, através da determinação das respectivas temperaturas de decomposição.

Utilizou-se um equipamento Rigaku Thermoplus TG 8120 para a realização das análises. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente a  $1000^\circ\text{C}$  à taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sob vazão de  $100\text{ ml}/\text{min}$  de uma mistura de  $20\%\text{O}_2/\text{N}_2$ .

### 5.2.9 Espectroscopia RAMAN

A técnica de espectroscopia RAMAN foi utilizada com o intuito de se verificar a possível ocorrência de depósitos de carbono na superfície dos catalisadores durante as etapas de síntese e de testes catalíticos e poder identificar a natureza química do carbono depositado.

As análises foram realizadas à temperatura ambiente em um espectrômetro LabRam HR-UV800 Jobin-Yvon. O equipamento emprega um laser de He/Ne ( $\lambda = 632,82\text{ nm}$ ), sendo equipado com um detector *Charge-coupled device* (CCD) resfriado à  $-70^\circ\text{C}$  e um microscópio Olympus BX41 com lentes objetivas de 10x, 50x e 100x.

Os espectros RAMAN foram obtidos na faixa de comprimento de onda de  $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ , com filtro D1 e lente de aumento de 100x. Analisaram-se três regiões em cada catalisador para verificar se os espectros obtidos eram significativamente modificados pela heterogeneidade da superfície.

Como o objetivo da utilização da técnica neste trabalho é a identificação dos compostos de carbono na superfície dos catalisadores, é de fundamental importância a assimilação de alguns conceitos relativos às formas alotrópicas do carbono e suas características e também como podem ser diferenciados nos espectros RAMAN.

Todas as formas alotrópicas do carbono são ativas nesta caracterização: fulerenos, nanotubos de carbono, carbono amorfo, carbono policristalino, etc. A espectroscopia RAMAN é uma das mais poderosas ferramentas para caracterização de nanotubos de carbono sem preparação e destruição da amostra (BENIN E EPRON, 2005, PIMENTA *et al.*, 2007).

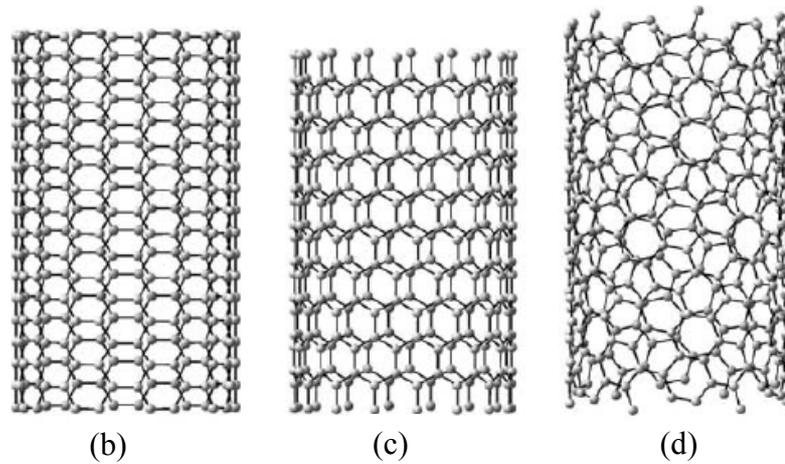
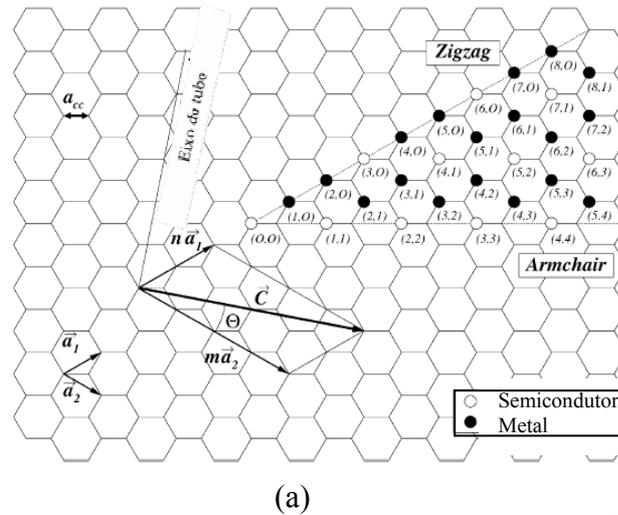
O grafite é um material tridimensional formado pelo empilhamento de camadas bidimensionais de grafeno, que consiste de planos de redes hexagonais de átomos de carbono com ligação covalente e hibridização  $sp^2$  que interagem por forças de van der Waals.

Muito destaque tem sido dado nos últimos anos para a aplicação de nanotubos de carbono na área de catálise. Nanotubos são folhas de grafite enroladas em forma de um tubo e são considerados praticamente unidimensionais devido ao seu longo comprimento em relação a sua largura. As mais importantes estruturas são nanotubos de paredes simples (SWNTs – *single walled nanotubes*) e nanotubos de paredes múltiplas (MWNTs – *multi walled nanotubes*) (BENIN E EPRON, 2005).

Um nanotubo SWNT é definido como um cilindro de apenas uma folha de grafite, enquanto os MWNTs são considerados como vários SWNTs concêntricos cuja distância entre as camadas é de cerca de 0,34 nm e o diâmetro é de aproximadamente 1 nm (POPOV, 2004). Há muitas diferenças entre nanotubos de paredes simples e de paredes múltiplas, como comprimento e largura, o que faz com que suas propriedades também sejam distintas (BENIN E EPRON, 2005).

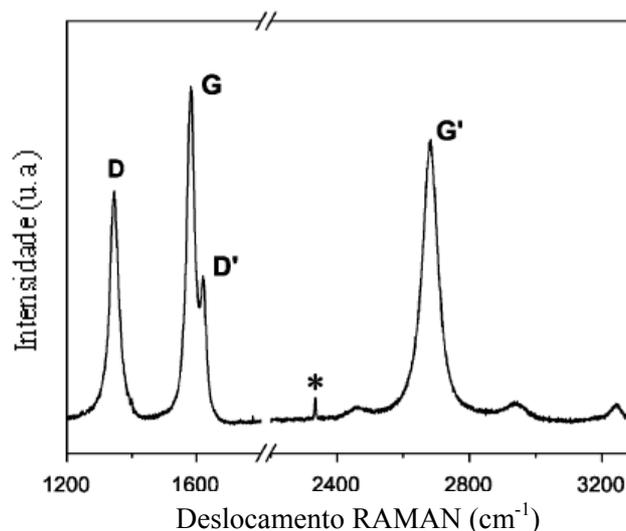
Os nanotubos são descritos por um vetor quiral  $\mathbf{C}$ , que une dois átomos de carbono quaisquer na mesma folha de grafeno, sendo um dos átomos considerado a origem. O vetor  $\mathbf{C}$  pode ser escrito como  $\mathbf{C} = n.\mathbf{a}_1 + m.\mathbf{a}_2$ , onde  $n$  e  $m$  são números inteiros e  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são os vetores unitários do retículo de grafeno. A direção do eixo do nanotubo é perpendicular ao vetor  $\mathbf{C}$  (DRESSELHAUS *et al.*, 1995). O ângulo quiral ( $\theta$ ) é definido como o ângulo entre o vetor quiral e o eixo zigzag do nanotubo conforme mostrado na Figura 5.10a.

Os valores de  $n$  e  $m$ , relacionados ao vetor  $\mathbf{C}$ , definem como as folhas de grafeno são enroladas, levando a três principais tipos de nanotubos. Quando  $n = m$ , o mesmo é chamado de *armchair* ( $\theta = 0^\circ$ ) – Figura 5.10b; quando  $m = 0$ , o nanotubo é denominado zigzag ( $\theta = 30^\circ$ ) – Figura 5.10c. Para  $n \neq m$ , o tubo é dito quiral e  $\theta$  assume um valor no intervalo  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  - Figura 5.10d (BENIN E EPRON, 2005).



**Figura 5.10** – (a) Vetor quiral  $\mathbf{C}$  e ângulo quiral  $\theta$  em uma folha de grafeno; (b) nanotubo *armchair*; (c) tubo zigzag; (d) nanotubo quiral (Adaptado de BENIN E EPRON, 2005, POPOV, 2004).

De acordo com PIMENTA *et al.* (2007), no espectro RAMAN de compostos grafíticos, quatro bandas são distinguíveis, as chamadas banda G ( $1582\text{ cm}^{-1}$ ), banda D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ), banda D' ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ) e banda G' ( $2700\text{ cm}^{-1}$ ) conforme ilustrado na Figura 5.11.



**Figura 5.11** – Espectro RAMAN típico de compostos grafiticos (Adaptado de PIMENTA *et al.*, 2007).

A presença da banda G se refere aos estiramentos das ligações C-C nas folhas de grafeno e indica que há redes de carbono com hibridização  $sp^2$ . As bandas D e D' são associadas a defeitos na estrutura do carbono, sendo a razão das intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) muito utilizada para a quantificação de defeitos na estrutura grafitica. A banda D está associada à hibridização  $sp^3$  do carbono, ou seja, está relacionada a defeitos na estrutura perfeita com hibridização  $sp^2$  das folhas de grafeno.

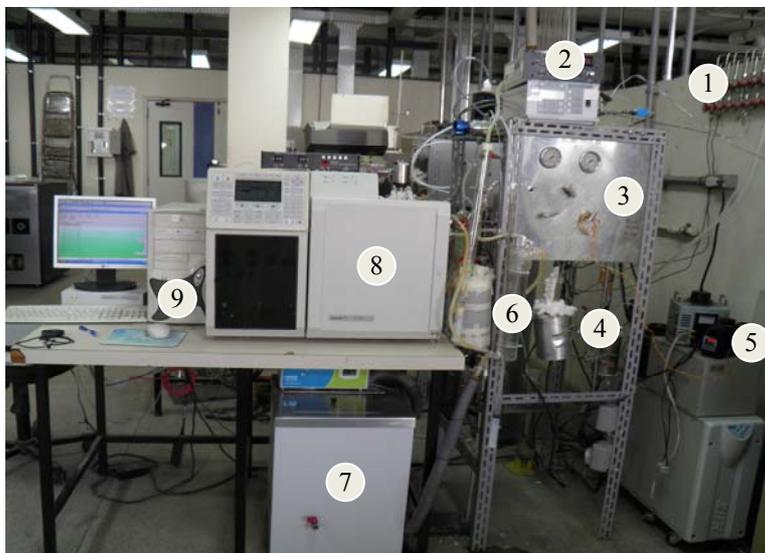
### 5.3 Avaliação catalítica

Os testes de avaliação catalítica compreenderam a reação de oxidação parcial do metano em diferentes temperaturas, tempos de residência e razões  $CH_4/O_2$ . A estabilidade dos catalisadores foi avaliada em testes de longa duração.

#### 5.3.1 Unidade de testes e Cromatografia gasosa

A unidade experimental utilizada no trabalho consiste de linhas de alimentação de gases, controlador de fluxo (Brooks Instrument), reator, forno resistivo, controlador de temperatura, condensador para evitar a entrada de água no sistema de análise e banho termostático, que atua como sistema de refrigeração da água de resfriamento do condensador, mantendo a sua temperatura constante em  $1,3^\circ C$ .

A Figura 5.12 ilustra a unidade experimental utilizada no trabalho juntamente com o sistema de análise.



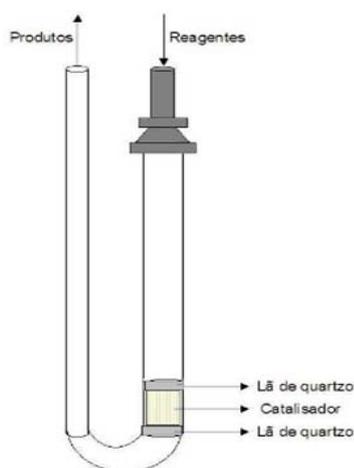
**Figura 5.12** – Unidade experimental e sistema de análise (cromatografia gasosa) utilizada na reação de oxidação parcial do metano.

Os seguintes componentes são destacados:

- 1 – linhas e válvulas de alimentação de gases;
- 2 – controlador de fluxo (Brooks Instrument);
- 3 – painel de válvulas *by-pass* ou reator;
- 4 – reator inserido no forno resistivo;
- 5 – controlador de temperatura;
- 6 – condensador;
- 7 – banho termostático Nova Ética;
- 8 – cromatógrafo VARIAN CP3800;
- 9 – computador para análise e tratamento dos dados.

Os gases reagentes ( $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$ ) são provenientes de cilindros comerciais de alta pureza (99,99%) (AGA). A mistura 10% $\text{H}_2$ /He utilizada na redução dos catalisadores é proveniente da Air Liquids Brasil S. A.

Para a realização dos testes catalíticos com catalisadores estruturados, foram utilizadas peças individuais de catalisadores monolíticos inseridas em um reator de quartzo na forma de “U” com fluxo descendente conforme apresentado pela Figura 5.13. O reator possui diâmetro interno de 12 mm e comprimento de 250 mm, sendo acoplado a um forno resistivo com programador de temperatura tipo PID para o correto controle da temperatura do meio reacional cuja leitura é realizada por um termopar instalado na altura do leito catalítico. Nas regiões frontal e posterior do catalisador monolítico, foram acomodadas lâs de quartzo para minimizar a ocorrência de caminhos preferenciais. Todos os testes foram conduzidos à pressão atmosférica.



**Figura 5.13** – Esquema representativo do reator utilizado na reação de OPM (Adaptado de RODRIGUES, 2009).

Antes das reações, os catalisadores foram submetidos a uma etapa de redução para ativar os sítios de cobalto metálico. O reator foi aquecido a 750°C sob vazão de 50 ml/min de uma mistura 10% $H_2$ /He à taxa de 10°C/min, permanecendo isotérmico por 1 hora. A temperatura de redução foi definida a partir da análise do perfil de TPR do precursor  $LaCoO_3/\gamma-Al_2O_3$ /corderita.

Após a redução, o reator foi aquecido à temperatura de reação com o próprio fluxo reacional. Os testes “em branco” foram realizados com o substrato  $\gamma-Al_2O_3$ /corderita.

Os testes catalíticos com a perovskita mássica foram realizados de modo semelhante aos testes com os catalisadores estruturados, porém com algumas

adaptações. A etapa de redução foi realizada à temperatura de 650°C, definida pela análise do perfil de TPR, e a razão W/F empregada também foi diferente.

As análises dos produtos de saída do reator e das cargas reagentes foram realizadas por cromatografia gasosa, utilizando-se um Cromatógrafo VARIAN CP3800, instalado em linha com a unidade de testes.

O gás de arraste utilizado foi He. Duas colunas cromatográficas foram utilizadas para análise do efluente da reação. Uma peneira molecular (HP MOL SIV, 30 m x 0,53 mm) foi empregada para a separação dos gases H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO, enquanto uma coluna capilar (PoraBOND Q, 25 m x 0,53 mm) permitiu a separação dos gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, eteno, etano e C<sub>3</sub> (propeno e propano). Os gases efluentes do reator foram analisados após 6 horas sob as condições de reação. Os tempos de retenção dos compostos em ambas as colunas são apresentados na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4** – Tempo de retenção dos compostos analisados por cromatografia gasosa.

Composto	Tempo de retenção Peneira molecular (min)	Tempo de retenção PoraBOND (min)
H <sub>2</sub>	0,87	--
O <sub>2</sub>	1,23	--
CH <sub>4</sub>	2,78	7,98
CO	5,84	--
CO <sub>2</sub>	--	8,25
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	--	8,54
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	--	8,83
C <sub>3</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	--	15,32

O sistema de detecção do cromatógrafo é constituído por um detector de condutividade térmica (TCD) e um detector de ionização por chama (FID) conectados em série. Ambos são mantidos a 280°C, enquanto a temperatura do filamento do TCD é de 335°C.

A programação de temperatura do forno cromatográfico foi realizada com o intuito de se obter uma boa separação dos compostos. As colunas permaneceram à

temperatura de 30°C durante 10 minutos. O sistema de injeção contendo uma válvula de 10 vias aquecida a 250°C inicialmente permitiu a passagem do efluente do reator pela peneira molecular. Por reversão da válvula, no tempo de 7 minutos, o fluxo passou para a coluna capilar.

Aos 10 minutos, a temperatura das colunas começou a ser elevada até atingir 100°C, permanecendo nesta temperatura por 4 minutos. A partir de então, as colunas foram aquecidas a 280°C para eliminar todos os compostos gasosos que possam ter permanecido retidos. Em seguida, o forno foi resfriado à temperatura ambiente para permitir uma nova análise cromatográfica. O tempo total de análise foi de 74,10 minutos. A programação de temperatura do forno do cromatógrafo é apresentada na Tabela 5.5.

**Tabela 5.5** – Programação de temperatura do forno do cromatógrafo.

Etapa	Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (min)
1	30	---	10
2	100	05	04
3	280	50	20
4	30	20	10

O tempo espacial ( $\tau$ ) é um parâmetro que representa o tempo que um elemento de fluido ou que as moléculas levam para passar pelo volume do reator para atingir uma determinada concentração final ou conversão de reagente. Este parâmetro é calculado pela razão entre o volume do catalisador e a vazão volumétrica de gás, conforme expresso pela Equação 5.12 (SCHMAL, 2010).

$$\tau = \frac{V}{v_0} (h) \quad (5.12)$$

em que V representa o volume do catalisador monolítico (cm<sup>3</sup>) e v<sub>0</sub>, a vazão volumétrica total dos gases de reação (cm<sup>3</sup>/h).

A velocidade espacial dos gases (*Gas Hourly Space Velocity* – GHSV) é calculada pela razão da vazão volumétrica total dos gases e a massa de catalisador (W).

$$GHSV = \frac{V_0}{W} (cm^3 \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}) \quad (5.13)$$

### 5.3.2 Cálculos de conversão e seletividade

A quantificação dos produtos reacionais foi realizada com base na área dos picos dos compostos no cromatograma obtido com a utilização do detector TCD e separados pela coluna PoraBOND. As áreas foram corrigidas pelos respectivos fatores de resposta, que foram reportados de (DIETZ III, 1967) e são apresentados na Tabela 5.6.

**Tabela 5.6** – Fatores de resposta dos compostos. Adaptado de DIETZ III, 1967.

Composto	Fator de resposta
H <sub>2</sub>	0,54
O <sub>2</sub>	40
CH <sub>4</sub>	35,7
CO	42
CO <sub>2</sub>	48
Eteno	48
Etano	51,2
C <sub>3</sub>	64,5

A conversão de CH<sub>4</sub> em base seca foi calculada através da Equação 5.14.

$$V = V_0 \cdot (1 + \varepsilon_A \cdot X_A) \quad (5.14)$$

onde V e V<sub>0</sub> representam os volumes final e inicial do sistema, ε<sub>A</sub> é o fator de contração ou expansão do sistema e X<sub>A</sub> simboliza a conversão de metano.

A distribuição dos produtos H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>3</sub> foi calculada através da Equação 5.15.

$$S_i(\%) = \frac{y_i}{\sum_{i=1}^n y_i} \cdot 100 \quad (5.15)$$

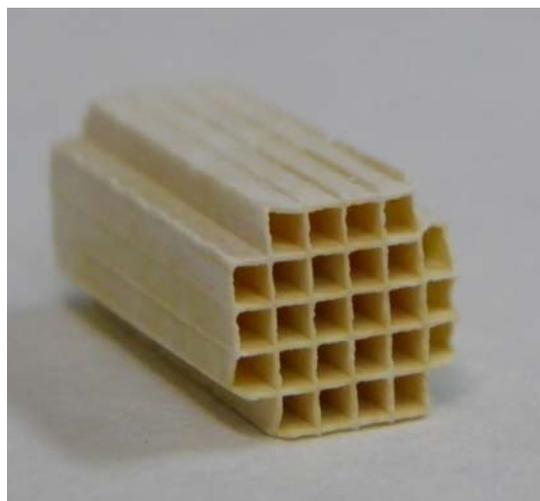
onde S<sub>i</sub> representa a seletividade aos produtos e y<sub>i</sub>, as respectivas frações molares dos componentes.

# Capítulo 6

## Resultados e discussão

### 6.1 Preparação dos catalisadores monolíticos

A deposição da camada de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre a superfície da corderita foi efetuada por meio do método de *washcoating*. Seis ciclos de imersão, seguidos de tratamento térmico se fizeram necessários para a obtenção de um aumento de massa nominal de 10% relativo à camada depositada. A Figura 6.1 apresenta o suporte monolítico 10%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita. A observação visual indicou que não houve obstrução dos canais.

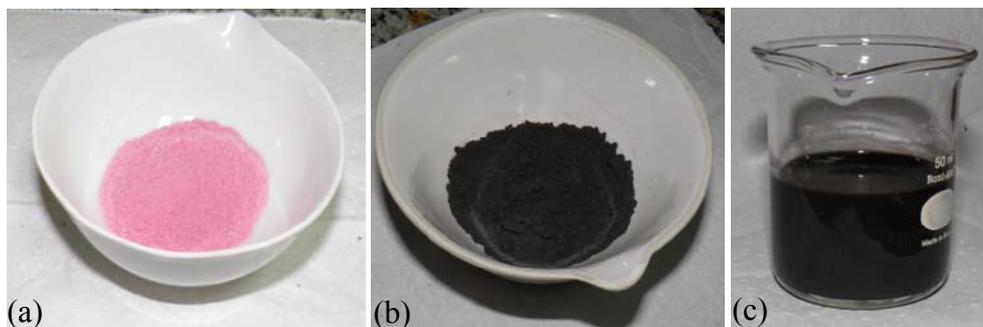


**Figura 6.1** – Substrato  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita utilizado como suporte catalítico.

Em relação à fase ativa, o método utilizado para a preparação da perovskita mássica  $\text{LaCoO}_3$  foi a RCP. Inicialmente o complexante AC foi adicionado a uma mistura equimolar dos respectivos nitratos metálicos à temperatura de  $60^\circ\text{C}$  para formação dos quelatos. Em seguida, o EG foi acrescentado ao sistema e a temperatura foi elevada para  $90^\circ\text{C}$  e mantida constante durante a formação da resina polimérica. Uma intensa liberação de  $\text{NO}_x$ , na forma de um gás amarelo, foi observada durante a síntese.

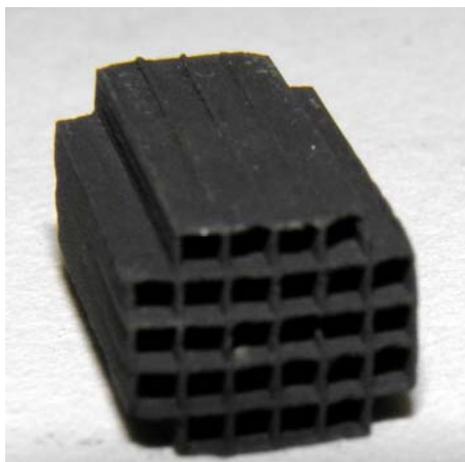
O polímero formado cerca de 3 horas após a adição dos reagentes apresentou aspecto esponjoso e coloração rósea. A resina foi então arrefecida e seca em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 12 horas. Em seguida, foi macerada com grau e pistilo, gerando o precursor

da perovskita apresentado na Figura 6.2a. A totalidade da matéria orgânica presente no precursor foi eliminada durante a etapa de calcinação, dando origem à perovskita inorgânica  $\text{LaCoO}_3$ , mostrada na Figura 6.2b. A suspensão de  $\text{LaCoO}_3$  em água deionizada foi preparada com concentração de 80g/l e é apresentada na Figura 6.2c.



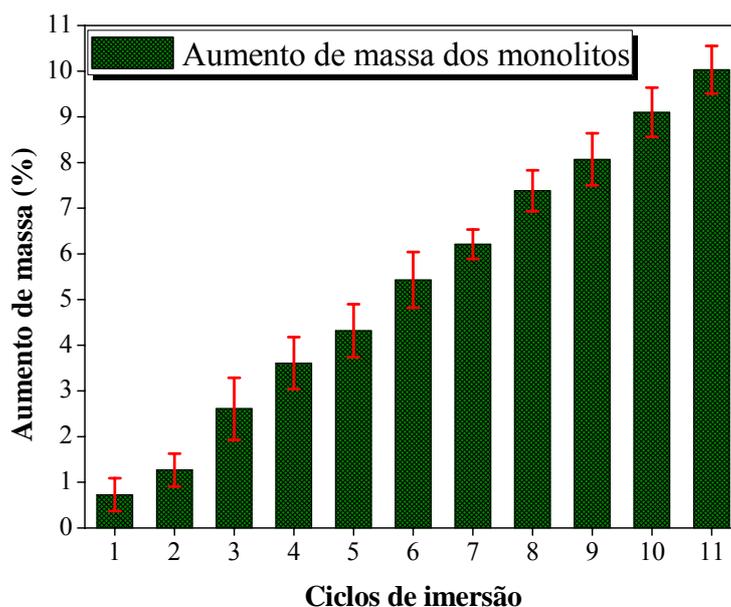
**Figura 6.2** – (a) Resina polimérica obtida pela RCP; (b) Perovskita mássica  $\text{LaCoO}_3$ ; (c) Suspensão de perovskita 80g/l.

Por meio da técnica de *dip coating*, o suporte monolítico foi recoberto pela perovskita  $\text{LaCoO}_3$ , obtendo-se um aumento de massa nominal de 10%. Os ciclos de imersão e emersão foram repetidos 11 vezes para se atingir o valor requerido. Entre os ciclos, os monolitos foram secos por 30 minutos a  $200^\circ\text{C}$  em estufa. Ao final da deposição, os monolitos foram calcinados a  $700^\circ\text{C}$  por 3 horas à taxa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  para fixação da perovskita ao suporte, obtendo-se, dessa forma, o precursor do catalisador monolítico (sistema  $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ ) mostrado na Figura 6.3.

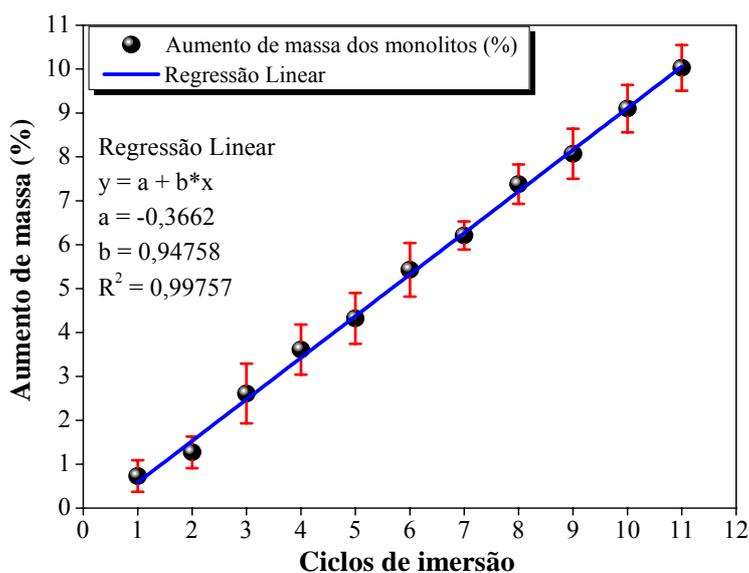


**Figura 6.3** – Sistema  $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  (precursor do catalisador).

A quantidade de fase ativa depositada em cada ciclo é mostrada na Figura 6.4. Uma relação linear entre o aumento de massa dos precursores catalíticos e o número de ciclos de imersão/emersão foi identificada como mostrado na Figura 6.5, o que revela que a etapa de secagem entre os ciclos é eficaz para a aderência da fase ativa ao suporte e que não há restrição ao aumento de massa na faixa de teor de  $\text{LaCoO}_3$  depositada.



**Figura 6.4** – Evolução do aumento de massa do precursor catalítico  $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita.



**Figura 6.5** – Ajuste linear dos dados aumento de massa x ciclos de imersão.

YANQING *et al.* (2010) investigaram a deposição de perovskita sobre monolitos metálicos (liga FeCr) pelos métodos de co-precipitação e posterior etapa de *dip coating*, pelo método sol-gel e pelo método *spray-pyrolysis*. O primeiro método é o único em que a perovskita é formada antes da deposição, nos demais a estrutura é originada após as etapas de imersão e tratamento térmico.

A Tabela 6.1 compara o aumento de massa dos monolitos registrado por estes autores pelos diferentes métodos, com as temperaturas de calcinação utilizadas e os respectivos números de ciclos de imersão.

**Tabela 6.1** – Aumento de massa dos monolitos metálicos através da deposição de perovskita (Adaptado de YANQING *et al.*, 2010).

Amostra	Método de preparação	Número de imersões	Temperatura de calcinação (°C)	Aumento de massa (%)
1	co-precipitação	2	800	3,2
2	co-precipitação	2	900	3,0
3	co-precipitação	2	1000	3,1
4	sol-gel	5	800	3,0
5	sol-gel	5	900	3,1
6	sol-gel	5	1000	2,9
7	<i>spray-pyrolysis</i>	5	800	3,1
8	<i>spray-pyrolysis</i>	5	900	3,1
9	<i>spray-pyrolysis</i>	5	1000	2,9

A Tabela 6.1 mostra que o método de co-precipitação requereu um número menor de imersões para a obtenção de um mesmo aumento de massa em relação aos demais métodos. De acordo com estes autores, este fato está relacionado à maior facilidade de aderência da camada já na estrutura de óxido misto. Nos outros casos, os sais precursores inicialmente aderem na superfície e somente após o tratamento térmico se forma a estrutura perovskita.

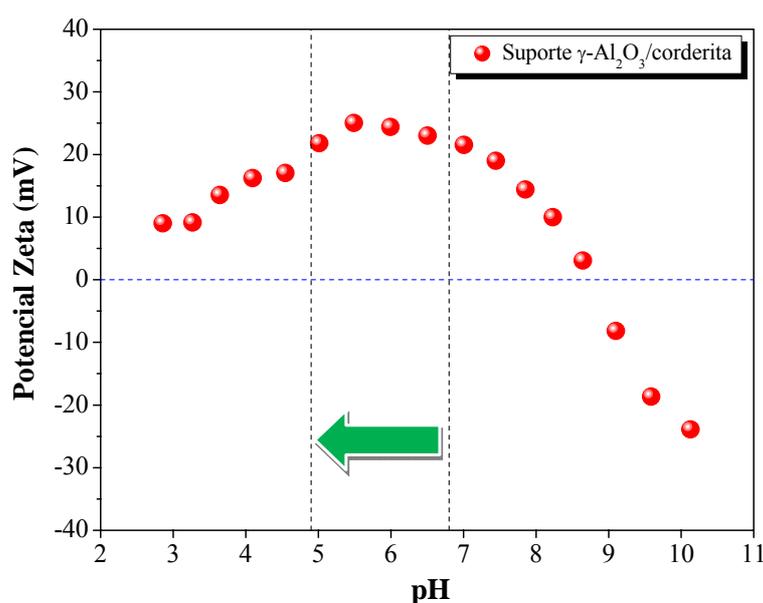
BAQUÉ E SERQUIS (2007) obtiveram uma dependência linear entre a espessura e o número de camadas de perovskita  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  depositadas sobre substratos cerâmicos pelo método de *dip coating* em suspensão. Como a espessura

está diretamente relacionada à quantidade depositada, é razoável supor que o aumento de massa e o número de ciclos de imersão também estejam linearmente correlacionados.

### 6.1.1 Análise do Potencial Zeta

O pH da suspensão de  $\text{LaCoO}_3$  foi modificado de 6,8 para 4,9 através da adição de  $\text{HNO}_3$  0,1M com o objetivo de se aumentar a repulsão eletrostática entre as partículas do óxido misto e evitar a sua aglomeração. Esta modificação foi embasada nos estudos de variação do potencial zeta de partículas de  $\text{LaCoO}_3$  em uma suspensão 15g/l em função do pH do meio realizados por BRAISTED *et al.* (2006) e apresentados na Figura 5.6. Nestas novas condições, o potencial zeta das partículas em suspensão passou a ser de aproximadamente 40 mV.

A Figura 6.6 apresenta a curva de potencial zeta em função da variação do pH do meio obtida no GRIFIT/PEQ/COPPE/UFRJ para o suporte dos catalisadores. Através da análise da Figura, é possível notar que a modificação do pH do meio tem influência na carga superficial do suporte. De acordo com ARENDT *et al.* (2009), a acidez da suspensão pode modificar a carga elétrica superficial dos monolitos e consequentemente influenciar na quantidade de perovskita depositada.

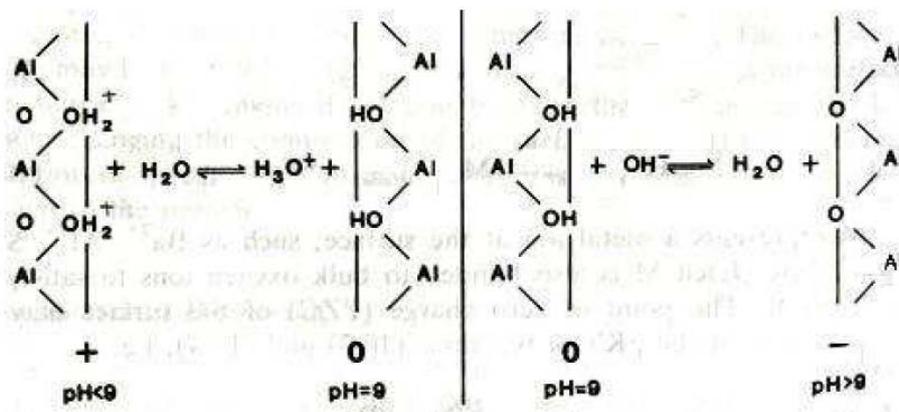


**Figura 6.6** – Variação do potencial zeta com o pH do meio para o suporte monolítico  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita. A flecha indica a modificação realizada no pH e a consequente alteração do potencial zeta.

O ponto isoelétrico da corderita pura é em torno do pH de 1,6 (MEI *et al.*, 2003). De acordo com a Figura 6.6, é possível observar que o PIE do suporte é em torno do pH de 8,8, o que sugere que a deposição da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre a corderita modificou completamente as propriedades elétricas de sua superfície. O valor encontrado para o PIE do suporte está de acordo com o valor obtido para soluções de alumina (SILVA, 2008).

O valor de pH ajustado da suspensão fez com que o potencial zeta do suporte continuasse positivo (+20 mV), ou seja, a modificação do pH não alterou significativamente o potencial zeta do suporte monolítico. Conseguiu-se, dessa forma, evitar a aglomeração das partículas de  $\text{LaCoO}_3$ , no entanto tanto a superfície do suporte quanto a do precursor da fase ativa ficaram positivamente carregadas, dificultando a interação eletrostática das fases.

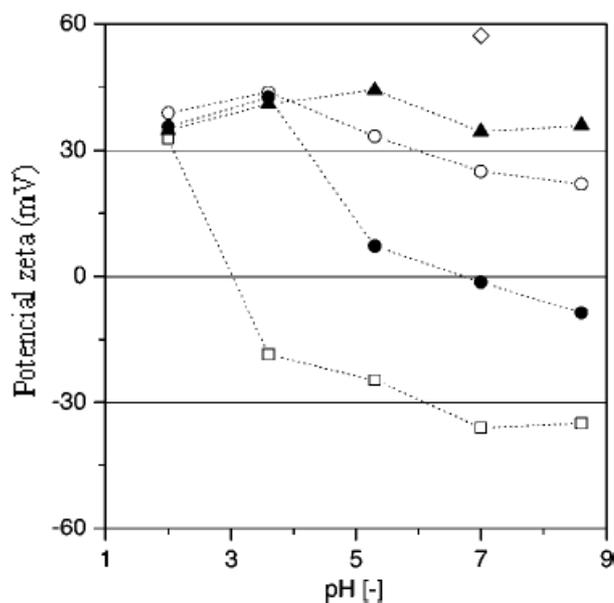
A Figura 6.7 ilustra o comportamento superficial da alumina em diferentes valores de pH. Nota-se que em valores de pH inferiores a 9 (PIE da alumina), a sua superfície fica positivamente carregada devido à exposição de grupos  $\text{OH}_2^+$ . No pH de 9, a alumina é eletricamente neutra e em valores superiores ela se encontra negativamente carregada.



**Figura 6.7** – Superfície hidratada da alumina em diferentes valores de pH (Adaptado de SHAW, 1992).

Poucos trabalhos são encontrados na literatura onde se utiliza a técnica de *dip coating* em suspensão com a preocupação do ajuste do parâmetro pH para uma melhor interação da fase ativa com o suporte e, conseqüentemente, melhor aderência.

GUETTEL *et al.* (2008) sintetizaram catalisadores em pó contendo aproximadamente 20% em massa de cobalto e 1% de rênio suportados em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e depositaram este conjunto sobre suportes de corderita comerciais 400cspi pelo método de *dip coating* em suspensão. A análise do potencial dos materiais envolvidos na síntese está apresentada na Figura 6.8.



**Figura 6.8** – Potencial zeta em função do pH dos materiais: (◇) ligante; (◻) monolito de corderita; (○) suporte de alumina; (●) catalisador sobre alumina; (▲) catalisador sobre alumina mais ligante (Adaptado de GUETTEL *et al.*, 2008).

A preparação dos catalisadores foi descrita por GUETTEL *et al.* (2008). De acordo com estes autores, o valor do potencial zeta do monolito macerado passou de -20 para -35 mV no intervalo de pH de 3,5 a 7, enquanto o potencial zeta do suporte de alumina diminuiu de 40 para 20 mV na mesma variação de pH.

Uma alumina coloidal foi utilizada como ligante entre a fase ativa e o substrato monolítico; seu potencial zeta determinado em pH 7 foi de 55 mV. Depois de o suporte de alumina ter sido impregnado com a fase ativa, o potencial zeta deste conjunto diminuiu em toda a faixa de pH analisada. O ponto isoelétrico do conjunto foi registrado em torno do pH de 7. Adicionando-se o ligante a este conjunto, houve um aumento nos valores de potencial zeta, que permaneceram praticamente constantes em 40 mV em toda a faixa de pH. Em pH 7, a suspensão se apresentou estável e uma eficiente adesão do catalisador sobre o suporte de corderita foi observada.

## 6.1.2 Reprodutibilidade do método de preparação

### 6.1.2.1 Reprodutibilidade do método da ureia modificado para deposição da $\text{Al}_2\text{O}_3$

O aumento de massa dos monolitos dos três lotes investigados por meio da deposição da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pelo método da ureia modificado pode ser visualizado na Tabela 6.2, enquanto a Tabela 6.3 apresenta as médias, variâncias e desvios padrões dos respectivos lotes.

**Tabela 6.2** – Aumento de massa dos monolitos pela deposição da alumina de transição.

Monolito	Aumento mássico (%)		
	Lote I	Lote II	Lote III
1	9,51	10,63	10,08
2	9,97	9,87	10,45
3	9,77	10,39	10,12
4	10,36	10,33	9,66
5	10,14	10,08	10,27
6	9,93	10,24	9,96
7	9,67	9,79	10,42
8	10,14	10,28	9,86

**Tabela 6.3** – Médias, variâncias e desvios padrões dos lotes I, II e III.

Lote	$\bar{X}$	$S_x^2$	$S_x$
I	9,94	$7,77 \times 10^{-2}$	0,28
II	10,2	$7,67 \times 10^{-2}$	0,28
III	10,1	$7,5 \times 10^{-2}$	0,27

A distribuição t de Student foi empregada para se comparar as médias verdadeiras do aumento de massa dos lotes I, II e III com um nível de confiança de 98%. Para tanto, fez-se uso da Equação 5.6.

$$t = \frac{\bar{X} - \mu_x}{\frac{s_x}{\sqrt{N}}} \quad (5.6)$$

Para o nível de confiança adotado, é necessária a obtenção dos valores de  $t_1$  e  $t_2$  tais que

$$P_{AC}(t_1; \nu) = \frac{100 - 98}{2 \cdot 100} = 0,01 \quad \text{e} \quad P_{AC}(t_2; \nu) = 1 - P_{AC}(t_1; \nu) = 1 - 0,01 = 0,99$$

onde  $P_{AC}$  representa a probabilidade acumulada.

Os valores 0,01 e 0,99 são devidos à simetria da distribuição  $t$  em relação ao eixo  $y$  de coordenadas. Dispondo dos valores de  $P_{AC}$  e  $\nu$ , os valores de  $t_1$  e  $t_2$  podem ser encontrados em tabelas especializadas. Neste trabalho, os valores de  $t_2$  foram retirados da Tabela A.2 (página 436) do livro “Análise de Dados Experimentais I” (SCHWAAB E PINTO, 2007). Como a distribuição  $t$  é simétrica em relação ao eixo  $y$ , pode-se afirmar que  $t_1 = -t_2$  e, deste modo, calcular facilmente o valor de  $t_1$ .

De acordo com o explicitado, é possível afirmar que os valores das médias verdadeiras do aumento percentual de massa dos monolitos devido à deposição de alumina para os diferentes lotes ( $\mu_x$ ) podem ser expressos de acordo com a Inequação 6.1

$$t_1 < \frac{\bar{X} - \mu_x}{\frac{s_x}{\sqrt{N}}} < t_2 \quad (6.1)$$

Dessa forma, os intervalos de valores de  $\mu_x$  para os diferentes lotes foram calculados através da Inequação 6.1 com a utilização dos parâmetros apresentados na Tabela 6.3.

### Lote I

$$-2,998 < \frac{9,94 - \mu_x}{\frac{0,28}{\sqrt{8}}} < 2,998$$

$$9,64 < \mu_x < 10,24$$

### Lote II

$$-2,998 < \frac{10,2 - \mu_x}{\frac{0,28}{\sqrt{8}}} < 2,998$$

$$9,9 < \mu_x < 10,5$$

### Lote III

$$-2,998 < \frac{10,1 - \mu_x}{\frac{0,27}{\sqrt{8}}} < 2,998$$

$$9,81 < \mu_x < 10,39$$

Ao se analisar os intervalos de confiança das médias dos lotes, observa-se a intersecção dos intervalos na faixa  $9,9 < \mu_1, \mu_2, \mu_3 < 10,24$ , dessa maneira, pode-se inferir que as médias dos três lotes não são diferentes. No entanto, apenas informações referentes aos valores médios das variáveis consideradas não são suficientes para se garantir a reprodutibilidade do método da ureia modificado. Torna-se necessário, pois, o conhecimento a cerca das variâncias amostrais dos conjuntos de dados. Por este motivo, outra ferramenta importante de análise estatística de dados é a distribuição F de Fisher.

A distribuição F apresenta enorme importância prática porque permite estabelecer comparações eficientes entre variâncias amostrais de diferentes grupos. Esta

distribuição depende de dois parâmetros,  $\nu_1$  e  $\nu_2$ , os graus de liberdade referentes aos dois conjuntos de dados analisados (SCHWAAB E PINTO, 2007).

Para o nível de confiança adotado, é necessária a obtenção dos valores de  $F_1$  e  $F_2$  da distribuição F tais que

$$P_{AC}(F_1; \nu_1, \nu_2) = \frac{100 - 98}{2 \cdot 100} = 0,01$$

$$P_{AC}(F_2; \nu_1, \nu_2) = 1 - P_{AC}(F_1; \nu_1, \nu_2) = 1 - 0,01 = 0,99$$

O valor de  $F_2$  é facilmente encontrado em tabelas especializadas, porém não há tabelas disponíveis para probabilidades acumuladas com valores tão baixos quanto 0,01. Para contornar este problema, faz-se necessário o uso da propriedade de simetria da distribuição F apresentada na Equação 6.2.

$$P_{AC}(F_1; \nu_1, \nu_2) = p\% \Rightarrow P_{AC}\left(\frac{1}{F_1}; \nu_2, \nu_1\right) = 100 - p\% \quad (6.2)$$

No caso,  $\nu_1$  e  $\nu_2$  são iguais a 7 (N-1), assim,

$$P_{AC}(F_1; 7, 7) = 0,01 \Rightarrow P_{AC}(F_2; 7, 7) = 0,99$$

O valor de  $F_2$  foi encontrado na Tabela A.4f (A distribuição F –  $P_{AC}(F^*) = 0,99$ ) (página 456) do livro “Análise de Dados Experimentais I” (SCHWAAB E PINTO, 2007).

$$F_2 = 6,9928$$

Fazendo-se uso da Equação 6.2 e utilizando-se a Tabela da distribuição F citada acima, tem-se que

$$P_{AC}(F_1; 7, 7) = 0,01 \Rightarrow P_{AC}\left(\frac{1}{F_1}; 7, 7\right) = 0,99 \rightarrow F_1 = 6,9928$$

Complementarmente

$$\frac{1}{F_1} < F = \frac{S_x^2}{S_y^2} < F_2 \quad (6.3)$$

$$\frac{1}{6,9928} < F = \frac{S_x^2}{S_y^2} < 6,9928$$

$$0,143 < F = \frac{S_x^2}{S_y^2} < 6,9928$$

A distribuição F é utilizada para comparar pares de conjuntos de dados. Como nesse caso têm-se três lotes de monolitos, ou seja, três conjuntos de dados, é necessário aplicar a Inequação 6.3 de dois em dois conjuntos, dessa forma, tem-se três comparações a serem feitas, porém como no presente estudo o nível de confiança é mantido constante em 98% e todos os conjuntos possuem o mesmo número de graus de liberdade, a inequação apresentada torna-se a mesma para as três comparações.

Supondo-se que as variâncias verdadeiras sejam idênticas, pode-se calcular o valor de F empregando-se os dados da Tabela 6.3.

#### Lotes I e II

$$F = \frac{S_I^2}{S_{II}^2} = \frac{7,77 \cdot 10^{-2}}{7,67 \cdot 10^{-2}} = 1,013$$

#### Lotes I e III

$$F = \frac{S_I^2}{S_{III}^2} = \frac{7,77 \cdot 10^{-2}}{7,5 \cdot 10^{-2}} = 1,036$$

### Lotes II e III

$$F = \frac{S_{II}^2}{S_{III}^2} = \frac{7,67 \cdot 10^{-2}}{7,5 \cdot 10^{-2}} = 1,023$$

Os três valores de F calculados satisfazem a Inequação 6.3, o que sugere que as variâncias dos três lotes são realmente idênticas. Pode-se afirmar, então, com 98% de certeza, que os três lotes de monolitos possuem médias e variâncias que não podem ser ditas estatisticamente diferentes entre si, ou seja, os resultados sugerem que todos os monolitos representam a mesma população. Pode-se inferir, portanto, que o método de deposição de alumina empregado é reprodutível.

#### 6.1.2.2 Reprodutibilidade do método de *dip coating* para deposição da perovskita LaCoO<sub>3</sub>

O aumento de massa dos monolitos dos três lotes investigados devido à deposição da perovskita LaCoO<sub>3</sub> pelo método de *dip coating* é mostrado na Tabela 6.4, enquanto a Tabela 6.5 apresenta as médias, variâncias e desvios padrões dos respectivos lotes.

**Tabela 6.4** – Aumento de massa dos monolitos pela deposição da perovskita LaCoO<sub>3</sub>.

Monolito	Aumento mássico (%)		
	Lote A	Lote B	Lote C
1	10,81	10,27	10,25
2	9,96	9,0	10,45
3	9,61	10,03	9,89

**Tabela 6.5** – Médias, variâncias e desvios padrões dos lotes A, B e C.

Lote	$\bar{X}$	$S_x^2$	$S_x$
A	10,13	0,3844	0,62
B	9,77	0,4489	0,67
C	10,2	0,0784	0,28

A análise estatística empregada foi idêntica à utilizada no estudo da deposição de alumina sobre a superfície da corderita. O nível de confiança adotado também foi de 98%.

Dessa forma, os valores de  $\mu_x$  para os três lotes são calculados abaixo.

#### Lote A

$$-6,965 < \frac{10,13 - \mu_x}{\frac{0,62}{\sqrt{3}}} < 6,965$$

$$7,64 < \mu_x < 12,62$$

#### Lote B

$$-6,965 < \frac{9,77 - \mu_x}{\frac{0,67}{\sqrt{3}}} < 6,965$$

$$7,07 < \mu_x < 12,46$$

#### Lote C

$$-6,965 < \frac{10,2 - \mu_x}{\frac{0,28}{\sqrt{3}}} < 6,965$$

$$9,07 < \mu_x < 11,32$$

Ao se analisar os intervalos de confiança das médias, observa-se a intersecção dos intervalos na faixa  $9,07 < \mu_1, \mu_2, \mu_3 < 11,32$ , dessa maneira, pode-se inferir que as médias dos três lotes não são diferentes.

No caso,  $v_1$  e  $v_2$  são iguais a 2 (N-1), assim,

$$P_{AC}(F_1; 2, 2) = 0,01 \Rightarrow P_{AC}(F_2; 2, 2) = 0,99$$

$$F_2 = 99,0$$

Fazendo-se uso da Equação 6.2 e utilizando-se a Tabela da distribuição F citada acima, tem-se que

$$P_{AC}(F_1; 2, 2) = 0,01 \Rightarrow P_{AC}\left(\frac{1}{F_1}; 2, 2\right) = 0,99 \rightarrow F_1 = 99,0$$

Complementarmente

$$\frac{1}{99,0} < F = \frac{S_x^2}{S_y^2} < 99,0$$

$$0,01 < F = \frac{S_x^2}{S_y^2} < 99,0$$

Cálculos dos valores de F empregando-se os dados da Tabela 6.5.

Lotes A e B

$$F = \frac{S_A^2}{S_B^2} = \frac{0,3844}{0,4489} = 0,86$$

Lotes A e C

$$F = \frac{S_A^2}{S_C^2} = \frac{0,3844}{0,0784} = 4,90$$

Lotes B e C

$$F = \frac{S_B^2}{S_C^2} = \frac{0,4489}{0,0784} = 5,72$$

Os três valores de F calculados satisfazem a Inequação 6.3, o que sugere que as variâncias dos três lotes não podem ser ditas estatisticamente diferentes. Pode-se afirmar então, com 98% de certeza, que os três lotes de monolitos possuem a mesma média e a mesma variância, ou seja, representam a mesma população. Assim sendo, o método de *dip coating* para deposição de perovskita  $\text{LaCoO}_3$  sobre substratos monolíticos também se mostrou reprodutível. Dessa maneira, com 98% de certeza, pode-se afirmar que o método de preparação utilizado neste trabalho apresenta boa reprodutibilidade.

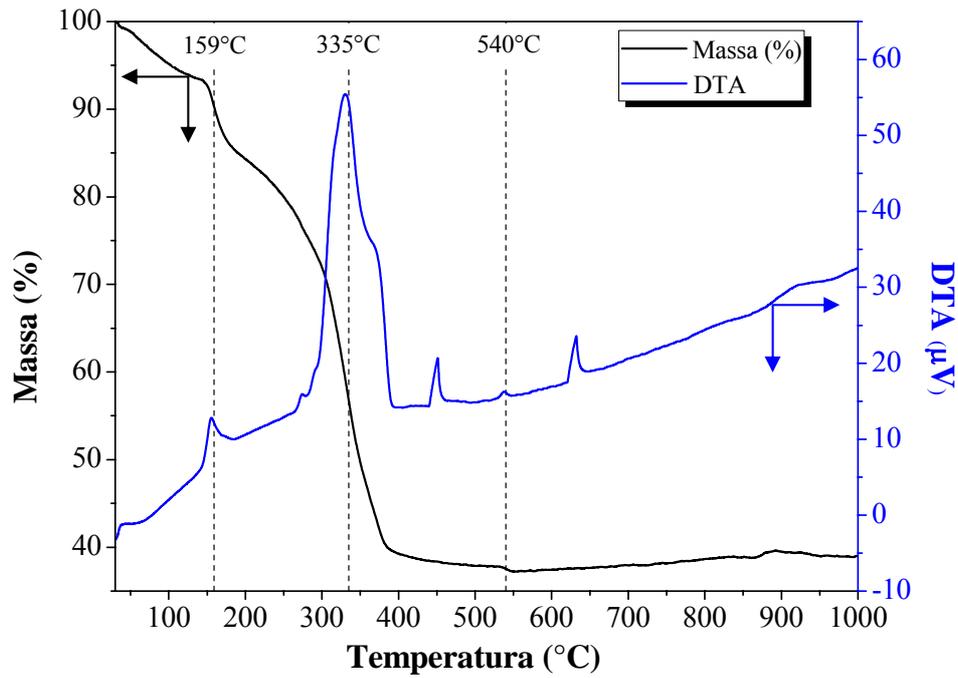
## **6.2 Caracterização dos catalisadores**

### **6.2.1 Resina polimérica**

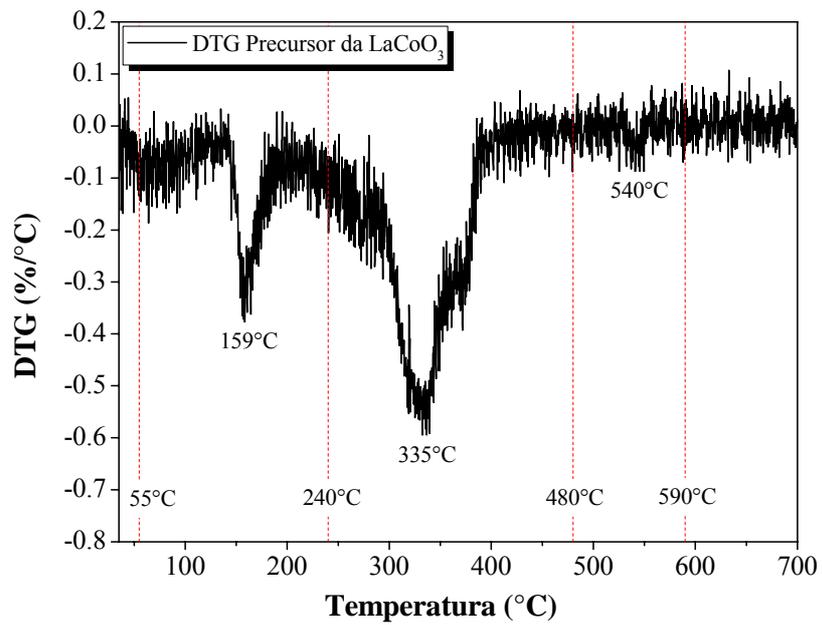
#### **6.2.1.1 Análise Termogravimétrica Simultânea (TG-DTA)**

A resina produzida pela RCP contém grande quantidade de material orgânico, que deve ser totalmente eliminado para obtenção da perovskita  $\text{LaCoO}_3$ . Neste sentido, a análise termogravimétrica do material foi realizada com o intuito de se identificar as temperaturas de decomposição da amostra e, dessa forma, ser possível inferir adequadamente a temperatura de calcinação do precursor polimérico.

As curvas de TG e DTA são apresentadas na Figura 6.9. Através da análise da curva de TG, uma perda de massa total de 62,7% pôde ser constatada. Por meio da diferenciação dessa curva, obteve-se a curva de DTG, uma importante ferramenta de análise do comportamento térmico dos materiais por ressaltar até mesmo sutis variações de massa. A curva de DTG mostrada na Figura 6.10 permite distinguir três regiões distintas de perda de massa. As faixas de temperatura, temperaturas de máxima perda de massa e as quantidades eliminadas em cada região estão especificadas na Tabela 6.6.



**Figura 6.9** – Análise de TG-DTA da resina precursora da perovskita  $\text{LaCoO}_3$ .



**Figura 6.10** – Análise de DTG da resina precursora da perovskita  $\text{LaCoO}_3$ .

**Tabela 6.6** – Especificação das regiões de perda de massa da resina polimérica.

Regiões de perda de massa	Temperatura inicial (°C)	T de máxima perda de massa (°C)	Temperatura final (°C)	Perda de massa (%)
1	55	159	240	18,6
2	240	335	480	43,0
3	480	540	590	1,1

Em temperaturas inferiores a 240°C, ocorre principalmente a desidratação da resina e a eliminação de compostos orgânicos voláteis. Na faixa de 240°C a 480°C, a perda de massa se deve à decomposição e queima da maior parte do material orgânico.

A pequena perda de massa identificada em temperaturas em torno de 540°C está relacionada à decomposição de carbonatos ou compostos orgânicos residuais. Um patamar na curva de TG é estabelecido em temperaturas superiores a 600°C, o que pode indicar a formação da estrutura perovskita (POPA *et al.*, 2002). Dessa forma, a temperatura de 700°C foi escolhida para calcinação do polímero e cristalização do óxido misto LaCoO<sub>3</sub>.

As temperaturas de máxima perda de massa em cada região estão associadas a picos exotérmicos na curva de DTA identificados na Tabela 6.7 devido à combustão altamente exotérmica dos compostos orgânicos. Dois outros picos (456°C e 631°C) também aparecem na curva de DTA, porém não estão relacionadas à perda de massa da resina visto que nas curvas de TG e DTG nenhum pico é identificado. De acordo com POPA *et al.* (2002), o pico em 456°C é provavelmente resultante da queima de carbono residual ou devido à cristalização direta da estrutura LaCoO<sub>3</sub> a partir dos reagentes amorfos. O pico centrado em 631°C provavelmente é resultante de alguma transição de fase não identificada.

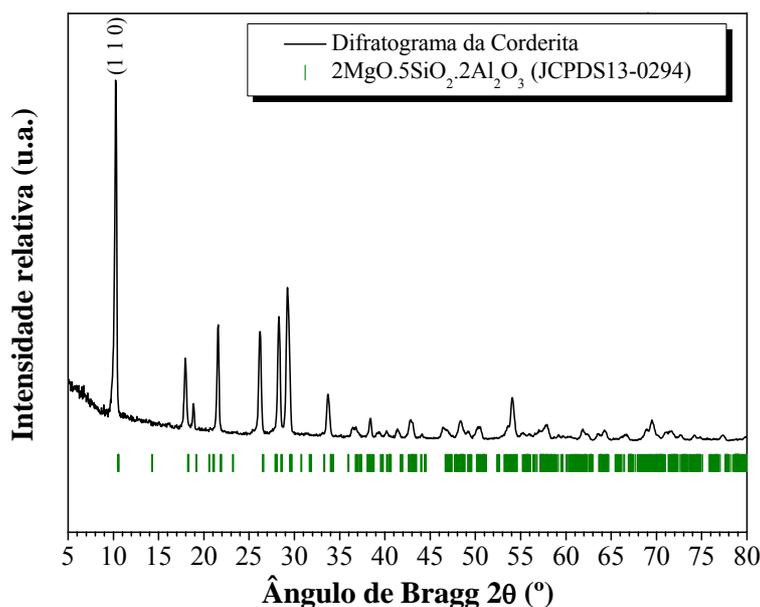
**Tabela 6.7** – Eventos térmicos na síntese da perovskita pela RCP.

Pico de temperatura	Temperatura (°C)	Temperatura de máxima perda de massa (°C)	Natureza
1	155	159	Exotérmico
2	330	335	Exotérmico
3	456	----	Exotérmico
4	538	540	Exotérmico
5	631	----	Exotérmico

## 6.2.2 Monolito de corderita

### 6.2.2.1 Difratomia de Raios-X (DRX)

O difratograma do substrato monolítico de corderita é apresentado na Figura 6.11.



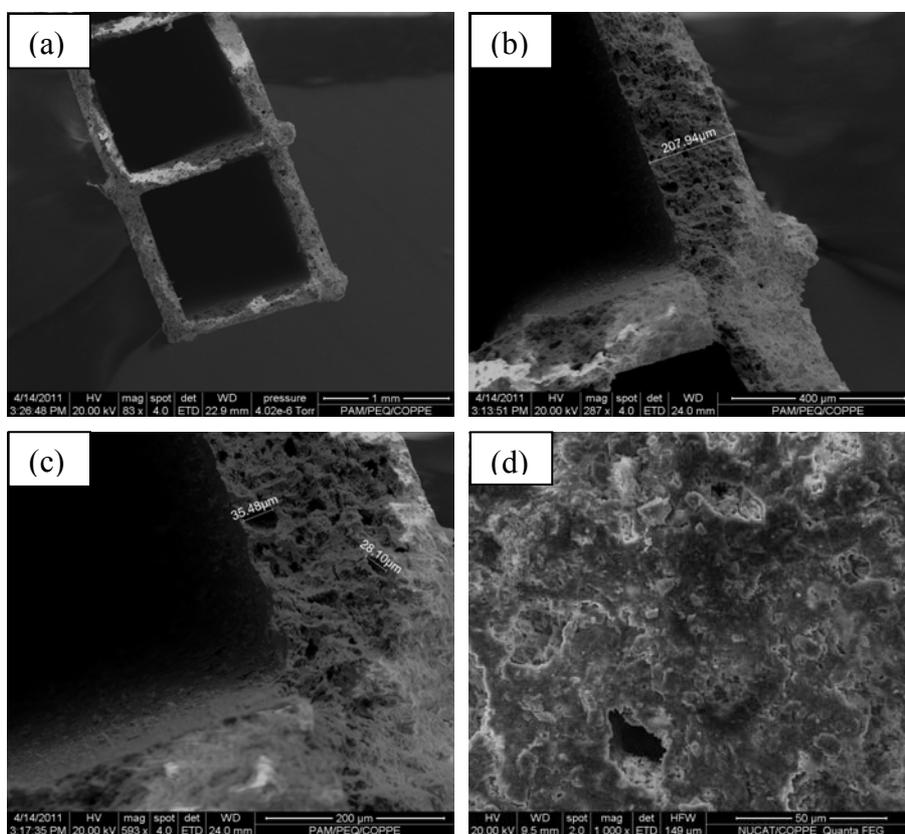
**Figura 6.11** – Difratograma da corderita (JCPDS13-0294).

O difratograma do substrato revelou a existência da fase única corderita, com célula unitária ortorrômbica. Os picos apresentados no difratograma são típicos da estrutura corderita (JCPDS13-0294). O pico de maior intensidade relativa ( $I=100\%$ ) correspondente aos índices de Miller (1 1 0) em  $2\theta = 10,25^\circ$  está de acordo com os dados da ficha cristalográfica da JCPDS, onde o pico está centrado em  $2\theta = 10,46^\circ$ . O material apresenta elevada cristalinidade visto que seus picos são muito intensos.

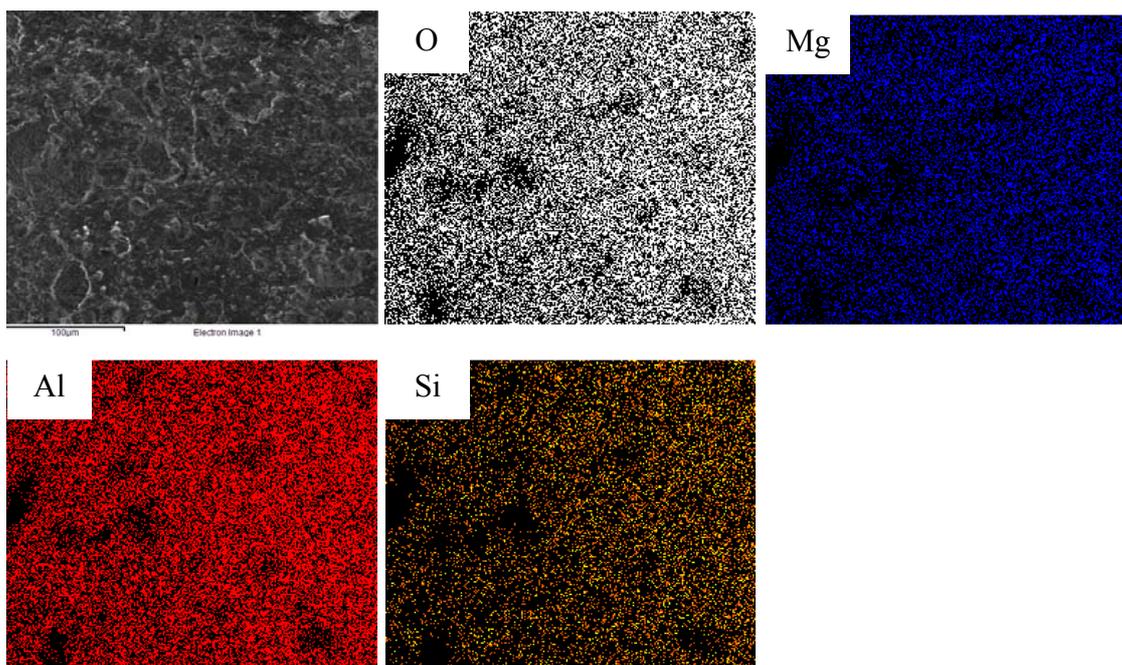
### 6.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV do substrato monolítico visualizadas na Figura 6.12 foram obtidas com um aumento de até 1kx. Pode-se observar que se trata de uma estrutura macroporosa com cavidades de até 50  $\mu\text{m}$  e paredes muito finas (em torno de 200  $\mu\text{m}$ ). A superfície interna mostrada na Figura 6.12d se apresenta bastante irregular.

A Figura 6.13 apresenta o mapeamento de cores feito por EDS para o substrato de corderita, revelando que os elementos O, Mg, Al e Si estão distribuídos uniformemente ao longo da superfície.



**Figura 6.12** – Imagens de MEV da corderita 400cspi: (a) Detalhe para a área frontal dos canais – Aumento de 83x; (b) Parede dos canais – Aumento de 287x; (c) Cavidades das paredes – Aumento de 593x; (d) Superfície interna dos canais – Aumento de 1kx.



**Figura 6.13** – Imagens de MEV-EDS da corderita 400cps.

A análise de EDS tem um caráter semi-quantitativo, dessa forma, pode-se determinar aproximadamente a composição superficial de uma determinada amostra. No caso da superfície da corderita, a composição química determinada por esta técnica é apresentada na Tabela 6.8 juntamente com a composição nominal calculada a partir de sua fórmula geral.

**Tabela 6.8** – Composição superficial em base molar determinada por EDS.

Elemento	Composição nominal (%)	Composição determinada (%)
Mg	6,90	5,64
Si	17,24	12,89
Al	13,79	9,99
O	62,07	67,06
C	0	4,26

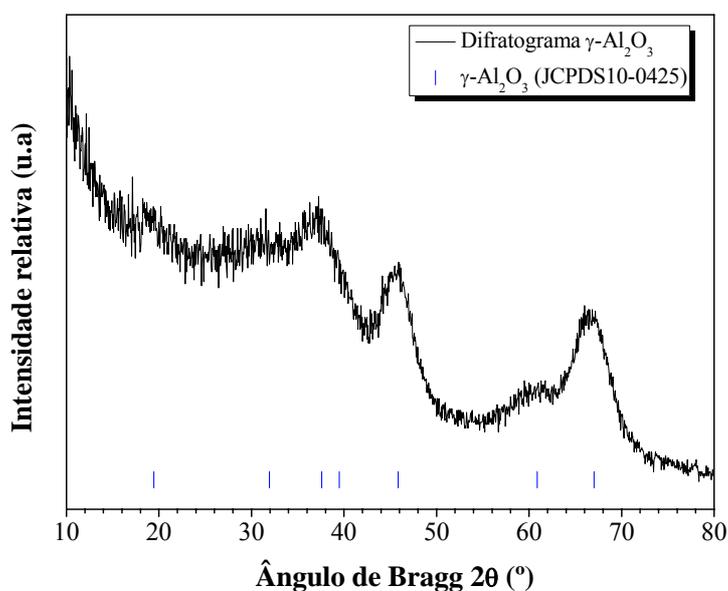
Pelos resultados apresentados, é possível notar que há um enriquecimento da superfície em oxigênio, porém os valores determinados são compatíveis com os valores nominais. A proporção teórica dos elementos constituintes da corderita

(1Mg:2,5Si:2Al:9O) na região analisada é dada por 1Mg:2,28Si:1,77Al:11,89O. As quantidades de contaminantes geralmente encontrados na estrutura da corderita, como ferro e titânio, que facilmente ocupam o lugar do Mg na rede, foram negligenciáveis.

### 6.2.3 Suporte $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita

#### 6.2.3.1 Difractometria de Raios-X (DRX)

A técnica de DRX foi empregada para se garantir que a alumina preparada pelo método da ureia modificado e depositada sobre o substrato monolítico pela prática de *washcoating* se encontrasse na forma de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma alumina de transição com superfície específica relativamente elevada. O difratograma pode ser visualizado na Figura 6.14.



**Figura 6.14** – Difratograma da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS10-0425) sintetizada pelo método da ureia modificado.

O difratograma apresentou picos em valores de  $2\theta = (19,45^\circ, 31,94^\circ, 37,6^\circ, 39,49^\circ, 45,86^\circ, 60,9^\circ \text{ e } 67,03^\circ)$ , típicos da fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

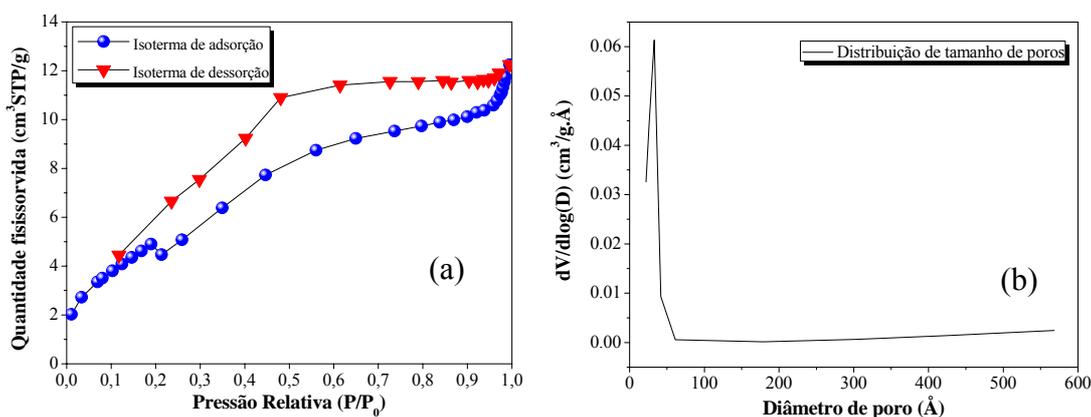
#### 6.2.3.2 Caracterização Textural

A Tabela 6.9 apresenta os valores de superfície específica, volume de poros e diâmetro médio de poros para o suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita.

**Tabela 6.9** – Propriedades texturais do suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita.

Amostra	Superfície específica BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diâmetro médio de poro ( $\text{\AA}$ )
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita	17	0,01	30

As propriedades texturais apresentadas são típicas de materiais mesoporosos uma vez que o diâmetro médio de poro se encontra no intervalo  $20\text{\AA} < d < 500\text{\AA}$  (FIGUEIREDO E RIBEIRO, 2007). A baixa superfície específica é reflexo de um baixo volume de poros. A Figura 6.15 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  a 77K e a distribuição de tamanho de poros para o suporte catalítico.



**Figura 6.15** – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  para o suporte monolítico  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita; (b) distribuição BJH do tamanho de poros.

As isotermas de adsorção e dessorção apresentadas na Figura 6.15a são classificadas como isotermas do tipo IV, típicas de sólidos não-porosos ou mesoporosos em que a adsorção física se dá em camadas múltiplas sobrepostas (SCHMAL, 2010). A deposição de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre o suporte de corderita alterou o valor da superfície específica do material de um valor irrisório ( $< 2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) para  $17 \text{ m}^2/\text{g}$ , porém este valor ainda é muito baixo. Como o suporte é heterogêneo, o valor determinado de superfície específica provavelmente é resultado da mistura dos materiais corderita e alumina.

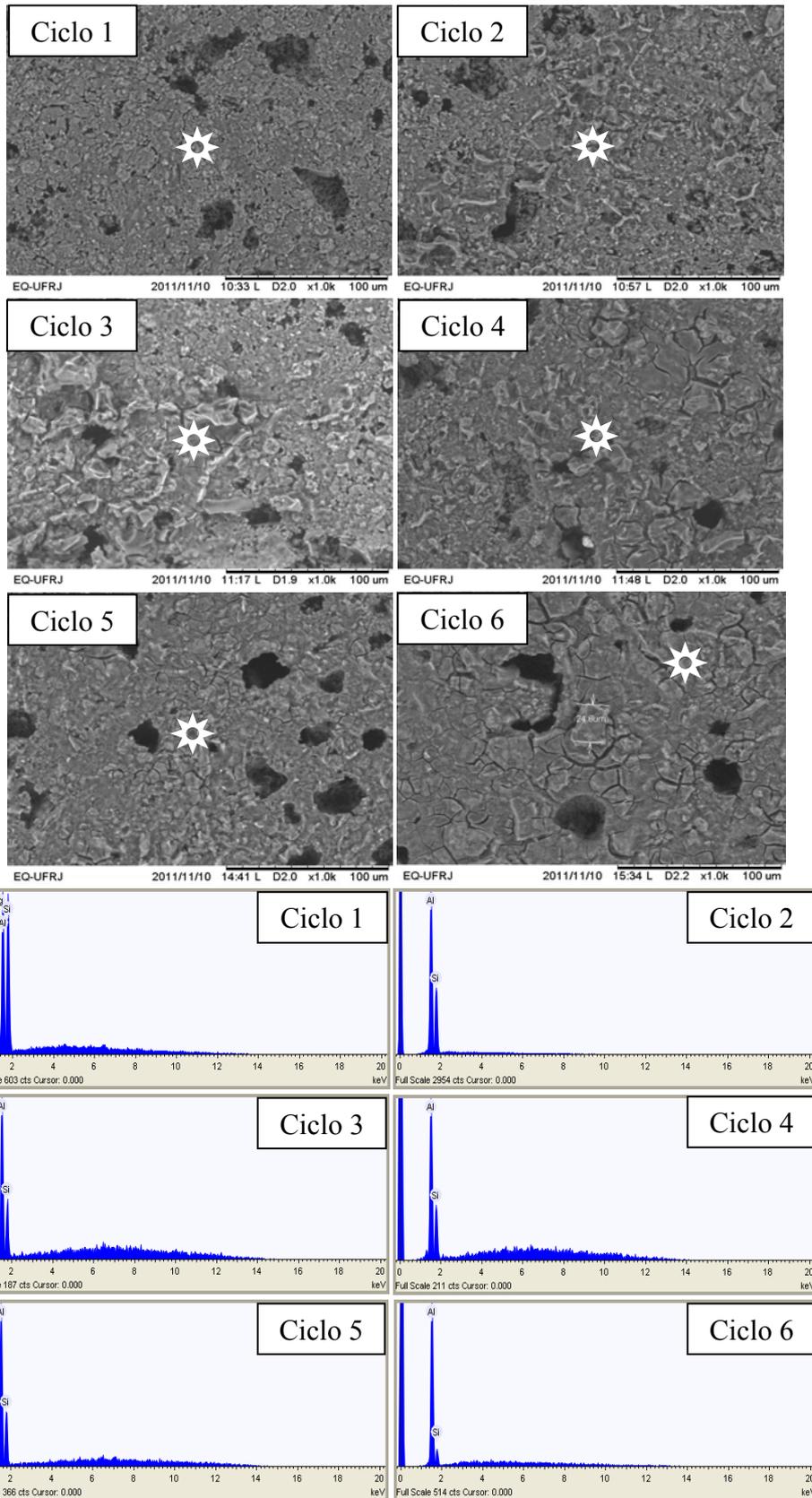
A distribuição BJH de tamanho de poros apresentou um pico estreito centrado em  $33 \text{\AA}$ , o que indica uma distribuição uniforme do tamanho de poros e revela que o diâmetro médio de poros de  $30 \text{\AA}$  é representativo da realidade textural da amostra. Esta

distribuição de tamanho de poros possivelmente é característica da alumina, o que sugere que a alumina recobriu significativamente o suporte e, dessa forma, as propriedades texturais da amostra são ditadas por esta fase. TONIOLO (2010) obteve um pico centrado em 80 Å, característico de uma distribuição uniforme de tamanho de poros para a fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De acordo com FIGUEIREDO E RIBEIRO (2007), a histerese verificada nas isotermas apresentadas na Figura 6.15a é classificada como tipo H4, caracterizada por dois ramos das isotermas quase horizontais e paralelos para uma extensa gama de valores da abcissa. Esse tipo de histerese está associado a poros estreitos em fenda.

#### 6.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

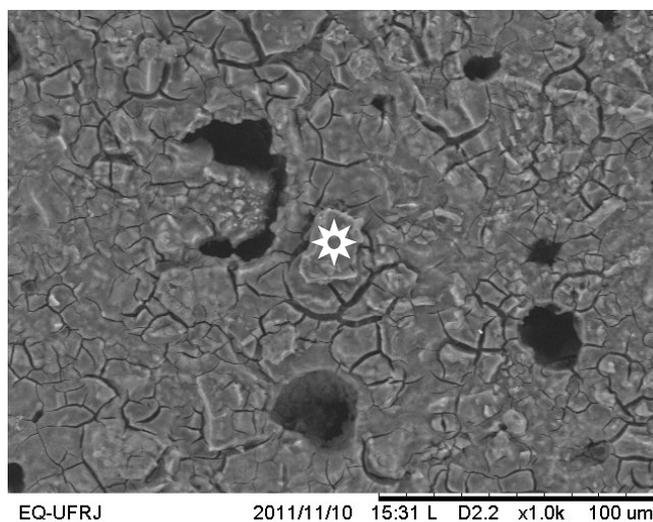
As análises de MEV revelaram que uma camada de alumina uniforme recobriu completamente a superfície da corderita, inclusive os macroporos e as cavidades presentes na estrutura, após os seis ciclos de deposição do suporte secundário, o que está de acordo com a distribuição uniforme de tamanho de poros do suporte. A Figura 6.16 apresenta a alteração na morfologia superficial de um mesmo suporte inerte durante os ciclos de deposição.



**Figura 6.16** – MEV-EDS da corderita após os 6 ciclos de deposição de alumina. Os espectros de EDS estão na mesma ordem correspondente às imagens de MEV apresentadas. Os pontos em branco indicam os locais em que as análises de EDS foram realizadas.

É possível notar que ocorre a diminuição relativa dos elementos silício e magnésio nos espectros de EDS ao longo do procedimento. Após o segundo ciclo de revestimento, o sinal do magnésio no espectro praticamente desapareceu. O sinal do silício em relação ao alumínio foi se tornando cada vez menor ao longo dos ciclos de deposição. Pode-se visualizar adicionalmente nas imagens de MEV apresentadas que a camada de alumina penetrou nos macroporos da corderita, o que sugere uma boa ancoragem ao suporte.

A Figura 6.16 – ciclo 6 - mostra que houve a formação de aglomerados com diâmetro na ordem de 15-30  $\mu\text{m}$  como mostrado na Figura 6.17.

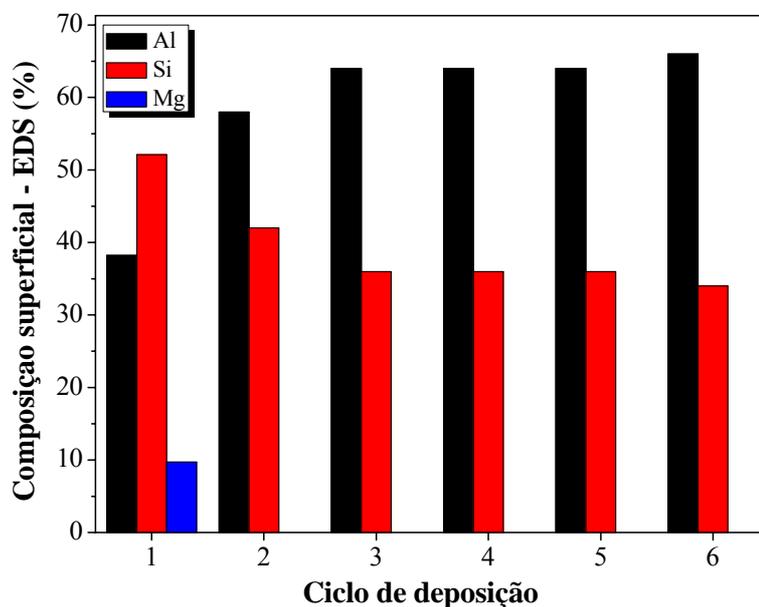


**Figura 6.17** – MEV-EDS da corderita após o sexto ciclo de deposição de alumina. O ponto em branco indica o local em que a análise de EDS foi realizada.

A análise de EDS no ponto indicado na Figura 6.17 revelou uma quantidade relativa de 95% de alumínio e 5% de silício. Pode-se, dessa forma, inferir que houve a deposição de aglomerados de alumina na superfície da corderita, além da monocamada formada. WU *et al.* (2005) também observaram a formação de blocos com diâmetros variando de 5 a 25  $\mu\text{m}$  após a deposição de alumina sobre monolitos metálicos (liga de Fe e Cr).

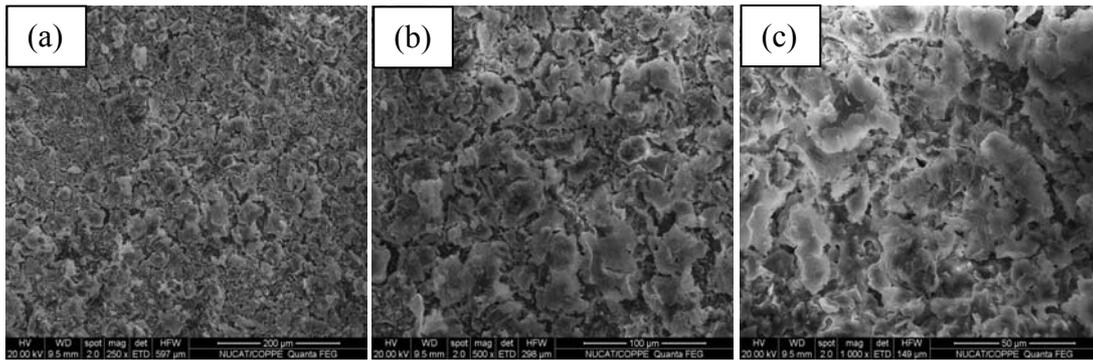
É fato que não se conseguiu usar o mesmo ponto da amostra para realizar as análises de EDS, porém os espectros obtidos e a composição superficial pontual determinada fornecem um indicativo da alteração química da superfície ao longo dos

ciclos. A Figura 6.18 mostra a quantidade relativa de alumínio, magnésio e silício na superfície do suporte após cada ciclo determinada por EDS.



**Figura 6.18** – Composição química superficial pontual do suporte catalítico determinada por detectores de energia dispersiva de raios-X (EDS) após cada ciclo de deposição de alumina.

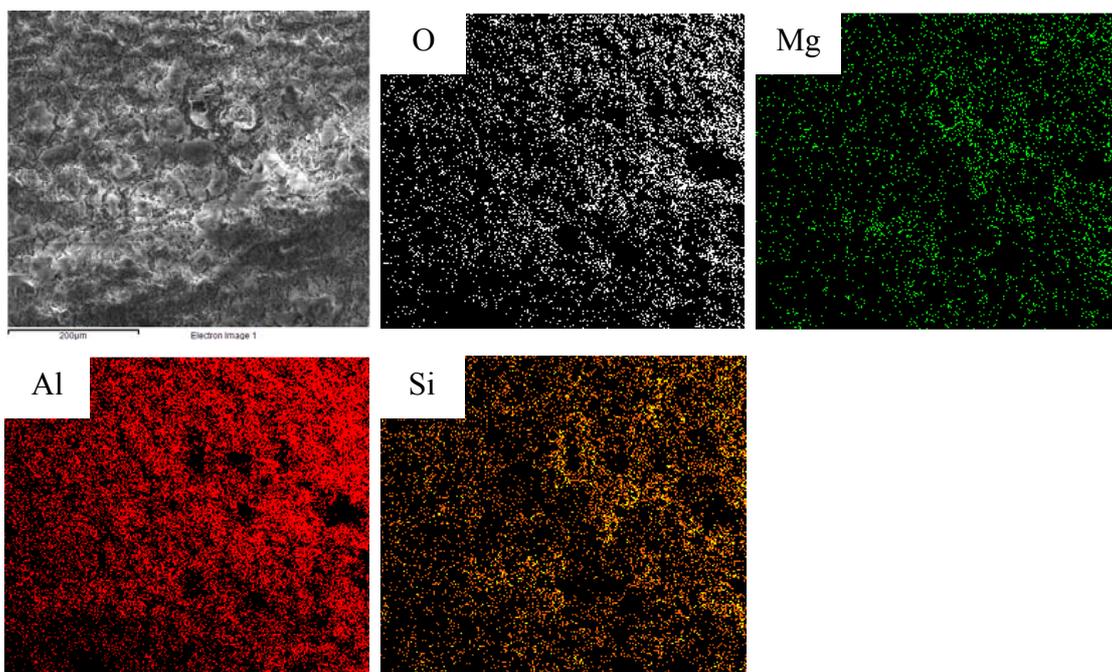
A Figura 6.18 sugere que a quantidade de magnésio se torna realmente inexpressiva após o primeiro ciclo, enquanto que as quantidades relativas de alumínio e silício aumentam e diminuem respectivamente até o terceiro ciclo, permanecendo praticamente constantes após os ciclos posteriores. A Figura 6.19 apresenta a superfície da corderita após a deposição da camada de alumina em diferentes magnitudes de ampliação.



**Figura 6.19** – Microscopias do suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita com ampliação de (a) 250x; (b) 500x; (c) 1kx.

É possível notar nas imagens de MEV que há rachaduras na estrutura da alumina. De acordo com VILLEGAS *et al.* (2007), esta observação se deve à etapa inicial da secagem, em torno de 100°C e não devido à calcinação. CIMINO *et al.* (2002) associam essas fraturas às diferenças existentes entre os coeficientes de expansão térmica da alumina e da corderita.

A Figura 6.20 apresenta o mapa de cores determinado para o suporte monolítico recoberto com alumina, enquanto a Tabela 6.10 compara a composição superficial do suporte revestido com alumina do não revestido. A comparação foi realizada com a mesma estrutura antes e após o banho de *washcoating*.



**Figura 6.20** – Imagens de MEV-EDS do substrato  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita.

**Tabela 6.10** – Composição superficial do suporte em base molar determinada por EDS.

Elemento	Composição $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita (%)	Composição corderita (%)
Mg	0,83	5,64
Si	3,66	12,89
Al	23,88	9,99
O	65,78	67,06
C	5,74	4,26

Diante dos resultados expostos na Tabela 6.10, pode-se verificar um aumento expressivo da quantidade de alumínio e uma redução relativa dos elementos silício e magnésio. A razão teórica dos elementos em relação ao magnésio na estrutura corderita era de 1Mg:2,28Si:1,77Al:11,89O na região analisada, passando a ser dada por 1Mg:4,41Si:28,77Al:79,25O após o recobrimento com alumina. O aumento de alumínio em base mássica foi de aproximadamente 20%. Considerando-se que todo alumínio adicional está na fase alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), é possível sugerir que o aumento de massa devido à deposição de alumina foi em torno de 10%, o valor nominal.

#### 6.2.3.4 Grau de Aderência

A alumina apresentou excelente aderência ao suporte de corderita. As estruturas foram submetidas a um banho de ultrassom por 30 minutos. A perda de massa foi determinada através da pesagem dos monolitos antes e após o procedimento. Nenhuma perda de massa foi constatada. Trata-se de um resultado bastante satisfatório visto que este é um método rigoroso de inferência do grau de aderência de filmes ou camadas depositadas em um substrato muito utilizado na literatura.

VALENTINI *et al.* (2001) registraram uma perda de massa de 1,6% correspondente ao desprendimento de alumina que fora depositada em monolito metálico (liga FeCr) por meio do método de *dip coating* em sol-gel com posterior calcinação a 400°C. A determinação do grau de aderência foi realizada segundo a mesma metodologia empregada neste trabalho.

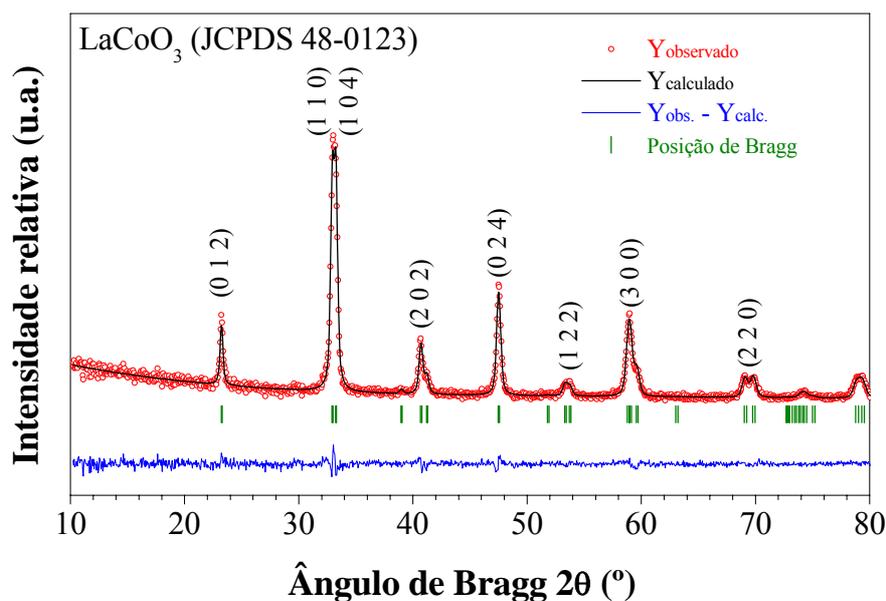
Segundo VALENTINI *et al.* (2001) e YANQING *et al.* (2010), a etapa de secagem não possui grande influência sobre a aderência da camada depositada, porém quanto maior a temperatura de calcinação, maior é a aderência do óxido sobre o substrato inerte. WU *et al.* (2005) observaram uma perda de massa de 8,3% em monolitos metálicos (liga de Fe e Cr) recobertos com alumina após a sua exposição a um banho de ultrassom, quando as amostras eram apenas secas. Estes autores notaram também que após etapa de calcinação destes monolitos a 900°C, esta perda de massa diminuía para 4%.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se afirmar que o método da ureia modificado para síntese do precursor da alumina e a posterior etapa de *washcoating* para deposição do precursor Al(OH)<sub>3</sub> sobre as paredes dos monolitos, assim como o tratamento térmico adotado neste trabalho foram adequados para a obtenção de uma camada de alumina muito firmemente aderida ao substrato monolítico.

#### 6.2.4 Perovskita mássica LaCoO<sub>3</sub>

##### 6.2.4.1 Difractometria de Raios-X (DRX)

O difratograma da perovskita mássica calcinada a 700°C é apresentado na Figura 6.21. Os picos referentes aos principais planos cristalográficos estão identificados com os respectivos índices de Miller.



**Figura 6.21** – Difratoograma da perovskita LaCoO<sub>3</sub> (JCPDS48-0123).

De acordo com o difratograma obtido, a única fase identificada no material é a LaCoO<sub>3</sub>, ou seja, não houve segregação de fases durante a etapa de síntese do precursor catalítico, o que indica que a temperatura de calcinação de 700°C determinada a partir dos resultados de TG-DTA é apropriada para a obtenção do precursor do catalisador. Os picos muito intensos visualizados no difratograma caracterizam o material sintetizado como altamente cristalino.

Através da técnica de refinamento de Rietveld, foi possível determinar os parâmetros e o volume de célula unitária da estrutura perovskita sintetizada. A Tabela 6.11 reúne as informações cristalográficas do óxido misto sintetizado pela RCP.

**Tabela 6.11** – Informações cristalográficas da perovskita LaCoO<sub>3</sub> sintetizada pela RCP.

Fase	Teor mássico (%)	Parâmetros de célula unitária (Å)			Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )
		a	b	c	
LaCoO <sub>3</sub>	100	5,43791	5,43791	13,13911	336,482

Pelos parâmetros de célula obtidos, pode-se inferir que a estrutura da perovskita LaCoO<sub>3</sub> é romboédrica, ou seja, durante a etapa de síntese houve uma deformação ou distorção, desviando a estrutura da idealidade cúbica.

Os parâmetros cristalográficos empregados no cálculo do tamanho médio de cristalito através da equação de Scherrer (Equação 5.8) e o resultado obtido são apresentados na Tabela 6.12.

**Tabela 6.12** – Parâmetros cristalográficos utilizados no cálculo de tamanho de cristalito da perovskita LaCoO<sub>3</sub>.

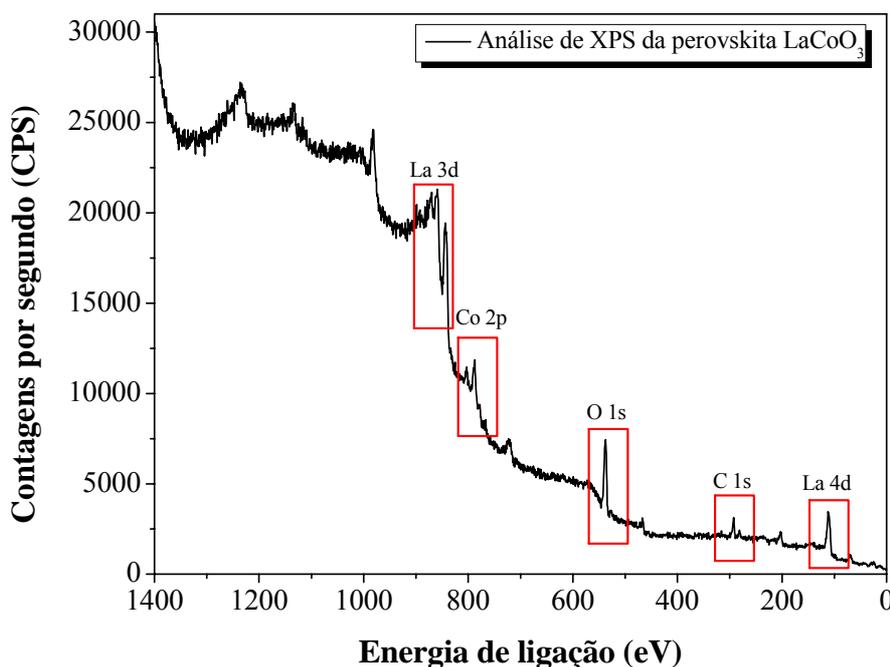
Fase	Índices de Miller (h k l)	2θ (°)	FWHM (°)	Tamanho de cristalito (nm)
LaCoO <sub>3</sub>	(1 1 0)	32,91	0,3399	24,2

O tamanho de cristalito calculado apresentou coerência com os valores apresentados na literatura. TONIOLO (2010) sintetizou a perovskita LaCoO<sub>3</sub> pela RCP e determinou o tamanho de cristalito através do método de refinamento de Rietveld. O valor encontrado foi de 45 nm. Este autor adicionalmente depositou a perovskita sobre um suporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na proporção mássica 40% LaCoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através de mistura física seguida de tratamento térmico. Inicialmente a alumina foi calcinada a 900°C e, posteriormente foi misturada com a LaCoO<sub>3</sub>. Por fim, a mistura foi submetida à etapa de calcinação a 500°C. O tamanho de cristalito da LaCoO<sub>3</sub> nesse sistema foi estimado em 56,7 nm. De acordo com o autor, o aumento no tamanho de cristalito foi resultante de uma pequena sinterização da estrutura LaCoO<sub>3</sub> devido ao tratamento térmico empregado.

MAGALHÃES (2010) obteve a mesma distorção para a perovskita LaCoO<sub>3</sub> sintetizada pelo método do citrato amorfo identificada nesse trabalho, ou seja, célula cristalina romboédrica e grupo espacial R-3c. O tamanho de cristalino calculado por este autor foi de 23 nm, idêntico ao encontrado neste trabalho, o que sugere que nestes casos específicos, os métodos de sol-gel tanto com a utilização de EG (RCP) quanto sem a sua utilização (método do citrato amorfo) levam ao mesmo tamanho de grão.

#### 6.2.4.2 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

O espectro de XPS da perovskita foi obtido no intervalo de energia de ligação de 0 a 1400 eV, revelando picos referentes aos elementos La, Co, O e C, conforme apresentado na Figura 6.22. As energias de ligação sofreram um deslocamento devido a um carregamento eletrostático da superfície e foram corrigidas com base na diferença entre a energia do pico do C 1s e o valor referenciado de 284,64 eV.



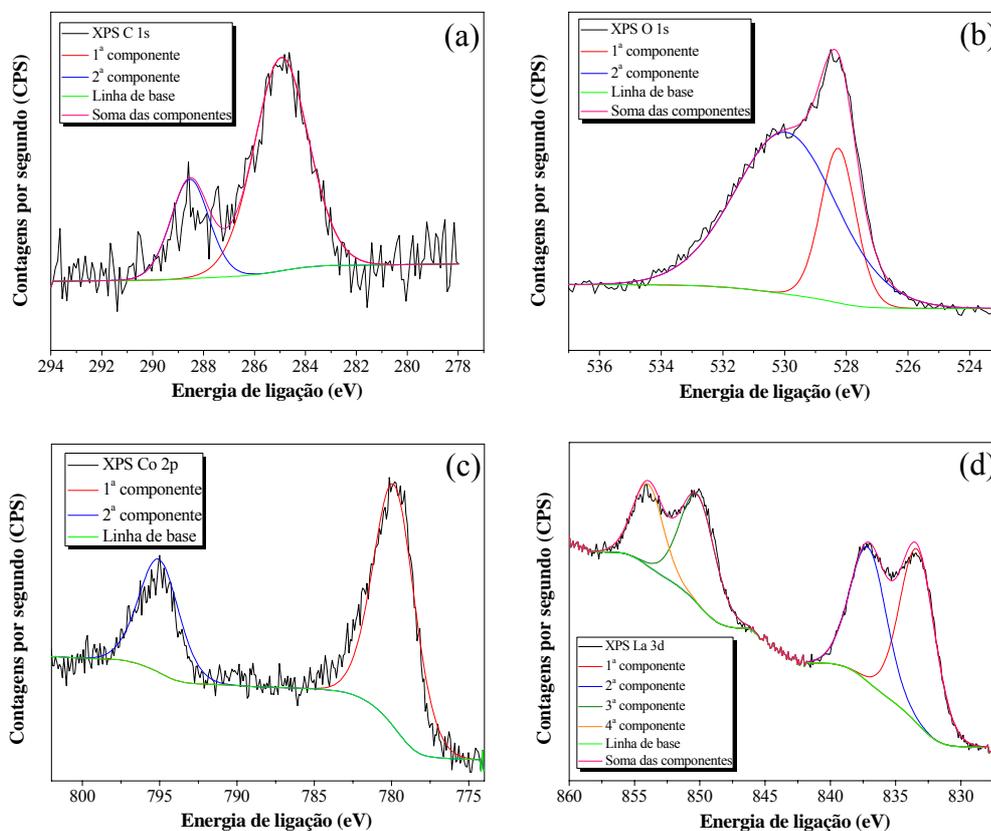
**Figura 6.22** – Espectro de XPS da perovskita mássica LaCoO<sub>3</sub> com identificação dos elementos presentes.

A Tabela 6.13 lista os elementos presentes na superfície da amostra, as posições das componentes spin-órbita no espectro, a área e a largura à meia altura – FWHM (*Full Width at Half Maximum*) dos picos.

**Tabela 6.13** – Informações referentes ao espectro de XPS da perovskita LaCoO<sub>3</sub>.

Elemento	Componente spin-órbita	Energia de ligação (eV)	Área (CPS.eV)	FWHM (eV)
C	1s	284,64	332,3	2,17
O	1s	528,5	2413,0	3,53
Co	2p <sub>3/2</sub>	779,82	1476,5	3,15
Co	2p <sub>1/2</sub>	795,04	667,8	3,05
La	3d <sub>5/2</sub>	832,98	7168,2	6,70
La	3d <sub>3/2</sub>	850,08	4127,6	6,37

A Figura 6.23 mostra os espectros referentes aos elementos C 1s, O 1s, Co 2p e La 3d. No espectro do Co 2p (Figura 6.23c), dois picos foram identificados em energias de ligação de 779,82 e 795,04 eV, associados respectivamente ao *doublet* 2p<sub>3/2</sub> e 2p<sub>1/2</sub>. A diferença de energia do *doublet* (15,22 eV) está de acordo com os dados da literatura para o óxido misto LaCoO<sub>3</sub> (NATILE *et al.*, 2007).



**Figura 6.23** – Espectro de XPS dos elementos: (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Co 2p; (d) La 3d.

Não foi detectada a presença de  $\text{Co}^{2+}$  na superfície da amostra visto que nenhum pico satélite em torno de 790 eV foi observado, o que indica que a RCP foi eficiente para a completa difusão do cobalto na estrutura do  $\text{La}_2\text{O}_3$  para formação da perovskita  $\text{LaCoO}_3$  (VILLORIA *et al.*, 2011).

O espectro do La 3d (Figura 6.23d) apresenta dois picos correspondentes ao *doublet* La 3d<sub>5/2</sub> e La 3d<sub>3/2</sub>, em energias de ligação de 832,98 e 850,08 eV, respectivamente. Cada um destes picos apresenta duas componentes, atribuídas de acordo com NATILE *et al.* (2007) a fenômenos de perda de energia (picos satélites *shake-up*) induzidos pelos intensos eventos de transferência de carga  $\text{O } 2p \rightarrow \text{La } 4f$  ou ao intenso estado final de configurações eletrônicas.

No caso do La 3d<sub>5/2</sub>, essas componentes se encontram centradas em 833,33 e 837,10 eV. De acordo com VILLORIA *et al.* (2011), esta dupla contribuição é devida à presença de espécies de  $\text{La}^{3+}$  em diferentes estados superficiais:  $\text{La}^{3+}$  na estrutura de perovskita  $\text{LaCoO}_3$  (833,33 eV) e  $\text{La}^{3+}$  na forma de  $\text{La}(\text{OH})_3$  (837,10 eV). A formação do  $\text{La}(\text{OH})_3$  superficial se deve à tendência dos cátions básicos  $\text{La}^{3+}$  de reagirem com a umidade atmosférica.

A composição química superficial da amostra foi calculada através da razão entre as áreas dos picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade dos respectivos elementos e o somatório das áreas corrigidas, conforme a Equação 6.4. Os resultados são apresentados na Tabela 6.14.

$$\text{Fração}(\%) = \frac{A_i / F_i}{\sum_{i=1}^N A_i / F_i} \cdot 100 \quad (6.4)$$

onde  $A_i$  representa a área total referente ao elemento  $i$  e  $F_i$  o seu fator de sensibilidade.

**Tabela 6.14** – Composição superficial da perovskita LaCoO<sub>3</sub> determinada por XPS.

Elemento	Área (CPS.eV)	Fator de sensibilidade	Composição superficial (% molar)
C	332,3	1,0	22,08
O	2413,0	2,93	54,72
La	11295,8	47,62	15,76
Co	2144,3	19,16	7,44

A razão Co/La obtida foi de 0,47, valor muito inferior ao estequiométrico (razão Co/La igual a 1 para a perovskita LaCoO<sub>3</sub>) e provavelmente se deve à segregação dos íons La<sup>3+</sup> para a superfície da amostra devido a sua basicidade e tendência à formação de hidróxido ao reagir com a umidade, como já comentado.

O espectro de XPS do O 1s (Figura 6.23b) revela a existência de duas contribuições para o pico em 528,5 eV. A primeira componente centrada em 528,26 eV é referente ao oxigênio da rede, enquanto a componente em 529,96 eV é atribuída às espécies de oxigênio adsorvidas na forma de grupos hidroxilas ou carbonatos (VILLORIA *et al.*, 2011). O valor da razão O/(Co+La) calculado foi de 2,36, muito superior ao valor estequiométrico de 1,5. Esta constatação pode estar relacionada à importante contribuição do oxigênio adsorvido.

No espectro de XPS do C 1s, é possível identificar duas contribuições ao pico centrado em 284,64 eV. A principal contribuição (284,95 eV) é dada pelo carbono depositado extra-rede, enquanto que a contribuição secundária (288,55 eV) corresponde à presença de espécies carbonato, o que está de acordo com o elevado valor da razão O/(Co+La) obtido (NATILE *et al.*, 2007). A presença de carbonatos na superfície é muito comum em óxidos de lantânio devido a sua tendência de adsorver o CO<sub>2</sub> atmosférico e formar carbonatos superficiais estáveis (ROSYNEK e MAGNUSON, 1977).

#### 6.2.4.3 Caracterização Textural

A Tabela 6.15 apresenta os valores de superfície específica, volume de poros e diâmetro médio de poros para a perovskita mássica LaCoO<sub>3</sub>.

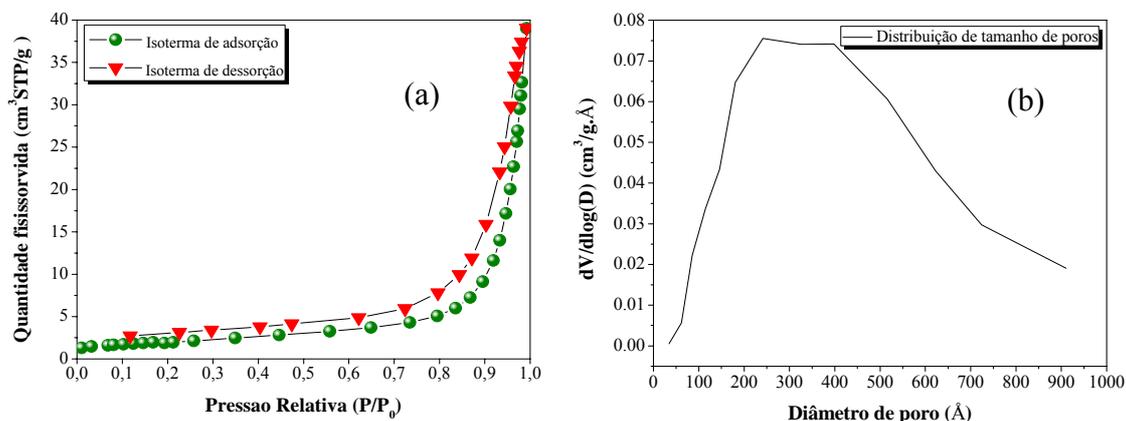
**Tabela 6.15** – Propriedades texturais da perovskita LaCoO<sub>3</sub>.

Amostra	Superfície específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro médio de poro (Å)
LaCoO <sub>3</sub>	< 10	0,06	222

A perovskita apresentou área específica irrisória (menor do que 10m<sup>2</sup>/g) devido principalmente ao rigoroso tratamento térmico a que foi submetida durante a etapa de síntese. O diâmetro médio de poro de 222 Å caracteriza a perovskita como um material mesoporoso (FIGUEIREDO E RIBEIRO, 2007).

De acordo com VILLORIA *et al.* (2011), a perovskita LaCoO<sub>3</sub> é um material sem porosidade interna, o que implica em baixa superfície específica e consequentemente afeta a atividade catalítica devido à limitação de contato entre os reagentes e os sítios ativos. O volume de poros é muito baixo o que acarreta em baixa superfície específica.

A Figura 6.24 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77K e a distribuição de tamanho de poros para a perovskita LaCoO<sub>3</sub>.



**Figura 6.24** – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para a perovskita LaCoO<sub>3</sub>; (b) distribuição BJH do tamanho de poros baseada na isoterma de dessorção.

As isotermas de adsorção e dessorção apresentadas na Figura 6.24a são classificadas como isotermas do tipo II, típicas de sólidos macroporosos (SCHMAL, 2010). A distribuição BJH de tamanho de poros não apresentou um pico estreito, típico de distribuições uniformes, mas revelou que a perovskita apresenta poros com poucas

dezenas de angstroms até macroporos com diâmetro de 1 nm, ou seja, uma larga distribuição de tamanho de poros, o que sugere que a perovskita apresenta meso e macroporosidade. Dessa forma, o diâmetro médio de poro de 222 Å não é representativo e não fornece informações suficientes a cerca das propriedades texturais da amostra.

TONIOLO (2010) obteve um perfil de distribuição de tamanho de poros diferente do encontrado nesse trabalho. Este autor identificou dois picos centrados em 25 e 630 Å, ou seja, também detectou meso e macroporosidade, porém no presente trabalho, conforme apresentado na Figura 6.24b, não houve a formação de picos, mas sim uma distribuição mais contínua de diâmetros de poro.

Conforme já colocado, geralmente os óxidos mistos com estrutura perovskita são pouco porosos visto que são empregadas condições muito rigorosas durante a etapa de calcinação. Desta maneira, pode-se sugerir que modificações no método de síntese, como a redução da temperatura utilizada, poderia promover um aumento na área específica do material.

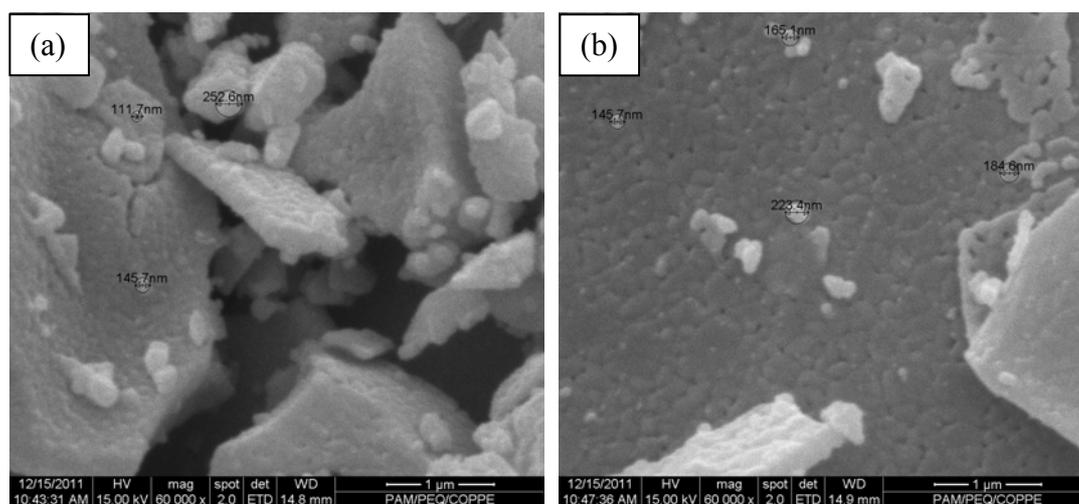
GOLDWASSER *et al.* (2005) sintetizaram perovskitas  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaRuO}_3$  pelo método do citrato amorfo com temperatura de calcinação de 700°C e obtiveram valores de superfície específica de 14 e 2 m<sup>2</sup>/g para os materiais, respectivamente.

RIVAS *et al.* (2008) compararam os valores de área específica de perovskitas  $\text{LaNiO}_3$  preparadas por diferentes métodos e calcinadas à temperatura de 750°C. As perovskitas sintetizadas por estes autores por meio dos métodos de Pechini e de coprecipitação apresentaram valores de superfície específica de 3 e 7 m<sup>2</sup>/g, respectivamente.

FARHADI E SEPAHVAND (2010) prepararam a perovskita  $\text{LaCoO}_3$  por meio da decomposição do precursor  $\text{La}[\text{Co}(\text{CN})_6].5\text{H}_2\text{O}$  sob irradiação de micro-ondas na presença de  $\text{CuO}$ . Estes autores obtiveram óxidos com partículas extremamente pequenas e com pouca tendência à agregação. A superfície específica obtida foi de 27m<sup>2</sup>/g.

#### 6.2.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da perovskita sintetizada pelo método da RCP foi analisada por MEV. A Figura 6.25 apresenta as imagens de microscopia obtidas com aumento de 60kx no PAM/PEQ/COPPE/UFRJ. É possível identificar grãos com tamanho variando de 50 a 200 nm; grãos com diâmetros maiores oriundos da aglomeração de grãos menores durante a etapa de tratamento térmico também são identificáveis.



**Figura 6.25** – Imagens de MEV da perovskita mássica  $\text{LaCoO}_3$  com aumento de 60kx.

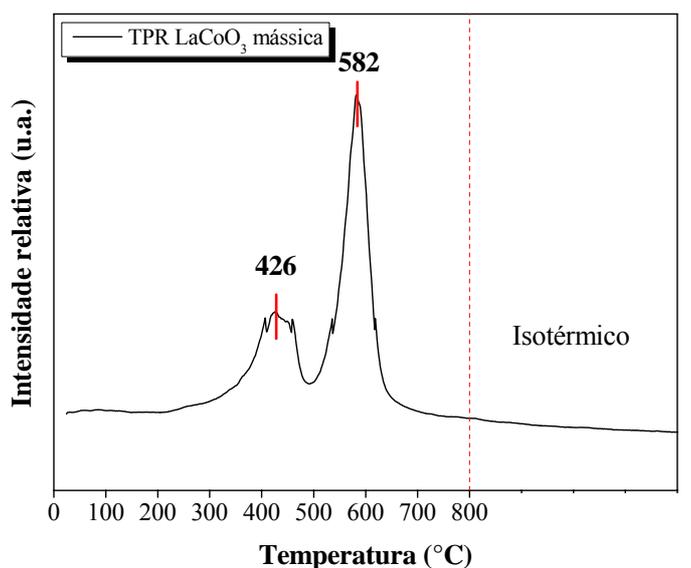
A perovskita  $\text{LaCoO}_3$  apresenta uma morfologia bem definida e homogênea, com empacotamento denso e tendência à formação de camadas. Os tamanhos de grão identificados pelas microscopias são muito superiores aos valores calculados pela equação de Scherrer (24,2 nm). A diferença entre estes valores pode ser explicada pelo fato de que os grãos identificados nas imagens de MEV são na realidade formados pela união de vários grãos menores. POPA *et al.* (2002) sintetizaram a perovskita  $\text{LaCoO}_3$  pela RCP e pelo método do citrato amorfo. A RCP permitiu a obtenção de uma estrutura com melhor homogeneidade química e estrutural e maior uniformidade de tamanho de grão. Em ambas as metodologias de síntese, o tamanho médio de grão variou de 40 a 80 nm.

NATILE *et al.* (2007) investigaram a morfologia das perovskitas  $\text{LaCoO}_3$  sintetizadas pelos métodos do citrato (método sol-gel) e de co-precipitação por MEV. As microscopias revelaram que a perovskita obtida pelo método sol-gel apresentou partículas esféricas com boa homogeneidade estrutural e tamanhos de grãos mais

uniformes. O tamanho de grão identificado por MEV estava contido na faixa de 60 a 80 nm. A perovskita sintetizada pelo método de co-precipitação, em contrapartida, apresentou maior heterogeneidade estrutural e maior tendência à aglomeração.

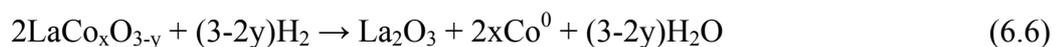
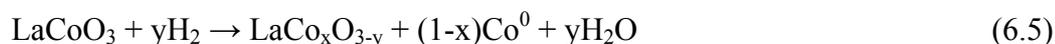
#### 6.2.4.5 Redução à Temperatura Programada (TPR)

A redução à temperatura programada foi realizada de modo a se investigar a redutibilidade da perovskita  $\text{LaCoO}_3$ . A análise foi conduzida da temperatura ambiente a  $800^\circ\text{C}$ , permanecendo isotérmica por uma hora. O perfil de TPR obtido, mostrado na Figura 6.26, apresenta dois picos de redução em torno de  $270\text{-}490^\circ\text{C}$  e  $500\text{-}700^\circ\text{C}$ , respectivamente.



**Figura 6.26** – Perfil de TPR da perovskita mássica  $\text{LaCoO}_3$ .

Na literatura, são encontradas discussões a respeito do mecanismo de redução das estruturas do tipo perovskita. SIS *et al.* (1973) sugeriram que a redução do  $\text{Co}^{3+}$  no composto  $\text{LaCoO}_3$  se completa por meio da formação de espécies intermediárias deficientes em oxigênio através das seguintes reações:



SIS *et al.* (1973) defendem que a redução do  $\text{Co}^{+3}$  a  $\text{Co}^0$  na estrutura perovskita se dá em apenas uma etapa, ou seja, sem a formação de espécies  $\text{Co}^{+2}$ . Outros autores sugerem que o mecanismo de redução do cobalto nesta estrutura ocorre em duas etapas (CRESPIN E HALL, 1981, VILLORIA *et al.*, 2001).

CRESPIN E HALL (1981) utilizaram a técnica de DRX para investigar as mudanças estruturais durante a redução da perovskita  $\text{LaCoO}_3$ . De acordo com estes autores, sob fluxo de  $\text{H}_2$  puro, as espécies  $\text{Co}^{3+}$  foram reduzidas a  $\text{Co}^{2+}$  (na forma de  $\text{LaCoO}_{2,5}$ ) a  $400^\circ\text{C}$  e na temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , o  $\text{Co}^{+2}$  foi reduzido  $\text{Co}^0$  disperso na camada óxida  $\text{La}_2\text{O}_3$ , reforçando assim a teoria da redução em duas etapas.

HUANG *et al.* (2005) sugeriram que o mecanismo de redução (uma ou duas etapas) da perovskita  $\text{LaCoO}_3$  é dependente das condições de preparação. De acordo com estes autores, as distorções da rede cúbica da perovskita e as vacâncias de oxigênio presentes na estrutura são dependentes das condições de síntese e responsáveis pela quantidade e natureza das diferentes espécies de  $\text{Co}^{3+}$ , que é refletido nos perfis de TPR.

No presente estudo, de acordo com VILLORIA *et al.* (2011) e CRESPIN E HALL (1981), o pico na região de baixa temperatura e centrado em  $426^\circ\text{C}$  é atribuído à redução do  $\text{Co}^{3+}$  da estrutura perovskita a  $\text{Co}^{2+}$ , formando a estrutura brownmillerita  $\text{LaCoO}_{2,5}$ .



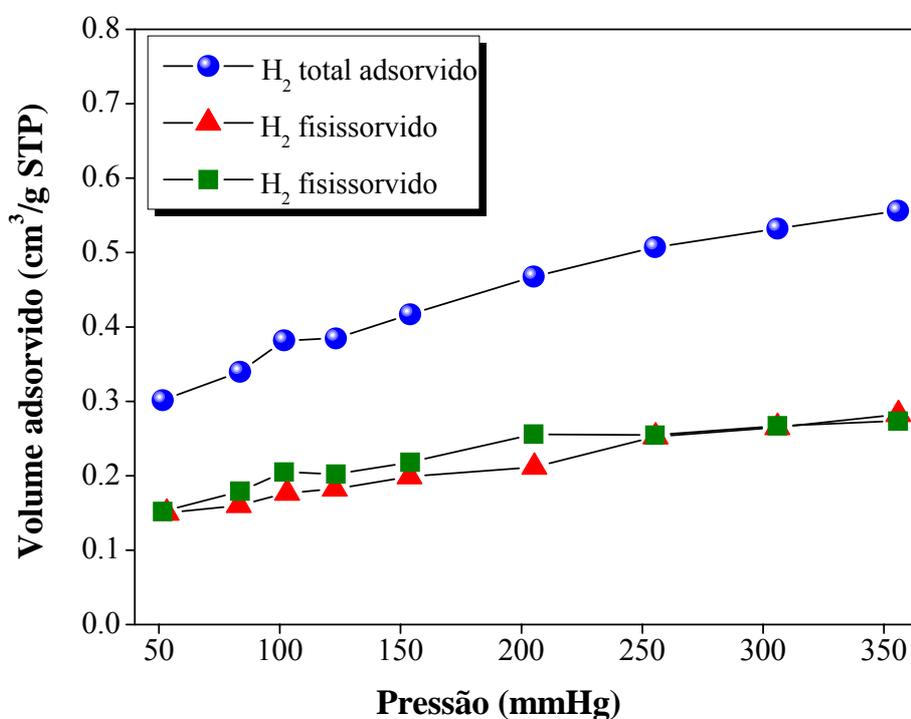
O segundo pico, centrado em temperaturas maiores, corresponde à redução do  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^0$ .



O mecanismo de redução em duas etapas pode ser comprovado neste trabalho por meio do cálculo do consumo de  $\text{H}_2$ . Através da integração das áreas dos picos de redução, foi constatada que o valor da área do segundo pico de redução foi próximo ao dobro da área do primeiro pico de redução, o que seria esperado segundo a estequiometria das reações (6.7) e (6.8). A razão encontrada entre a área do segundo e do primeiro pico foi de 2,12 e o grau de redução foi de aproximadamente 100% (97%).

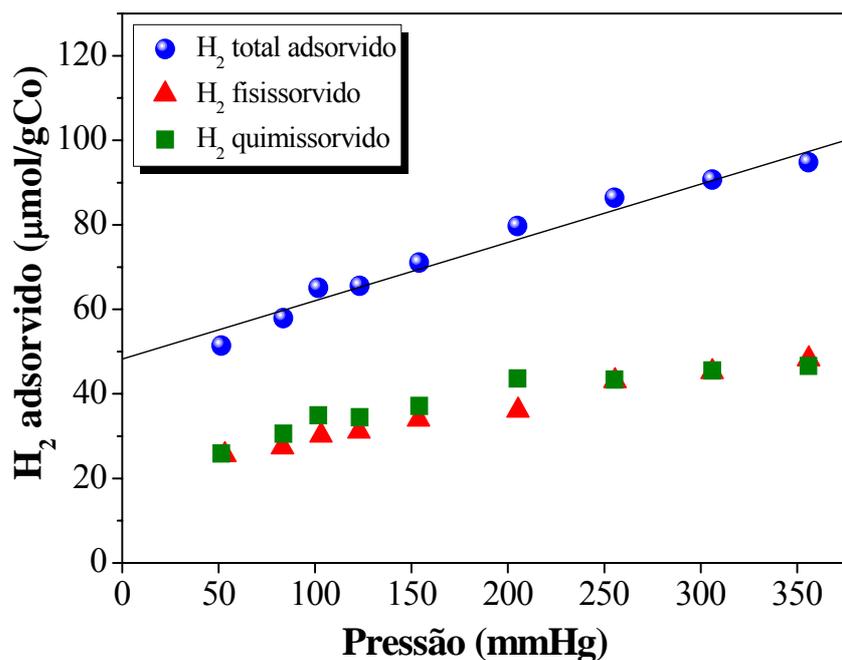
#### 6.2.4.6 Quimissorção de H<sub>2</sub>

A quimissorção de H<sub>2</sub> foi conduzida à temperatura de 150°C, por meio da variação da pressão de 50 a 350 mmHg. XIONG *et al.* (2008) sugeriram que a faixa de temperatura de 140 a 200°C é a mais apropriada para estudos de quimissorção em catalisadores Co-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uma vez que nesta faixa a quantidade de H<sub>2</sub> quimissorvido prevalece sobre o fisissorvido, assumindo-se que apenas o Co quimissorve H<sub>2</sub>. A Figura 6.27 apresenta as isotermas referentes ao H<sub>2</sub> total adsorvido, ao H<sub>2</sub> fisissorvido e ao H<sub>2</sub> quimissorvido. A última isoterma referida foi obtida através da diferença entre as duas primeiras.



**Figura 6.27** – Isotermas de adsorção de H<sub>2</sub> obtidas a 150°C para a perovskita mássica LaCoO<sub>3</sub>.

Os valores de volume de H<sub>2</sub> adsorvido por grama de catalisador foram convertidos em  $\mu\text{molH}_2$  por grama de cobalto presente na amostra, assumindo-se que o catalisador em pó possui 24% em massa de cobalto, a proporção nominal. Os resultados são apresentados na Figura 6.28.



**Figura 6.28** – Isotermas de adsorção de H<sub>2</sub> obtidas a 150°C para a perovskita mássica LaCoO<sub>3</sub>.

A seção linear da isoterma referente à adsorção total de H<sub>2</sub> na Figura 6.28 foi extrapolada até a pressão nula com o intuito de se determinar o H<sub>2</sub> total adsorvido na amostra, enquanto a quantificação do H<sub>2</sub> quimissorvido foi realizada através da média dos valores obtidos na seção linear da isoterma de quimissorção.

A Figura 6.28 mostra que a quantidade total de H<sub>2</sub> adsorvido foi de 48 μmolH<sub>2</sub>/gCo, enquanto a de H<sub>2</sub> quimissorvido foi de 40 μmolH<sub>2</sub>/gCo. A Tabela 6.16 resume os principais resultados obtidos através da análise de quimissorção ativada de H<sub>2</sub> sobre o precursor catalítico mássico LaCoO<sub>3</sub>.

**Tabela 6.16** – Propriedades obtidas através da quimissorção de H<sub>2</sub> em perovskita LaCoO<sub>3</sub> previamente reduzida.

Amostra	H <sub>2</sub> total (μmolH <sub>2</sub> /gCo)	H <sub>2</sub> quimissorvido (μmolH <sub>2</sub> /gCo)	Razão de H <sub>2</sub> quimissorvido (%)
LaCoO <sub>3</sub>	48	40	83

As análises de quimissorção observadas na literatura são realizadas segundo metodologias muito diferentes; ainda assim, os valores encontrados de H<sub>2</sub> adsorvido

neste trabalho concordam com parte dos trabalhos analisados. ECHCHAHED *et al.* (2006) reduziram parcialmente a perovskita LaCoO<sub>3</sub> (31% de redução, correspondente à redução do Co<sup>+3</sup> a Co<sup>+2</sup>) e realizaram medidas de adsorção de H<sub>2</sub> a 150°C. Estes autores obtiveram valores de 35 e 25 μmolH<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub>, respectivamente, para o H<sub>2</sub> total e o H<sub>2</sub> quimissorvido.

A Tabela 6.17 apresenta os valores de área metálica, dispersão metálica e tamanho de cristalito de Co calculados através das Equações (5.9), (5.10) e (5.11), respectivamente.

**Tabela 6.17** – Dispersão e área metálica e tamanho de cristalito para a perovskita LaCoO<sub>3</sub> reduzida.

Área metálica (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	Área metálica (m <sup>2</sup> /g <sub>Co</sub> )	Dispersão metálica (%)	Tamanho de cristalito (nm)
0,92	3,83	0,56	172

O valor de dispersão metálica aparentemente baixo está de acordo com a literatura. TONIOLO (2009) expõe que este valor pode estar relacionado ao elevado teor de cobalto existente na perovskita LaCoO<sub>3</sub> (24%, em massa) em comparação a teores utilizados em catalisadores suportados, pois este alto teor sugere que não são todos os átomos de cobalto que atuam como sítios ativos de quimissorção de H<sub>2</sub>. LAGO *et al.* (1997) determinaram em perovskitas LaCoO<sub>3</sub> e GdCoO<sub>3</sub> que o número de átomos metálicos na superfície dos materiais reduzidos é similar ao número de íons cobalto na superfície da perovskita original, o que sugere que aparentemente, após a redução dos óxidos mistos com estrutura perovskita, grande parte do cobalto metálico está localizado no *bulk* do material.

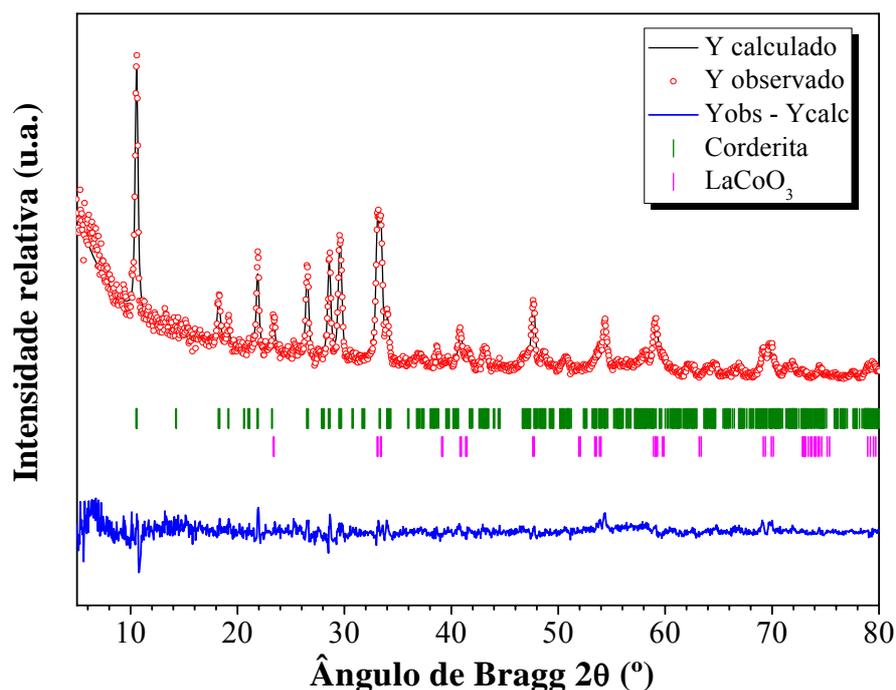
A área metálica calculada é da mesma ordem de grandeza da superfície específica da perovskita (< 10 m<sup>2</sup>/g). LAGO *et al.* (1997) determinaram as áreas metálicas referentes ao elemento cobalto através da quimissorção ativada de H<sub>2</sub> em perovskitas LaCoO<sub>3</sub>, NdCoO<sub>3</sub>, SmCoO<sub>3</sub> e GdCoO<sub>3</sub> reduzidas a 750°C sob fluxo de 33%H<sub>2</sub>/Ar e obtiveram os valores de 1,26, 1,33, 1,23 e 1,07 m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>, respectivamente. Este trabalho mostra que o metal empregado na posição A da perovskita não tem grande influência sobre a área metálica.

O valor de área metálica calculado no presente trabalho ( $0,92 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ ) está em conformidade com os valores reportados por LAGO *et al.* (1997). O tamanho de cristalito calculado apresenta um valor muito elevado, que pode corresponder à formação de policristalitos, assim como ocorria com a perovskita mássica antes da redução. Além disso, os erros cometidos no cálculo da dispersão metálica são propagados para o cálculo do tamanho de cristalito.

## 6.2.5 $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$

### 6.2.5.1 Difratomia de Raios-X (DRX)

O difratograma da perovskita suportada sobre o suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  pelo método de *dip coating* é mostrado na Figura 6.29.



**Figura 6.29** – Difrátograma do precursor catalítico  $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ .

Através do refinamento do difratograma pelo método de Rietveld, foi possível identificar as fases perovskita e corderita, porém a fase alumina não foi detectada. Este fato provavelmente se deve à elevada cristalinidade dos outros materiais em relação à alumina de transição. RODRIGUES (2009) observou que a deposição de alumina sobre

estruturas de corderita é responsável apenas por uma sutil inclinação mais acentuada na linha de base do difratograma do substrato monolítico, em função do desenvolvimento de porosidade. Adicionalmente, o difratograma apresentado na Figura 6.29 sugere que não houve interação química entre o suporte e o óxido misto durante a etapa de deposição por *dip coating* uma vez que nenhuma fase adicional pode ser identificada.

A técnica de refinamento de Rietveld também permitiu determinar os parâmetros e o volume de célula unitária da perovskita LaCoO<sub>3</sub> suportada. A Tabela 6.18 reúne as informações cristalográficas do óxido misto suportado.

**Tabela 6.18** – Informações cristalográficas da perovskita suportada.

Fase	Teor mássico (%)	Parâmetros de célula unitária (Å)			Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )
		a	b	c	
LaCoO <sub>3</sub>	15	5,43516	5,43516	13,12829	335,864

Pelas informações apresentadas na Tabela 6.18, pode-se verificar que houve um pequeno decréscimo dos parâmetros de célula da perovskita e, por este motivo, o valor encontrado para o volume de célula unitária também foi menor.

Em função de a fase alumina não ter sido identificada pelo refinamento de Rietveld, os teores mássicos de LaCoO<sub>3</sub> e corderita determinados pelo método foram, respectivamente, de 15% e 85% (razão perovskita/corderita = 0,176).

A quantidade de perovskita em relação à corderita apresentou um valor superior à quantidade nominal de 10 e 80% (razão perovskita/corderita = 0,125). Esta diferença provavelmente ocorreu pelo fato de a perovskita ser a fase suportada e, dessa forma, os feixes de raios-X sofreram uma menor atenuação nesta fase em relação aos feixes que necessitaram atravessar a camada suportada para incidirem também no suporte. Devido ao fato de esta atenuação ter sido menor, ou seja, a intensidade do feixe difratado diretamente do suporte foi maior do que a intensidade do feixe difratado que previamente havia incidido também no suporte, a quantidade relativa do óxido misto foi aparentemente maior do que o esperado.

Os parâmetros cristalográficos empregados no cálculo do tamanho médio de cristalito através da equação de Scherrer e o resultado obtido são apresentados na Tabela 6.19.

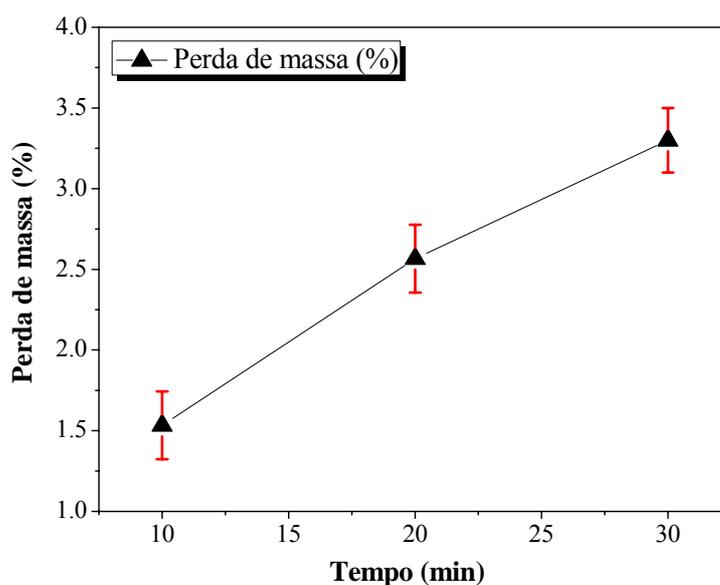
**Tabela 6.19** – Parâmetros cristalográficos para o cálculo de tamanho de cristalito.

Fase	Índices de Miller (h k l)	2θ (°)	FWHM (°)	Tamanho de cristalito (nm)
LaCoO <sub>3</sub>	(1 1 0)	32,93	0,3399	24,2

Os resultados apresentados na Tabela 6.19 indicam que o tamanho de cristalito da perovskita não sofreu alteração após a sua deposição sobre o substrato monolítico embora os parâmetros de célula tenham sofrido um pequeno decréscimo.

#### 6.2.5.2 Grau de aderência

A avaliação da aderência da perovskita LaCoO<sub>3</sub> sobre o suporte monolítico  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita foi realizada através da exposição de peças monolíticas a um banho de ultrassom durante um período de 30 minutos. Em intervalos de 10 minutos, as peças eram retiradas do banho, sopradas com ar comprimido e secas a 200°C por 1 hora. Em seguida, eram realizadas as pesagens. As perdas de massa registradas durante os experimentos são apresentadas na Figura 6.30.



**Figura 6.30** – Perda de massa do sistema LaCoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita em banho de ultrassom em função do tempo de exposição.

A Figura 6.30 mostra que os monolitos chegaram a perder 3,5% de massa durante o teste de aderência, um valor muito expressivo uma vez que, como dito anteriormente, a alumina apresentou excelente aderência à corderita e, dessa forma, presume-se que perda é devida unicamente pelo desprendimento da perovskita. Como o valor nominal do teor de  $\text{LaCoO}_3$  na estrutura monolítica é de 10%, a perda do precursor da fase ativa pode chegar a 35% após 30 minutos em banho de ultrassom.

YANQING *et al.* (2010) investigaram a influência do método de deposição de óxidos mistos do tipo perovskita sobre monolitos metálicos (liga FeCr) pelos métodos de co-precipitação seguida de *dip coating*, método sol-gel e *spray-pyrolysis*. A maior perda de massa foi determinada para os monolitos preparados pelo método de *dip coating*.

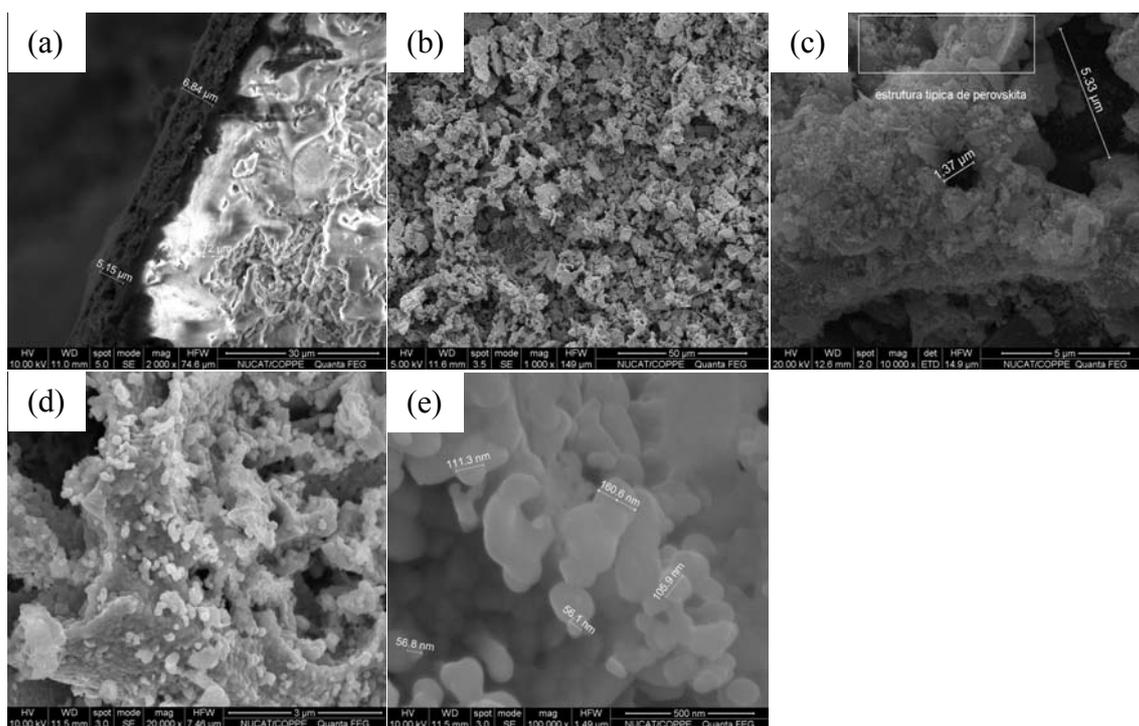
RUSSO *et al.* (2007) depositaram a perovskita  $\text{LaCoO}_3$  sobre monolitos de corderita *washcoated* com  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pelo método de “síntese por combustão da solução *in situ*”, em que soluções concentradas dos nitratos e ureia são inseridas em um forno a  $600^\circ\text{C}$  e uma rápida reação de combustão ocorre. Estes autores obtiveram excelente adesão entre a camada de  $\text{LaCoO}_3$  e o monolito. Uma perda de massa menor do que 1% foi registrada após o catalisador estruturado ser submetido a um banho ultrassônico por 5 horas.

RODRIGUES (2009) depositou uma camada de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre monolitos de corderita pré-revestidos com alumina através da imersão das estruturas em uma solução aquosa de nitrato de cobalto e posterior etapa de tratamento térmico. A exposição do catalisador por 30 minutos ao banho de ultrassom resultou em uma perda de massa de apenas 0,6%.

Neste contexto, o método adotado para a deposição da perovskita não foi adequado no que se refere à aderência do precursor da fase ativa. Pode-se inferir que, apesar de o ajuste do potencial zeta ter limitado a aglomeração de partículas de  $\text{LaCoO}_3$  em suspensão, o mesmo não foi eficiente para favorecer a aderência ao suporte uma vez que as partículas em suspensão e o suporte adquiriram cargas superficiais de mesmo sinal.

### 6.2.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do precursor catalítico  $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita foi analisada por MEV. As microscopias obtidas com diferentes magnitudes de aumento são apresentadas na Figura 6.31.



**Figura 6.31** – Imagens de MEV do precursor catalítico  $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita.

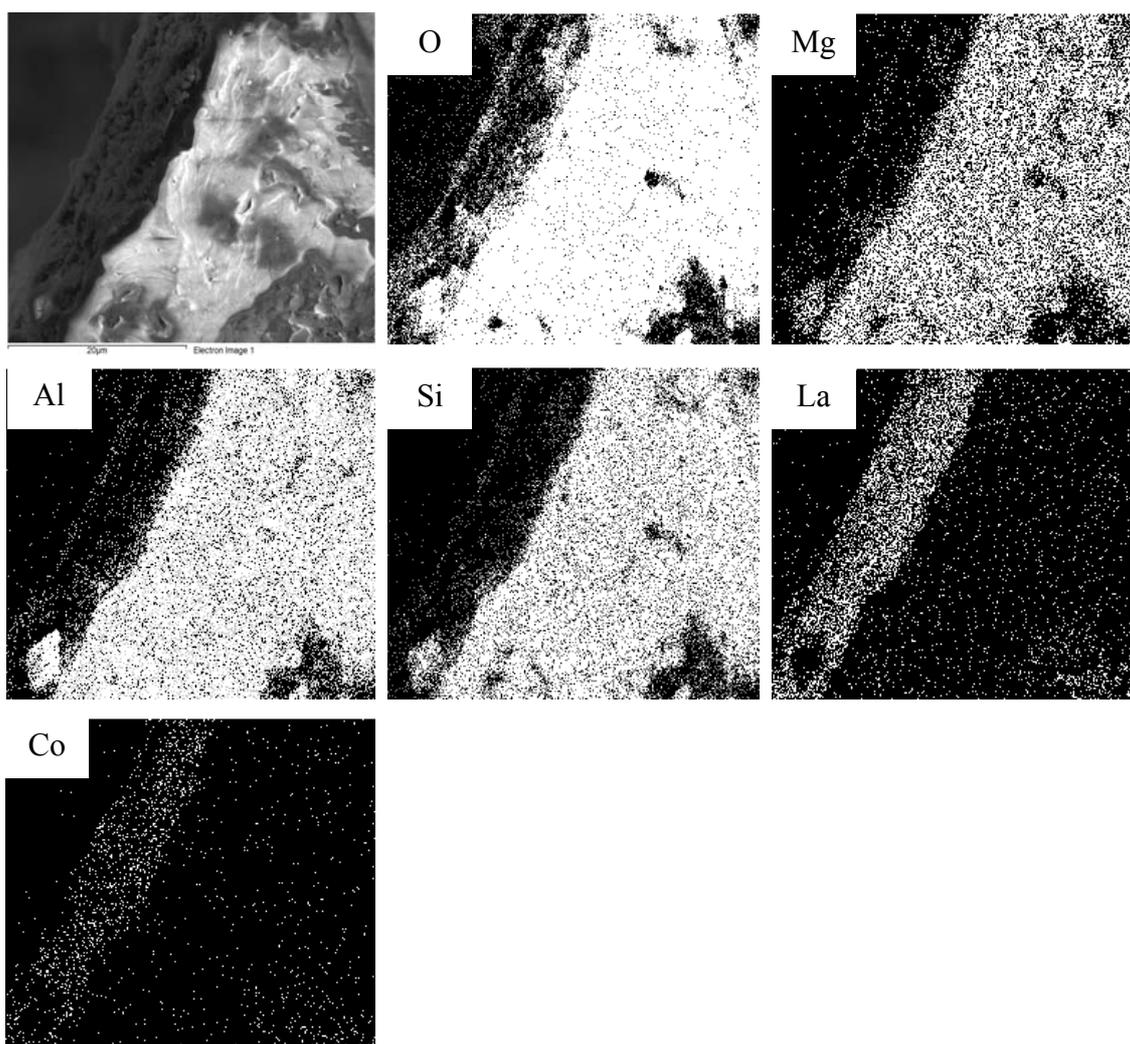
A perovskita formou uma camada cuja espessura variou de 5 a 10  $\mu\text{m}$  sobre o suporte monolítico, conforme pode ser visualizado na Figura 6.31a. É possível notar também que os macroporos da corderita mais próximos à superfície foram preenchidos com a perovskita.

A Figura 6.31c mostra que a morfologia do óxido misto não foi apreciavelmente alterada após a sua deposição sobre a estrutura monolítica, o que está de acordo com os resultados obtidos por DRX, em que os difratogramas revelaram uma mudança não significativa nos valores dos parâmetros cristalográficos da perovskita após sua deposição.

A perovskita apresentou empacotamento denso com tendência à formação de camadas, conforme apresentado na Figura 6.31d, tal qual a estrutura mássica. O

tamanho de grão também não teve alteração expressiva, variando de acordo com a Figura 6.31e de 50 a 200 nm, faixa de valores superior ao determinado por DRX.

A Figura 6.32 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios-X (EDS) da região de contato das fases presentes no precursor catalítico. A análise foi realizada com o intuito de fornecer informações qualitativas referentes à distribuição dos elementos nas amostras.

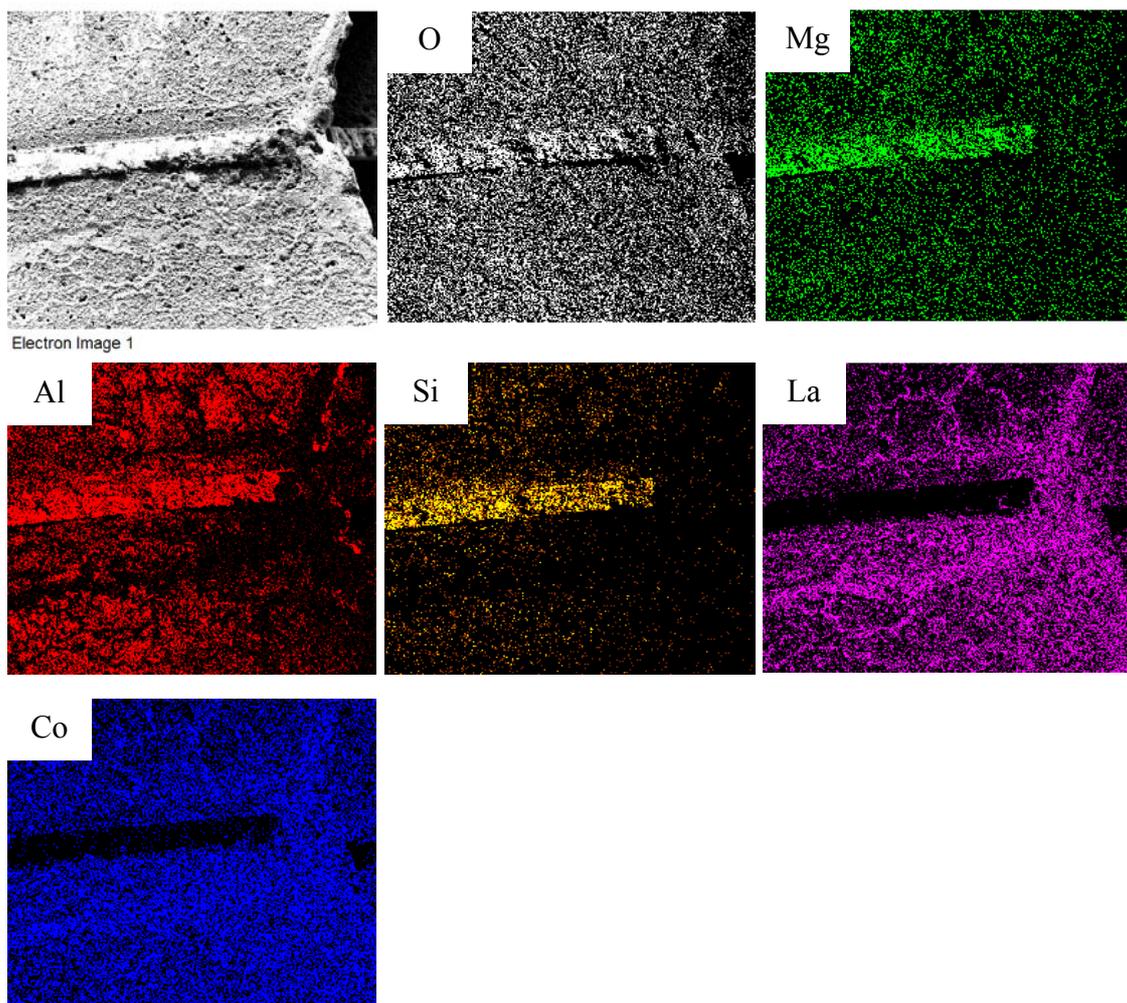


**Figura 6.32** – Imagens de MEV-EDS do precursor catalítico  $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ .

As microscopias da região analisada revelaram que a técnica de *dip coating* foi eficiente para recobrir toda a superfície do suporte de forma aparentemente uniforme, porém em amplitudes maiores é possível observar uma distribuição mais disforme da perovskita sobre o substrato.

A Figura 6.33 apresenta um mapa de cores obtido através da utilização do EDS para um corte longitudinal realizado no precursor catalítico. É possível observar a superfície interna de um dos canais do monolito e a exposição da corderita na região central dos mapas.

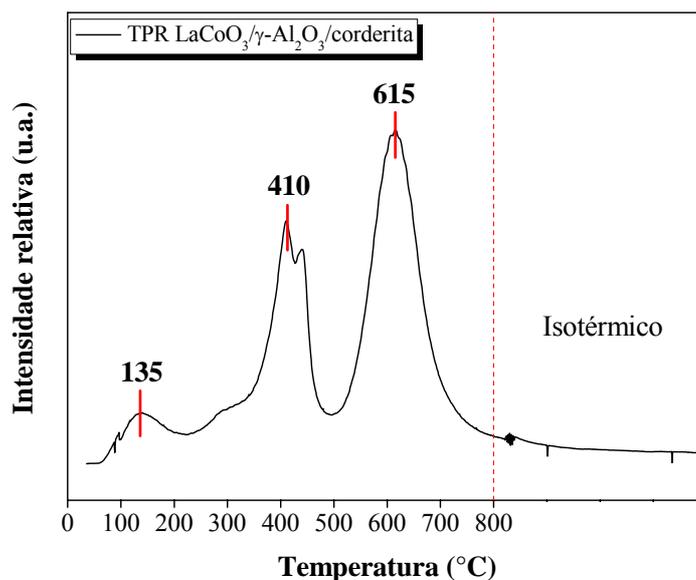
Nota-se que os elementos metálicos constituintes da perovskita (La e Co) não migraram para todos os macroporos da corderita; na realidade se restringiram a difundir para os poros e cavidades mais superficiais, conforme pode ser visualizado pela descontinuidade nos mapas de cores destes elementos e reforçado pelas imagens de MEV-EDS apresentadas na Figura 6.31. Esta constatação pode ser uma das possíveis causas para a baixa aderência do óxido misto ao suporte como observado nos testes de adesão por meio da exposição dos monolitos a banhos de ultrassom. O mapa de cores do La revela que sua distribuição na superfície do catalisador não é uniforme.



**Figura 6.33** – Mapa de cores obtido a partir de análises de MEV-EDS do precursor catalítico  $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ .

#### 6.2.5.4 Redução à Temperatura Programada (TPR)

O perfil de redução do precursor catalítico  $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  realizado à taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  da temperatura ambiente a  $800^\circ\text{C}$  e mantido isotérmico por 1 hora pode ser visualizado na Figura 6.34.



**Figura 6.34** – Redução à Temperatura Programada (TPR) do precursor LaCoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita.

O perfil de TPR apresenta dois picos de redução principais em 290 - 500°C e 500 - 740°C e centrados, respectivamente, em 410°C e 615°C, que, de acordo com o perfil de TPR da perovskita mássica, correspondem, respectivamente, à redução do Co<sup>+3</sup> a Co<sup>+2</sup> e de Co<sup>+2</sup> a Co<sup>0</sup>. A Tabela 6.20 compara as temperaturas de redução da perovskita mássica e suportada. O pico 1 corresponde à redução do Co<sup>+3</sup> a Co<sup>+2</sup>, enquanto o pico 2 representa a redução Co<sup>+2</sup> → Co<sup>0</sup>.

**Tabela 6.20** – Comparação dos picos de redução da perovskita mássica e suportada.

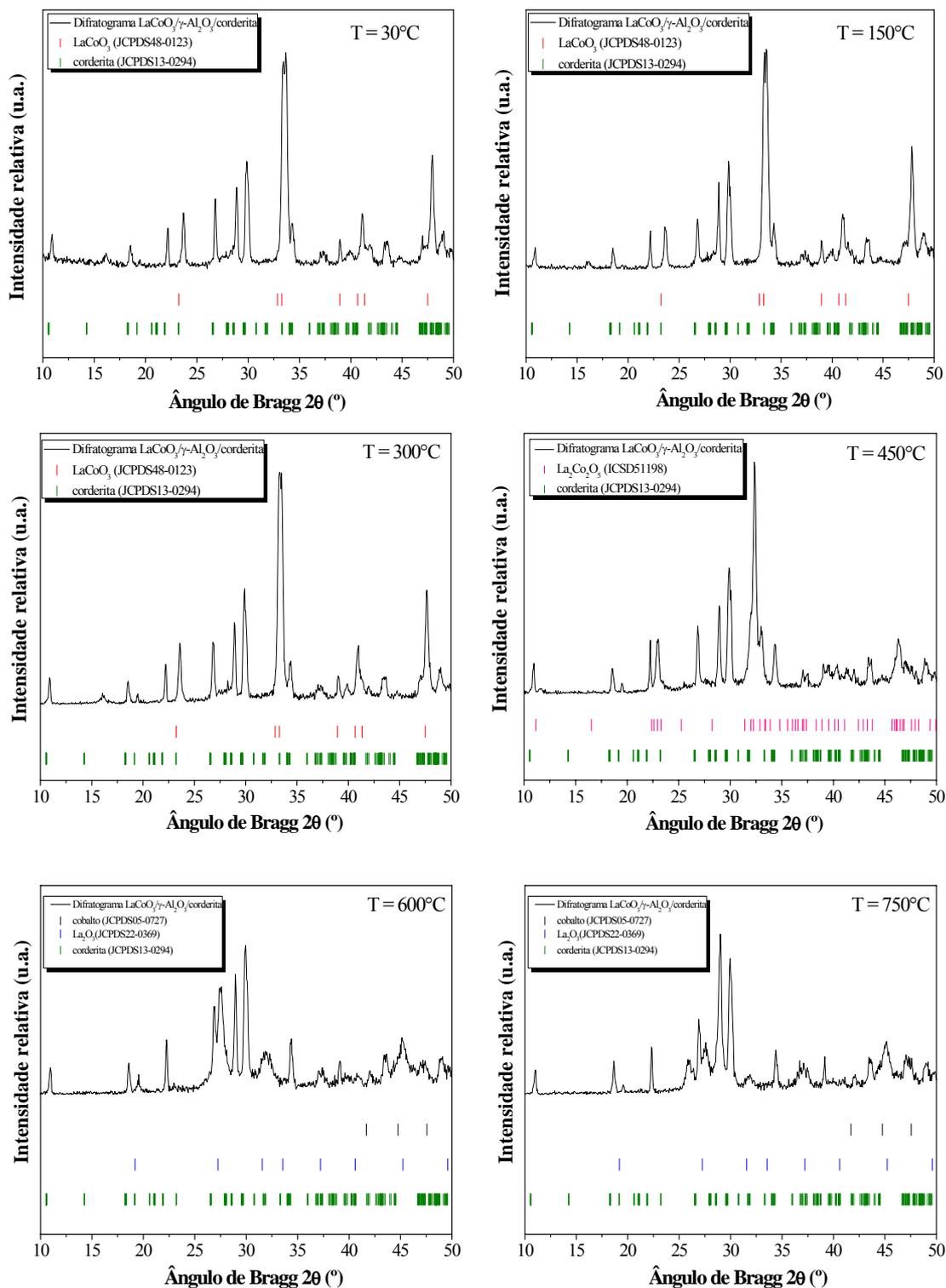
Perovskita LaCoO <sub>3</sub>	Picos de redução	Temperatura inicial (°C)	T de máxima intensidade(°C)	Temperatura final (°C)
Mássica	1	270	426	490
	2	500	582	700
Suportada	1	290	410	500
	2	500	615	740

A Tabela 6.20 mostra que a temperatura de redução do Co<sup>+3</sup> a Co<sup>+2</sup> não foi significativamente alterada após a deposição da perovskita LaCoO<sub>3</sub> sobre o suporte monolítico. No entanto, o segundo pico de redução apresentou uma diferença considerável nos dois casos (33°C). Os picos de redução do óxido misto suportado são

mais largos em relação aos do óxido mássico, o que se deve provavelmente às limitações de transferência de massa nos catalisadores monolíticos. Visando obter o cobalto metálico como fase ativa das reações, a temperatura de 750°C foi adotada para redução dos catalisadores monolíticos empregados na reação de OPM uma vez que o perfil de TPR apresentado na Figura 6.34 sugere que a redução da estrutura perovskita suportada se completa em uma temperatura próxima, mas ainda menor que 750°C.

A Figura 6.34 apresenta ainda outro pico de redução menos intenso centrado em 135°C e que não é visualizado no perfil de redução da perovskita mássica, o que sugere que este pico está associado ao suporte monolítico. O perfil de TPR da perovskita LaCoO<sub>3</sub> suportada em  $\gamma$ -alumina apresentado por TONIOLO (2010) apresenta um pico de redução próximo ao encontrado neste trabalho, indicando que este pico pode ser explicado pela reação entre as hidroxilas presentes na superfície da alumina com H<sub>2</sub> da carga, com formação de H<sub>2</sub>O.

A redução da perovskita suportada foi acompanhada pela técnica de DRX *in situ* com o objetivo de se verificar as mudanças estruturais oriundas deste tratamento de ativação dos sítios metálicos de cobalto. Os resultados são apresentados na Figura 6.35.



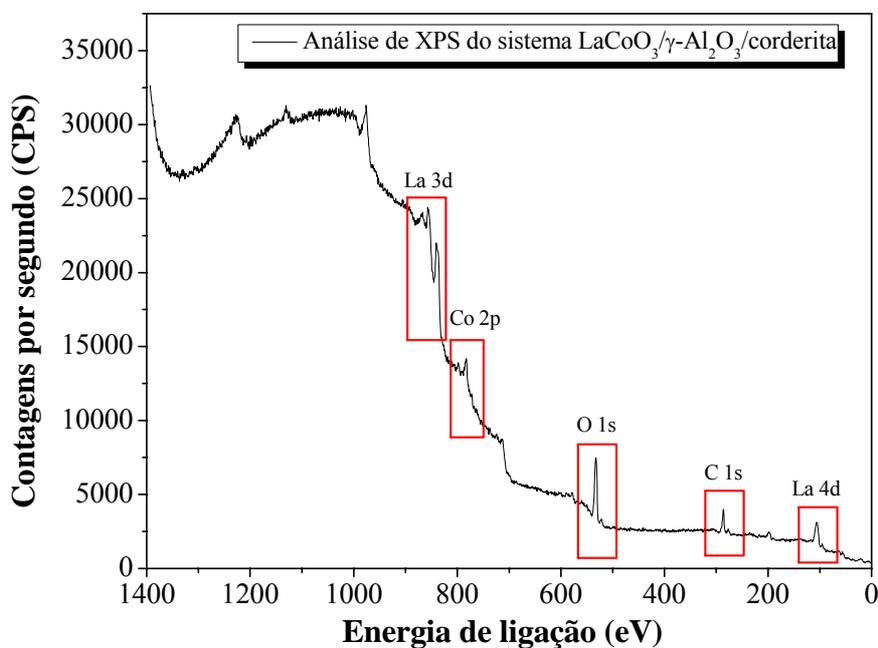
**Figura 6.35** – Redução à Temperatura Programada (TPR) do precursor LaCoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita acompanhado por DRX *in situ*. Taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera 10%H<sub>2</sub>/He.

Através do conjunto de difratogramas apresentados na Figura 6.35, pode-se verificar que o aumento de temperatura de 30 para 300°C não modificou a estrutura do

material, ou seja, a perovskita permaneceu na forma de óxido misto. Em 450°C, contudo, tem-se o colapso da estrutura perovskita e geração da estrutura brownmillerita  $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  (ICSD51198). A partir da temperatura de 600°C, é possível identificar a formação de novas fases completamente diferentes da estrutura original, trata-se do  $\text{La}_2\text{O}_3$  (JCPDS22-0369) e cobalto metálico (JCPDS15-0806). Dessa forma, é razoável inferir que a redução da perovskita  $\text{LaCoO}_3$  tanto na forma suportada quanto na forma mássica é reduzida por meio do mecanismo de duas etapas.

#### 6.2.5.5 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

O espectro de XPS do precursor catalítico  $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  é apresentado na Figura 6.36. Os picos correspondentes aos elementos La, Co, O e C são indicados nesta Figura. Da mesma forma que ocorreu com a perovskita mássica, a superfície da amostra sofreu um carregamento eletrostático durante a análise que deslocou as energias de ligação para valores maiores. Estes valores foram corrigidos com base na energia de ligação padrão do C 1s de 284,64 eV.



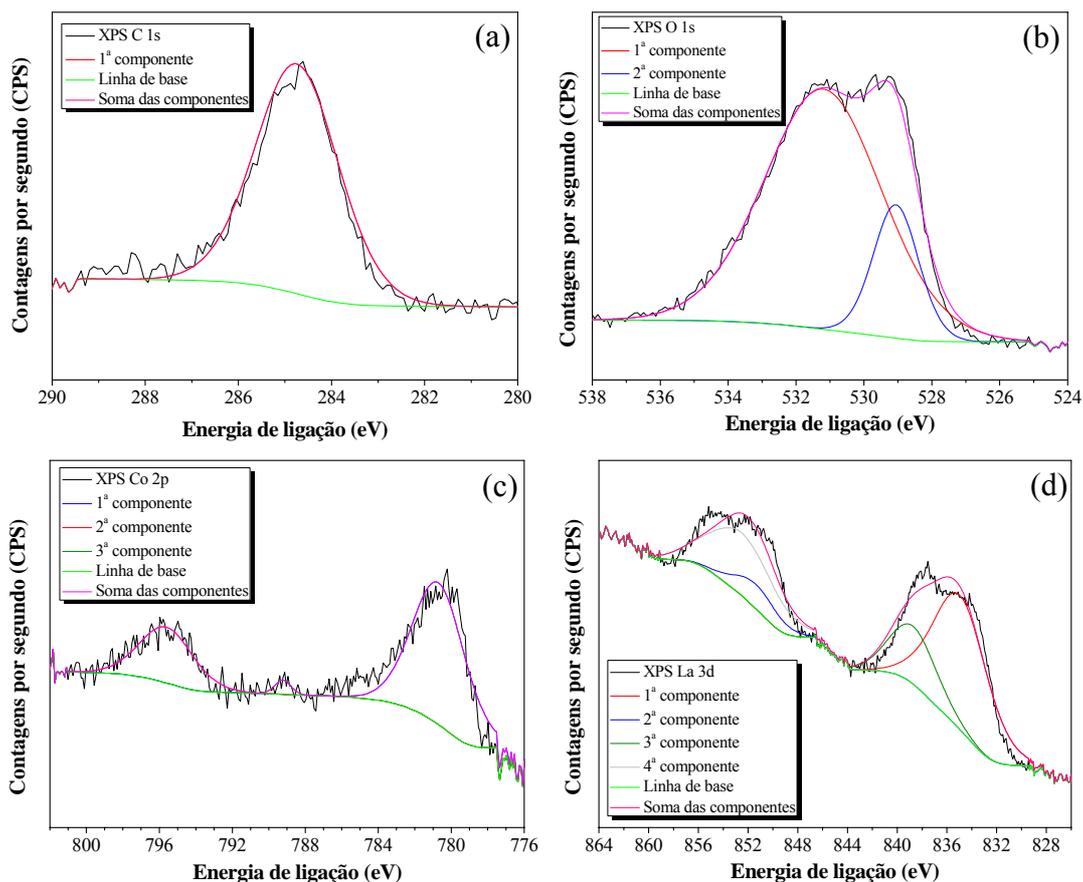
**Figura 6.36** – Espectro de XPS do precursor catalítico  $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  com identificação dos elementos presentes.

A Tabela 6.21 apresenta os elementos identificados na superfície da amostra pelas análises de XPS, as posições das componentes spin-órbita no espectro, a área e a largura à meia altura dos picos.

**Tabela 6.21** – Informações referente ao espectro de XPS do precursor catalítico LaCoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita.

Elemento	Componente Spin-órbita	Energia de ligação (eV)	Área (CPS.eV)	FWHM (eV)
C	1s	284,64	560,0	1,94
O	1s	529,65	2977,1	4,76
Co	2p <sub>3/2</sub>	780,69	999,9	3,41
Co	2p <sub>1/2</sub>	795,61	398,0	3,44
La	3d <sub>5/2</sub>	834,2	5585,8	6,27
La	3d <sub>3/2</sub>	850,76	2898,2	6,91

A Figura 6.37 apresenta os espectros referentes aos elementos C 1s, O 1s, Co 2p e La 3d presentes na superfície do precursor catalítico. Algumas diferenças consideráveis em relação à perovskita mássica podem ser identificadas.



**Figura 6.37** – Espectro de XPS dos elementos (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Co 2p e (d) La 3d.

No espectro do C 1s (Figura 6.37a), apenas uma componente é identificada, enquanto que o espectro deste elemento na estrutura perovskita não suportada apresentava duas componentes, uma correspondente ao carbono extra-rede e outra relacionada à presença de carbonatos na superfície (NATILE *et al.*, 2007). No presente caso, a contribuição do carbono extra-rede é muito mais pronunciada do que a contribuição de espécies adsorvidas.

O espectro do Co 2p (Figura 6.37c) apresenta os dois picos correspondentes ao *doublet* 2p<sub>3/2</sub> e 2p<sub>1/2</sub>, centrados, respectivamente em 780,69 e 795,61 eV (NATILE *et al.*, 2007). A diferença de energia do par (14,92 eV) é um pouco inferior em relação ao valor encontrado para a perovskita mássica (15,22 eV).

No espectro do La 3d (Figura 6.37d), dois picos foram identificados em energias de ligação de 834,2 e 850,76 eV associados respectivamente ao *doublet* La 3d<sub>5/2</sub> e La 3d<sub>3/2</sub>. As duas componentes em cada um dos picos continuam a ser identificadas, porém estas se apresentam mais próximas umas das outras em relação à perovskita mássica. Para o La 3d<sub>5/2</sub>, as duas componentes referentes às contribuições das espécies La<sup>3+</sup> na

estrutura perovskita  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{La}^{3+}$  na forma de  $\text{La(OH)}_3$  ficaram centradas em 834,93 e 838,73 eV no espectro (VILLORIA *et al.*, 2011).

A composição química superficial do precursor catalítico foi calculada através da Equação 6.4 da mesma forma como realizado para a perovskita mássica. A Tabela 6.22 apresenta as áreas dos picos dos elementos presentes na superfície do precursor e a composição química superficial da amostra.

**Tabela 6.22** – Composição química superficial do precursor  $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita determinada por XPS.

Elemento	Área	Fator de sensibilidade	Composição superficial (% molar)
C	560,0	1,0	30,62
O	2977,1	2,93	55,56
La	8484	47,62	9,74
Co	1428,2	19,16	4,08

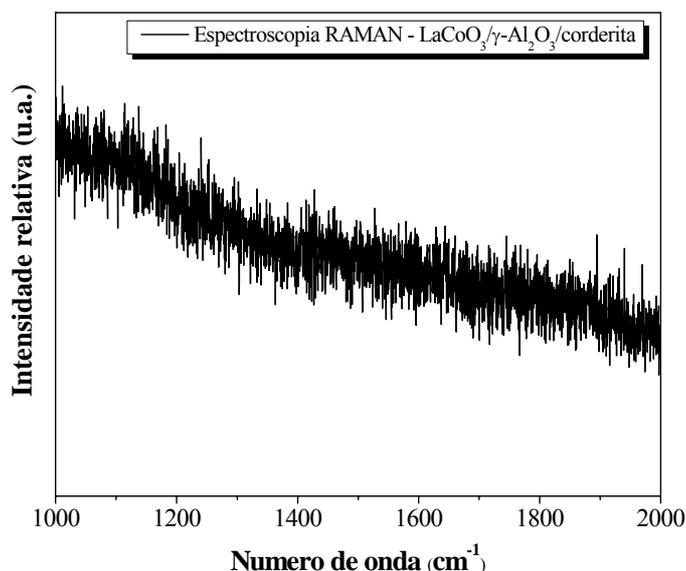
De acordo com a Tabela 6.22, a razão Co/La assumiu o valor de 0,42. Um aumento de 8% de carbono também foi registrado na superfície do precursor catalítico em comparação à perovskita mássica.

No espectro de XPS do O 1s (Figura 6.37b), é possível observar a existência de duas componentes ao pico centrado em 529,65 eV. A contribuição em 529,05 eV está relacionada ao oxigênio da rede, enquanto a componente em 531,25 eV é atribuída às espécies de oxigênio adsorvidas (hidroxilas e carbonatos) (VILLORIA *et al.*, 2011). O valor da razão  $\text{O}/(\text{Co}+\text{La})$  calculado foi de 4,02, muito maior do que o valor determinado para a perovskita mássica. Esta constatação pode estar vinculada à grande quantidade de espécies de oxigênio adsorvidas uma vez que essa é a contribuição mais expressiva no espectro de XPS do O 1s.

#### 6.2.5.6 Espectroscopia RAMAN

A RCP utilizada para a síntese da perovskita  $\text{LaCoO}_3$  utiliza AC em excesso e EG como reagentes, resultando na formação de uma resina orgânica cuja calcinação

gera o composto de interesse. Durante a síntese, é possível a ocorrência e permanência de compostos de carbono residuais na superfície dos catalisadores, dessa forma, a técnica espectroscópica RAMAN se apresenta como uma importante ferramenta na caracterização desses compostos.



**Figura 6.38** – Espectroscopia RAMAN do precursor LaCoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita.

A Figura 6.38 mostra o espectro RAMAN do precursor catalítico na faixa de número de onda de 1000 - 2000cm<sup>-1</sup>. POPA e CALDERON-MORENO (2009) foram os primeiros pesquisadores que estudaram a presença de carbono na estrutura da perovskita LaCoO<sub>3</sub> após a etapa de síntese. Em seus estudos, a espectroscopia RAMAN revelou a presença de carbono para todas as amostras de LaCoO<sub>3</sub> sintetizadas pela RCP e calcinadas em temperaturas menores do que 550°C. Para removê-lo, estes autores necessitaram calcinar a amostra a 550°C por 1 hora. No presente estudo, é possível notar, através da análise da Figura 6.38, que neste trabalho nenhuma forma alotrópica do carbono foi detectada, sugerindo que a superfície do precursor catalítico não possui depósitos de carbono extra-rede após a etapa de síntese.

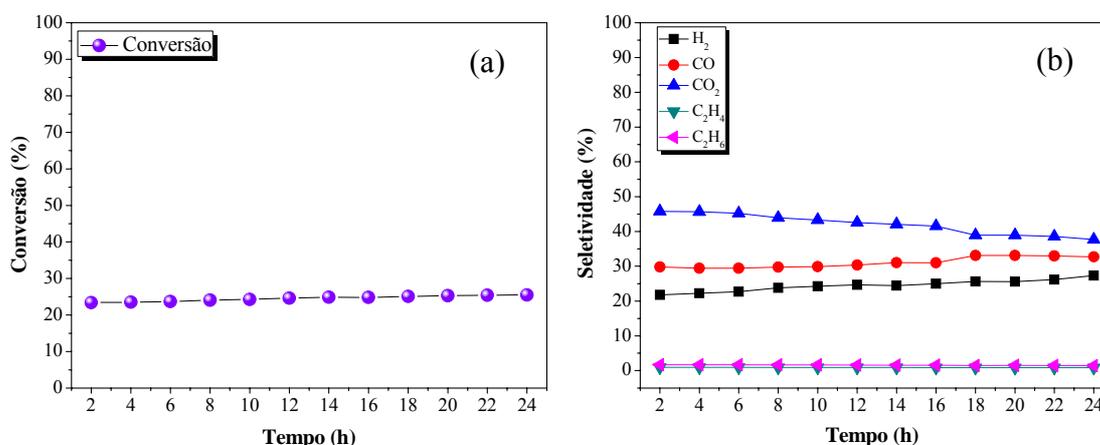
## 6.3 Testes catalíticos

### 6.3.1 Perovskita mássica

Os primeiros testes de atividade catalítica foram conduzidos com a perovskita  $\text{LaCoO}_3$  na forma mássica com o intuito de verificar se a estrutura sintetizada possui atividade para a reação de OPM. Estes testes não têm o objetivo de comparação de catalisadores mássicos e catalisadores estruturados visto que representam dois sistemas reacionais completamente diferentes no que diz respeito às limitações de transferência de massa, razão W/F, etc.

Os catalisadores mássicos foram previamente reduzidos sob vazão de 50ml/min de uma mistura 10% $\text{H}_2/\text{He}$  a 650°C por 1 hora e taxa de 10°C/min. A massa de catalisador utilizada foi de  $W = 200$  mg em todos os testes e o valor de GHSV foi de  $60.000 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .

De acordo com o equilíbrio termodinâmico da reação de OPM apresentado na Figura 2.2, é possível notar que esta reação é favorecida em altas temperaturas, enquanto a oxidação total tem o seu grau de avanço reduzido nestas condições. Por este motivo, adotou-se a temperatura de 800°C como a temperatura de reação, visando-se maior produção de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  e menor influência da oxidação total do metano. Dessa forma, testes de estabilidade de 24 horas para a perovskita mássica foram propostos. Os resultados são apresentados na Figura 6.39.



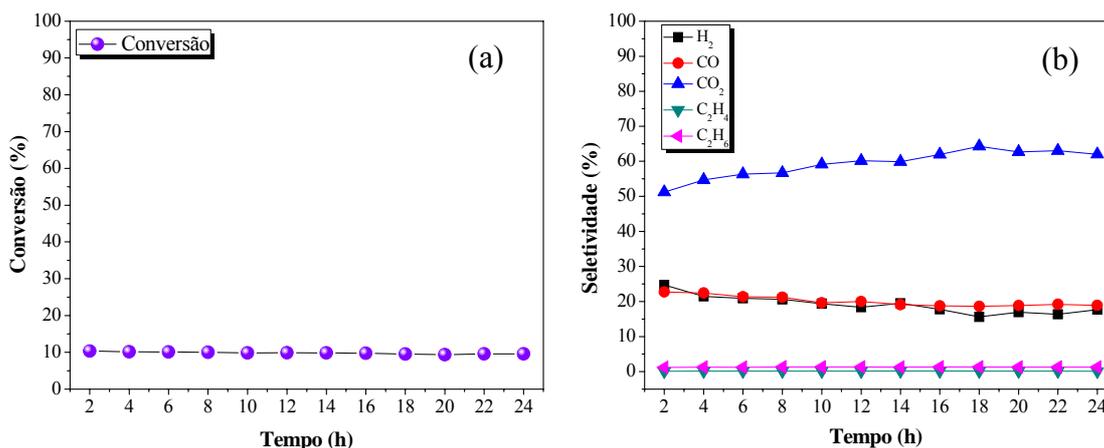
**Figura 6.39** – Teste de estabilidade da perovskita mássica  $\text{LaCoO}_3$  previamente reduzida. Reação de OPM:  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1$ ,  $T = 800^\circ\text{C}$ ,  $\text{GHSV} = 60.000 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $P = 1$  atm: (a) conversão de metano; (b) distribuição dos produtos.

O teste apresentado na Figura 6.39 mostra que a perovskita é extremamente estável na reação de OPM nas condições analisadas. A conversão de metano se manteve praticamente constante no valor de 24% durante as 24 horas de análise. TONIOLO (2010) investigou a utilização da perovskita  $\text{LaCoO}_3$  na reação de OPM em atmosfera  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$ , temperatura de  $680^\circ\text{C}$ , pressão atmosférica e  $\text{GHSV} = 30.000 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Este autor observou uma conversão inicial de 41%, que foi reduzida a 24% em menos de 50 minutos de reação. De acordo com este autor, a conversão inicial do metano é devido à presença de cobalto metálico, que é oxidado nas condições reacionais, levando a uma queda da conversão.

LAGO *et al.* (1997) por sua vez empregaram a perovskita  $\text{LaCoO}_3$  previamente reduzida na reação de OPM em atmosfera  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar} = 2/1/4$  e verificaram a reoxidação do cobalto metálico, que levou à reestruturação da perovskita. Este fato sugere que a razão  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1$  empregada nos testes é muito oxidante, levando a uma perda de atividade catalítica.

No presente trabalho, não foi realizada nenhuma avaliação em tempo inferior a 2 horas e, desse modo, não é possível inferir se houve ou não desativação do catalisador no período inicial de análise, porém é perceptível que a conversão é baixa (24%) e que a oxidação total do metano é a reação predominante nas condições analisadas uma vez que a seletividade a  $\text{CO}_2$  é muito elevada conforme apresentado pela Figura 6.39b.

Devido aos acontecimentos expostos nas condições oxidantes estudadas, como possível oxidação do cobalto e reestruturação da perovskita e favorecimento da oxidação total do metano, procurou-se reduzir a concentração de oxigênio no meio reacional, o que poderia ser realizado de duas formas: diluição da carga reacional com um gás inerte como He ou  $\text{N}_2$  ou então a modificação da razão  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ . A primeira opção não é interessante para este estudo visto que o meio reacional se afasta das condições empregadas na indústria, onde geralmente se utiliza metano puro e ar atmosférico. Por este motivo, optou-se por aumentar a razão  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  de 2/1 para 4/1, mantendo os demais parâmetros constantes. A atividade e a distribuição dos produtos do catalisador neste novo meio reacional são apresentadas na Figura 6.40.

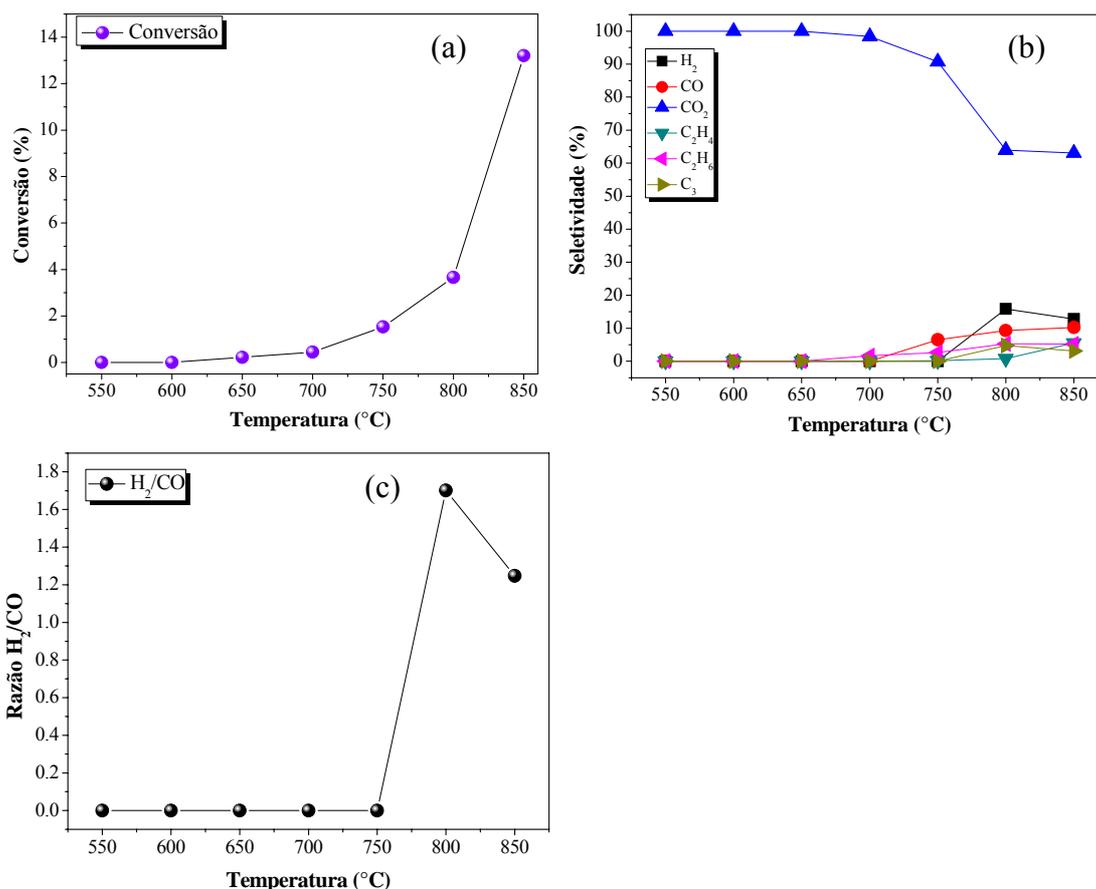


**Figura 6.40** – Teste de estabilidade da perovskita LaCoO<sub>3</sub> previamente reduzida. Reação de OPM, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 4/1, T = 800°C, GHSV = 60.000cm<sup>3</sup>.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>, P = 1atm: (a) conversão de metano; (b) distribuição dos produtos.

Conforme os resultados apresentados, a conversão diminuiu em relação à condição empregada anteriormente, permanecendo praticamente constante em torno de 10% durante o período analisado. A seletividade a H<sub>2</sub> e CO teve um pequeno decréscimo de 25 e 23% para 18 e 19%, respectivamente, após 24 horas de reação, enquanto a seletividade a CO<sub>2</sub> teve uma elevação de 51% depois de 2 horas de reação para 62% após 24 horas, o que sugere que o catalisador sofreu alguma modificação estrutural durante o período de análise. A razão H<sub>2</sub>/CO se manteve praticamente constante em torno de 1.

### 6.3.2 Catalisador monolítico

Após os testes com a perovskita mássica, passou-se a estudar os catalisadores estruturados. Inicialmente foi avaliada a influência da temperatura sobre a atividade dos catalisadores. A carga consistiu de uma mistura com composição CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 2/1. As reações foram realizadas à pressão atmosférica e com GHSV = 1,5.10<sup>6</sup> cm<sup>3</sup>.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>, um valor muito elevado de velocidade espacial cuja escolha se deu com o intuito de garantir que o sistema reacional se encontre em regime cinético. Os resultados são apresentados na Figura 6.41.



**Figura 6.41** – Atividade catalítica do catalisador Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita empregado na reação de OPM. Composição de entrada: CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 2/1; P = 1atm, GHSV = 1,5.10<sup>6</sup>cm<sup>3</sup>.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>: (a) conversão de metano; (b) distribuição dos produtos; (c) razão H<sub>2</sub>/CO.

A conversão de metano nas condições de análise foi extremamente baixa, praticamente não houve reação até a temperatura de 700°C, e o máximo valor de conversão registrado foi de 13% a 850°C. A baixa conversão pode ser explicada pelo fato de se ter utilizado uma velocidade espacial muito elevada. A única reação ocorrida até a temperatura de 750°C foi a oxidação total do metano. As máximas seletividades a H<sub>2</sub> e CO foram registradas em 16 e 10%, respectivamente, nas temperaturas mais elevadas. A razão H<sub>2</sub>/CO apresentou um valor máximo de 1,7 a 800°C.

Houve a formação de hidrocarbonetos C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub> nas temperaturas de reação mais elevadas. Os valores de conversão, seletividade aos produtos e razão H<sub>2</sub>/CO são apresentados na Tabela 6.23.

**Tabela 6.23** – Conversão, seletividade aos produtos e razão H<sub>2</sub>/CO para a reação de OPM catalisada por Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita.

Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)						Razão H <sub>2</sub> /CO
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub>	
550	0	0	0	100	0	0	0	0
600	0	0	0	100	0	0	0	0
650	0	0	0	100	0	0	0	0
700	0	0	0	98,3	0	1,6	0	0
750	2	0	6,5	90,7	0	2,6	0	0
800	4	16	9,3	64	1	5,3	4,7	1,7
850	13	13	10,2	63	5,5	5,2	3,1	1,25

A seletividade aos hidrocarbonetos C<sub>2</sub> (etano e eteno) e C<sub>3</sub> (propano e propeno) chega a somar 11% a 800°C e 13,8% a 850°C. Pode-se verificar adicionalmente que a reação de oxidação total continua a prevalecer em todas as temperaturas testadas, embora a oxidação parcial do metano seja favorecida em altas temperaturas.

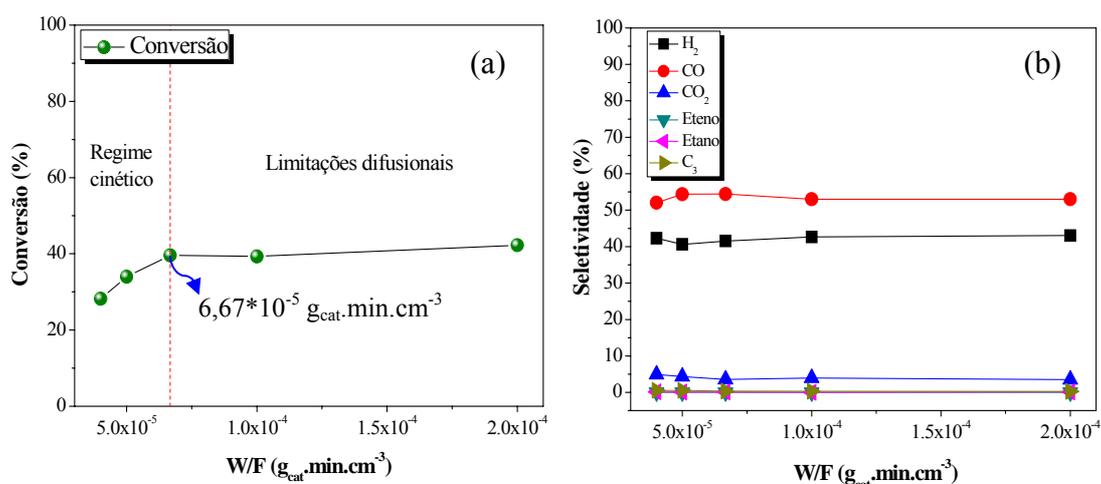
O objetivo do presente trabalho não é a otimização dos parâmetros da reação de OPM, porém é importante o estudo de condições reacionais que permitam uma maior seletividade a gás de síntese e que reduzam o grau de avanço da reação de oxidação total do metano. Dessa forma, realizou-se o estudo do regime cinético do sistema reacional a fim de se determinar quais valores de W/F são mais adequados para os objetivos propostos.

#### 6.3.2.1 Determinação do regime cinético

Em uma reação heterogênea contendo um sólido, um filme cuja espessura depende das condições hidrodinâmicas do reator é formado sobre a superfície do catalisador, e é através deste filme que os reagentes devem fluir para alcançar a superfície do catalisador, onde ocorre a reação com formação de produtos, que retornam ao seio do fluido. Caso haja uma barreira difusional provocada pelo filme, a transferência de massa através do mesmo é lenta e, assim, a difusão externa torna-se a etapa limitante do processo (SCHMAL, 2010).

Neste trabalho, a verificação do regime cinético foi conduzida com o intuito de se compreender melhor os fenômenos hidrodinâmicos envolvidos na reação de OPM nas condições analisadas. O estudo foi realizado por meio da utilização de um precursor catalítico  $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  com massa total de 0,4g (massa de perovskita de 0,04g, que corresponde a 10% da massa total do monolito). A ativação deste precursor se deu da mesma forma utilizada nas reações de OPM (vazão de 50ml/min de mistura 10% $\text{H}_2/\text{He}$  durante 1 hora à 750°C e taxa de 10°C/min).

A reação propriamente dita foi realizada à temperatura de 800°C com carga reacional com composição  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4/1$ . As vazões de gás foram variadas na faixa de 200 – 1000 ml/min, enquanto a massa de perovskita suportada foi mantida constante ( $W = 40$  mg). Dessa forma, a razão  $W/F$  foi modificada no intervalo de  $2 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-5}$   $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$ , na mesma ordem. A Figura 6.42a apresenta o gráfico de conversão *versus* a razão massa por vazão volumétrica ( $W/F$ ).



**Figura 6.42** – Verificação do regime cinético da reação de OPM.  $T = 800^\circ\text{C}$ ,  $P = 1\text{atm}$ , razão  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4/1$ : (a) conversão *versus* razão  $W/F$ ; (b) distribuição dos produtos.

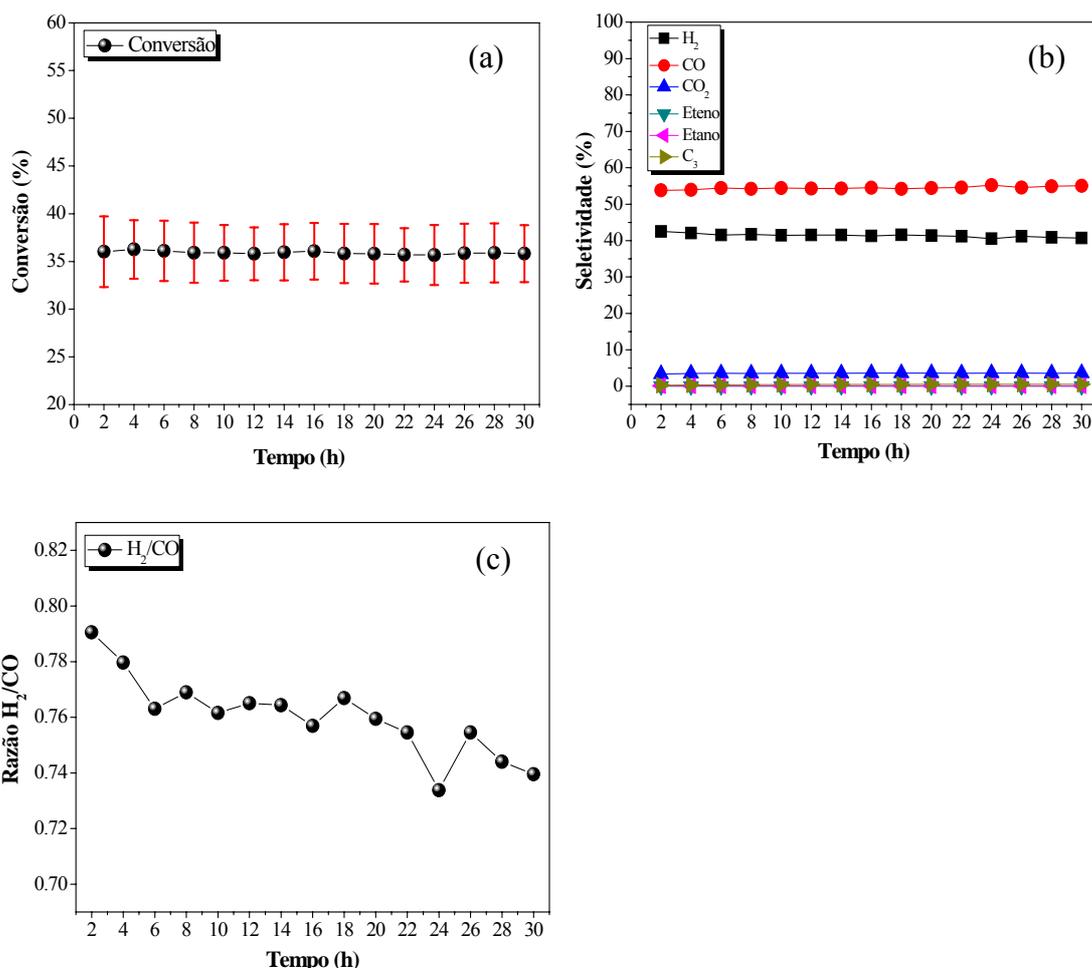
No gráfico apresentado na Figura 6.42a, é possível visualizar que em razões  $W/F$  acima de  $6,67 \cdot 10^{-5}$   $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$  (referente à vazão de 600 ml/min), a conversão é praticamente constante (em torno de 40%), no entanto abaixo deste valor a conversão é alterada linearmente com a razão  $W/F$ , chegando a 28% na menor razão (correspondente à vazão de 1000 m/min). Dessa forma, pode-se sugerir que em vazões inferiores a 600 ml/min, mantendo-se constante a massa de perovskita em  $W = 40$  mg,

os efeitos de transferência de massa são consideráveis, enquanto em vazões superiores estes efeitos são menos expressivos.

A distribuição dos produtos em função da razão W/F é apresentada na Figura 6.42b. É possível observar que a seletividade não é significativamente afetada pela alteração da vazão, e a razão H<sub>2</sub>/CO é de aproximadamente 0,81 em todas as condições.

#### 6.3.2.2 Teste de estabilidade

Três catalisadores monolíticos foram empregados na reação de OPM em condições que foram adotadas como as mais favoráveis de acordo com os testes anteriores: T = 800°C, P = 1atm, carga reacional com composição CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 4/1 e razão W/F = 6,67.10<sup>-5</sup> g<sub>cat</sub>.min.cm<sup>-3</sup> em testes de longa duração (30 horas). Estes testes tiveram como propósito estudar a estabilidade dos catalisadores no meio reacional e avaliar a reprodutibilidade do desempenho dos catalisadores na reação. Os resultados são mostrados na Figura 6.43.



**Figura 6.43** – Atividade catalítica do catalisador Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita empregado na reação de OPM. Composição de entrada: CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 4/1; P = 1atm, razão W/F = 6,67.10<sup>-5</sup> g<sub>cat</sub>.min.cm<sup>-3</sup>; T = 800°C: (a) conversão de metano; (b) distribuição dos produtos; (c) razão H<sub>2</sub>/CO.

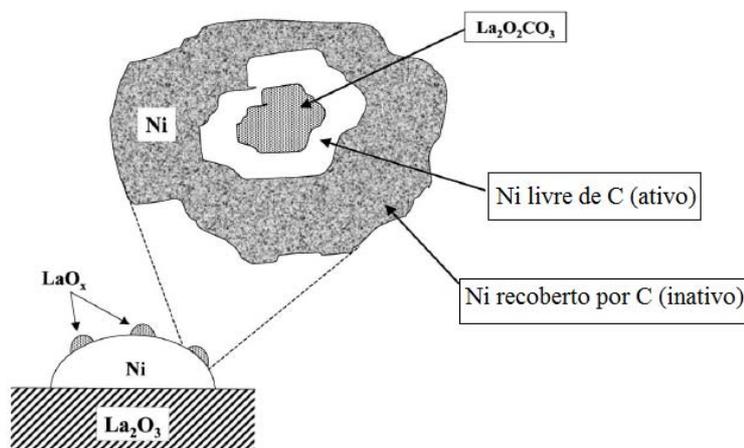
Os três catalisadores mostraram-se extremamente estáveis após os testes de longa duração com média de 36% de conversão, porém há uma diferença significativa entre as conversões obtidas pelas diferentes peças de catalisadores. A faixa das conversões atingidas foi de 32,8% a 39,7%.

Uma hipótese para esta elevada estabilidade dos catalisadores é a grande quantidade de lantânio em sua superfície conforme mostrado pelas análises de XPS, onde a razão Co/La calculada foi de apenas 0,42, enquanto o valor teórico deveria ser 1.

FATSIKOSTAS *et al.* (2002) investigaram a reação de reforma a vapor do etanol sobre o catalisador Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este catalisador apresentou elevada estabilidade, que, de acordo com estes autores, deve-se ao fato de que no topo das partículas de Ni

formava-se uma fina camada de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , o que foi confirmado por meio de análises de TEM/EDX e DRX.

Segundo FATSIKOSTAS *et al.* (2002), esta camada de  $\text{La}_2\text{O}_3$  reage com o carbono depositado sobre os sítios de níquel, evitando a desativação do catalisador, conforme esquematizado na Figura 6.44. Ainda de acordo com estes autores, as reações envolvidas na remoção contínua do carbono da superfície das partículas de Ni são apresentadas abaixo.



**Figura 6.44** – Representação esquemática do modelo proposto que descreve a estabilidade do catalisador  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$  em condições de reações de reforma (Adaptado de FATSIKOSTAS *et al.*, 2002).

A Figura 6.44 mostra que a camada de  $\text{La}_2\text{O}_3$  presente na superfície dos sítios de  $\text{Ni}$  reage com o  $\text{CO}_2$  presente no meio reacional, gerando espécies oxicarbonato ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ). Estas espécies por sua vez reagem com o  $\text{C}$  superficial, removendo, dessa maneira, os depósitos de carbono da superfície dos sítios de  $\text{Ni}$ , mantendo assim a atividade do catalisador.

Comportamento semelhante pode estar ocorrendo com o catalisador investigado neste trabalho. A grande quantidade de La identificada na superfície do catalisador por XPS pode estar, em parte, na forma de uma fina camada de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositada sobre as partículas metálicas de cobalto, evitando, dessa forma, a desativação do catalisador. O CO<sub>2</sub> necessário para que o mecanismo reacional se processe pode ser oriundo do próprio meio reacional visto que o catalisador apresenta seletividade a CO<sub>2</sub> (em torno de 3,5%), conforme mostrado na Figura 6.43b.

As seletividades aos produtos apresentadas na Figura 6.43b são representativas para os três catalisadores investigados. As seletividades ao H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> apresentaram valores de 42, 54 e 3,5%, respectivamente, durante os testes catalíticos. Dessa forma, foi estabelecido um sistema catalítico que favoreceu a oxidação parcial e não a oxidação total do metano. As quantidades de etano e eteno produzidas foram insignificantes.

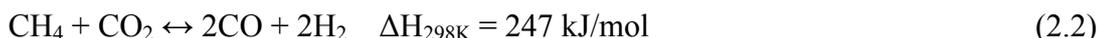
A razão H<sub>2</sub>/CO sofreu uma pequena diminuição ao longo dos testes de estabilidade, mas a média ficou em torno de 0,76. Este valor de razão H<sub>2</sub>/CO é muito baixo visto que a razão teórica, levando-se em consideração a estequiometria da reação de oxidação parcial do metano, é igual a 2.

Duas reações poderiam ser sugeridas como as responsáveis para este valor pelo fato de originarem produtos com razão H<sub>2</sub>/CO igual a 1:

(i) a reação de *water-gas shift* (WGS) reversa apresentada na Equação 6.12



(ii) a reação de reforma seca do metano apresentada na Equação 2.2

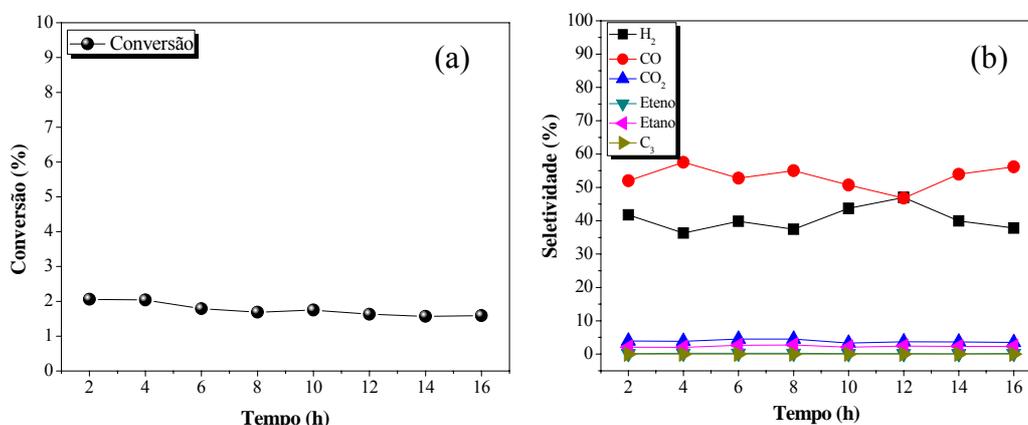


SOUZA *et al.* (2006) investigaram a produção de gás de síntese por meio do acoplamento das reações de reforma seca e oxidação parcial do metano. Estes autores verificaram que, em baixas temperaturas, a razão H<sub>2</sub>/CO é afetada principalmente pelas reações de oxidação parcial e WGS, enquanto que em temperaturas maiores, como a

utilizada neste trabalho, prevalecia a reação de reforma seca. A 800°C, estes autores determinaram um valor de 0,94 para a razão H<sub>2</sub>/CO. Sugere-se, dessa forma, que a reação de reforma seca do metano pode ser a responsável pelo baixo valor da razão H<sub>2</sub>/CO até porque é uma das reações integrantes do mecanismo de oxidação parcial indireta do metano.

### 6.3.2.3 Efeito do suporte

O desempenho do suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita foi investigado com o objetivo de se verificar a real atividade da perovskita LaCoO<sub>3</sub> suportada sobre o monolito cerâmico. O monolito não recoberto com a perovskita foi empregado nas reações. Inicialmente o suporte foi reduzido da mesma forma que os catalisadores monolíticos e, na sequência, foi empregado na reação de OPM propriamente dita. A massa do monolito utilizado foi determinada em 400 mg. A reação foi realizada a 800°C, sob vazão de 600 ml/min de uma carga reacional com composição CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 4/1, ou seja, nas mesmas condições das reações com o catalisador. A conversão e a distribuição dos produtos são mostradas na Figura 6.45.



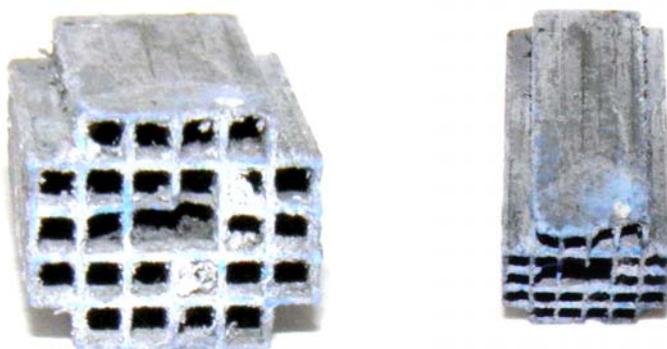
**Figura 6.45** – Investigação da participação do suporte na reação de OPM. T = 800°C, razão CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 4/1 e vazão de gás de 600ml/min: (a) conversão; (b) distribuição dos produtos.

Observa-se que a atividade do suporte é baixíssima, em torno de 2%, enquanto a seletividade aos produtos se assemelha a dos catalisadores monolíticos. A reação sem a presença do suporte não se processa.

### 6.3.3 Caracterizações após as reações

Os catalisadores monolíticos retirados do reator após a reação de OPM a 800°C durante um período de 30 horas sob as condições descritas no item 6.3.2.2 podem ser visualizados na Figura 6.46. No aspecto visual, o monolito, que inicialmente era completamente preto, passou a apresentar significativa quantidade de pontos azuis em sua superfície, principalmente em sua região frontal.

De acordo com a Figura 6.46, não houve a desativação dos catalisadores durante o período analisado, porém é possível notar que surgiram modificações expressivas na estrutura monolítica.



**Figura 6.46** - Catalisadores monolíticos usados na reação de OPM durante 30 horas. T = 800°C, razão CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 4/1.

RODRIGUES (2009) empregou o catalisador Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita na reação de oxidação parcial do etanol. Após a reação, o catalisador teve a sua estrutura cerâmica descaracterizada, tornando-se um pó de coloração preta em função da força mecânica provocada pelo crescimento de filamentos de carbono.

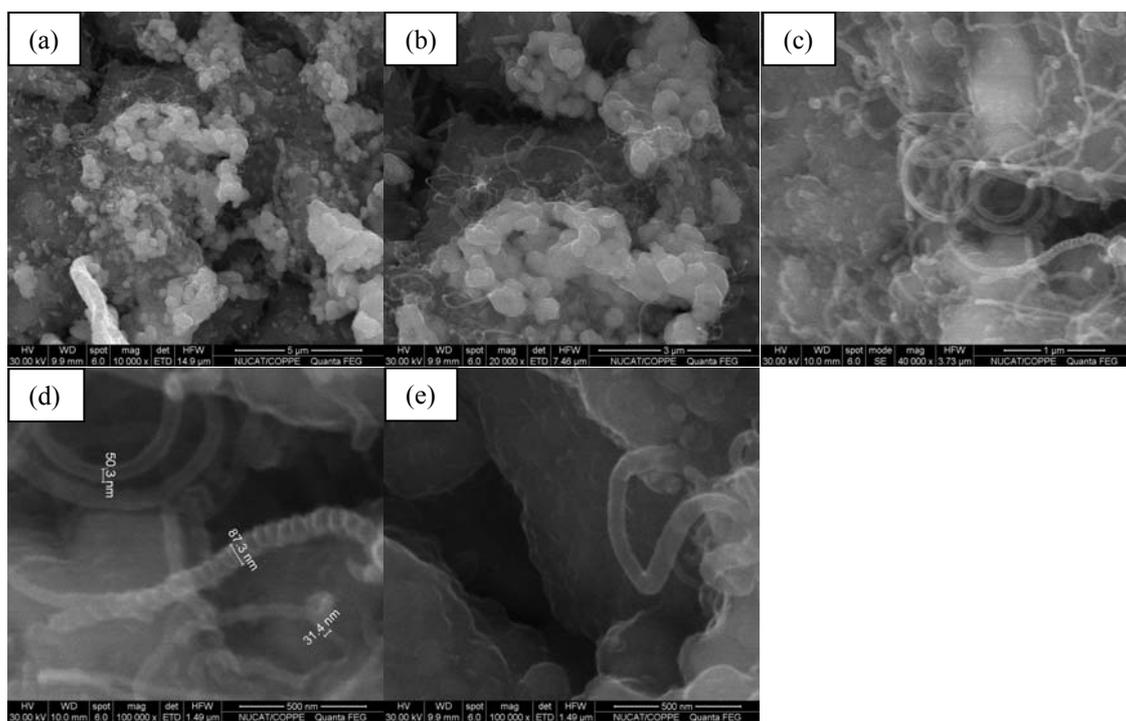
TORNIAINEN *et al.* (1994) notaram que, em catalisadores de Co, Ni e Pd suportados em substratos monolíticos, a desativação era originada na parte frontal ou na região posterior do catalisador e se propagava por toda a estrutura. Pontos particulares do catalisador ocasionalmente desativavam e tendiam a envolver todo o catalisador.

Alguns dos canais dos monolitos apresentados na Figura 6.46 apresentaram acúmulo de material, que possivelmente poderia ser depósitos de carbono. A fim de averiguar se realmente houve a deposição de carbono na superfície dos catalisadores

utilizados, técnicas de caracterização como espectroscopia RAMAN e MEV foram empregadas.

### 6.3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 6.47 (a, b) mostram a morfologia do catalisador após a sua utilização nas reações de OPM por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas com aumentos de 10 e 20 kx, respectivamente. As Figuras 6.47 (c, d e e) apresentam imagens de MEV obtidas com aumentos maiores, 40, 100 e 100 kv, na devida ordem, com o intuito de caracterizar o carbono formado durante as reações.



**Figura 6.47** – Imagens de MEV do catalisador após sua utilização na reação de OPM a 800°C.

As imagens de MEV apresentadas sugerem a existência de carbono filamentososo na superfície do catalisador. A Figura 6.47d mostra diferentes formas de nanotubos de carbono, onde é possível visualizar em particular a segmentação na sua estrutura. Nanotubos com diâmetros da ordem de até 100 nm puderam ser identificados.

Em relação à presença de carbono filamentosos, a literatura reporta que a sua formação pode ocorrer sem que haja desativação catalítica (ROSTRUP-NIELSEN, 1972). Em alguns casos, reporta-se mesmo que a presença de carbono filamentosos aumenta a dispersão do metal (TONIOLO, 2010, ALBERTON *et al.*, 2007), levando a uma maior atividade catalítica.

TONIOLO (2010) particularmente realizou a reação de OPM com mistura  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$  em perovskita  $\text{LaCoO}_3$  mássica. As imagens de MEV do catalisador obtidas por este autor após as reações revelaram que a superfície do catalisador praticamente não era mais perceptível frente a grande quantidade de carbono filamentosos formada.

Através da utilização de análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET), o autor comprovou o arrastamento de cobalto metálico pelos filamentos. As partículas metálicas se encontraram no topo dos nanotubos e também encapsulados em seu interior. A quantidade de metal arrastado e a consequente possibilidade de dispersão metálica chamaram a atenção.

Em contrapartida, no presente estudo, a contínua formação de filamentos de carbono pode levar ao bloqueio dos canais do suporte e até mesmo à quebra do suporte catalítico. No caso apresentado nesta dissertação, a observação visual do catalisador após a reação revelou que não houve entupimento dos canais do monolito, sugerindo que a presença de filamentos de carbono possivelmente não foi a responsável pela quebra de paredes do suporte, conforme apresentado na Figura 6.46. Ainda assim, a presença de carbono filamentosos observada pode indicar porque a desativação catalítica não foi observada, mesmo havendo formação de carbono sobre o catalisador.

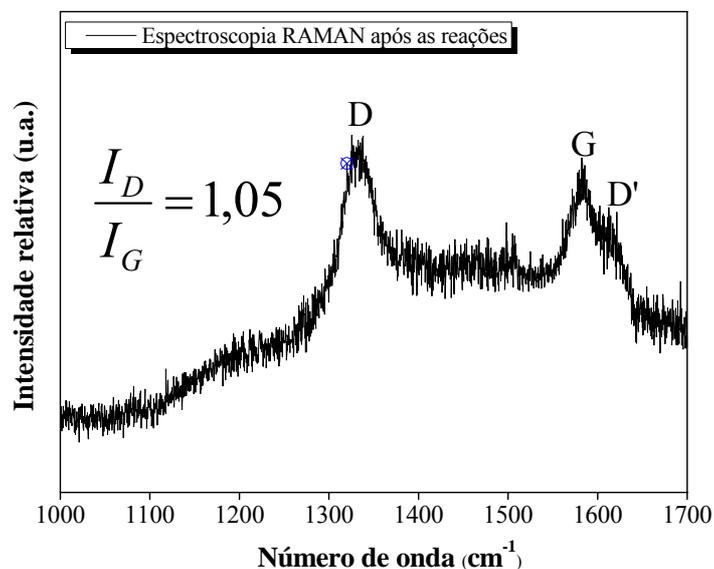
### 6.3.3.2 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia RAMAN foi utilizada para a identificação de possíveis depósitos carbonáceos após as reações de OPM. Os espectros foram obtidos em diversos pontos do catalisador monolítico a fim de se averiguar a distribuição do carbono em sua superfície.

As análises indicaram elevada heterogeneidade espacial no que se refere às estruturas de carbono depositadas devido à não-uniformidade da distribuição da

perovskita sobre o suporte monolítico, porém o espectro apresentado na Figura 6.48 se mostrou ser o mais representativo da realidade superficial do catalisador.

Três bandas centradas em 1330, 1585 e 1620  $\text{cm}^{-1}$  puderam ser identificadas e correspondem, respectivamente, às bandas D, G e D'. A intensidade relativa das bandas D e G (razão  $I_D/I_G$ ) indica o grau de grafitação do carbono na superfície do catalisador. Neste caso, o valor calculado desta razão foi de 1,05, indicando que os nanotubos identificados pelas imagens de MEV são muito defeituosos.



**Figura 6.48** – Espectro RAMAN do catalisador monolítico utilizado na reação de OPM. P = 1atm; T = 800°C;  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4/1$ .

O valor da razão  $I_D/I_G$  determinado neste trabalho foi próximo ao valor encontrado por RODRIGUES (2009) (1,2) para o catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  usado na reação de oxidação parcial do etanol.

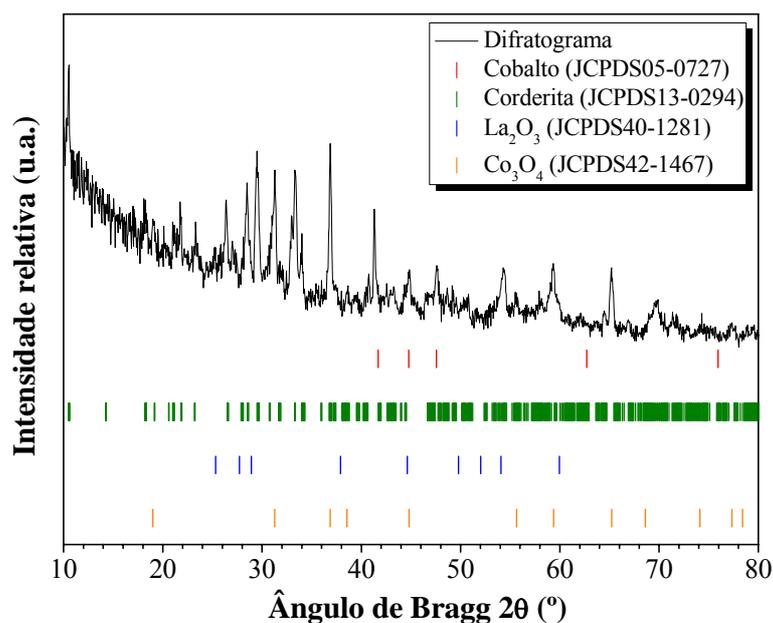
RODRIGUES (2009) empregou os catalisadores monolíticos  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  na reação de oxidação parcial do etanol a 420°C, vazão total de entrada de 300ml/min e razão molar  $\text{O}_2/\text{Etanol}$  igual a 0,3. O catalisador  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  se mostrou muito estável, mantendo sua atividade após 50 horas de reação. Análises de TG-DTA e MEV revelaram que não houve indícios de deposição de carbono na superfície deste catalisador. Em contrapartida, o catalisador à base de cobalto, embora tenha se mantido estável durante o teste, apresentou grande quantidade de carbono ao final dos experimentos (um aumento de

massa de 89,3% sobre o peso do catalisador foi registrado). Através de imagens de MEV, o autor mostra a formação de nanofibras de carbono com diâmetros de tubo de até 200 nm.

WANG *et al.* (2008) investigaram a deposição de carbono sobre o catalisador Co/CeO<sub>2</sub> empregado na reação de reforma a vapor do etanol. Estes autores notaram que, em temperaturas inferiores a 450°C, ocorria uma severa desativação do catalisador em função da deposição de coque cujo mecanismo de formação envolvia a desidrogenação do etanol. No entanto, em temperaturas maiores (500 ou 550°C), esta desativação não era perceptível. Através de imagens de MET e EDX, estes autores puderam visualizar que em temperaturas mais elevadas, havia a formação de nanofibras de carbono, enquanto em temperaturas menores, o carbono se apresentava na forma de coque, encapsulando as partículas de cobalto e, dessa forma, desativando o catalisador. WANG *et al.* (2008) sugerem que a deposição de coque ocorre devido à habilidade do cobalto em quebrar as ligações C-C.

#### 6.3.3.3 Difratomia de raios-X (DRX)

O difratograma do catalisador após a reação de OPM, apresentado na Figura 6.49, revela a presença das fases segregadas La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Co metálico. Os sítios de Co metálico constituem-se possivelmente a fase ativa do catalisador, no entanto, uma vez que expressiva parcela de cobalto é oxidada, gerando o espinélio Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na superfície do catalisador, é possível que o cobalto metálico identificado no difratograma esteja realmente sendo dispersado pelos nanotubos e nanofibras de carbono como sugerem as imagens de MEV, mantendo a atividade do catalisador.



**Figura 6.49** – Difratoograma do catalisador utilizado na reação de OPM durante 30 horas. T = 800°C, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 4/1.

Adicionalmente, em altas temperaturas, o cobalto pode reagir com a camada de alumina depositada, levando à formação de aluminatos. Não foi o ocorrido neste caso visto que o difratograma apresentado na Figura 6.49 não revela a presença destas espécies.

Conforme os resultados apresentados neste capítulo, pôde-se mostrar que o catalisador LaCoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita, embora não atingindo as conversões apresentadas na literatura e próximas ao equilíbrio, revelou atividade para a reação de OPM. A elevada estabilidade apresentada por este sistema catalítico apesar da formação de carbono pode ser sugerida pelas seguintes hipóteses:

- (i) a elevada quantidade de La presente na superfície do catalisador e determinada por XPS pode estar em parte depositada sobre as partículas de cobalto na forma de uma fina camada de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que de acordo com o mecanismo proposto por FATSIKOSTAS *et al.* (2002) para catalisadores à base de níquel, seria a responsável pela eliminação ao menos parcial de carbono depositado na superfície dos sítios de cobalto, mantendo a atividade do catalisador;

- (ii) a formação de nanofibras e nanotubos de carbono visualizada por MEV pode estar dispersando as partículas de cobalto, que seriam as responsáveis pela atividade catalítica uma vez que a superfície do catalisador tende a ser oxidada e formar principalmente espécies  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como determinado por DRX.

# Capítulo 7

## Conclusões e sugestões

### 7.1 Conclusões

Neste trabalho, foram investigadas a síntese, a caracterização e a atividade catalítica de óxidos mistos do tipo perovskita suportados em monolitos cerâmicos.

O revestimento do substrato de corderita com uma camada de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  através do método de *washcoating* alterou as suas propriedades texturais: a superfície específica do suporte foi aumentada de um valor abaixo do limite de detecção para  $17\text{m}^2/\text{g}$ . A deposição de alumina foi eficiente, resultando em uma camada bem aderida ao suporte e homogeneamente dispersa, recobrando inclusive os macroporos e cavidades da corderita.

A perovskita mássica  $\text{LaCoO}_3$  foi sintetizada pelo método de Pechini, uma rota baseada na técnica sol-gel amplamente utilizado na literatura para preparação de perovskitas com elevada homogeneidade estrutural. A perovskita apresentou morfologia bem definida, homogênea e com empacotamento denso, mostrando que o método sol-gel foi eficiente na síntese do óxido misto.

As caracterizações por DRX indicaram uma estrutura romboédrica, permitindo concluir que ocorreram distorções e/ou deformações durante a etapa de síntese, desviando a estrutura da idealidade cúbica. Adicionalmente os difratogramas obtidos revelaram que não houve segregação de fases durante a etapa de preparo. O tamanho médio de cristalito de  $\text{LaCoO}_3$  obtido foi de 24 nm. As análises de MEV mostraram, no entanto, a aglomeração de grãos com formação de grãos com tamanhos de grão variando de 50 a 200 nm.

As análises de XPS mostraram o enriquecimento da superfície da perovskita com lantânio, devido à elevada basicidade deste elemento, o que proporciona a geração de espécies hidroxilas e carbonatos adsorvidas na superfície. A caracterização das propriedades texturais mostrou que o material sintetizado é macro e mesoporoso, com diâmetro médio de poro de  $222 \text{ \AA}$  com distribuição de tamanho de poros de poucos angstroms até 1 nm.

A técnica de *dip coating* se mostrou eficiente para a deposição do óxido misto sobre a estrutura monolítica, sem a formação de outras estruturas. De acordo com os resultados de DRX, o tamanho de cristalito da perovskita não foi alterado após a sua deposição, o que indica que o ajuste do potencial zeta da suspensão foi adequado para evitar a aglomeração das partículas de  $\text{LaCoO}_3$ . As análises de MEV mostraram que a morfologia da perovskita também não foi modificada com a deposição. A aderência do óxido misto ao suporte, no entanto, foi o principal ponto negativo na escolha desta técnica de deposição. Pode-se concluir que, apesar de o ajuste do potencial zeta ter limitado a aglomeração de partículas de  $\text{LaCoO}_3$  em suspensão, o mesmo não foi eficiente para favorecer a aderência ao suporte uma vez que as partículas em suspensão e o suporte adquiriram cargas superficiais de mesmo sinal. Dessa forma, sugere-se que em trabalhos posteriores melhores ajustes no valor do potencial zeta sejam realizados de forma a favorecer a deposição das partículas ao substrato.

As imagens de MEV da perovskita suportada mostram que a perovskita recobriu completamente a superfície do suporte, porém de forma não homogênea, resultando na aglomeração do óxido em algumas regiões. Outro fator que pode explicar a baixa aderência do sistema foi a difusão da perovskita apenas para os poros mais superficiais da corderita, limitando a sua ancoragem.

Testes estatísticos (teste t de Student e F de Fisher) foram empregados para avaliar a reprodutibilidade do método de preparação dos catalisadores. De acordo com os resultados obtidos, pôde-se, com 98% de certeza, afirmar que o método de preparação de catalisadores monolíticos empregado neste trabalho apresenta boa reprodutibilidade. Este estudo teve destaque na dissertação visto que são poucos os trabalhos encontrados na literatura onde são empregados testes estatísticos para inferir a respeito da reprodutibilidade da etapa de síntese.

Os catalisadores apresentaram atividade para a reação de OPM embora as conversões alcançadas sejam inferiores aos valores reportados pela literatura. Estes catalisadores se mostraram extremamente estáveis. Duas hipóteses foram sugeridas para tentar explicar esta constatação: a formação de espécies de  $\text{La}_2\text{O}_3$  na superfície das partículas de cobalto, que atuaria na forma de eliminar os depósitos de carbono da superfície das partículas metálicas, ou a dispersão de cobalto metálico por nanotubos de carbono formados durante as reações. Não foi possível inferir qual situação prevaleceu.

Sugere-se, dessa forma, a realização de análises de MET com o intuito de investigar a dispersão do cobalto metálico nos nanotubos de carbono.

## 7.2 Sugestões para trabalhos futuros

Este trabalho apresentou caráter introdutório no Grupo de Pesquisa do NUCAT no que diz respeito à utilização de óxidos mistos do tipo perovskita suportados em cerâmicas estruturadas. Abre-se assim um grande leque de possibilidades para a realização de pesquisas mais aprofundadas nestes sistemas em nível de Mestrado e Doutorado.

Ao longo da realização do trabalho, constatou-se que há muitas rotas de síntese destes catalisadores e que há vários parâmetros cuja influência na preparação ainda não é clara o suficiente. Adicionalmente devido às propriedades redox desses óxidos mistos, estas estruturas podem ser utilizadas em outras reações de interesse, tais como a oxidação seletiva de CO a CO<sub>2</sub>. Dessa forma, algumas sugestões para trabalhos posteriores que venham a ser realizados são listadas abaixo.

- ✓ Quanto ao suporte inerte, poderiam ser utilizadas corderitas com diferentes geometrias e densidades de canais. Neste trabalho, foram empregados canais quadrados e densidade de célula de 400 $cspi$ ; canais triangulares ou hexagonais poderiam ser usados. Adicionalmente seria interessante a comparação de monolitos cerâmicos e metálicos (como a liga Fe-Cr, por exemplo) no que se refere à aderência da fase ativa, interação suporte-perovskita e influência nos testes catalíticos;
- ✓ Em relação à deposição da camada de óxido para conferir porosidade ao suporte, foi utilizado o método da ureia modificado para a síntese do precursor da alumina e a prática de *washcoating* foi empregada para a deposição do precursor sobre a corderita. Trata-se de uma rota eficaz porque garante uma excelente aderência da alumina sobre o substrato monolítico e ótima reprodutibilidade, porém o seu complicador é o tempo de síntese. Foram necessários seis ciclos de imersão dos monolitos na solução precursora com duração de 96 horas/ciclo com etapas de tratamento térmico entre os ciclos para a obtenção de um aumento

de 10% na massa dos monolitos. Poder-se-ia estudar o tempo de imersão, se esse tempo utilizado é realmente necessário e também estudar a importância da etapa de calcinação entre os ciclos; caso não haja grande desprendimento de massa de um ciclo para outro sem esta etapa, torna-se possível realizar apenas uma etapa de calcinação ao final dos seis ciclos, o que reduziria possíveis problemas de sinterização e perda de superfície específica. A área específica determinada para o suporte foi de  $17\text{m}^2/\text{g}$ . Trata-se de um valor muito baixo, por este motivo outras rotas para a deposição da alumina poderiam ser investigadas. Caso se mantenha a forma de deposição por *washcoating*, pode-se procurar outras formas de preparação da solução precursora. Utilizou-se o método da ureia modificado, que produziu  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a partir de ureia e nitrato de alumínio. Como alternativa, poder-se-ia preparar suspensões a partir de boemitas ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), gibsitais ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ou  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comerciais. De acordo com VILLEGAS *et al.* (2007), com a utilização destas aluminas hidratadas comerciais, ocorre uma geleificação da suspensão com o tempo e o processo é chamado de sol-gel. A suspensão de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  permite a deposição de maior quantidade de alumina, deposição homogênea e boas propriedades de adesão;

- ✓ A síntese e a deposição da perovskita  $\text{LaCoO}_3$  foram realizadas respectivamente pelos métodos de Pechini e *dip coating* com o intuito de se proporcionar homogeneidade microestrutural à fase ativa. A perovskita mostrou-se uniformemente dispersa sobre o substrato monolítico, porém não se obteve a homogeneidade estrutural requerida. Dessa maneira, outras rotas capazes de produzir óxidos mistos com superfície específica mais elevada podem ser estudadas;
- ✓ O método de *dip coating* foi empregado com a perovskita previamente na estrutura requerida, sendo que a aderência ao suporte foi insatisfatória. Como tentativa de melhorar a fixação, poder-se-ia obter a estrutura de óxido misto sobre o próprio suporte em um modo de preparação e deposição unificado. Investigações com diferentes quantidades relativas dos respectivos nitratos, ácido cítrico e etilenoglicol podem ser realizadas. A formação de óxido misto deve ocorrer após etapa de tratamento térmico e pode ser verificada por técnicas

de DRX. A temperatura adequada de calcinação pode ser analisada por técnicas termogravimétricas e DRX;

- ✓ Como as reações são governadas pela cinética química, dever-se-ia estudar a influência da quantidade de fase ativa depositada sobre a conversão;
- ✓ Estudar a influência de substituições parciais do La na posição A da perovskita  $ABO_3$  por outros elementos com estados de oxidação diferentes na aderência ao suporte monolítico;
- ✓ Utilizar técnicas de deposição de metais nobres sobre o catalisador estudado nesse trabalho, ou seja, preparar catalisadores  $M-LaCoO_3/\gamma-Al_2O_3/corderita$ ,  $M = Pt, Pd$  e  $Rh$ , por exemplo, e investigar a sua influência na atividade catalítica e na seletividade aos produtos na reação de OPM;
- ✓ Sintetizar outros óxidos mistos que possam ter atividade na reação de OPM, tais como perovskitas à base de níquel ou de metais nobres;
- ✓ Realizar análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) com o intuito de verificar se os nanotubos de carbono formados durante as reações conseguem dispersar o cobalto metálico e conseqüentemente propiciar atividade catalítica.

## Referências Bibliográficas

- ADAMSON, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*. 6 ed. John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- AGRAFIOTIS, C., TSETSEKOU, A., 2002, "Deposition of meso-porous  $\gamma$ -alumina coatings on ceramic honeycombs by sol-gel methods", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, pp. 423-434.
- AGRAFIOTIS, C., TSETSEKOU, A., EKONOMAKOU, A., 1999, "The effect of particle size on the adhesion properties of oxide washcoats on cordierite honeycombs", *Journal of Materials Science Letters*, v. 18, pp. 1421-1424.
- ALBERTON, A. L., SOUZA, M. M. V. M., SCHMAL, M., 2007, "Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Catalysis Today*, v. 123, pp. 257-264.
- ARAUJO, G. C., LIMA, S., RANGEL, M. C., *et al.*, 2005, "Characterization of precursors and reactivity of LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> for the partial oxidation of methane", *Catalysis Today*, v. 107-108, pp. 906-912.
- ARENDET, E., MAIONE, A., KLISINSKA, A., *et al.*, 2009, "Structuration of Pd (2wt%)/Fe-Al Oxide Catalysts on Ceramic and Metallic Monoliths: Physicochemical Characterization, Effect of the Nature of the Slurry, and Comparison with LaMnO<sub>3</sub> Catalysts", *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, pp. 16503-16516.
- ARENDET, E., MAIONE, A., KLISINSKA, A., *et al.*, 2008, "Structuration of LaMnO<sub>3</sub> perovskite catalysts on ceramic and metallic monoliths: Physico-chemical characterization and catalytic activity in methane combustion", *Applied Catalysis A: General*, v. 339, pp. 1-14.
- BAQUÉ, L., SERQUIS, A., 2007, "Microstructural characterization of La<sub>0,4</sub>Sr<sub>0,6</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  films deposited by dip coating", *Applied Surface Science*, v. 254, pp. 213-218.
- BENIN, T., EPRON, F., 2005, "Characterization methods of carbon nanotubes: a review", *Materials Science and Engineering B*, v. 119, pp. 105-118.
- BIRUEL JUNIOR, J., 2008, *Análise Comparativa das Tecnologias Embarcadas de Aproveitamento de Gás Natural*. Dissertação de Mestrado hehehehehehe, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BOND, G. C., *Heterogeneous Catalysis: Principles and applications*, 2<sup>a</sup> Edição, Clarendon Press-Oxford, 1987.

- BOSCHINI, F., RULMONT, A., CLOOTS, R., *et al.*, 2005, "Colloidal stability of aqueous suspensions of barium zirconate", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, pp. 3195-3201.
- BRAISTED, M. P., CIRJAK, L. M., FEKE, D. L., *et al.*, 2006, "Multiphase Catalytic Reactors: A Perspective on Current Knowledge and Future Trends", *Catalysis Reviews*, v. 44, pp. 123-246.
- CAO, L., CHEN, Y., LI, W., 1997, "Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> added to NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on partial oxidation of methane to syngas", *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 107, pp. 467-471.
- CHOUDHARY, V. R., BANERJEE, S., CHOUDHARY, V. R., 2002, "Catalysts for combustion of methane and lower alkanes", *Applied Catalysis A: General*, v. 234, pp. 1-23.
- CHOUDHARY, V. R., RAJPUT, A. M., PRABHAKAR, B., *et al.*, 1998, "Partial oxidation of methane to CO and H<sub>2</sub> over nickel and/or cobalt containing ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> catalysts", *Fuel*, v. 77, n. 15, pp. 1803-1807.
- CHOUDHARY, T. V., SANSARE, S. D., MAMMAN, L., 1992, "Low-temperature selective oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over cobalt-MgO catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 90, pp. L1-L5.
- CIMINO, S., LANDI, G., LISI, L., *et al.*, 2005, "Development of a dual functional structured catalyst for partial oxidation of methane to syngas", *Catalysis Today*, v. 105, pp. 718-723.
- CIMINO, S., PIRONE, R., LISI, L., 2002, "Zirconia supported LaMnO<sub>3</sub> monoliths for the catalytic combustion of methane", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 35, pp. 243-254.
- CRESPIN, M., HALL, W. K., 1981, "The Surface Chemistry of Some Perovskite Oxides", *Journal of Catalysis*, v. 69, pp. 359-370.
- DIETZ III, A. G., 1967, "Response Factors for Gas Chromatography Analysis", *Journal of Gas Chromatography*, pp. 68-71.
- DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., 1995, "Physics of Carbon Nanotubes", *Carbon*, v. 33, n. 7, pp. 883-891.
- ECHCHAHED, B., KALIAGUINE, S., ALAMDARI, H., 2006, "Well dispersed Co<sup>0</sup> by reduction of LaCoO<sub>3</sub> perovskite", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 4, n. A29
- ENGER, B. C., LØDENG, R., HOLMEN, A., 2008, "A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 346, pp. 1-27.

- FANCIO, E., 1999, *Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X*. Dissertação de Mestrado, IPEN/USP, São Paulo, SP, Brasil.
- FARHADI, S., SEPAHVAND, S., 2010, “Microwave-assisted solid-state decomposition of La[Co(CN)<sub>6</sub>].5H<sub>2</sub>O precursor: A simple and fast route for the synthesis of single-phase perovskite-type LaCoO<sub>3</sub> nanoparticles”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 489, pp. 586-591.
- FATSIKOSTAS, A. N., KONDARIDES, D. I., VERYKIOS, X. E., 2002, “Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol”, *Catalysis Today*, v. 75, pp. 145-155.
- FIGUEIREDO, J. M., RIBEIRO, F. R., *Catálise Heterogênea*. 2<sup>a</sup> ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- FUKUROZAKI, S. H., 2011, *Avaliação do Ciclo de Vida de Potenciais Rotas de Produção de Hidrogênio: Estudo dos Sistemas de Gaseificação da Biomassa e da Energia Solar Fotovoltaica*. Tese de Doutorado, IPEN/USP, São Paulo, SP, Brasil.
- GAKI, A., ANAGNOSTAKI, O., KIOUPIS, D., *et al.*, 2008, “Optimization of LaMO<sub>3</sub> (M: Mn, Co, Fe) synthesis through the polymeric precursor route”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 451, pp. 305-308.
- GEUS, J. W., VAN GIEZEN, J. C., 1999, “Monoliths in catalytic oxidation”, *Catalysis Today*, v. 47, pp. 169-180.
- GOLDWASSER, M. R., RIVAS, M. E., PIETRI, E., *et al.*, 2005, “Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 228, pp. 325-331.
- GUETTEL, R., KNOCHEN, J., KUNZ, U., *et al.*, 2008, “Preparation and Catalytic Evaluation of Cobalt-Based Monolithic and Powder Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, pp. 6589-6597.
- HECK, R. M., GULATI, S., FARRAUTO, R. J., 2001, “The application of monoliths for gas phase catalytic reactions”, *Chemical Engineering Journal*, v. 82, pp. 149-156.
- HUANG, L., BASSIR, M., KALIAGUINE, S., 2005, “Reducibility of Co<sup>3+</sup> in perovskite-type LaCoO<sub>3</sub> and promotion of copper on the reduction of Co<sup>3+</sup> in perovskite-type oxides”, *Applied Surface Science*, v. 243, pp. 360-375.
- KAPTEIJN, F., NIJHUIS, T. A., HEISZWOLF, J. J., *et al.*, 2001, “New non-traditional multiphase catalytic reactors based on monolithic structures”, *Catalysis Today*, v. 66, pp. 133-144.

- KOH, A. C. W., CHEN, L., LEONG, W. K., *et al.*, 2007, "Hydrogen or synthesis gas production via the partial oxidation of methane over supported nickel-cobalt catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, pp. 725-730.
- KUCHARCZYK, B., TYLUS, W., 2008, "Partial substitution of lanthanum with silver in the LaMnO<sub>3</sub> perovskite: Effect of the modification on the activity of monolithic catalysts in the reactions of methane and carbon oxide oxidation", *Applied Catalysis A: General*, v. 335, pp. 28-36.
- KURAS, M., ROUCOU, R., PETIT, C., 2007, "Studies of LaNiO<sub>3</sub> used as a precursor for catalytic carbon nanotubes growth", *Journal of Molecular Catalysis*, v. 265, pp. 209-217.
- LABHSETWAR, N., BINIWALE, R. B., KUMAR, R., *et al.*, 2006, "Application of supported perovskite-type catalysts for vehicular emission control", *Catalysis Surveys from Asia*, v. 10, n. 1, pp. 55-64.
- LAGO, R., BINI, G., PEÑA, M. A., *et al.*, 1997, "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Using LnCoO<sub>3</sub> Perovskites as Catalyst Precursors", *Journal of Catalysis*, v. 167, n. 1, pp. 198-209.
- LANDI, G., BARBATO, P. S., CIMINO, S., *et al.*, 2010, "Fuel-rich methane combustion over Rh-LaMnO<sub>3</sub> honeycomb catalysts", *Catalysis Today*, v. 155, pp. 27-34.
- LEANZA, R., ROSSETTI, I., FABBRINI, L., *et al.*, 2000, "Perovskite catalysts for the catalytic flameless combustion of methane. Preparation by flame-hydrolysis and characterization by TPD-TPR-MS and EPR", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 28, pp. 55-64.
- LIANDER, H., 1929, "The utilization of natural gases for the ammonia process", *Faraday Society*, v. 25, pp. 462-472.
- LIMA, S. M., SILVA, A. M., COSTA, L. O. O., *et al.*, 2010, "Evaluation of the performance of Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared from LaNiO<sub>3</sub> perovskite-type oxides for the production of hydrogen through steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol", *Applied Catalysis A: General*, v. 377, pp. 181-190.
- LIMA, S. M., ASSAF, J. M., PEÑA, M. A., *et al.*, 2006, "Structural features of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> mixed oxides and performance for the dry reforming of methane", *Applied Catalysis A: General*, v. 311, pp. 94-104.
- MAGALHÃES, R. N. S. H., 2010, *Emprego de Óxidos do tipo Perovskita La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (M = Ce, Sr) na Reação de Oxidação Seletiva do Monóxido de Carbono (SELOX)*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MEI, S., YANG, J., FERREIRA, J. M. F., 2003, "Comparison of dispersants performance in slip casting of cordierite-based glass-ceramics", *Ceramics International*, v. 29, pp. 785-791.

- MEILLE, V., 2006, "Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces", *Applied Catalysis A: General*, v. 315, pp. 1-17.
- MELO, D., 2007, *Pigmentos pretos a base de Cobaltitas de Lantânio*. Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, PB, Brasil.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME, *Balanco Energético Nacional ano base 2010*, Empresa de Pesquisa Energética, Rio de Janeiro: EPE, 2011.
- NAPOLITANO, M. C., 2005, *Estudo da oxidação parcial do metano a gás de síntese usando catalisadores de platina suportada*. Dissertação de Mestrado, UFU, Uberlândia, MG, Brasil.
- NASSAR, E. J., CIUFFI, K. J., GONÇALVES, R. R., *et al.*, 2003, "Filmes de Titânio-Silício preparados por "Spin" e "Dip-Coating"", *Química Nova*, v. 26, n. 5, pp. 674-677.
- NATILE, M. M., UGEL, E., MACCATO, C., *et al.*, 2007, "LaCoO<sub>3</sub>: Effect of synthesis conditions on properties and reactivity", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 72, pp. 351-362.
- NIJHUIS, T. A., BEERS, A. E. W., VERGUNST, T., *et al.*, 2001, "Preparation of monolithic catalysts", *Catalysis Reviews*, v. 43, n. 4, pp. 345-380.
- PASSOS, F. B., OLIVEIRA, E. R., MATTOS, L. V., *et al.*, 2005, "Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts", *Catalysis Today*, v. 101, pp. 23-30.
- PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G., 2001, "Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides", *Chemical Reviews*, v. 101, n. 7, pp. 1981-2017.
- PEÑA, M. A., GOMEZ, J. P., FIERRO, J. L. G., 1996, "New catalytic routes for syngas and hydrogen production", *Applied Catalysis A: General*, v. 144, pp. 7-57.
- PIMENTA, M. A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., 2007, "Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, n. 11, pp. 1276-1291.
- POPA, M., CALDERON-MORENO, J. M., 2009, "Lanthanum cobaltite nanoparticles using the polymeric precursor method", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, pp. 2281-2287.
- POPA, M., KAKIHANA, M., 2002, "Synthesis of lanthanum cobaltite (LaCoO<sub>3</sub>) by the polymerizable complex route", *Solid State Ionics*, v. 151, pp. 251-257.
- POPOV, V. N., 2004, "Carbon nanotubes: properties and application", *Materials Science and Engineering*, v. 43, pp. 61-102.

- PRETTRE, M., EICHNER, C., PERRIN, M., 1946, "The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen", *Faraday Society*, v. 42, pp. 335-339.
- QUINELATO, A. L., LONGO, E. R., LEITE, M. I., 2001, "Synthesis and sintering of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> powder by use of polymeric precursor based on Pechini process", *Journal of Materials Science*, v. 36, pp. 3825-3830.
- REUEL, R. C., BARTHOLOMEW, C. H., 1984, "The Stoichiometries of H<sub>2</sub> and CO Adsorptions on Cobalt: Effects of Support and Preparation", *Journal of Catalysis*, v. 85, pp. 63-77.
- RIVAS, M. E., FIERRO, J. L. G., GOLDWASSER, M. R., *et al.*, 2008, "Structural features and performance of LaNi<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>O<sub>3</sub> system for the dry reforming of methane", *Applied Catalysis A: General*, v. 344, pp. 10-19.
- RODRIGUES, C. P., 2009, *Oxidação Parcial do Etanol em Monolito com Catalisadores de Cobre e Cobalto*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ROSA, J. R., BARRESI, A. A., 2002, "Combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles clorados", *Ingenierías*, v. 5, n. 16, pp. 44-52.
- ROSTRUP-NIELSEN, 1972, "Equilibria of Decomposition Reactions of Carbon Monoxide and Methane over Nickel Catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 27, pp. 343-356.
- ROSYNEK, M. P., MAGNUSON, D. T., 1977, "Infrared Study of Carbon Dioxide Adsorption on Lanthanum Sesquioxide and Trihydroxide", *Journal of Catalysis*, v. 48, pp. 417-421.
- RUSSO, N., MESCIA, D., FINO, D., *et al.*, 2007, "N<sub>2</sub>O Decomposition over Perovskite Catalysts", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, pp. 4226-4231.
- SÁNCHEZ, F. A. L., 2009, *Produção por dip coating e caracterização de revestimentos compósitos de poliuretano/alumina sobre fibras de poliamida 6*, 2009. Dissertação de Mestrado, PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.
- SARACCO, G., MONTANARO, L., 1995, "Catalytic Ceramic Filters for Flue Gas Cleaning. 1. Preparation and Characterization", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 34, pp. 1471-1479.
- SCHMAL, M., *Cinética e Reatores. Aplicação na Engenharia Química*. Synergia Editora, 2010.
- SCHNEIDER, R., KIESSLING, D., KRAAK, P., *et al.*, 1999, "Perovskite-type oxide monolithic for combustion of chlorinated hydrocarbons", *Catalysis Today*, v. 47, pp. 429-435.

- SCHUESSLER, M., PORTSCHER, M., LIMBECK, U., 2003, "Monolithic integrated fuel processor for the conversion on liquid methanol", *Catalysis Today*, v. 79-80, pp. 511-520.
- SCHWAAB, M., PINTO, J. C., *Análise de Dados Experimentais I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. 1ª ed. E-papers, 2007.
- SETZ, L. F. G., 2009, *Processamento Coloidal de Cromito de Lantânio*. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, Brasil.
- SHAW, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4 ed. London, Butherworth-Heinemann, 1992.
- SILVA, C. R. B., CONCEIÇÃO, L., RIBEIRO, N. F. P., *et al.*, 2011, "Partial oxidation of methane over Ni-Co perovskite catalysts", *Catalysis Communications*, v. 12, pp. 665-668.
- SILVA, R. A., 2008, *Estudo das Características Morfológicas, Texturais e Estruturais dos Catalisadores Automotivos e Síntese e Caracterização de Filmes Alternativos*. Tese de Doutorado, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.
- SIS, L. B., WIRTZ, G. P., SORENSON, S. C., 1973, "Structure and properties of reduced  $\text{LaCoO}_3$ ", *Journal of Applied Physics*, v. 44, n. 12, pp. 5553-5559.
- SLAGTERN, Å., SWAAN, H. M., OLSBYE, U., *et al.*, 1998, "Catalytic partial oxidation of methane over Ni-, Co- and Fe-based catalysts", *Catalysis Today*, v. 46, pp. 107-115.
- SMITKOVA, M., JANÍČEK, F., RICCARDI, J., 2011, "Life cycle analysis of processes for hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, pp. 7844-7851.
- SOUZA, M. M. V. M., NETO, O. R. M., SCHMAL, M., 2006, "Synthesis Gas Production from Natural Gas on Supported Pt Catalysts", *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 15, pp. 21-27.
- SPINICCI, R., TOFANARI, A., FATICANTI, M., *et al.*, 2001, "Hexane total oxidation on  $\text{LaMO}_3$  (M = Mn, Co, Fe) perovskite-type oxides", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 176, pp. 247-252.
- TOMAŠIĆ, V., 2007, "Application of the monoliths in  $\text{DeNO}_x$  catalysis", *Catalysis Today*, v. 119, pp. 106-113.
- TOMAŠIĆ, V., JOVIĆ, F., 2006, "State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors", *Applied Catalysis A: General*, v. 311, pp. 112-121.
- TONIOLO, F. S., MAGALHÃES, R. N. S. H., PEREZ, C. A. C., *et al.*, 2012, "Structural investigation of  $\text{LaCoO}_3$  and  $\text{LaCoCuO}_3$  perovskite-type oxides and

- the effect of Cu on coke deposition in the partial oxidation of methane”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 117-118, pp. 156-166.
- TONIOLO, F. S., 2010, *Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para a Geração de Gás de Síntese*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- TORNIAINEN, P. M., CHU, X., SCHMIDT, L. D., 1994, “Comparison of Monolith-Supported Metals for the Direct Oxidation of Methane to Syngas”, *Journal of Catalysis*, v. 146, pp. 1-10.
- URASAKI, K., SEKINE, Y., KAWABE, S., *et al.*, 2005, “Catalytic activities and coking resistance of Ni/perovskites in steam reforming of methane”, *Applied Catalysis A: General*, v. 286, pp. 23-29.
- VALENTINI, M., GROPPI, G., CRISTIANI, C., 2001, “The deposition of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts”, *Catalysis Today*, v. 69, pp. 307-314.
- VERGUNST, T., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J. A., 2001, “Monolithic catalysts – non-uniform active phase distribution by impregnation”, *Applied Catalysis A: General*, v. 213, pp. 179-187.
- VILLEGAS, L., MASSET, F., GUILHAUME, N., 2007, “Wet impregnation of alumina-washcoated monoliths: Effect of the drying procedure on Ni distribution and on autothermal reforming activity”, *Applied Catalysis A: General*, v. 320, pp. 43-55.
- VILLORIA, J. A., ALVAREZ-GALVAN, M. C., AL-ZAHRANI, S. M., *et al.*, 2011, “Oxidative reforming of diesel fuel over LaCoO<sub>3</sub> perovskite derived catalysts: Influence of perovskite synthesis method on catalyst properties and performance”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 105, pp. 276-288.
- VOGELS, R. J. M. J., KLOPROGGE, J. T., GEUS, J. W., 2005, “Homogeneous forced hydrolysis of aluminum through the thermal decomposition of urea”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 285, pp. 86-93.
- WANG, H., LIU, Y., WANG, L., *et al.*, 2008, “Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over Co/CeO<sub>2</sub> catalyst”, *Chemical Engineering Journal*, v. 145, pp. 25-31.
- WANG, H. Y., RUCKENSTEIN, E., 2001, “Partial oxidation of methane to Synthesis Gas over Alkaline Earth Metal Oxide Supported Cobalt Catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 199, pp. 309-317.
- WILLIAMS, J. L., 2001, “Monolith structures, materials, properties and uses”, *Catalysis Today*, v. 69, pp. 3-9.
- WU, X., WENG, D., ZHAO, S., *et al.*, 2005, “Influence of an aluminized intermediate layer on the adhesion of a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> washcoat on FeCrAl”, *Surface & Coatings Technology*, v. 190, pp. 434-439.

XIONG, J., BORG, Ø., BLEKKAN, E. A., *et al.*, 2008, “Hydrogen chemisorption on rhenium-promoted  $\gamma$ -alumina supported cobalt catalysts”, *Catalysis Communications*, v. 9, n. 14, pp. 2327-2330.

YANQING, Z., JIEMING, X., CUIQING, L., *et al.*, 2010, “Influence of preparation method on performance of a metal supported perovskite catalyst for combustion of methane”, *Journal of Rare Earths*, v. 28, n. 1, pp. 54-58.

## Apêndice A

### Cálculos envolvidos da síntese da perovskita $\text{LaCoO}_3$ pelo Método de Pechini

Elementos	MM (g/mol)
H	1,00794
O	15,9994
N	14,00674
La	138,9055
Co	58,9332

Estequiometria dos metais: La:Co = 1:1

Quantidade final de catalisador = 20,0 g

Reação balanceada:



MM (g/mol):

$$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 433,012$$

$$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 291,035$$

$$\text{LaCoO}_3 = 245,84$$

Quantidade a produzir de  $\text{LaCoO}_3 = 20,0 \text{ g} = 8,14 \cdot 10^{-2}$

### Massa de reagente necessário

$$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 35,228 \text{ g} = 8,14 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 23,677 \text{ g} = 8,14 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

### Pureza dos reagentes

$$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 99,0\%$$

$$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 98,0\%$$

### Massa de reagente necessário levando em conta a pureza

$$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 35,583 \text{ g}$$

$$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 24,160 \text{ g}$$

### Cálculo da quantidade de ácido cítrico (AC) a ser utilizada

$$\text{Razão molar M:AC} = 1:1$$

$$\text{Número total de moles de M} = 1,63 \cdot 10^{-1}$$

Portanto, o número total de moles de AC também deve ser  $1,63 \cdot 10^{-1}$

$$\text{MM AC (g/mol)} = 192,13 \text{ g/mol}$$

A massa necessária de AC é de 31,26 g

$$\text{Pureza do reagente AC} = 99,5\%$$

Dessa forma, a massa de AC a ser pesada é de 31,418 g

### Preparação de solução 1M de AC

Pesa-se 53,10 g de AC (já levando em conta o excesso de 10%) e prepara-se 250 ml de solução. **Deste volume, apenas 162,7 ml serão utilizados.**

Cálculo da quantidade de nitratos metálicos a ser utilizada

La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (Preparação de solução 0,4M)

Pesa-se 43,739 g do nitrato já levando em conta a pureza do reagente e dilui-se em um balão volumétrico de 250 ml. **Deste volume, serão utilizados 203,4 ml.**

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Preparação de solução 0,4M)

Pesa-se 29,697 g do nitrato já levando em conta a pureza do reagente e dilui-se em um balão volumétrico de 250 ml. **Deste volume, serão utilizados 203,4 ml.**

Cálculo da quantidade de etilenoglicol (EG) a ser utilizada

Razão molar AC:EG = 3:3

Número total de moles de AC =  $1,79 \cdot 10^{-1}$  (levando em conta o excesso de 10,0%)

Portanto, o número total de moles de EG deve ser igual a  $1,19 \cdot 10^{-1}$

MM EG (g/mol) = 62,07 g/mol

A massa necessária de EG portanto é de 7,41 g

Pureza do reagente EG = 99,5%

Dessa forma, a massa de EG a ser utilizada é de 7,44 g

Densidade do reagente EG = 1,11 g/ml

**Dessa forma, a massa de EG a ser utilizada é de 6,71 ml.**

**Volume total da mistura = 576,2 ml**