



ÓXIDOS MISTOS DO TIPO PEROVSKITA PARA A GERAÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

Fabio Souza Toniolo

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Martin Schmal

Victor Luis dos Santos Teixeira da
Silva

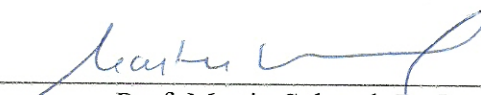
Rio de Janeiro
Outubro de 2010

ÓXIDOS MISTOS DO TIPO PEROVSKITA PARA A GERAÇÃO DE GÁS DE
SÍNTESE

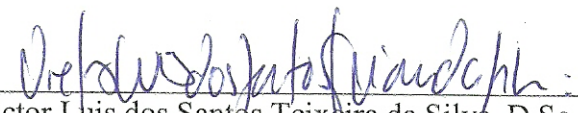
Fabio Souza Toniolo

TESE 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 DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:



Prof. Martin Schmal, Dr.Ing.



Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.



Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.



Dr. Fábio Bellot Noronha, D.Sc.



Prof. José Maria Corrêa Bueno, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2010

Toniolo, Fabio Souza

Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para a Geração de Gás de Síntese/ Fabio Souza Toniolo – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XI, 209 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Martin Schmal

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 181-191.

1. Óxidos mistos do tipo perovskita. I. Schmal, Martin et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

A minha mãe, Elza,
aos meus irmãos, Rosana e Vanderlei,
aos meus cunhados Ademir e Érika,
e aos meus sobrinhos Marlon e Rafaela,
pelo apoio incondicional, carinho e amor!
À memória de meu pai, Benedito,
à de meus avós, Maria, Alexandre, Rosalina e Benjamim,
e à memória do grande amigo Gustavo Krause,
pelos exemplos e ensinamentos eternos!

AGRADECIMENTOS

Se existe algo a se aprender nesta vida, é que não chegamos a lugar algum sozinhos. E ao longo desses quatro anos essa lição foi constante. Este trabalho é fruto de muito apoio, muitas conversas, muitas colaborações e neste momento me volto a todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para mais essa vitória em minha vida.

Inicialmente, agradeço ao meu Criador, pelo dom da vida e pela oportunidade de acordar a cada dia e me dar conta que não existe coisa melhor do que simplesmente viver! Em segundo agradeço à minha família, apesar de não existir palavras suficientes para expressar o quanto sou grato por todo apoio, incentivo, carinho e amor que recebi até hoje. Em especial a minha querida mãe, Elza, pelo cuidado e dedicação à família e constante incentivo ao meu crescimento, mesmo sabendo que a cada dia isso me levaria para mais longe. Aos meus irmãos, Rosana e Vanderlei, meus cunhados e sobrinhos, sou imensamente grato pela confiança, apoio e carinho. Amo todos vocês. Àqueles que infelizmente não estão mais presentes para comemorarem comigo mais essa conquista, meu amado pai, Benedito, um homem bom que não via maldade em ninguém, aos meus saudosos avós, Maria, Alexandre, Rosalina e Benjamim, cujo convívio me ensinaram o respeito e o cuidado com os mais velhos, meu eterno agradecimento! À toda a minha família pelo apoio e otimismo que sempre me deram.

Meu imenso Obrigado aos meus orientadores, Professores M. Schmal e Victor, pela maravilhosa oportunidade de trabalho e aprendizado nesses anos. Um agradecimento especial ao Prof. Schmal pelo olhar humano e preocupação paterna, pela fiança que nos rendeu um “teto” em Copacabana, onde compartilho a convivência com meus amigos-irmãos. Serei eternamente grato pela confiança em mim depositada para cumprir cada etapa desta missão. Sou muito grato ao Programa de Engenharia Química da COPPE pela oportunidade de aqui realizar um sonho. Um agradecimento especial aos Professores Lídia, Cristiano e Zé Carlos, pelas oportunidades oferecidas e trabalhos conjuntos em minha estadia nesta casa, meus sinceros agradecimentos também por seus exemplos inspiradores. Agradeço a todos os Professores que passaram pela minha vida, em especial a Nanci, Célia e Onélia, que me abriram as primeiras portas para o mundo da pesquisa durante a Graduação, a Maria Angélica e ao Oswaldo pelo tutoramento no PET. Aos Professores Natal, Melton, Alethéia, Ivânia, Kimie, às tias Jaci, Fátima e Mari pelos exemplos inesquecíveis e condutas exemplares de Mestres do Ensino.

Aos companheiros de laboratório cujo apoio e colaboração foram sempre muito valiosos: Dora, Macarrão (mão santa para resolver problemas), Sílvia, Luciana M., Célio, Antônio Gordinho, Schwaab, Elisa, Isabela, Ayr, Soninha, Sidnei, Bianca, Priscila M., Karina, Clarissa, Estevão, Chico, Priscila, Radha, Érika, Crisóstomo, Ângela, Nielson, Leila, Marta, Natalia, Ricardo Aderne, Rodrigo, Adão, Anacleto, Débora, Bárbara, Karine, Paulinha, Luciana L., Arthur. Àqueles cuja companhia se transformou em forte amizade: Carlos, Robert, Adit, Leandro, André e Kese. A todos os companheiros da turma 2006, cujas horas e horas de estudo na G125 são inesquecíveis.

Agradeço especialmente ao Carlos André por toda ajuda de valor incalculável para a realização desta tese, nas interpretações de DRX, realização de refinamentos, noites em claro no LNLS, por todo o aprendizado a mim repassado, meu muito obrigado! Da mesma forma a Dora, cujo apoio, auxílio e explicações foram de enorme contribuição e cuja ida ao LNLS nos presenteou com guloseimas e muita disposição.

Um agradecimento especial ao Eduardo Lima e André Alberton, que tanto me ajudaram na minha chegada e adaptação ao Rio. Aos companheiros-irmãos de apartamento, cuja companhia é inestimável, Carlos, Fabiano, João Paulo e Robinson. Um carinhoso agradecimento ao amigo forte e guerreiro Gustavo, cuja luta pela vida nos proporcionou o maior exemplo de coragem e força para prosseguir, agradeço a sua mãe Marlene, cujo exemplo de amor, carinho e dedicação são inigualáveis.

Agradeço também à valiosa colaboração e hospitalidade recebida no Fritz Haber Institut em Berlim, em especial a Antje Ota, Malte Behrens, Lide Yao, Prof. Robert Schlögl, Sylvia, Stefanie, Edward, Frank, Edith, Gisela, Olaf e aos companheiros de escritório e apartamento Keenan, Joe, Matt e Marty. Também à Profa. Marlene e ao Antônio pela realização de MET na Univ. Santa Úrsula no Rio.

Ao CNPq e a FAPERJ pelo apoio financeiro, tão importante, concedido durante o doutorado.

A todos os amigos e colegas que sempre me apoiaram e torceram pelo meu sucesso, meus mais sinceros agradecimentos. Para aqueles cujos nomes não foram aqui registrados, meu pedido de desculpas, e saibam que sempre serei muito grato!

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

ÓXIDOS MISTOS DO TIPO PEROVSKITA PARA A GERAÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

Fabio Souza Toniolo

Outubro/2010

Orientadores: Martin Schmal

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Química

Óxidos mistos do tipo perovskita LaCoO_3 , $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{CoO}_3$, $\text{LaCo}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ e $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram estudados quanto às modificações estruturais decorrentes das substituições metálicas parciais e pré-tratamentos de ativação, dada a reconhecida importância que esta classe de óxidos possui em função de suas diversas propriedades e versatilidade estrutural.

As perovskitas foram sintetizadas pela rota do complexo polimerizável, enquanto o catalisador suportado foi preparado por mistura física entre LaCoO_3 e suporte. Os pré-tratamentos de ativação envolvendo redução em hidrogênio e misturas reacionais da oxidação parcial de metano ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$ e $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$) e da reforma a vapor de metano ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$) provocaram uma completa mudança estrutural, com colapso da perovskita e formação de cobalto metálico.

Difração de raios-X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica por transmissão permitiram determinar a natureza das fases ativas, a natureza do carbono depositado, assim como a estrutura das partículas metálicas arrastadas por nanotubos de carbono em determinadas condições reacionais e de pré-tratamento. Esses estudos são de grande importância para se compreender a ativação das perovskitas e o surgimento de propriedades interessantes do ponto de vista catalítico.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

PEROVSKITE-TYPE OXIDES TO SYNGAS PRODUCTION

Fabio Souza Toniolo

October/2010

Advisors: Martin Schmal

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Department: Chemical Engineering

Perovskite-type oxides LaCoO_3 , $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{CoO}_3$, $\text{LaCo}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ and $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ were studied concerning the structural changes resulting from partial substitution of metals and pretreatments for activation, given the importance of this class of oxides due to its several properties and versatility.

The perovskites were synthesized by the polymerizable complex route, while the supported catalyst was prepared by physical mixture between LaCoO_3 and support. The pretreatments for activation involving reduction under hydrogen and reaction mixtures of the partial oxidation of methane ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$ and $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$) and steam reforming of methane ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$) led to a total transformation of the catalysts, with collapse of the perovskite structure and formation of metallic cobalt.

X-ray diffraction, Raman spectroscopy and transmission electron microscopy allowed to identify the nature of the active phases and carbon deposited, as well as the structure of the metal particles carried by carbon nanotubes under some reaction conditions and pretreatment. These studies are very important to understand the activation of the perovskites and interesting properties from the point of view of catalysis.

ÍNDICE GERAL

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO.....	01
Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
2.1. ÓXIDOS MISTOS DO TIPO PEROVSKITA.....	05
2.2. PROPRIEDADES DOS ÓXIDOS COM ESTRUTURA PEROVSKITA.....	08
2.3. SÍNTESE DOS ÓXIDOS MISTOS DO TIPO PEROVSKITA.....	16
2.4. PEROVSKITAS COMO PRECURSORES CATALÍTICOS.....	20
2.5. MECANISMOS DA OXIDAÇÃO PARCIAL DE METANO.....	31
2.6. MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE CARBONO FILAMENTOSO.....	33
Capítulo 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	46
3.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	46
3.1.1. Primeira síntese.....	46
3.1.2. Segunda síntese.....	47
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	48
3.2.1. Fluorescência de Raios-X.....	48
3.2.2. Área específica (Método B.E.T.).....	48
3.2.3. Difração de Raios-X (DRX).....	49
3.2.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	50
3.2.5. Redução a Temperatura Programada (TPR).....	51
3.2.6. Quimissorção de H ₂	51
3.2.7. Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) e por Transmissão (MET,HRTEM)	53
3.2.8. Espectroscopia Raman.....	53
3.2.9. Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivo (EXAFS/XANES).....	54
3.3. AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	54
3.3.1. Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR).....	54
3.3.2. Testes Catalíticos Isotérmicos.....	55

Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	57
4.1.1. Considerações iniciais.....	57
4.1.2. Composição química.....	58
4.1.3. Difração de raios-X (DRX).....	59
4.1.4. Propriedades texturais.....	62
4.1.5. Propriedades morfológicas e microestruturais.....	65
4.1.6. Redutibilidade.....	72
4.1.6.1. Redutibilidade de LC ($LaCoO_3$) acompanhada por DRX.....	75
4.1.6.2. Redutibilidade de LCCu ($LaCo_{0,8}Cu_{0,2}O_3$) acompanhada por DRX.....	80
4.1.6.3. Redutibilidade de LC e LCCu acompanhada por Espectroscopia de Absorção de Raios-X.....	83
4.1.7. Quimissorção de H_2 ativada.....	85
4.2. AVALIAÇÃO CATALÍTICA POR TPSR.....	92
4.2.1. TPSR na oxidação parcial de CH_4 ($CH_4/O_2/He = 2/1/37$).....	92
4.2.2. TPSR na oxidação parcial de CH_4 ($CH_4/O_2/He = 5/1/64$).....	97
(i) Entendendo o comportamento dos precursores catalíticos LC e LCeC.....	100
(ii) Entendendo o comportamento do precursor suportado 40LC.....	111
(iii) Entendendo o comportamento dos precursores LCCu e LCeCCu.....	117
4.2.3. TPSR na reforma a vapor de CH_4 ($CH_4/H_2O/He = 1/1/31$).....	122
(i) Entendendo o comportamento do precursor catalítico LC.....	124
(ii) Entendendo o comportamento do precursor catalítico 40LC.....	128
(iii) Entendendo o comportamento do precursor catalítico LCCu.....	133
4.3. AVALIAÇÃO CATALÍTICA NA OXIDAÇÃO PARCIAL DE METANO ($CH_4/O_2/He = 2/1/37$) EM CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS.....	136
4.3.1. Atividade de LC após pré-tratamento em H_2	137
4.3.2. Estabilidade de LC sob a mistura de <i>pré-tratamento</i> $CH_4/O_2/He = 5/1/64$	140
4.3.3. Regime cinético.....	142

4.3.4. Influência do <i>pré-tratamento</i> ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$) sobre a atividade de LC na oxidação parcial de metano $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$	143
4.3.5. Atividade de LC na oxidação parcial de metano ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$) a 750 °C após <i>pré-tratamento</i> com $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$	151
4.4. AVALIAÇÃO CATALÍTICA NA REFORMA A VAPOR DE METANO ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$) EM CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS.....	152
4.4.1. Desempenho de 40LC a 800 °C por 20 h após diferentes <i>pré-tratamentos</i>	153
(i) <i>Pré-tratamento com a própria mistura reacional</i> ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He}=1/1/31$)...	153
(ii) <i>Pré-tratamento com redução prévia em H₂</i>	158
(iii) <i>Ausência de pré-tratamento</i>	159
4.4.2. Desempenho de 40LC entre 550-850°C <i>pré-tratado</i> com mistura reacional.....	163
4.4.3. Desempenho de 40LC entre 650-850°C <i>pré-tratado</i> com H ₂	168
4.4.4. Desempenho de LC entre 650-850 °C <i>pré-tratado</i> com mistura reacional.....	171
4.5. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	179
Capítulo 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	181
Apêndice A – Primeira síntese dos catalisadores.....	192
A.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES (Primeira Síntese).....	192
A.1.1. Análise Termogravimétrica e Fisissorção de N ₂	192
A.1.2. Difração de Raios-X (DRX).....	194
A.1.3. Proposta de alteração do método de síntese.....	202
Apêndice B – Calibração para análise por Espectrometria de Massa.....	203
Apêndice C – Segunda síntese dos catalisadores: refinamento de Rietveld.....	205
Apêndice D – Espectroscopia de Absorção de Raios-X.....	208

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Na busca por catalisadores ativos, seletivos e estáveis para a produção de hidrogênio e/ou gás de síntese (H_2/CO), os materiais mais investigados têm sido catalisadores suportados, apresentando como fase ativa metais nobres ou não-nobres. Porém, outras estruturas como óxidos simples ou mistos têm despertado interesse.

Neste sentido, a classe de óxidos mistos ABO_3 conhecida por sua estrutura do tipo perovskita surge como uma possibilidade promissora para a produção de gás de síntese em função das suas inúmeras propriedades, das quais podem ser destacadas: comportamento condutor, capacidade de adsorção de moléculas, capacidade redox, presença de defeitos estruturais e possibilidade de substituição parcial dos metais A e/ou B. A realização de tais substituições pode levar ao surgimento de efeitos eletrônicos e geométricos diferentes daqueles no óxido sem substituição de cátions.

Óxidos do tipo perovskita têm sido empregados em diversas reações de oxidação, como oxidação total e parcial de metano e de outros hidrocarbonetos, oxidação de monóxido de carbono, tão bem como na hidrogenação de alcenos, reações de hidrogenólise de alcanos, síntese de Fischer-Tropsch, síntese de alcoóis, reforma de dióxido de carbono, reação de deslocamento gás-água etc.

E muitos esforços têm sido realizados na tentativa de desenvolver catalisadores altamente estáveis a partir de precursores perovskitas. O termo *precursor* é empregado, pois a partir da estrutura óxida é possível obter uma estrutura ativa composta pelo metal de transição B bem disperso sobre uma matriz óxida do metal A, por meio de tratamentos de redução controlada. Por exemplo, precursores do tipo perovskita a base de níquel têm demonstrado ser uma boa alternativa para reduzir a formação de coque,

por meio da obtenção de partículas metálicas estáveis e dispersas geradas *in situ* pelo colapso da estrutura perovskita. Outros precursores a base de cobalto (LnCoO_3 , Ln = lantanídeos) têm mostrado excelente atividade para reações de reforma a vapor e seca de metano. E muitas possibilidades podem ainda ser investigadas, em função do caráter versátil das perovskitas, as quais podem ter seus cátions parcialmente substituídos por outros e/ou pré-tratadas de diferentes maneiras para se tornarem ativas.

Em particular, a perovskita LaCoO_3 apresenta a capacidade de formar cristalitos puros, sem segregação de fases de lantânio ou cobalto, e, comporta facilmente, segundo a literatura (PEÑA e FIERRO, 2001), a substituição de seus cátions por outros de tamanho e cargas parecidas. Avaliar uma perovskita com lantânio em sua composição é interessante, desde que este elemento parece promover estabilidade térmica e atividade catalítica, como a ativação de CO_2 e o favorecimento de reações com CH_4 e CO_2 (NAKAGAWA *et al.*, 1998); além disso, ao utilizar a perovskita LaCoO_3 como um precursor catalítico, é provável ocorrer o seu colapso, surgindo La_2O_3 , o qual é irreduzível e incapaz de recobrir os sítios metálicos formados (RUCKENSTEIN e WANG, 1999).

Estudar o desempenho do cobalto, a partir de uma perovskita, é motivado pelo fato deste metal não ser tão estudado como níquel e metais nobres, apesar de ter demonstrado considerável atividade para a reforma seca de CH_4 (TAKANABE *et al.*, 2005), síntese de Fischer-Tropsch (JACOBS *et al.*, 2003, ENACHE *et al.*, 2004) e reforma de etanol (BATISTA *et al.*, 2006). Cobalto apresenta, ainda, a vantagem econômica de ter baixo custo e ter grande disponibilidade em relação aos metais nobres.

No intuito de introduzir mudanças estruturais que interfiram nas propriedades e atividade catalítica de LaCoO_3 , a substituição parcial do lantânio por cério se baseia na capacidade do cério estabilizar íons oxigênio na superfície do catalisador (FORNI *et al.*, 1996), mantendo-os disponíveis para reações como a de oxidação de carbono depositado. Cério na rede da estrutura óxida pode levar à formação de vacâncias aniônicas e catiônicas (FERRI *et al.*, 1998), promovendo a eletroneutralidade da perovskita, assim como o surgimento de efeitos eletrônicos, que podem interferir na reatividade do oxigênio da rede (TABATA *et al.*, 1987).

O metal cobre, por sua vez, apresenta características que o possibilitam substituir cobalto satisfatoriamente, tais como o aumento na redutibilidade do cobalto sob condições redutoras, provocando dispersão metálica e evitando sinterização (TIEN-THAO *et al.*, 2006). Portanto, desenvolver sistemas catalíticos com perovskitas empregando La, Ce, Co e Cu pode ser interessante em função das propriedades desses metais e dos efeitos advindos de suas interações.

Assim sendo, conhecer a estrutura do catalisador e entender o seu processo de ativação torna possível compreender e prever o comportamento das espécies que o compõem durante uma reação química. Para isso, as reações de oxidação parcial e reforma a vapor de metano, que são rotas de produção de gás de síntese mais baratas para se chegar a produtos de maior valor agregado, são sugeridas como um meio de propiciar o estudo das propriedades e potencialidades de precursores com estrutura perovskita.

Em linhas gerais, os objetivos desta tese compreendem a síntese de óxidos mistos com estrutura perovskita LaCoO_3 e derivações obtidas por substituição parcial de lantânio por cério e cobalto por cobre, assim como o estudo da ativação desses precursores catalíticos, buscando conhecer a natureza e a estrutura das fases ativas formadas. Mais especificamente, objetiva-se:

- ✓ Sintetizar os seguintes óxidos cristalinos com estrutura perovskita: LaCoO_3 , LaCeCoO_3 , LaCoCuO_3 e LaCeCoCuO_3 ;
- ✓ Caracterizá-los quanto às suas propriedades físico-químicas, morfológicas e microestruturais;
- ✓ Avaliar o uso de H_2 , CH_4/O_2 e $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ sob aumento programado de temperatura como pré-tratamentos de ativação dos precursores óxidos;
- ✓ Avaliar o desempenho dos materiais nas reações de oxidação e reforma a vapor de metano;
- ✓ Avaliar o efeito da substituição de La por Ce e de Co por Cu sobre a atividade para geração de gás de síntese;

O presente documento compreende uma revisão da literatura (Capítulo 2) focada em apresentar as propriedades e motivações que levam ao estudo dos óxidos mistos do tipo perovskita. O Capítulo 3 aborda a descrição da metodologia experimental, materiais utilizados e técnicas empregadas para a caracterização dos sistemas catalíticos propostos, assim como as metodologias experimentais aplicadas nas avaliações catalíticas.

Os resultados e as discussões pertinentes às caracterizações dos catalisadores e às transformações estruturais sob diferentes pré-tratamentos de ativação são apresentados no Capítulo 4. As referências bibliográficas encontram-se listadas no Capítulo 5, seguidas dos Apêndices A, B, C e D, com informações relevantes sobre a síntese e caracterizações.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ÓXIDOS MISTOS DO TIPO PEROVSKITA

Entre os óxidos metálicos mistos, aqueles cuja fórmula geral é dada por ABO_3 possuem na maioria dos casos a estrutura cristalina perovskita. O arranjo atômico desse tipo de estrutura foi primeiro identificado para o mineral $CaTiO_3$, descoberto nos montes Urais da Rússia e nomeado em homenagem ao mineralogista russo L. A. Perovski (1792-1856) como perovskita (tanto o arranjo cristalino como o mineral $CaTiO_3$ receberam esse denominação). Esses compostos constituem estruturas versáteis capazes de originar uma grande família de sólidos e foram inicialmente estudados por suas propriedades físicas excepcionais, *e.g.*, ferroeletricidade, piezoeletricidade, piroeletricidade e efeitos magnéticos. Com o tempo, essa classe de óxidos encontrou na Catalise um campo fértil para aplicações e as páginas seguintes versam exatamente sobre a sua importância e os motivações para o desenvolvimento deste trabalho.

Os óxidos ternários do tipo perovskita podem ser divididos em $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ e $A^{3+}B^{3+}O_3$; os primeiros são de interesse particular devido às suas propriedades ferroelétricas, alguns exemplos de óxidos: $KNbO_3$, $NaNbO_3$ e $KTaO_3$; $A^{2+}B^{4+}O_3$ provavelmente forma o maior número de óxidos do tipo perovskita, no qual o cátion A pode ser um alcalino terroso, cádmio ou chumbo e B^{4+} inclui Ce, Fe, Ti, Zr, Mo e outros. Por fim, $A^{3+}B^{3+}O_3$ inclui diversos compostos como $LaCrO_3$, $EuFeO_3$, $LaCoO_3$ etc. (GALASSO, 1990).

A estrutura ideal de um óxido do tipo perovskita é cúbica, com grupo espacial $Pm3m-O_h$, sendo A, um cátion de tamanho grande e coordenado a 12 íons oxigênio, enquanto B é um cátion de tamanho menor, coordenado a 6 íons oxigênio.

Esquemáticamente, a Fig. 2.1 ilustra uma célula unitária de ABO_3 , na qual o cátion A ocupa o centro do cubo, os cátions B se localizam nos vértices e os ânions oxigênio se centralizam nas arestas do cubo. De maneira alternativa, a estrutura pode ser visualizada com o cátion B ocupando o centro de um octaedro formado por vértices de oxigênio, que por sua vez estaria dentro de um cubo, cujos vértices seriam os cátions A (PEÑA e FIERRO, 2001).

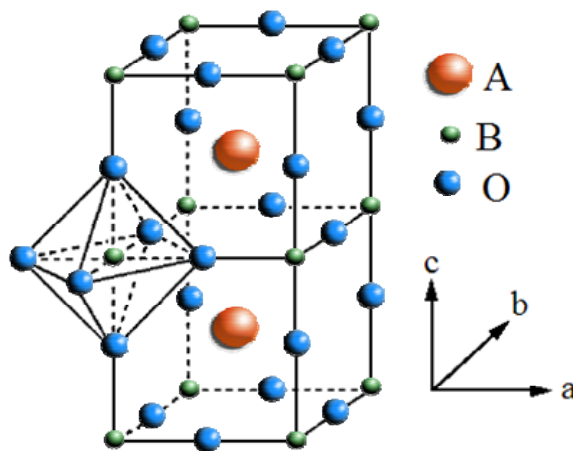


Figura 2.1 – Estrutura ideal da perovskita ABO_3 com cátion A no centro da célula unitária e cátion B no centro de um octaedro, cujos vértices são ânions oxigênio (Adaptado de PEÑA e FIERRO, 2001).

Como uma medida do desvio da idealidade para a estrutura cúbica ABO_3 , GOLDSCHMIDT (1926) apud GALASSO (1990) definiu o fator de tolerância t conforme a equação (2.1). Considerando que na estrutura ideal os átomos se tocam, esse fator é calculado a partir das distâncias interatômicas A-O e B-O, definidas respectivamente como $(r_A + r_O) = a/\sqrt{2}$ e $(r_B + r_O) = a/2$, no qual a corresponde ao parâmetro de célula unitária cúbica.

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

Para a perovskita cúbica ideal o fator t corresponde a 1 e apenas em alguns casos, determinados materiais se aproximam desse valor em altas temperaturas. Na

maioria dos compostos, as distorções levam a valores entre $0,75 < t < 1,0$, e quando o fator de tolerância é extrapolado além desse intervalo, a estrutura estável deixa de ser a perovskita e passa a outras, *e.g.*, ilmenita, calcita e aragonita (GALASSO, 1990).

Além da relação entre o tamanho dos raios iônicos de A e B, outra condição para formação da estrutura perovskita é a eletroneutralidade, *i.e.*, a soma das cargas dos cátions deve ser igual à soma das cargas dos ânions oxigênio (PEÑA e FIERRO, 2001). Na catálise heterogênea, os sistemas mais estudados são os que apresentam um elemento alcalino, alcalino terroso ou lantanídeo na posição A, e um metal de transição da primeira série na posição B (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu).

A estrutura de uma perovskita ABO_3 pode também ser apropriadamente modificada pela substituição parcial dos átomos dos sítios A e/ou B, passando a adquirir uma nova configuração $A_{(1-x)}A_xB_{(1-y)}B_yO_3$, na qual x e y representam o grau de substituição. Em geral, o cátion A confere resistência térmica e estrutural ao catalisador, enquanto B é o responsável pela atividade catalítica. Entretanto, a substituição parcial do cátion A pode afetar fortemente a atividade catalítica de B, devido à estabilização de estados de oxidação não usuais desse metal e devido à formação simultânea de defeitos estruturais (FERRI *et al.*, 1998).

Além disso, a substituição parcial do cátion B pode modificar a atividade catalítica, ao passo que interfere diretamente no estado eletrônico do orbital *d*, na energia de estabilização do campo cristalino e na energia de ligação B-O (NITADORI *et al.*, 1988). A substituição parcial passa a representar, portanto, uma ferramenta fundamental para obtenção de materiais ativos, seletivos e estáveis para diversas aplicações, como a produção de gás de síntese.

A não-estequiometria nas perovskitas, *i.e.*, a deficiência de cátions nos sítios A e/ou B e também oxigênio, é uma característica muito comum às perovskitas, que as afasta da estrutura ideal, contudo, não as torna menos interessante. No caso do sítio de oxigênio, a não-estequiometria obtida pela presença de vacância é mais comum do que a gerada pelas vacâncias catiônicas, sendo, portanto, as estruturas não-estequiométricas mais comuns aquelas com excesso relativo de cátions devido às vacâncias aniônicas.

Por outro lado, apesar do excesso de oxigênio por inserção extra não ser comum, devido ao desfavorecimento termodinâmico (PEÑA e FIERRO, 2001), o seu excesso pode ser obtido quando existem vacâncias catiônicas como as do sítio A, coordenado por 12 átomos de oxigênio; nesse caso o arranjo estável BO_3 permite a ausência do cátion grande A sem muita desestabilização da rede. Em relação à não-estequiometria por vacâncias do sítio B, o pequeno tamanho e a carga geralmente grande desse elemento tornam essa possibilidade desfavorável termodinamicamente (RAO *et al.*, 1984).

A presença de vacâncias e defeitos na estrutura do catalisador é responsável em grande parte pela mobilidade de oxigênio dentro da rede cristalina, quanto mais vacâncias, maior é a mobilidade de oxigênio. As vacâncias iônicas afetam a atividade catalítica ao favorecer ou não a adsorção de reagentes da fase gasosa (FERRI *et al.*, 1998).

Face às características gerais das perovskitas, acima expostas, vale ressaltar algumas propriedades de interesse na catálise e de importância fundamental para a compreensão dos fenômenos estudados nesta tese, portanto, a seguir são argumentadas as propriedades de maior interesse quando se trata de óxidos com estrutura perovskita.

2.2. PROPRIEDADES DOS ÓXIDOS COM ESTRUTURA PEROVSKITA

Condutividade

As perovskitas ABO_3 exibem diversas propriedades físicas interessantes como ferroeletricidade (BaTiO_3), ferromagnetismo (SrRuO_3) e condutividade térmica (LaCoO_3). Vários compostos possuem propriedades dielétricas, enquanto outros apresentam condutividade metálica, mas a maioria é classificada como semicondutores (PEÑA e FIERRO, 2001). Em especial, a perovskita LaCoO_3 mostra um comportamento complexo, é semicondutora até a temperatura de 400 K, depois da qual a condutividade aumenta até 823 K, atingindo um máximo entre 823 e 1200 K e finalmente acima de 1200 K comporta-se como metal (KHATTAK *et al.*, 1979).

Adsorção

A capacidade dos óxidos perovskita em adsorver moléculas, em especial o oxigênio, tem sido alvo de intenso estudo, devido à importância desses compostos como catalisadores de oxidação-redução. De acordo com AU *et al.* (1998), num primeiro instante a adsorção do oxigênio molecular ocorre por um rápido processo, seguido por uma cinética de adsorção ativada muito mais lenta, a qual está associada à formação de espécies O^{2-} . Como as propriedades de adsorção de oxigênio afetam diretamente a atividade catalítica desses óxidos para reações de oxidação, *e.g.*, do CH_4 , o interesse em entender os fundamentos que permeiam esse tipo de material motiva o seu estudo.

Capacidade redox

Na catálise heterogênea as etapas reacionais ocorrem sobre a superfície, ou entre as espécies adsorvidas ou pelas colisões das moléculas em fase gasosa com as espécies adsorvidas. No entanto, tem sido relatado que espécies do *bulk* do catalisador também podem se envolver nas reações catalíticas, especialmente quando o catalisador é um óxido, o qual pode fornecer espécies oxigênio de sua estrutura. Uma aplicação desejável dessa propriedade de fornecer espécies oxigênio seria durante uma reação onde coque fosse depositado, de forma que o oxigênio fornecido pelo *bulk* suprisse a falta dessa espécie na superfície e contribuísse para a remoção do coque formado, prolongando dessa maneira a vida útil do catalisador.

Perovskitas substituídas parcialmente por ródio, $BaZr_{(1-x)}Rh_xO_3$, apresentaram ótima capacidade de regeneração estrutural em ciclos de redução/oxidação. O metal nobre reduzido a estado metálico sob H_2 pôde ser parcialmente reoxidado e reincorporado à estrutura óxida por tratamento em ar (VIPARELLI *et al.*, 2005). Segundo os autores, a presença de formas reduzidas e oxidadas do metal nobre é desejável na oxidação parcial de hidrocarbonetos para a produção de gás de síntese e hidrogênio, pois tem sido proposto que a primeira dissociação C-H ocorre sobre espécies reduzidas de Rh, enquanto os passos posteriores do mecanismo ocorrem sobre as espécies oxidadas.

Outros óxidos perovskita podem ser reversivelmente reduzidos e oxidados em temperaturas nas quais não ocorra uma significativa sinterização das fases. Se a sinterização acontecer e o tamanho de cristalito aumentar drasticamente é provável que ocorra a interrupção do ciclo redox (PEÑA e FIERRO, 2001).

Dispersão metálica

Estudos comparativos da estabilidade de perovskitas ABO_3 em atmosfera redutora acabaram por verificar que após os tratamentos de redução ou ciclos redox, o metal B pode se tornar disperso sobre a matriz óxida AO_x . Considerando a importância de metais dispersos na catálise heterogênea, a redução ou o processo de oxidação-redução sob condições controladas pode oferecer uma metodologia promissora para a preparação de catalisadores com elevada atividade.

ECHCHAHED *et al.* (2006) realizaram um estudo sistemático do cobalto metálico gerado sobre a perovskita $LaCoO_3$ em condições de redução controlada. Segundo os autores, essa perovskita apresenta dois passos de redutibilidade entre 300 e 500 °C, e posteriormente entre 500 e 800 °C, o que em um primeiro instante poderia ser atribuído à redução de Co^{3+}/Co^{2+} e Co^{2+}/Co^0 , respectivamente. No entanto, experimentos de TPR incluindo apenas o primeiro estágio de redução revelaram até 30% de redução total, gerando $Co^0/LaCo_{1-x}O_{3-\delta}$ com fase perovskita deficiente em cobalto e compensada por vacâncias de oxigênio. A dispersão metálica obtida foi de 21%, correspondendo à área metálica de 32 m²/g, mesmo sem os catalisadores terem sido completamente reduzidos, evidenciando a possibilidade de se preparar cobalto metálico disperso a partir da estrutura perovskita. Os autores propuseram que os átomos de Co do *bulk* não migram para a superfície, sendo os átomos superficiais de Co significativamente mais redutíveis e responsáveis pela alta dispersão metálica.

Entretanto, há idéias divergentes a respeito do mecanismo de dispersão metálica a partir de óxidos do tipo perovskita. PROVENDIER *et al.* (1999) propuseram que o estado de alta dispersão de Ni^0 a partir do precursor $LaNi_xFe_{1-x}O_3$ ocorreu devido à migração reversível desse metal, a partir do *bulk* para a superfície, durante a reação. Porém, como acima exposto, ECHCHAHED *et al.* (2006) afirmam que durante a redução apenas os átomos de Co mais externos são expostos ao agente redutor, *e.g.* H_2 ,

sendo a redução do cobalto *bulk* resultado da migração de O^{2-} para a superfície, sem penetração de hidrogênio, e que os átomos de Co não parecem migrar para a superfície, sendo levados à reoxidação ao haver readmissão de oxigênio.

Substituição parcial dos cátions A e B

A substituição parcial do cátion A por um de menor valência nesse mesmo sítio, *e.g.*, $La_{(1-x)}^{3+}Sr_x^{2+}CoO_3$, pode induzir mudanças importantes na estabilidade da perovskita. O aumento no valor de x provoca o surgimento de um efeito compensatório, *i.e.*, aumenta a concentração de Co^{4+} instável e/ou surgem vacâncias de oxigênio. A existência de vacâncias favorece uma das propriedades de grande relevância: a difusão do oxigênio *bulk* da rede para a superfície (PEÑA e FIERRO, 2001). Tem sido vastamente documentado que a incorporação de dopantes nos óxidos ABO_3 aumenta a condutividade iônica (*i.e.*, transporte de espécies O^{n-}) e promove a atividade catalítica.

Perovskitas $LaCoO_3$ dopadas com Ce, *i.e.*, $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ têm sido muito empregadas para a combustão de hidrocarbonetos, decomposição de NO_x , redução de NO por CO e oxidação de CO por O_2 , devido à sua estabilidade e atividade de oxidação. De acordo com as pesquisas realizadas com $La_{1-x}Ce_xCoO_3$, Ce pode estabilizar íons e mantê-los na superfície (FORNI *et al.*, 1996); pode também introduzir modificações no estado de oxidação do Co^{3+} para Co^{2+} , as quais levam à formação de vacâncias catiônicas e aniônicas (FERRI *et al.*, 1998); seu limite de solubilidade dentro da estrutura perovskita parece corresponder a $x \leq 0,05$ (FORNI *et al.*, 1996) ou até mesmo $x \leq 0,1$ (WEN *et al.*, 2007), dependendo do método e das condições de preparo.

TABATA *et al.* (1987) constataram uma maior atividade por parte das perovskitas substituídas por cério, $La_{1-x}Ce_xCoO_3$, nas reações de oxidação de CH_4 e CO. Os autores propuseram o modelo ilustrado na Figura 2.2 para explicar a influência da substituição de La por Ce, onde a mudança na nuvem eletrônica em torno do átomo de oxigênio causada pela inserção de cério em um sítio próximo da superfície (ver situações *c*, *d* da Figura 2.2) induziria a uma maior reatividade da molécula de $CO^{\delta+}$ adsorvida sobre o sítio vizinho de cobalto. Dessa forma, a interação com oxigênio da rede ($O^{\delta-}$) seria facilitada, produzindo CO_2 . A substituição parcial de La por Ce

provocaria, portanto, mudanças eletrônicas capazes de influenciar diretamente a reatividade do catalisador.

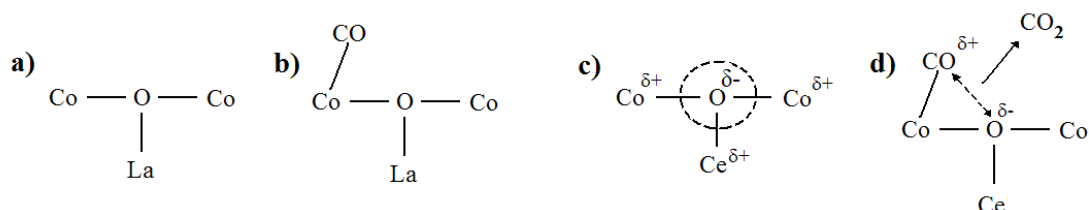


Figura 2.2 – Esquema de reatividade de CO sobre LaCoO_3 e $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ (Adaptado de TABATA *et al.*, 1987).

Ainda em relação ao efeito da adição de Ce a perovskitas, QI *et al.* (2005) verificaram que a substituição parcial de La por Ce no catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ para $x \leq 0,2$, aumentou a conversão de CH_4 e seletividade a H_2 na reforma autotérmica de n-octano. Conforme relatado pelos autores, a presença de Ce, mesmo que parcialmente segregado da perovskita como CeO_2 , promoveu uma maior estabilização do níquel metálico disperso, evitando a sua sinterização. Adicionalmente, Ce teria promovido a adsorção e ativação de O_2 , atuando como fornecedor de oxigênio para a reação.

Por outra perspectiva, perovskitas LaCoO_3 dopadas com Cu, *i.e.*, $\text{LaCo}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ são aplicadas por exemplo, à síntese de alcoóis. Nesses materiais, TIEN-THAO *et al.* (2006) comprovaram que a substituição parcial influencia a estabilidade e propriedades redox da perovskita, ao passo que aumenta a redutibilidade em relação a LaCoO_3 . Além disso, os autores verificaram a existência de uma forte interação Co-Cu capaz de aumentar a dispersão metálica do cobalto e evitar a sinterização do cobre.

PORTA *et al.* (1999) avaliaram o efeito do cobre sobre as propriedades das perovskitas $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ e observaram a presença de espécies diamagnéticas La^{3+} e Co^{III} (baixo spin) e paramagnéticas Co^{3+} (alto spin); no caso das amostras contendo cobre, a contribuição para o paramagnetismo das moléculas veio também de Cu^{2+} . Foi verificado que com a substituição parcial de Co por Cu, o desequilíbrio de cargas foi compensado por vacâncias de oxigênio, dado que Co^{4+} não foi detectado. A composição química sugerida pelos autores para o sistema $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ consiste em:

- (i) Para $x = 0$: $\text{LaCo}_{0,34}^{3+}\text{Co}_{0,66}^{\text{III}}\text{O}_3$
- (ii) Para $x = 0,2$: $\text{LaCo}_{0,28}^{3+}\text{Co}_{0,52}^{\text{III}}\text{Cu}_{0,20}\text{O}_{2,9}$
- (iii) Para $x = 0,4$: $\text{LaCo}_{0,21}^{3+}\text{Co}_{0,39}^{\text{III}}\text{Cu}_{0,40}\text{O}_{2,8}$

Os resultados de EXAFS indicaram comprimentos de ligação Cu-O e Co-O menores do que o esperado, atribuídos, segundo os autores, ao caráter predominantemente covalente da ligação Cu-O e/ou a distorções dos sítios de cobre, e no caso de cobalto, a uma contribuição covalente às ligações $\text{Co}^{3+}\text{-O}$ e $\text{Co}^{\text{III}}\text{-O}$. Ambos os metais apresentaram número de coordenação 6 e a análise XANES confirmou a ocorrência do estado trivalente do cobalto para os sistemas.

Portanto, a síntese de perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ pode ser um caminho para melhorar o desempenho de LaCoO_3 na oxidação parcial de CH_4 , no intuito de que cério possa contribuir com o aumento da estabilidade e processos redox, enquanto cobre possa aumentar a redutibilidade, dispersão metálica ou mesmo promover algum efeito sinérgico com cobalto. Para melhor compreensão dos fenômenos envolvidos é preciso interligar o desempenho catalítico às propriedades estruturais.

Defeitos estruturais

Os defeitos estruturais dos óxidos podem ser classificados em sítios da rede vagos (as chamadas vacâncias), íons localizados em sítios normalmente desocupados (os chamados íons intersticiais) e íons estranhos presentes como impurezas ou dopantes, cujas cargas são diferentes das esperadas para balancear a estequiometria global. Os efeitos eletrônicos podem surgir na presença de íons com cargas distintas daquelas pertencentes aos íons da rede, ou como consequência da transição de elétrons de níveis de energia normalmente preenchidos (geralmente a banda de valência) para níveis vazios (a banda de condução). Em todos os casos quando um elétron está ausente, *i.e.*, quando existe uma deficiência eletrônica, esta é geralmente chamada de buraco eletrônico (GELLINGS *et al.*, 2000).

Na ausência de campos elétricos, as redes iônicas das estruturas óxidas tendem a ser eletronicamente neutras, o que requer que os defeitos com carga sejam

compensados pela presença de outros defeitos de carga oposta, a fim de se obter a condição de eletroneutralidade, tornando a estrutura mais estável. Isso significa que os defeitos com carga estão sempre presentes como uma combinação de dois ou mais tipos de defeitos (GELLINGS *et al.*, 2000).

Vale ressaltar que os defeitos estruturais estão diretamente relacionados à atividade catalítica, pois se acredita que eles exerçam funções dentro dos mecanismos reacionais. É interessante notar que os defeitos anteriormente citados também estão presentes na superfície dos cristais, mas suas energias são diferentes das energias associadas aos defeitos do *bulk*, pois as concentrações dos elétrons e buracos eletrônicos próximos à superfície são diferentes das concentrações no *bulk*.

Outro efeito estrutural interessante, presente nas superfícies reais de óxidos estequiométricos ou não-estequiométricos, incluindo obviamente uma perovskita, é a presença de quinas, bordas e cantos, que apesar de não serem estritamente defeitos, possuem as mesmas propriedades dos defeitos geométricos. Um exemplo ilustrativo com a estrutura de CeO_2 é mostrado na Figura 2.3(a), onde a presença de bordas e cantos expõe os átomos de Ce e oxigênio de maneiras distintas. Numa interface gás-sólido a interação desses sítios com os reagentes provenientes da fase gasosa pode ser diferente, promovendo ou não a reação.

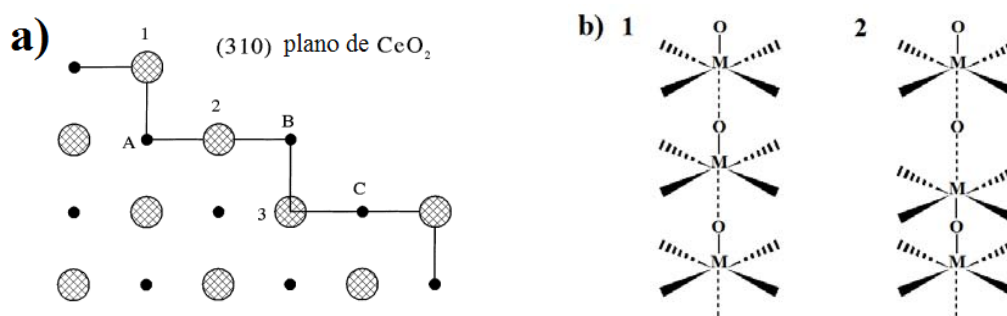


Figura 2.3 – (a) seção planar de CeO_2 com três diferentes sítios superficiais de oxigênio (1, 2, 3) e três diferentes sítios superficiais de cério (A, B, C) (Adaptado de GELLINGS *et al.*, 2000). (b) distâncias interatômicas entre os metais e oxigênio dentro de uma estrutura perovskita distorcida (Adaptado de BURDETT e KULKARNI, 1988).

BURDETT e KULKARNI (1988) realizaram um estudo teórico sobre os defeitos existentes em óxidos mistos com estrutura perovskita e afirmaram que um defeito comum apresentado por muitas perovskitas é a distorção da estrutura cúbica devido ao alongamento ou contração das ligações químicas. Um dos exemplos mais simples que mostra como se pode prever o comportamento da estrutura, quando suas características e propriedades são conhecidas está representado na Figura 2.3(b). Conforme o esquema, as duas estruturas 1 e 2, possuem distorções de alongamento e contração das ligações, mas 2 apresenta uma das ligações M–O–M composta apenas por alongamento, o que torna razoável afirmar que são essas ligações que serão rompidas durante um processo de redução; enquanto a estrutura 1, poderia apresentar sob as mesmas condições, uma menor redutibilidade, já que o comprimento total M–O–M é menor, e provavelmente a força de ligação é maior. Evidentemente, o trabalho de BURDETT e KULKARNI (1988) apresenta uma fundamentação química e matemática que embasa melhor esse tipo de afirmação, mas esse esquema representa bem a idéia de que ao se conhecer a estrutura do óxido é possível prever seu comportamento em alguns casos.

ZUEV *et al.* (2007) realizaram um estudo de modelagem quantitativa dos defeitos estruturais (vacâncias catiônicas, aniônicas e buracos eletrônicos) de óxidos perovskita $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ e constataram que a substituição parcial de cobalto por cobre causa um aumento substancial das deficiências de oxigênio na estrutura do óxido. De acordo com os autores, quando cobre é introduzido na subrede do cobalto, Cu se torna um aceptor de elétrons por ser mais eletronegativo do que Co. Esse excesso de carga negativa na estrutura é balanceado pela correspondente carga positiva, que pode ser obtida pelo surgimento de vacâncias de oxigênio ou buracos eletrônicos, conforme também sugerido por GELLINGS *et al.*, (2000), para obtenção da eletroneutralidade.

2.3. SÍNTESE DOS ÓXIDOS MISTOS DO TIPO PEROVSKITA

A síntese de óxidos com estrutura perovskita requer uma metodologia que proporcione um sólido homogêneo e uma maximização da área específica. As propriedades desses sistemas, tais como, textura, estado de oxidação dos cátions e estequiometria da estrutura, dependem do método de síntese. Por esse motivo, a literatura tem reportado uma série de métodos de preparo, e em especial as metodologias conhecidas como sol-gel têm se mostrado promissoras ao permitir um excelente controle sobre as propriedades das perovskitas sintetizadas.

A técnica sol-gel é um dos processos mais conhecidos para síntese de pós, filmes, fibras, monolitos e outros materiais de uso na engenharia. Basicamente envolve a formação de uma rede inorgânica e/ou orgânica por meio de uma reação química em solução, geralmente em baixa temperatura, seguida pela transição da solução para um sol coloidal e para um gel multifásico. De acordo com os diferentes precursores empregados, as técnicas sol-gel são classificadas: *i*) rota sol-gel baseada na hidrólise-condensação dos metais alcóxidos; *ii*) rota quelato-gel, na qual ocorre a concentração de soluções aquosas envolvendo quelatos e metais; *iii*) rota do complexo polimerizável (RCP), baseada no uso de sais metálicos como precursores, ácido cítrico como quelante e etileno glicol como agente de poliesterificação. Esta última rota é também conhecida como método Pechini e tem sido muito utilizada para preparar óxidos metálicos multicomponentes com elevada homogeneidade (LIN *et al.*, 2007).

Em suma, a rota do complexo polimerizável (RCP) combina um processo de formação de complexos metálicos e uma polimerização de orgânicos *in situ*. A representação esquemática desse processo é ilustrada na Figura 2.4.

Normalmente um ácido α -hidróxi-carboxílico, *e.g.*, ácido cítrico, é usado para formar quelatos com os cátions metálicos provenientes do sal precursor. Na presença de um poli-hidróxi-álcool, *e.g.*, etileno glicol, esses quelatos reagem com o álcool para formar ésteres e água como produtos. Quando a mistura é aquecida, uma poliesterificação ocorre na solução líquida gerando uma solução coloidal homogênea (sol), na qual os íons são uniformemente distribuídos pela matriz polimérica orgânica. Com a remoção do solvente, uma resina intermediária é formada. Finalmente, a

estrutura óxida é obtida pela remoção das substâncias orgânicas por meio de uma calcinação (QUINELATO *et al.*, 2001).

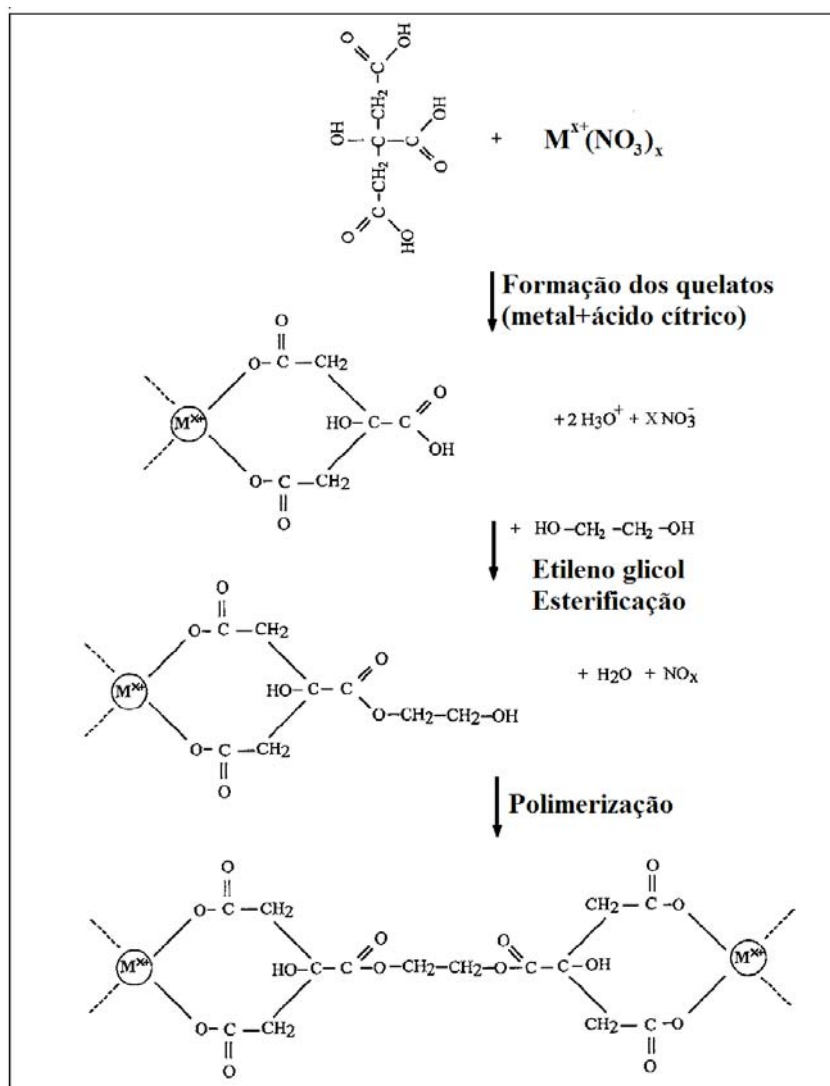


Figura 2.4 – Reações químicas envolvidas na rota do complexo polimerizável, empregada para síntese de perovskitas (Adaptado de QUINELATO *et al.*, 2001).

A imobilização do complexo metálico na cadeia polimérica rígida reduz a segregação de íons metálicos, assegurando composição homogênea, que é verificada pela formação de uma fase óxida pura e multicomponente (*i.e.*, multimetálica) após a calcinação (LIN *et al.*, 2007). A viscosidade e a massa molar do polímero podem ser ajustadas ao se variar a temperatura de síntese e a razão molar entre o ácido cítrico e

etileno glicol. Além disso, o uso do ácido cítrico não é por acaso, devido ao fato dele possuir três grupos carboxílicos e um alcoólico numa mesma molécula, esse composto é capaz de formar quelatos estáveis com os mais diversos tipos de íons metálicos.

A maioria das dificuldades e desvantagens presentes em outros métodos sol-gel (*e.g.*, sol-gel a base de alcóxidos), tais como o alto custo, toxicidade e heterogeneidade, pode ser evitada na RCP. Portanto, a rota do complexo polimerizável se mostra versátil e prática para a preparação de materiais aplicáveis na catálise.

Em acordo ao exposto, CIFÀ *et al.* (2003) afirmam que as rotas envolvendo a utilização ácido cítrico oferecem como vantagens: possibilidade de sintetizar óxidos mistos em uma larga escala de composição, uso de baixas temperaturas, ótimo controle da estequiometria, excelente distribuição dos metais na rede cristalina do produto final e a formação de materiais com tamanho de partícula pequeno. Além disso, o emprego de nitratos metálicos como precursores (ao invés de acetatos, cloretos ou outros), é vantajoso devido à sua ótima solubilidade, mas em contrapartida, possui o inconveniente de liberar óxidos nitrogenados durante as etapas de preparação.

POPA e colaboradores (POPA e KAKIHANA, 2002 e POPA e CALDERON-MORENO, 2009) estudaram categoricamente a síntese da perovskita LaCoO_3 pela RCP, mostrando inicialmente que o emprego de ácido cítrico e etileno glicol como agentes de complexação e polimerização, produzem um catalisador com distribuição muito mais uniforme do tamanho dos grãos e mais homogênea da microestrutura do que sem a utilização do etileno glicol, cuja síntese é conhecida como método do citrato amorfo. As micrografias da Figura 2.5 ilustram bem essas diferenças. Posteriormente acompanharam todo o processo de cristalização das nanopartículas de LaCoO_3 a partir do precursor amorfo em diferentes temperaturas de calcinação, fazendo uso da microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução, difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman e energia dispersiva (EDX) e demonstraram a obtenção de perovskita com fase única, livre de carbono amorfo e sem a presença de agregados policristalinos já a 550 °C. Com o aumento gradativo da temperatura de calcinação até 900 °C, os resultados de DRX e as imagens de microscopia mostraram o aumento do

tamanho médio das nanopartículas em função do aparecimento de efeitos de domínios de borda, contornos de grãos e sinterização.

Os resultados observados por POPA e colaboradores podem encontrar aplicação na produção de diferentes nanocatalisadores cerâmicos a base de LaCoO_3 , incluindo, soluções sólidas $\text{LaM}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ com outros metais de transição ou do grupo II ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$), para formar estruturas homogêneas e de fase única.

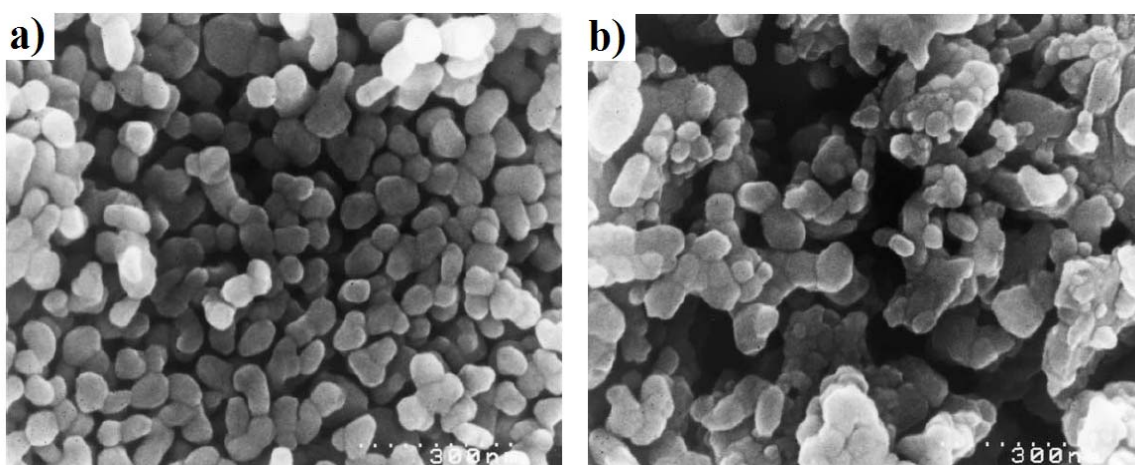


Figura 2.5 – Micrografias do óxido perovskita LaCoO_3 calcinado a $T = 700^\circ\text{C}$ e preparado pela (a) rota do complexo polimerizável e (b) rota do citrato amorfo (Adaptado de POPA e KAKIHANA, 2002).

O método de síntese pela RCP parte de uma solução cujos cátions de interesse são complexados e separados do solvente por uma secagem. Outras metodologias que também partem de soluções têm sido empregadas para a síntese de perovskitas e podem ser classificadas, segundo TWU *et al.*, (1993), na maneira com que o solvente é removido, *e.g.*, por meio da precipitação dos sólidos e retirada do solvente por filtração ou centrifugação; ou por meio de processos térmicos como a evaporação, sublimação e combustão.

No método de liofilização, se parte de uma solução, que é congelada e posteriormente exposta a vácuo para sublimação do solvente; esse procedimento

provavelmente é o que mantém melhor a homogeneidade original presente na solução, resultando em um precursor óxido a baixas temperaturas. Contudo, necessita-se de equipamento especializado e relativamente complexo. Outro método de síntese de perovskitas a partir de solução é o método do aerossol, o qual aumenta a velocidade de evaporação do solvente ao utilizar a técnica de *spray-drying*, que corresponderia a uma pulverização da solução (ALVAREZ, 1999).

Já o processo de combustão, envolve a queima de uma solução homogênea contendo os precursores e é caracterizado pelo emprego de elevadas temperaturas, rápidas taxas e curto tempo de reação e relativamente baixos custos. Essa técnica usa equipamentos simples e é capaz de formar óxidos de estrutura espinélica ou perovskita com alta pureza e com tamanho de partícula controlável (PATIL *et al.*, 2002).

Há também uma metodologia muito aplicada para a síntese de materiais cerâmicos que não emprega soluções. É o método cerâmico, de grande simplicidade e baseado na mistura mecânica de óxidos simples ou de precursores adequados; a mistura obtida geralmente é submetida a uma temperatura elevada para completar a reação entre as fases simples, o que ocasiona uma drástica perda de área específica (ALVAREZ, 1999). Além disso, os sólidos obtidos por esse método possuem pouca homogeneidade, devido à ineficiência da mistura física frente às ligações químicas que ocorrem com os metais precursores nos métodos em solução, *e.g.*, RCP.

2.4. PEROVSKITAS COMO PRECURSORES CATALÍTICOS

Catalisadores suportados têm sido desenvolvidos empregando-se os mais diversos tipos de suporte e as mais diferentes técnicas de síntese a fim de alcançarem uma condição de alta dispersão, que possibilitem excelente atividade e seletividade para as reações investigadas, além de uma alta estabilidade promovida, por exemplo, pela resistência à formação de coque. No entanto, óxidos mistos de estrutura perovskita podem também ser utilizados como precursores catalíticos ao serem submetidos a algum pré-tratamento que modifique sua estrutura e faça surgir espécies ativas.

Na busca por catalisadores ativos para a oxidação parcial, reforma a vapor e reforma oxidativa de hidrocarbonetos, os precursores óxidos do tipo perovskita ABO_3 , sendo A e B geralmente cátions terras-raras trivalentes e metais de transição, respectivamente, são ótimos candidatos. Isso porque tais sistemas exibem estabilidade térmica elevada em uma ampla faixa de temperatura, assim como alta capacidade de estocagem e condutividade do íon oxigênio (MULLER *et al.*, 1994).

Os precursores do tipo perovskita não apenas preenchem os requisitos de estabilidade para as reações de oxidação e reforma, mas atuam também como suporte de partículas ativas formadas por redução prévia ou mesmo *in situ* dos cátions B, formando cristalitos metálicos bem dispersos e estáveis sobre a matriz óxida AO_x (GOLDWASSER *et al.*, 2003, PEÑA e FIERRO, 2001). Este tipo de transformação é muito importante sob condições reacionais redutoras, nas quais o uso de perovskitas pode permitir a estabilização de pequenas partículas metálicas durante a própria reação.

Conforme indicado na literatura, muitos metais de transição mostram atividade para a oxidação parcial catalítica e reações de reforma a vapor, o que significa que eles podem ser fortes candidatos para compor a estrutura de perovskitas aplicadas à geração de gás de síntese a partir do metano. O estudo da perovskita $LaCoO_3$ e outras estruturas derivadas de substituições parciais por cério e cobre nos sítios de La e Co, respectivamente, apresenta perspectivas interessantes. A princípio porque $LaCoO_3$ tem um alto fator de tolerância $t = 0,883$, o qual permite a formação de cristalitos puros de perovskita com facilidade (QI *et al.*, 2005). Além disso, para esse óxido, ambos os sítios A e B podem ser facilmente substituídos, levando a estados de valência mistos e um aumento na mobilidade do oxigênio na rede (PEÑA e FIERRO, 2001).

Em adição, o metal lantânio como componente do sítio A tem efeito promotor sobre a estabilidade térmica e atividade catalítica, conforme sugerido por MAWDSLEY *et al.* (2003) e NAVARRO *et al.* (2007). Dada a aplicação de $LaCoO_3$ como um precursor catalítico, o surgimento de La_2O_3 sob condições reacionais é um fato provável e essa espécie é tida como irreduzível e apresenta a vantagem de não formar fases reduzidas que poderiam recobrir os sítios do metal ativo para a reação (RUCKENSTEIN e WANG, 1999). Também há indícios de que La_2O_3 promove a

ativação de CO₂ e favorece a reação entre CH₄ e CO₂, cujo papel na oxidação parcial de CH₄ é de extrema importância por aumentar a seletividade a CO e H₂ (NAKAGAWA *et al.*, 1998).

O emprego do cobalto, um metal não-nobre, como ocupante do sítio B da perovskita é motivado por sua fácil disponibilidade e baixo custo quando comparado a metais nobres como platina e paládio, apesar de não apresentar a mesma atividade que estes últimos. De maneira geral, a ordem de atividade dos metais para a reforma a vapor de metano é apontada como Ru ≈ Rh > Ni > Ir > Pd ≈ Pt » Co ≈ Fe e para a reforma seca de metano como Ru > Rh, Ni, Ir > Pt > Pd, de maneira que a similaridade entre as ordens de atividade dos metais para a oxidação parcial, reforma a vapor e reforma seca de metano é aparente (TSANG *et al.*, 1995).

Embora cobalto ocupe as posições mais baixas da sequência sugerida acima, este metal não tem sido tão estudado como níquel e metais nobres. Além disso, investigações têm mostrado uma considerável atividade de Co/TiO₂ (TAKANABE *et al.*, 2005) e Co/Al₂O₃ (RUCKENSTEIN e WANG, 2002) para a reação de reforma seca de metano, síntese de Fischer-Tropsch (JACOBS *et al.*, 2003 e ENACHE *et al.*, 2004) e reforma de etanol (BATISTA *et al.*, 2006).

PROFETI *et al.* (2008) provaram, por exemplo, que apesar de Co/Al₂O₃ ter uma baixa atividade para gerar H₂ pela reforma a vapor de metano, se comparado a Pt-Co/Al₂O₃, Ir-Co/Al₂O₃, Pd-Co/Al₂O₃ e Ru-Co/Al₂O₃ (3% m/m de metal nobre), a sua presença no catalisador aumenta a reação de deslocamento gás-água favorecendo a obtenção de H₂ e CO₂. Esses autores também demonstraram que a causa da baixa atividade de cobalto está associada ao seu grau de redução e a estabilidade dos seus sítios metálicos.

Em outras palavras, a reoxidação do cobalto em meio reacional parece ser o principal responsável pela desativação dos catalisadores contendo este metal. Conseguir mantê-lo reduzido e na forma de partículas metálicas estáveis pode ser a chave para se obter um catalisador de cobalto ativo e seletivo.

Sabendo-se da importância do lantânio e cobalto como metais para ocupar as posições A e B do sítio da perovskita, as substituições parciais desses metais na estrutura óxida podem ser uma alternativa para melhorar a atividade catalítica por meio de mudanças estruturais e interações entre os elementos. Nesse sentido, cobre como substituinte de cobalto pode eventualmente propiciar um aumento na redutibilidade do cobalto e criar interações sinérgicas Co-Cu, como descrito anteriormente na seção 2.2 (item *Substituição parcial dos cátions A e B*).

Além disso, uma das propriedades conhecidas do cobre é a de evitar a formação de coque, podendo, este metal se tornar uma ferramenta contra a desativação catalítica. Como argumento para esta afirmação, vale enfatizar que o sistema bimetálico $\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,9}/\text{CeO}_2\text{-YSZ}$, estudado por LEE *et al.* (2005), apresentou deposição de carbono na ordem de 5% após exposição a CH_4 , enquanto o sistema sem cobre, *i.e.*, $\text{Co}/\text{CeO}_2\text{-YSZ}$, teve ganho de massa de 200% nas mesmas condições. A presença de cobre, segundo os autores, mesmo em pequena quantidade foi capaz de aumentar a resistência à formação de coque, e um efeito sinérgico entre Cu-Co parece ter promovido a alta tolerância à deposição de carbono (oferecida por cobre) e alta estabilidade térmica (promovida por cobalto).

No entanto, devido à baixa atividade de cobre para romper ligações C-H, a adição de CeO_2 como sugerido em outro trabalho (LEE *et al.*, 2004), pode ser uma maneira de aumentar o desempenho catalítico, devido às propriedades redox da céria.

Portanto, é preciso ter em mente que o desenvolvimento de sistemas catalíticos envolvendo óxidos mistos do tipo perovskita, empregando lantânio, cobalto, cério e cobre pode ser muito interessante, dadas as inúmeras propriedades que estes metais possuem e os possíveis efeitos que podem surgir decorrentes de suas interações em uma mesma estrutura. Essa idéia é na realidade uma das motivações que levaram ao desenvolvimento desta tese.

As idéias acima expostas buscam justificar as escolhas realizadas para compor os precursores do tipo perovskita de interesse no presente estudo, e a seguir são apresentados alguns sistemas catalíticos envolvendo o uso de perovskitas como

precursores a fim agregar conhecimento e auxiliar no entendimento dos sistemas investigados.

Um dos trabalhos pioneiros envolvendo o uso da perovskita LaCoO_3 como um precursor catalítico para a oxidação parcial de metano foi desenvolvido por SLAGTERN e OLSBYE (1994), juntamente com a aplicação de outras perovskitas LaMO_3 ($M = \text{Ni}$ e Rh). O sistema LaCoO_3 sob mistura $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/4$ a 800°C apresentou conversão inicial de CH_4 de 25% com predomínio a CO_2 , mas após 30 h de reação ocorreu uma ativação catalítica que elevou a conversão de CH_4 a níveis de 90% e seletividade quase exclusiva a gás de síntese. A ativação *in situ* foi atribuída, segundo os autores, à formação de Co^0 disperso sobre La_2O_3 , conforme sugerido por DRX. O desempenho desse catalisador teria sido inferior a LaRhO_3 , mas superior a LaNiO_3 durante as 40 h após a ativação, provavelmente devido à menor deposição de coque.

O sistema $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) preparado pela RCP, foi empregado para a produção de gás de síntese por meio da oxidação parcial combinada com a reforma seca de metano ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CO}_2 = 4/2/1$) e os precursores foram ativados por redução prévia em H_2 a 700°C por 8 h (GOLDWASSER *et al.*, 2005). Os sólidos sintetizados foram cristalinos, homogêneos, puros e com estrutura bem definida e mostraram maior atividade em função do maior conteúdo de cobalto na ordem $\text{LaCoO}_3 > \text{LaCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3 > \text{LaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3 > \text{LaFeO}_3$. A esse comportamento foi atribuída a dispersão de cobalto metálico sobre a matriz La_2O_3 , confirmada por DRX, que mostrou o menor tamanho médio de cristalito de Co^0 para o precursor LaCoO_3 (13,6 nm), o qual promoveu ambas as conversões de CH_4 e CO_2 e inibiu a oxidação total de CH_4 , favorecendo o aumento da razão H_2/CH_4 convertido. De acordo com os autores, um efeito sinérgico entre Fe e Co parece existir para $\text{LaCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, desde que sob condições experimentais otimizadas esse precursor mostrou alta atividade e seletividade com razão $\text{H}_2/\text{CO} \approx 2$, possivelmente devido à maior concentração de oxigênio sobre a superfície da perovskita como evidenciado por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) e de emissão com plasma (ICP).

Um outro sistema envolvendo perovskita com cobalto e ferro ($\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$) foi estudado por BEDEL *et al.* (2003) para aplicação em temperaturas moderadas de

250 a 340 °C na síntese de Fischer-Tropsch. Foi verificada a obtenção de catalisadores ativos por meio de uma redução parcial e controlada do cobalto em fluxo de 10% H₂/N₂ (a 450 °C, 2 °C/min), de forma a gerar pequenos clusters de Co⁰ com diâmetro < 10 nm suportados sobre a perovskita deficiente em cobalto. A natureza metálica das partículas de cobalto foi comprovada por estudos magnéticos e a conservação da estrutura perovskita deficiente em cobalto verificada por DRX. Os autores mostraram que para $x \geq 0,5$ a perovskita romboédrica formada foi inativa em função de sua redução parcial consistir apenas de Co³⁺ a Co²⁺, mas para $x < 0,5$ os sistemas foram ativos e constituídos de perovskitas ortorrômbicas deficientes em cobalto, mas estáveis, com formação de uma fase metálica altamente dispersa sobre essa perovskita.

O estudo acima também mostrou a influência das condições de síntese sobre a ativação do precursor. Quando LaCo_{0,4}Fe_{0,6}O₃ foi calcinado a 600 °C, um máximo de 8,6% m/m de Co⁰ pôde ser extraído da fase óxida, mas ao ser calcinado a 750 °C, apenas 2% de cobalto pôde ser ativado. BEDEL *et al.* (2003) afirmaram que a quantidade de metal extraído está relacionada com a estabilidade do precursor perovskita e que um pequeno tamanho de partícula metálica pode ser garantido por um processo de redução controlado sobre uma estrutura bem cristalina.

NAVARRO *et al.* (2007) compararam o emprego dos precursores LaCoO₃ e 1%Ru/LaCoO₃ na reforma oxidativa do diesel alimentando os reagentes na razão molar H₂O/O₂/C = 6/1/2 e GHSV = 20 000 h⁻¹. Os precursores foram pré-tratados apenas com hélio a 850 °C, provocando um enriquecimento de cobalto na superfície de LaCoO₃, como indicado por XPS devido à formação superficial de Co₃O₄, situação contrária a do catalisador com metal nobre, que apresentou empobrecimento de cobalto. A atividade inicial a 850 °C foi alta (100% de conversão de CH₄) e igual para ambos os catalisadores, persistindo durante o teste, porém o rendimento a H₂ foi maior para a perovskita pura, como pode ser visualizado na Figura 2.6, e foi atribuído pelos autores à maior concentração de cobalto na superfície obtida com o pré-tratamento. No entanto, a distribuição de produtos mudou com o tempo e o rendimento a H₂ de Ru/LaCoO₃ superou levemente o da perovskita pura, mostrando-se também mais estável.

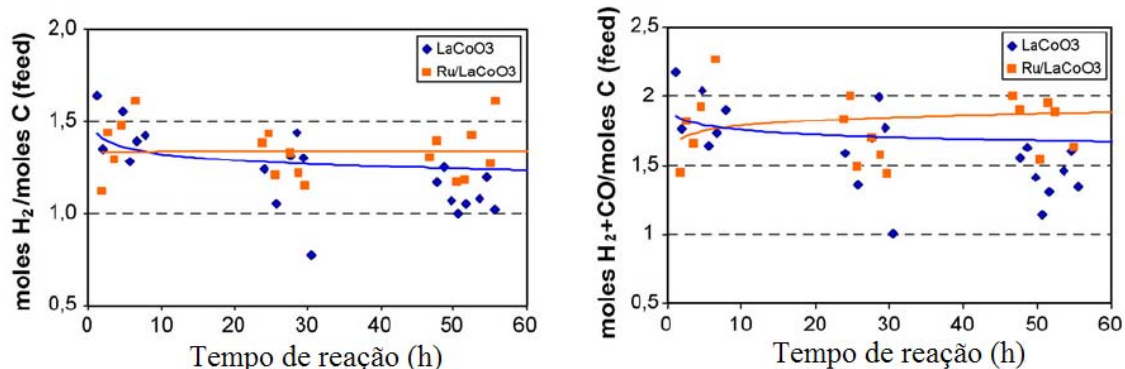


Figura 2.6 – Rendimento em H₂ para a reforma oxidativa de diesel (H₂O/O₂/C = 6/1/2) sobre precursores LaCoO₃ e Ru/LaCoO₃ em função do tempo, GHSV = 20 000 h⁻¹, 850 °C, 60 h (Adaptado de NAVARRO *et al.*, 2007).

As análises de DRX e XPS dos catalisadores pós-reação revelaram uma inversão na concentração de cobalto superficial dos catalisadores, *i.e.*, Ru/LaCoO₃ apresentou maior exposição de cobalto e maior contato cobalto/lantânio do que LaCoO₃ (NAVARRO *et al.*, 2007). Além disso, a fase Co⁰, ativa para a reação, mostrou-se mais dispersa para o catalisador com metal nobre, cujo tamanho de cristalito de Co⁰ foi 36 nm (contra 43 nm de LaCoO₃). Segundo os autores, a dispersão metálica de cobalto sobre a superfície de La₂O₃ teve um papel essencial no comportamento catalítico derivado dos precursores, e nesse aspecto, o metal nobre contribuiu muito mais em promover a dispersão e evitar a sinterização do cobalto reduzido *in situ*, do que promover a conversão dos hidrocarbonetos. O resultado foi a maior estabilidade no rendimento de H₂ e CO durante as 60 h de reação.

Uma distribuição metálica homogênea de cobre-cobalto foi apontada como a chave para a síntese de alcoóis superiores, desde que a aproximação dos íons cobre e cobalto da ordem de distâncias atômicas, em catalisadores reduzidos, parece constituir o centro ativo para a síntese de alcoóis (XIAODING *et al.*, 1987). Por esse motivo, óxidos mistos com estrutura perovskita têm sido empregados como precursores na tentativa de produzir ligas metálicas cobre-cobalto bem dispersas.

Com esse intuito, TIEN-THAO *et al.* (2006) examinaram uma série de perovskitas de morfologia nanocristalina $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ parcialmente reduzidas em hidrogênio, na síntese de alcoóis a partir de gás de síntese ($\text{H}_2/\text{CO} = 2$). Foi verificado que sob as condições redutoras do pré-tratamento, parte dos íons de cobalto e cobre superficiais foram diretamente reduzidos em temperaturas relativamente baixas (200-400 °C) a estados metálicos dispersos sobre uma matriz de óxidos intermediários. Os resultados catalíticos apontaram o precursor $\text{LaCo}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_3$ como o mais promissor, atingindo seletividade de 49,5% a alcoóis $\geq \text{C}_2\text{-OH}$ (além de metanol e metano) e produtividade de $49,6 \text{ mg}_{\text{alcoóis}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$. De acordo com os autores, a existência de uma forte interação entre cobalto e cobre na estrutura perovskita aumenta a dispersão metálica de cobalto e evita a sinterização de cobre.

Como pode ser notado, os sistemas propostos acima possuem algo muito importante em comum: resultados bem sucedidos por ter se produzido um sistema no qual o metal ativo cobalto parece estar disperso e estável, seja pela presença ou não de um metal nobre. O fato é que a estabilização das partículas metálicas da fase ativa parece contribuir e muito para a atividade do catalisador com cobalto.

Existem na literatura, alguns trabalhos envolvendo o emprego do precursor perovskita LaCoO_3 na oxidação parcial de metano, mas que não levaram a resultados satisfatórios, ou seja, indicaram uma baixa atividade e seletividade para este material. Cabe aqui citar LAGO *et al.* (1997) e ARAUJO *et al.* (2005), os quais verificaram uma preferência da reação de oxidação total de CH_4 em relação à oxidação parcial sobre LaCoO_3 previamente reduzido em H_2 , devido à reoxidação do cobalto sob as condições reacionais de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{inerte} = 2/1/4$. Esse fato foi atribuído à forte interação Co-O-La, que propicia o retorno de Co previamente reduzido à estrutura óxida nas condições de reação. Sem cobalto metálico o catalisador se tornou inativo.

No entanto, ao lidar com óxidos mistos do tipo perovskita, algumas estratégias são viáveis para tentar contornar essa situação. Como esse tipo de material possui flexibilidade estrutural, então é possível realizar a substituição parcial dos cátions La e Co, no sentido de melhorar o seu desempenho para a reação de oxidação parcial de CH_4 . Lantânio, por exemplo, pode ser parcialmente substituído por cério, cujas propriedades

dentro de uma estrutura cristalina óxida podem contribuir para o desempenho da reação. Por outro lado, cobalto pode ser substituído parcialmente por cobre, na tentativa de aumentar a redutibilidade do precursor ou promover algum efeito sinérgico que tenha influência positiva sobre a atividade, seletividade e/ou estabilidade do catalisador.

Outra limitação envolvida na aplicação dos óxidos do tipo perovskita, seja na forma óxida, ou como precursor catalítico, tem sido algumas vezes a baixa área específica obtida em função das altas temperaturas de calcinação. Um dos métodos mais promissores de aumentar a área específica tem sido suportar a perovskita sobre matrizes sólidas porosas tais como Al_2O_3 (ROSMANINHO *et al.*, 2010), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ (LIOTTA *et al.*, 2004), SiO_2 (NGUYEN, *et al.*, 2002), $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ (ALIFANTI *et al.*, 2007), ZrO_2 (VILLORIA *et al.*, 2008) e peneiras moleculares (MAKSHINA *et al.*, 2008).

Produção de nanotubos de carbono (NTC)

Apesar do objetivo desta tese não ser voltada para a produção de nanotubos de carbono a partir de um precursor catalítico, a formação de NTC foi verificada em alguns precursores empregados sob determinadas condições reacionais. Portanto, nesse sentido vale ressaltar alguns trabalhos que empregaram perovskitas para a síntese de NTC e agregar alguns conhecimentos e características observadas em tais sistemas ao presente estudo.

Em função de suas extraordinárias propriedades mecânicas e eletrônicas, os nanotubos de carbono (NTC) têm sido considerados um dos mais promissores materiais produzidos em nanoescala (MOODLEY *et al.*, 2009), oferecendo a possibilidade de aplicações em inúmeras áreas da ciência, em especial na catálise. Os NTC podem ser empregados como suporte de partículas metálicas para diversas reações, como catalisador na decomposição de metano (SERP *et al.*, 2003), ou ainda atuar como um nanorreator com nanopartículas metálicas depositas em seu interior num efeito de confinamento capaz de aumentar a atividade e/ou seletividade catalítica, como observado por PAN *et al.* (2007) ao confinar nanopartículas de ródio dentro de NTC para a produção de etanol a partir de gás de síntese (esquema da Figura 2.7).

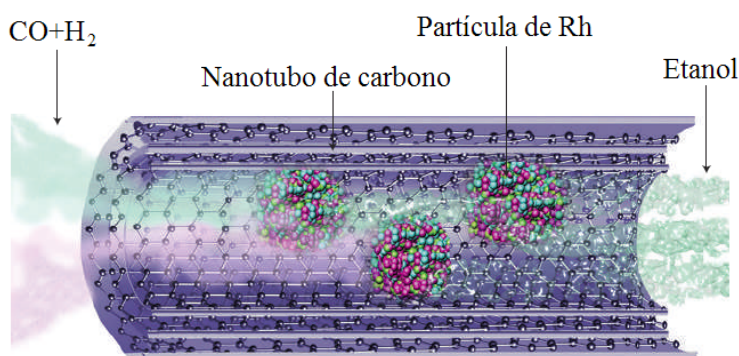


Figura 2.7 – Esquema de um nanotubo de carbono atuando como um reator na síntese de etanol a partir de gás de síntese (Adaptado de PAN *et al.*, 2007).

As rotas para produção de NTC mais utilizadas são a descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor (DQV), cada uma com vantagens e desvantagens e capacidade de produzir materiais de natureza diferente. As limitações impostas pelas duas primeiras técnicas levaram ao desenvolvimento da DQV, onde os NTC são formados pela decomposição de um gás, fonte de carbono, na presença de um catalisador (OLIVEIRA, 2009). Para esta técnica, os principais metais utilizados como catalisadores são ferro, cobalto e níquel sobre os mais variados suportes, *e.g.*, MgO, SiO₂, CaO, ZrO₂, Al₂O₃, além do emprego de promotores, como por exemplo, molibdênio (MOURA *et al.*, 2008).

Outra estratégia tem sido o uso de óxidos ou soluções sólidas óxidas como precursores capazes de gerar catalisadores com fase metálica uniformemente distribuída e ativa para a formação dos NTC. Dentre essas investigações, algumas incluem o emprego de óxidos mistos do tipo perovskita como precursores catalíticos. MOURA *et al.* (2008) destacam como vantagens do uso de precursores do tipo perovskita: (i) a estequiometria do precursor é altamente controlável permitindo a concentração desejável dos metais no catalisador, (ii) os metais do sítio B são homogeneamente distribuídos sobre o óxido formado com o pré-tratamento de ativação, (iii) a dispersão metálica pode ser controlada pelas condições de redução.

THIELE *et al.* (2009) aplicaram a perovskita $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ impregnada com ferro na DQV utilizando acetileno como fonte de carbono e obtiveram crescimento bem sucedido de nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNT, do inglês *multi-wall carbon nanotube*) para a síntese abaixo de $700\text{ }^\circ\text{C}$, sem decompor a estrutura perovskita, já que o ferro atuou como substrato para o crescimento dos NTC, “protegendo” a perovskita. O material resultante (NTC + perovskita) foi ainda utilizado para preparar eletrodo de célula a combustível, o qual se mostrou capaz de catalisar a reação de redução de oxigênio com grande sucesso. A síntese de NTC realizada a $750\text{ }^\circ\text{C}$ levou à redução da perovskita pelo H_2 produzido na decomposição do etileno, e cobalto metálico atuou como centro de nucleação para a formação de NTC. Nessas condições, foi verificada a formação preferencial de NTC do tipo bambu, que segundo os autores é mais cataliticamente ativo ao possibilitar grande arraste de metal ao longo da formação do nanotubo.

Em outro trabalho, MOURA *et al.* (2008) investigaram a formação de NTC sobre $\text{LaFe}_x\text{Mo}_y\text{Mn}_z\text{O}_3$ na DQV, usando $20\% \text{CH}_4/\text{Ar}$ como fonte de carbono, e foram motivados a procurar uma alternativa para a obtenção de nanotubos de carbono de camada simples (SWCNT, do inglês *single-wall carbon nanotube*), dado que óxidos e soluções sólidas óxidas, incluindo perovskitas, produzem majoritariamente MWCNT. Os autores observaram que perovskitas dispersas sobre o suporte Al_2O_3 renderam maiores depósitos de carbono ($g_{\text{carbono}}/g_{\text{Fe}}$), os quais foram identificados como NTC de pequenos diâmetros, provavelmente de uma e duas camadas.

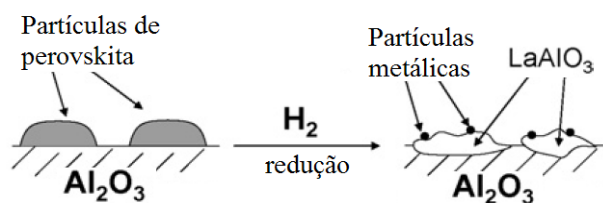


Figura 2.8 – Formação de pequenas partículas metálicas ao reduzir o precursor óxido do tipo perovskita disperso sobre o suporte Al_2O_3 (Adaptado de MOURA *et al.*, 2008).

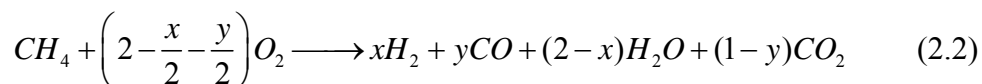
A esse resultado foi atribuído o forte efeito de isolamento da matriz Al_2O_3 sobre as partículas metálicas de FeMo, mantendo-as dispersas, prevenindo a sinterização e estabilizando a sua configuração nanométrica durante o processo de redução (ativação), conforme sugerido na Figura 2.8. Com a existência de menores partículas metálicas, menores são os diâmetros de NTC formados a partir delas.

2.5. MECANISMOS DA OXIDAÇÃO PARCIAL DE METANO

Mediante as características apresentadas para os óxidos do tipo perovskita, cuja estrutura chama a atenção pela grande flexibilidade, nota-se a importância dessa classe de materiais para a catálise. E ao passo que conhecer a estrutura do catalisador torna possível entender e prever o comportamento das espécies que o compõem durante uma reação química, foi sugerida a reação de oxidação parcial de metano como um meio de propiciar o estudo das propriedades e potencialidades de precursores com estrutura perovskita.

Os mecanismos para essa reação são amplamente discutidos na literatura, e esta seção busca apresentar de maneira sucinta os aspectos mais importantes desta questão. São reportados dois mecanismos, um direto e outro indireto. No mecanismo direto, é assumido que H_2 e CO são produtos de reação formados por oxidação parcial na presença de O_2 proveniente da fase gasosa.

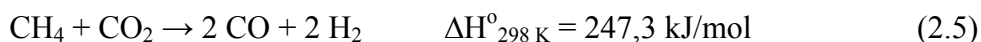
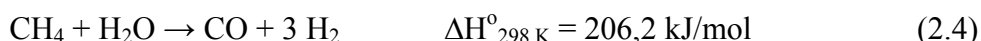
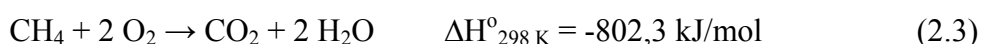
A reação (2.2) mostra o mecanismo direto incluindo a formação competitiva de H_2O e CO_2 (HORN *et al.*, 2007):



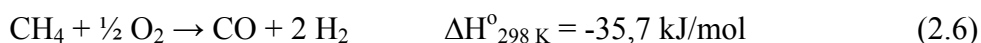
Por outro lado, o mecanismo indireto é bem representado pela constatação pioneira de PRETTRE *et al.* (1946) *apud* PEÑA *et al.* (1996), na qual os autores verificaram um perfil de temperatura ao longo do leito catalítico, sugerindo reações exotérmicas seguidas por endotérmicas. Segundo os autores, o processo exotérmico no começo do leito catalítico correspondeu à combustão de CH_4 , gerando CO_2 e H_2O ;

enquanto o processo endotérmico sequencial foi atribuído à reforma de CH₄ não reagido com H₂O e CO₂, produzindo H₂ e CO. Nesse estudo, a composição do gás na saída do reator concordou com os cálculos termodinâmicos baseados na temperatura de saída do leito, com conversão quase completa de CH₄ em altas temperaturas.

As reações envolvidas no mecanismo indireto compreendem a:



Globalmente, o somatório dessas reações fornece a reação da oxidação parcial de CH₄, ou seja:



Dependendo das condições experimentais e dos catalisadores, diferentes produtos são obtidos e, portanto, diferentes mecanismos são apontados. Alguns autores reportam o mecanismo direto, outros encontram evidências para o mecanismo indireto, enquanto outros assumem ambos.

Por meio de experimentos reacionais com programação de temperatura (TPSR) na oxidação parcial de metano (CH₄/O₂/He = 2/1/97), PASSOS *et al.* (2006) verificaram o mecanismo indireto sobre Pt/CeO₂, Pt/Al₂O₃ e Pt/ZrO₂, pois esses materiais apresentaram atividade para a oxidação total de CH₄ entre 300 e 400 °C, seguida em maiores temperaturas pelas reações de reforma, que geraram H₂ e CO. Entretanto, o catalisador Pt/Y₂O₃ apenas apresentou atividade a T > 480 °C, com consumo de CH₄ e O₂ e formação de H₂, CO, H₂O e CO₂. Em temperaturas mais elevadas a reforma seca foi mais favorecida do que a reforma a vapor, indicada pelo maior consumo de CO₂ do que de H₂O. Com esse exemplo, fica frisada a importância de experimentos de TPSR na avaliação mecanística da reação.

CIMINO *et al.* (2005) constataram um perfil de temperatura ao longo do leito catalítico de 1,05% Rh-LaCoO₃/La-γ-Al₂O₃/Cordierita investigado na oxidação parcial

de CH₄ sob CH₄/O₂ = 1,67, que associado à distribuição dos produtos levou os autores à conclusão de que provavelmente o mecanismo reacional compreendia a combinação dos mecanismos direto e indireto, com o último envolvendo a oxidação total de CH₄ sobre os sítios da perovskita, seguida pelas reformas endotérmicas de CH₄ não-reagido e reação de deslocamento gás-água favorecidas pelo metal nobre Rh.

Como exposto, as investigações acima ilustram os diferentes caminhos pelos quais a oxidação parcial de metano se processa. No caso dos catalisadores óxidos mistos do tipo perovskita propostos no presente trabalho, se buscará investigar por qual mecanismo a reação se processa e como a estrutura do precursor perovskita estará contribuindo para as etapas da reação.

2.6. MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE CARBONO FILAMENTOSO

O carbono tem a capacidade de formar estruturas com formatos e propriedades diferentes, tais como: grafite, diamante, fulerenos e nanotubos, devido à sua capacidade de se ligar a outros átomos de carbono de distintas maneiras. E isso ocorre pois esse elemento possui configuração eletrônica 1s² 2s² 2p² e os orbitais de valência 2s e 2p podem se misturar para formar três orbitais híbridos: sp¹, sp² e sp³ (OLIVEIRA, 2009).

O grafite consiste na sobreposição de folhas de grafeno que interagem fracamente por forças de van der Waals; no grafeno, cada átomo de carbono, com hibridização sp², se liga a outros três formando uma rede bidimensional de anéis hexagonais. No diamante, cada átomo de carbono, com hibridização sp³, se liga a outros quatro formando um arranjo espacial tetraédrico estável e rígido. Os fulerenos são estruturas fechadas, convexas, compostas por faces pentagonais e hexagonais, formadas por átomos de carbono com hibridização sp² e se assemelham espacialmente a uma bola de futebol (OLIVEIRA, 2009).

O nanotubo de carbono (NTC), por sua vez, é formado pelo enrolamento de folhas de grafeno em torno de um eixo central, sendo possível haver um único grafeno (Figura 2.9a) ou múltiplos (Figura 2.9b). O diâmetro interno dos SWCNT pode variar de 0,4 a 2,5 nm e o comprimento pode chegar a milímetros; já os MWCNT chegam a ter

dezenas de camadas e o diâmetro pode alcançar 100 nm; assim como no grafite, as folhas de grafeno dos MWCNT são mantidas juntas por interações do tipo van der Waals, mas o espaçamento entre os tubos concêntricos é de 0,34 nm (DELMOTTE e RUBIO, 2002). Outro tipo de carbono filamental é a nanofibra (NFC), nas quais as folhas de grafeno se arranjam por empilhamento, sendo comuns diâmetros grandes, geralmente maiores do que 100 nm (Figura 2.9b).

Segundo He *et al.* (2010), recentemente NTC e NFC com estruturas especiais diferentes dos convencionais retos têm atraído imenso interesse em função da abundância de propriedades físicas e químicas que podem ser observadas em suas estruturas, tais como os NTC do tipo bambu (Figura 2.9d,e), os quais possuem muitos compartimentos ocos semelhantes ao caule de um bambu; NFC do tipo *octopus* (Figura 2.9c), que possui filamentos com origem em uma mesma partícula metálica; NFC *herringbone* ou espinha de peixe (Figura 2.9e), que possui um ângulo $0 < \alpha < 90^\circ$ entre a direção das folhas de grafeno e o eixo da nanofibra, podendo ser oca ou não.

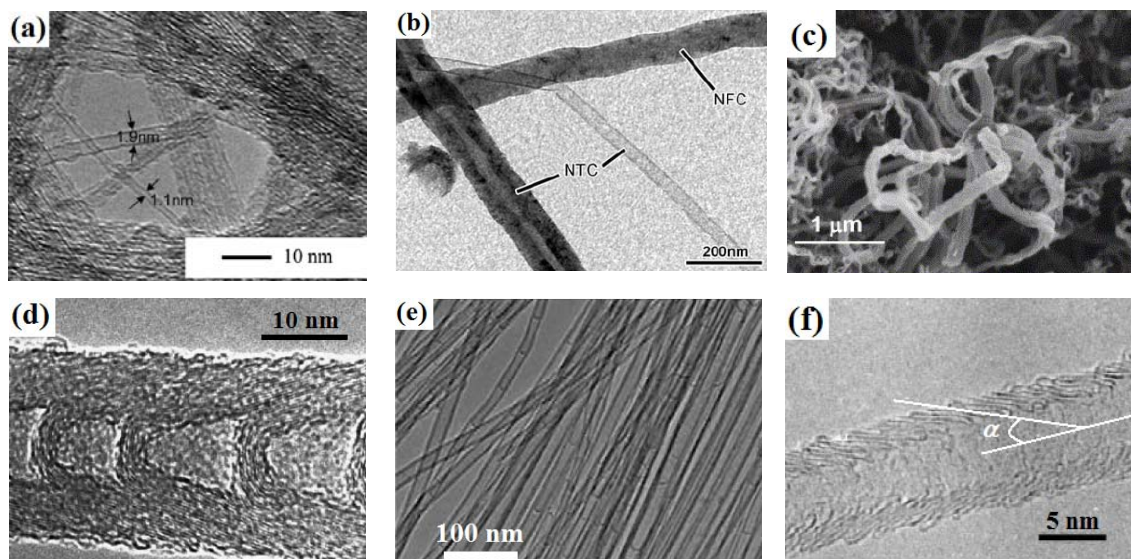


Figura 2.9 – Diferentes tipos de estruturas filamentosas de carbono: (a) SWCNT (Adap. de MERCHAN-MERCHAN *et al.*, 2010); (b) NTC e NFC (Adaptado de PAN *et al.*, 2004); (c) NFC do tipo *octopus* (Adap. de PHAM-HUU *et al.*, 2006); (d, e) NTC do tipo bambu (Adap. de LIN *et al.*, 2005 e XU *et al.*, 2010, respectivamente); (f) NFC do tipo espinha de peixe – *herringbone* – oca (Adap. de REN e CHENG, 2003).

Em especial, os NTC têm sua estrutura descrita em termos de quiralidade do tubo e o ângulo quiral θ (BELIN e EPRON, 2005). O primeiro é definido pelo vetor quiral C ($C = n \cdot a_1 + m \cdot a_2$), no qual o par (n, m) descreve um dos três possíveis tipos de NTC – *armchair*, se $n = m$; *zigzag*, se $m = 0$; *quiral*, se $n \neq m$ – e a_1 e a_2 são os vetores unitários da rede bidimensional formada pelas camadas do grafeno. O ângulo quiral é simplesmente o ângulo formado pelos vetores unitários a_1 e a_2 . Cada par (n, m) gera um modo diferente da camada de grafite se enrolar, levando a um NTC de certa quiralidade.

Em relação às propriedades nos NTC, elas são fortemente influenciadas pela quiralidade e diâmetro, principalmente as propriedades eletrônicas, as quais sofrem influência direta na posição das bandas de valência e condução das nanoestruturas, em função da maneira como o grafeno se enrola. Como consequência, os NTC podem ter comportamento semicondutor ou metálico; todos os tubos do tipo *armchair* são metálicos, os *zigzag* e *quiral* podem ser metálicos ou semicondutores. Outra propriedade importante é a presença de defeitos como pentágonos, heptágonos, vacâncias ou impurezas, que modificam as propriedades eletrônicas previstas teoricamente (SERP *et al.*, 2003).

A resistência mecânica dos NTC originada pela ligação sp^2 entre os átomos de carbono é uma das mais elevadas até então conhecida, contrapondo-se com a alta flexibilidade da estrutura, sem quebra ou danos quando submetida à alta pressão (TREACY *et al.*, 1996). A estabilidade térmica sob condições reacionais também agrega importância aos NTC e abre muitas possibilidades de aplicação, seja de cunho acadêmico ou industrial.

Nesse sentido, tendo conhecimento dos tipos e propriedades pertencentes às diferentes estruturas filamentosas que são formadas com carbono, o próximo passo é buscar entender a maneira como essas estruturas são formadas em presença de um metal reduzido ou de uma estrutura precursora que fornece o metal, em particular $LaCoO_3$, o qual em presença de atmosfera reacional redutora pode propiciar o crescimento de nanotubos e nanofibras de carbono.

Os trabalhos que investigam os mecanismos de formação de NTC são geralmente aqueles envolvendo a sua síntese por deposição química de vapor (DQV), que atualmente é aceita como o melhor método para produção de NTC em larga escala (YOSHIDA *et al.*, 2008). Portanto, os trabalhos que utilizam catalisadores metálicos como substrato para o crescimento dos NTC são os mais apropriados a serem aqui apresentados, devido à proximidade com os sistemas catalíticos investigados na tese.

LITTLE (2003) apresentou a seguinte proposta mecanística composta de doze etapas para explicar a formação e crescimento de NTC no processo de DQV:

- 1) Atomização do carbono presente na fonte de carbono gerando C_n e outros compostos como H_2 e O_2 . Metais estão envolvidos como sítio ativo.
- 2) Expansão do carbono atomizado, do sítio superficial para o interior da solução reativa, *i.e.*, solução de carbono + metal, formando carbetos metaestáveis. Dessa forma, carbono não se recombina.
- 3) Fixação e re-hibridização dos átomos de C na solução reativa por meio da interação dos elétrons *d* do metal de transição com os elétrons do carbono.
- 4) Confinamento do C na solução reativa, importante para evitar expansão e uma resultante dissipação e dispersão de massa e energia do sistema para a vizinhança.
- 5) Resfriamento da solução reativa por transferência de calor para vizinhança.
- 6) Distorções da solução reativa que levam à expansão e relaxamento mais eficiente do sistema. Permitem melhor troca energética com a vizinhança.
- 7) Nucleação de carbono por polimerização de C, C_2 , C_3 e grafitação.
- 8) Crescimento de anéis, cadeias e folhas de carbono nucleadas.
- 9) Nucleação dos NTC, que é uma distorção forçada das nanofolhas de grafeno buscando minimizar a instabilidade das ligações de carbono oscilantes nas extremidades das folhas. Ocorre então a formação da tampa terminal. Esse

processo é induzido pelo gradiente de temperatura e crescimento das folhas. A dimensão e helicidade do nanotubo são decididas aqui em função do tamanho da tampa formada.

- 10) Crescimento dos NTC pela adição/fusão de unidades de C. Essa etapa pode concorrer com a nucleação, levando à formação de MWCNT.
- 11) Nucleação e crescimento da nanopartícula metálica. Nessa etapa pode acontecer um acúmulo e condensação da nanopartícula no topo do NTC.
- 12) Crescimento estendido do NTC, que se encerra pelo entupimento da partícula metálica (formação de carbetos) ou encapsulamento com carbono.

No entanto, ainda são discutidas na literatura algumas questões quanto à natureza da partícula metálica e a difusão do carbono através dessa partícula. Seriam as nanopartículas metálicas líquidas, cristalinas ou cristalinas flutuantes? Seriam elas puramente metálicas ou formariam carbetos? Os átomos de carbono migrariam sobre a superfície ou através do *bulk* da nanopartícula metálica?

Essas questões foram mais bem esclarecidas com o trabalho pioneiro de YOSHIDA *et al.* (2008), no qual o crescimento de NTC foi observado *in situ* na escala atômica em um microscópio eletrônico de transmissão (técnica designada como ETEM, *environmental transmission electron microscopy*), como pode ser observado para um MWCNT na Figura 2.10.

Os autores captaram o instante em que folhas de grafeno individuais (imagem *a*) são gradualmente estendidas e curvadas sobre a nanopartícula metálica (*b*), e grafenos adicionais nucleiam debaixo dos já existentes, conforme o passo 9 do mecanismo sugerido por LITTLE (2003), sendo essa etapa resultado da movimentação dinâmica de metal e carbono na nanopartícula metálica. Muito intrigante foi a deformação observada na partícula metálica (*c, d, e*), chamada de característica de protrusão, exatamente como se a partícula fosse puxada pelas camadas de grafeno. Essas deformações são originadas por perturbações advindas de um desbalanço na taxa de absorção de carbono pela nanopartícula e a taxa de dessorção de carbono para formar

o NTC (YOSHIDA *et al.*, 2008). Na sequência, a nanopartícula expelle o MWCNT (f) e o mesmo cresce rapidamente (g).

Com essas observações e as análises da rede estrutural da nanopartícula metálica de ferro, YOSHIDA *et al.* (2008) afirmaram que esta é na realidade um carbeto de ferro (Fe_3C) em um estado cristalino flutuante. Além disso, sugeriram que os átomos de carbono fornecidos à superfície exposta da nanopartícula migram através do seu *bulk* em direção à extremidade de origem do nanotubo, de maneira preferencial a uma migração pela interface e/ou superfície da nanopartícula, sendo a taxa de ligação entre os átomos de carbono a etapa limitante do crescimento do cilindro de grafeno.

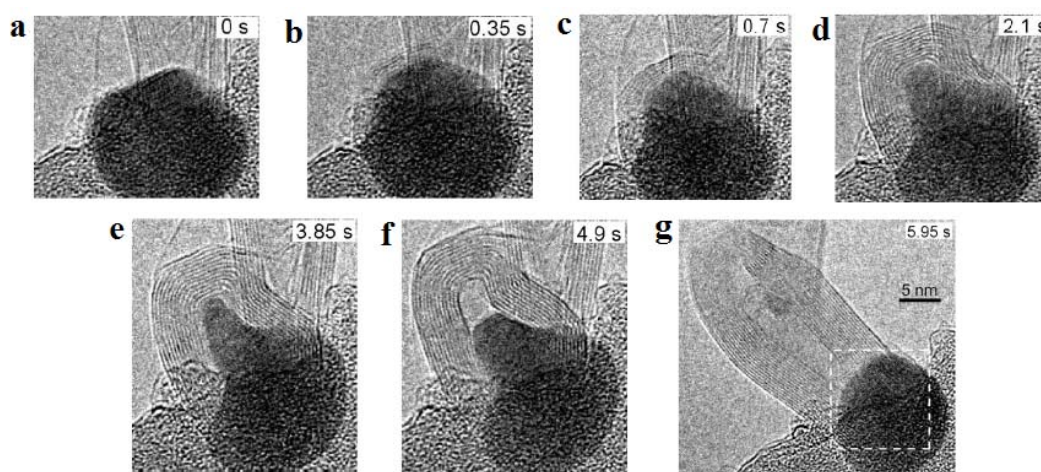


Figura 2.10 – Nucleação e crescimento de um NTC a partir de uma nanopartícula de ferro. As camadas de grafeno são formadas sobre a nanopartícula metálica e então o MWCNT é expelido do metal deformado (Adaptado de YOSHIDA *et al.*, 2008).

De acordo com BADDOUR e BRIENS (2005), duas formas de crescimento do NTC podem ocorrer dependendo da interação do metal com o suporte: crescimento pela ponta, que ocorre quando a interação é fraca e faz com que a partícula metálica seja carregada pela ponta do filamento, como pode ser observado no esquema à esquerda da Figura 2.11 pelas setas indicativas (a) e (c); ou crescimento pela base, quando a interação é forte, ficando a partícula presa ao suporte, como indicado pelas setas (b) e (d) da mesma figura.

Outro mecanismo proposto para o crescimento de NTC contraria a afirmação de que carbono se difunde por dentro da estrutura metálica, como sugerido por YOSHIDA *et al.* (2008). Na realidade esse fato dependeria da afinidade do metal com carbono (PAN *et al.*, 2004). No esquema à direita da Figura 2.11, imagem (i), PAN *et al.* (2004) propõem que em catalisadores contendo partículas de níquel, os átomos de carbono pirolisados podem se depositar sobre a partícula metálica e se mover mais rapidamente ao longo da superfície do que pelo interior, e como consequência um tubo oco se forma com a precipitação desse carbono. Contudo, no caso de partículas compostas de ferro como catalisadores, os átomos de carbono pirolisados e depositados sobre a partícula podem ser facilmente difundidos através dela, em função do fenômeno de afinidade, e a precipitação no lado oposto forma camadas de grafeno sobrepostas que originam nanofibras de carbono (NFC).

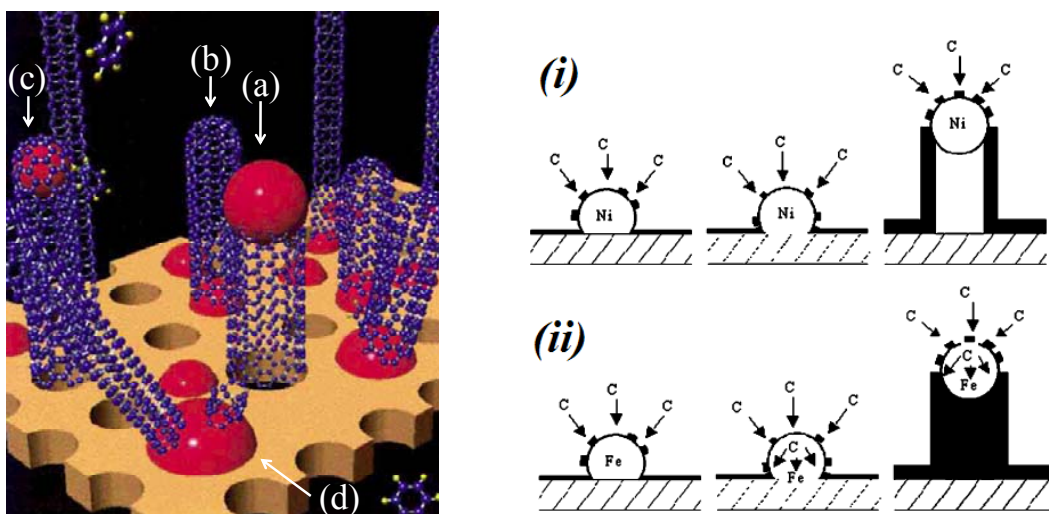


Figura 2.11 – À esquerda: esquema representativo do crescimento de NTC, no qual as nanopartículas metálicas, em vermelho, foram suportadas em uma zeólita (em marrom); (a) crescimento pelo topo, (b) crescimento pela base, (c) partícula metálica encapsulada, (d) partícula metálica com multinucleação (Adaptado de DUPUIS, 2005). À direita: modelo de crescimento de (i) NTC e (ii) NFC (Adap. de PAN *et al.*, 2004).

O modelo proposto por PAN *et al.* (2004) para a formação de NFC concorda com o proposto por DUPUIS (2005), o qual afirma que a decomposição molecular da fonte de carbono, *e.g.*, metano, ocorre de um lado da partícula metálica, formando uma solução metal-carbono que se torna supersaturada. Então carbono se difunde para o lado oposto da partícula, onde ele precipita, ou seja, sai da solução.

No entanto, DUPUIS (2005) vai além e argumenta que a força motriz para a difusão do carbono dentro da partícula metálica tem origem no gradiente de temperatura criado pela decomposição exotérmica do hidrocarboneto na face da partícula exposta à fase gasosa (*e.g.*, CH₄), e a deposição endotérmica de carbono na face localizada ao fundo da partícula, inicialmente em contato com o suporte. Como a energia dos planos basais do grafite é muito menor comparada à energia dos planos prismáticos, é energeticamente favorável para o filamento de carbono precipitar sobre o plano basal na forma de planos cilíndricos. Além disso, os autores afirmam, em concordância com BADDOUR e BRIENS (2005), que as interações metal-suporte têm um papel determinante no mecanismo de crescimento do NTC ou NFC: fracas interações levam ao crescimento pela ponta, enquanto fortes interações, ao crescimento pela base.

Muitos trabalhos da literatura consideram o mecanismo acima (para nanofibras) como sendo o mesmo para a formação de nanotubos. No entanto, as dimensões nanométricas envolvidas na formação de um NTC e uma NFC podem divergir muito e fazem com que o argumento energético da precipitação de carbono sobre planos basais de baixa energia seja inválido, desde que na formação de NTC, principalmente os SWCNT, energia extra é requerida para a curvatura das camadas de grafeno (DUPUIS, 2005).

Nesse sentido, a proposta de DAI *et al.* (1996) conhecida como mecanismo yarmulke, ajuda a explicar a formação de NTC. De acordo com esses autores, os átomos de carbono adsorvem sobre a superfície da partícula metálica e aglomeram formando uma ou mais capas (camadas de grafeno), as quais possuem baixa energia superficial e acabam por diminuir a energia total da superfície, dado que a nanopartícula metálica exibe uma energia superficial muito alta. As extremidades dessa capa de grafeno permanecem quimissorvidas à superfície metálica e átomos de carbono são

continuamente adicionados a essas bordas elevando a capa superficial formada e dando origem a um nanotubo encapsulado.

Como visto anteriormente, outras formas e estruturas de NTC além das mais estudadas, *i.e.*, aquelas ocas e retilíneas, têm chamado atenção. Os NTC do tipo bambu, por exemplo, são bastante comuns e consistem de muitos compartimentos ocultos separados, os quais são adequados para aplicações como nanoeletrônicos, biossensores, estocagem de gás e comunicação óptica (He *et al.*, 2010).

O mecanismo de formação de NTC do tipo bambu foi estudado por DING *et al.* (2006) empregando Dinâmica Molecular (MD) baseada em Superfícies de Energia Potencial (PES) empíricas sobre uma partícula de Fe₁₀₀. O resultado é ilustrado por uma sequência de transformações mostrada na Figura 2.12. A partícula metálica inicialmente consiste apenas de átomos de Fe e é simulada na temperatura de 1000 K (imagem *a*). Os átomos de carbono são depositados sobre a superfície metálica e se dissolvem na partícula de catalisador, até que a mesma supersatura em carbono e este começa a precipitar sobre a superfície metálica (*b*). Posterior aumento no número de átomos dissolvidos com o tempo (supersaturação) resulta em um grande número de átomos precipitados, que podem formar ligações C-C com átomos vizinhos formando cadeias e polígonos estáveis sobre a superfície metálica (*c*).

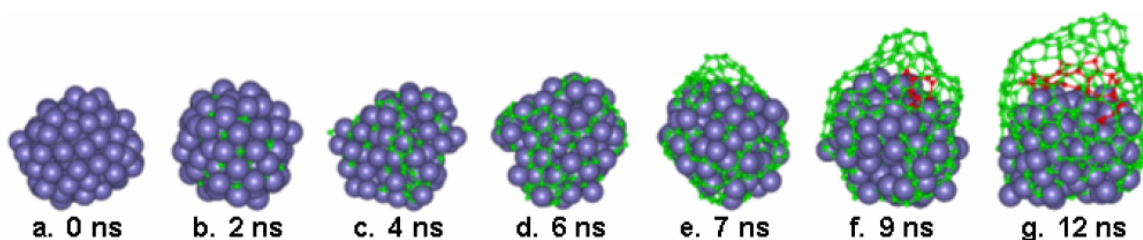


Figura 2.12 – Instantes da nucleação de um nanotubo de carbono do tipo bambu. As esferas grandes são átomos de ferro. Carbono é representado pelas esferas pequenas interligadas: as verdes correspondem à camada exterior do NTC-bambu e as vermelhas, ao compartimento de separação interno do tubo (Adaptado de DING *et al.*, 2006).

Tais interações carbonáceas se tornam sítios de nucleação e crescem formando ilhas de carbono (*d*). Como a interação entre os átomos de C e partícula metálica é fraca, então em elevadas temperaturas a energia cinética é suficiente para superar as forças atrativas e a ilha de carbono se eleva da superfície metálica para formar uma capa grafítica (*e*). As interações entre o metal e os átomos de C localizados na borda dessa capa (os quais possuem ligações oscilantes) são mais fortes, ancorando a capa à partícula. Carbono que continua a precipitar sobre a superfície é incorporado à borda da capa, aumentando e então elevando a capa, formando inicialmente um NTC (*f*).

Os compartimentos internos do NTC do tipo bambu começam a surgir pela precipitação de carbono próximo à junção entre a parede do NTC e a partícula de catalisador (borda da capa) como ilustrado na Figura 2.13. Isso ocorre pois os átomos precipitados nessa região (A, D) são estabilizados por suas interações com a parede do NTC, enquanto os átomos de carbono precipitados na região C (provenientes de uma difusão por dentro do metal depois de serem depositados na região B) são instáveis.

Ainda de acordo com DING *et al.* (2006), a precipitação de carbono no sítio A para dar continuidade ao crescimento do NTC é favorecida em relação à formação de uma outra parede ou um compartimento do tipo bambu na região D. Isso é consistente com observações experimentais de que o crescimento de NTC ocos é dominante sobre NTC do tipo bambu, sob baixas taxas de deposição de carbono. Por outro lado, se essa taxa é alta, a quantidade de carbono disponível aumenta e as chances de haver precipitação no sítio D se tornam maiores, podendo levar à nucleação do compartimento do tipo bambu.

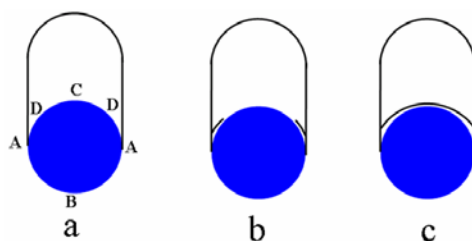


Figura 2.13 – Nucleação de um nanotubo de carbono do tipo bambu. (a) 4 regiões para precipitação de carbono; (b) nucleação do compartimento grafítico interno na junção do NTC com o metal; (c) compartimento formado (Adaptado de DING *et al.*, 2006).

Tais observações e propostas mecanísticas acima apresentadas têm o intuito de auxiliar a compreensão dos resultados experimentais obtidos com as perovskitas precursoras, as quais levaram à formação de um complexo sistema de filamentos de carbono (com as mais diversas formas, tamanhos e estruturas) sob determinadas condições reacionais. No mesmo intuito, apresenta-se a seguir de maneira sucinta, as ferramentas mais empregadas para a caracterização das estruturas de carbono filamentosas.

Caracterização dos nanotubos de carbono

Depois da descoberta dos NTC, muitos esforços foram realizados no sentido de conhecer e controlar a formação de tais nanoestruturas. Alguns parâmetros importantes a serem avaliados são a quiralidade, diâmetro, número de paredes e defeitos estruturais. Embora várias técnicas de caracterização tenham sido utilizadas para obter informações estruturais nos NTC, as principais são a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman.

A microscopia eletrônica de varredura é empregada para fornecer informações a respeito da morfologia das estruturas filamentosas, mas não consegue distinguir suas diferentes formas, *i.e.*, SWCNT, MWCNT ou NFC. Por isso, MET tem sido mais utilizada, pois permite diferenciar perfeitamente cada estrutura e fornece o número de tubos em um feixe de SWCNT, diâmetro interno e externo de MWCNT, número e espaçamento entre as camadas. A quiralidade, no entanto, depende de imagens com resolução atômica. Na realidade, a complementaridade das técnicas de MET e MEV é importante e facilita a obtenção das informações estruturais gerais dos NTC e NFC.

A difração de raios-X é um método não destrutivo e é usado para calcular o espaçamento intercadas, tensão estrutural e pureza da amostra (no caso de uma síntese de NTC procedida de uma purificação). Distribuição de diâmetros e quiralidade são também observadas, assim como vários números de camadas para MWCNT, levando a uma caracterização estatística. No padrão de difração dos NTC está presente o pico referente ao plano (0 0 2), assim como no grafite, e medidas do espaçamento

intercamadas podem ser obtidas da sua posição usando a lei de Bragg. A intensidade e a largura desse pico estão relacionadas ao número de camadas, às variações do espaçamento intercamadas, às distorções da rede e à orientação do NTC comparado ao feixe de raios-X incidente (BELIN e EPRON, 2005).

A espectroscopia Raman é uma das mais poderosas ferramentas para caracterização de NTC, não exige preparação de amostra, é uma análise rápida e não destrutiva. Além disso, todas as formas alotrópicas de carbono são ativas na espectroscopia Raman, como fulereno, NTC, carbono amorfo e carbono policristalino. A posição, largura e intensidade relativa das bandas são modificadas de acordo com as formas de carbono. Os traços mais característicos, de acordo com JORIO *et al.* (2003) e BELIN e EPRON (2005) são listados abaixo e representados na Figura 2.14:

- 1) Uma banda associada aos modos radiais de respiração, em baixas frequências $120 \text{ cm}^{-1} < \omega_{\text{RBM}} < 250 \text{ cm}^{-1}$, (RBM=*Radial Breathing Modes*), que corresponde à vibração atômica dos átomos de carbono na direção radial, exatamente como se o nanotubo respirasse.
- 2) Uma banda, chamada D, geralmente larga em torno de 1340 cm^{-1} associada a estruturas gráficas desordenadas e com defeitos como heteroátomos, vacâncias, pares de heptágonos-pentágonos, imperfeições ou até impurezas.
- 3) Banda a altas frequências $1500 \text{ cm}^{-1} < \omega_{\text{G}} < 1600 \text{ cm}^{-1}$, denominada banda G tangencial. Está associada ao modo de vibração dos átomos de carbono no plano da folha de grafeno cilíndrica. Ao contrário do grafite, o modo G tangencial em SWCNT leva à formação de múltiplas bandas nessa região.
- 4) Uma banda fraca em torno de 1618 cm^{-1} chamada D', típica de materiais gráficos com defeitos.
- 5) Modo de segunda ordem, denominado modo G', observado entre 2450 e 2650 cm^{-1} e atribuído ao primeiro *overtone* do modo D.
- 6) Um modo de combinação dos modos D e G entre 2775 e 2950 cm^{-1} .

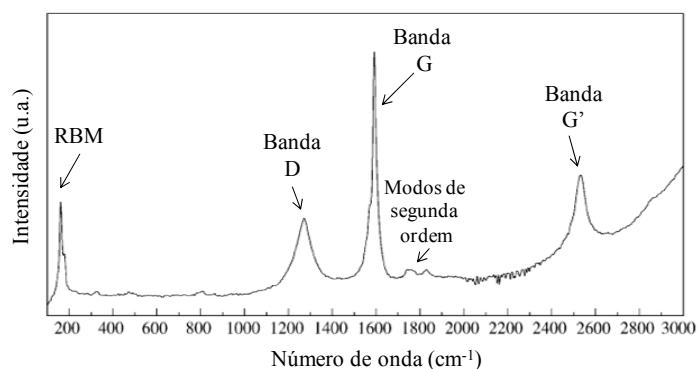


Figura 2.14 – Espectro Raman mostrando as bandas mais características de um nanotubo de carbono (Adaptado de BELIN e EPRON, 2006).

As várias formas de carbono podem ser distinguidas pela posição e largura da banda D: carbono amorfo, por exemplo, tem banda D entre 1285–1300 cm^{-1} e largura $> 100 \text{ cm}^{-1}$; SWCNT tem largura entre 10-30 cm^{-1} ; grafite cristalino e MWCNT têm posição típica entre 1305-1330 cm^{-1} e banda com largura de 30-60 cm^{-1} (BELIN e EPRON, 2005).

Vale ressaltar que no espectro Raman a largura da banda está associada às razões pelas quais são formadas. Uma banda mais estreita se deve estritamente ao que caracteriza a existência dessa banda. Por exemplo, uma banda D muito intensa, mas muito estreita pode significar uma contribuição muito grande de defeitos, e estes, devidos especificamente à formação da estrutura (ao modo de vibração ao qual está associado). Por outro lado, uma banda mais larga pode indicar a soma de contribuições exógenas às características intrínsecas ao modo de vibração, como, por exemplo, a presença de heteroátomos (GONÇALVES, 2007).

Capítulo 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES

3.1.1. Primeira síntese

Os catalisadores listados na Tabela 3.1 foram sintetizados via rota do complexo polimerizável (RCP), indicada na literatura como uma metodologia capaz de fornecer materiais com composição desejada, alta cristalinidade e homogeneidade estrutural. O procedimento consistiu no preparo de soluções dos nitratos metálicos correspondentes a cada elemento, *i.e.*, La, Ce, Co e Cu, todas com uma concentração de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, e que foram adicionadas na quantidade adequada a uma solução de ácido cítrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, de maneira que a relação entre o número de mols total de cátions metálicos e número de mols de ácido cítrico, *i.e.*, M:AC fosse 1:2. Essa mistura foi submetida à agitação em um becker e aquecida a $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ por cerca de 30 min para homogeneização, depois do qual, etileno glicol foi adicionado na proporção molar 2:3 em relação ao ácido cítrico, *i.e.*, EG:AC = 2:3, ainda sob agitação contínua, mas aquecimento a $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, por cerca de 3 horas. Os reagentes utilizados são descritos na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 – Codificação dos catalisadores e composição química nominal

Catalisador (Codificação)	Teor nominal dos metais			
	La	Ce	Co	Cu
LaCoO ₃	56,5	-	24,0	-
La _{0,9} Ce _{0,1} CoO ₃	50,8	5,7	24,0	-
LaCo _{0,8} Cu _{0,2} O ₃	56,3	-	19,1	5,2
La _{0,9} Ce _{0,1} Co _{0,8} Cu _{0,2} O ₃	50,6	5,7	19,1	5,2

Após a evaporação do solvente e formação da resina (complexo polimerizado), a mesma foi levada à estufa a $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para secagem por uma noite. O material obtido foi triturado e, então, pré-calcinado em mufla sem circulação de ar a $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 3 horas, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a fim de se eliminar o material orgânico presente. Essa temperatura foi escolhida com base em análise termogravimétrica. Por fim, o material foi calcinado em reator de quartzo a $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 horas, $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de ar purificado, $75\text{ cm}^3/\text{min}$, para obtenção da estrutura perovskita. Os resultados de caracterização referentes aos materiais sintetizados por esta metodologia estão agrupados e discutidos no *Apêndice A*.

Tabela 3.2 – Descrição dos reagentes utilizados para síntese dos catalisadores

Reagentes	Pureza (%)	Massa Molar (g mol^{-1})	Marca
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	433,0	Vetec
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	434,2	Aldrich
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98	291,0	Vetec
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99	241,6	Vetec
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (AC)	99,5	192,1	Vetec
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (EG)	99,5	62,07	Vetec

3.1.2. Segunda síntese

Posteriormente, uma nova remessa de catalisadores indicados na Tabela 3.3 foi sintetizada de maneira semelhante ao descrito anteriormente, porém com diferentes razão molar M:AC e tempo de calcinação. Para essa nova síntese foi utilizada a razão M:AC = 1:1, pré-calcinação em reator de quartzo sob fluxo de ar purificado a $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $75\text{ cm}^3/\text{min}$, e finalmente calcinação (também em reator de quartzo) sob fluxo de ar purificado a $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 horas, $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $75\text{ cm}^3/\text{min}$. Esses materiais foram caracterizados e avaliados conforme os objetivos propostos na tese.

Tabela 3.3 – Codificação dos catalisadores e composição química nominal

Catalisador (Estequiometria nominal)	Teor nominal dos metais (% em massa)				Codificação
	La	Ce	Co	Cu	
LaCoO ₃	56,5	-	24,0	-	LC
La _{0,95} Ce _{0,05} CoO ₃	53,7	2,8	24,0	-	LCeC
LaCo _{0,80} Cu _{0,20} O ₃	56,3	-	19,1	5,2	LCCu
La _{0,95} Ce _{0,05} Co _{0,80} Cu _{0,20} O ₃	53,5	2,8	19,1	5,2	LCeCCu

A perovskita LaCoO₃ sintetizada conforme a metodologia anterior foi também suportada em γ -Al₂O₃, na proporção mássica de 40% LaCoO₃/ γ -Al₂O₃, por meio de mistura física seguida de tratamento térmico. Alumina foi inicialmente pré-tratada em mufla sob atmosfera de ar a 500 °C por 6 horas, 10 °C/min. Na sequência, foi realizada uma mistura física entre LaCoO₃ e γ -Al₂O₃ manualmente com auxílio de almofariz e pistilo, por 10 min. O material resultante foi termicamente tratado em mufla a 500 °C por 24 horas e o material resultante recebeu a codificação 40LC.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.2.1. Fluorescência de Raios-X

A composição química dos catalisadores foi determinada por fluorescência de raios-X em equipamento Rigaku RIX 3100, equipado com tubo de raios-X com alvo de ródio (Rh) e potência de 4 kW. Pastilhas de catalisador, com massa entre 0,5 e 1,0 g, foram preparadas e analisadas sem pré-tratamento.

3.2.2. Área específica (Método B.E.T.)

A área específica foi determinada por fisissorção de N₂ em equipamento ASAP modelo 2020 (Micromeritics®). O procedimento consistiu no pré-tratamento da amostra por cerca de 24 h sob vácuo (1,0x10⁻⁶ mmHg) a T = 300 °C, para eliminação de água adsorvida. Em seguida, o valor da massa foi determinado e a análise foi conduzida

obtendo-se isotermas de adsorção de N₂ a temperatura do N₂ líquido (T = -196 °C), em diferentes pressões parciais de N₂. A partir desses resultados, a área específica do catalisador foi calculada pelo método B.E.T. e a distribuição do tamanho de poros determinada pelo método B.J.H. a partir da isoterma de dessorção.

3.2.3. Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi inicialmente empregada para identificação das fases cristalinas que compõem os catalisadores. As análises realizadas no NUCAT/COPPE foram feitas em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex, com radiação de cobre (CuK α λ = 1,5418 Å), sob varredura angular de 10 a 80°, com passo 0,05° e tempo de contagem de 2 s/passos. Para as análises realizadas no FHI (Fritz Haber Institut – Max Planck Society, Berlim/Alemanha) foi utilizado um difratômetro STOE Stadi-P em geometria de transmissão usando radiação de cobre (CuK α), um monocromador primário Ge, sob varredura angular de 10 a 80°, com passo 0,1° e tempo de contagem de 10 s/passos.

O tamanho médio de cristalito (L_{hkl}) das fases de interesse foi determinado usando a equação de Scherrer (equação 3.1), com os valores de largura a meia altura (FWHM – *full width at half maximum*, em graus) do pico referente ao plano cristalográfico hkl . Em todos os cálculos foram descontados o erro associado à função instrumental (erro inerente ao equipamento), que varia em função de 2θ .

$$L_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\cos(\theta_{hkl}) \cdot \Delta 2\theta_{hkl}} \quad (3.1)$$

K é a constante de Scherrer e depende da forma do cristalito, sendo admitida $K = 0,893$ (BOND, 1987) para partículas cúbicas; λ é o comprimento de onda da radiação, *i.e.*, 1,5418 Å; θ_{hkl} é o ângulo de Bragg do plano, dividido por 2; e finalmente $\Delta 2\theta_{hkl}$ é a largura à meia altura do pico de difração, em radianos, ou seja:

$$\Delta 2\theta_{hkl} = \frac{FWHM \cdot \pi}{180} \quad (3.2)$$

A partir dos dados experimentais, foi realizada a análise de refinamento pelo método de Rietveld. Esse método tem se firmado como uma ferramenta poderosa para a análise quantitativa de fases e tem sido extensivamente utilizado nas áreas de ciência dos materiais e geologia. Basicamente se fundamenta no fato de que cada fase de uma mistura possui um coeficiente de absorção diferente e esse coeficiente também depende da concentração das fases. Dessa forma, com base nos dados de DRX e auxílio do *software Fullprof Suite*® e interface gráfica *WinPLOTR* foram determinados os parâmetros de rede e a quantificação das fases constituintes dos catalisadores.

Foram também realizadas medidas de DRX *in situ* com alguns precursores catalíticos submetidos à atmosfera redutora de H₂ com aumento programado de temperatura (TPR). Para estas análises foi utilizado um equipamento Rigaku DMAX 2500 PC, pertencente ao NUCAT/COPPE, com radiação de cobre (CuK α $\lambda = 1,5488 \text{ \AA}$), sob intervalo angular de 10 a 80°, com passo 0,05° e tempo de contagem de 2 s/passos. A taxa de aquecimento consistiu em 10 °C/min, mantendo-se isotérmico na temperatura de interesse para a análise de DRX, a qual demorava cerca de 30 min.

3.2.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

O pó precursor (resina seca em estufa) de LaCoO₃ foi submetido à TGA a fim de se averiguar as temperaturas de decomposição decorrentes da eliminação da matéria orgânica (proveniente dos reagentes, *e.g.*, ácido cítrico e etileno glicol). O aparato empregado foi um equipamento Rigaku Thermoplus TG 8120, pertencente ao NUCAT/COPPE, no qual 5,13 mg de amostra foi submetida a vazão de 68 cm³/min de uma mistura 13% O₂/N₂ sob taxa de 10 °C/min até T = 1000 °C. Algumas amostras após testes catalíticos foram também submetidas à TGA em uma termobalança Netzsch STA449, pertencente ao FHI/Max-Planck, sob 21%O₂/Ar, 10 °C/min até 900 °C e monitoradas por espectrômetro de massas quadrupolo (Pfeiffer, QMS200 Omnistar).

3.2.5. Redução a Temperatura Programada (TPR)

A redutibilidade dos precursores óxidos foi investigada por TPR. O consumo de H₂ foi quantificado por meio de calibração prévia com padrões de CuO e NiO e o grau de redução pôde ser calculado. O aparato para a análise consistiu de um reator de quartzo acoplado a uma unidade dotada de forno com controle de temperatura, válvulas micrométricas para o controle da vazão do gás redutor, *i.e.*, 10% H₂/He, e espectrômetro de massas Balzers-Pfeiffer. O pré-tratamento de 50 mg de amostra consistiu em uma secagem a 300 °C por 1 h sob 50 cm³/min de He a uma taxa de 10 °C/min. O reator foi, então, resfriado à temperatura ambiente e o fluxo trocado para uma mistura de 10% H₂/He na vazão de 50 cm³/min, sendo iniciado o aquecimento a uma taxa de 10 °C/min até 650 °C, permanecendo isotérmico por 1 h. Ao final da redução, cinco pulsos de N₂ foram realizados para posterior quantificação do H₂ consumido, com base na calibração prévia.

3.2.6. Quimissorção de H₂

Cerca de 500 mg dos precursores LC, LCeC, LCCu e LCeCCu foram submetidos à quimissorção ativada de H₂ para determinação da área metálica e dispersão de cobalto. As análises foram realizadas em equipamento ASAP-2020 (Micromeritics®). O procedimento inicial consistiu em evacuar a amostra a 300 °C, por 30 min, resfriá-la a 40 °C e reduzi-la sob mistura de 10% H₂/Ar a 650 °C, por 30 min, sob aquecimento a taxa de 10 °C/min, que é uma condição capaz de levar à redução completa das perovskitas, conforme resultados de TPR. Então o sistema foi resfriado a 400 °C e evacuado por 1 h a 1,0x10⁻⁶ mmHg para eliminação de H₂ fisissorvido. Posteriormente, outro resfriamento foi realizado até 150 °C, que foi a temperatura de aquisição das isotermas de H₂ (REUEL e BARTHOLOMEW, 1984, SILVA *et al.*, 1993, XIONG *et al.*, 2008) na faixa de pressão de 50 a 515 mmHg.

A primeira isoterma representa a quantidade total de H₂ adsorvido e ao término desta isoterma uma evacuação foi realizada na mesma temperatura da adsorção, permitindo que apenas as moléculas quimissorvidas permanecessem sobre a superfície

do catalisador. A segunda isoterma de adsorção foi medida conforme a primeira, na mesma temperatura e pressões e representa o H₂ reversivelmente adsorvido, *i.e.*, H₂ fisissorvido. A diferença entre a primeira e segunda isotermas gera a isoterma de H₂ irreversivelmente quimissorvido.

Para quantificação do H₂ total adsorvido ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$), a seção linear da primeira isoterma foi extrapolada até a pressão nula, enquanto a quantidade de H₂ irreversivelmente quimissorvido ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$) foi calculada pela média dos valores obtidos na seção linear da isoterma de quimissorção e posteriormente normalizada pelo teor de cobalto na amostra ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{Co}}$), a partir dos resultados de FRX. Assumiu-se a estequiometria de adsorção de um átomo de hidrogênio por átomo superficial de cobalto ($\text{H}/\text{Co}_s = 1$) a fim de determinar a dispersão metálica (D%) em percentagem, conforme a equação (3.3) adaptada de (REUEL e BARTHOLOMEW, 1984).

$$D\% = \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot H_Q}{w \cdot f} \quad (3.3)$$

No qual H_Q = quantidade de H₂ quimissorvido ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$), w = teor percentual de cobalto na amostra e f = fração de cobalto metálico. A área metálica A_m ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$) e o tamanho médio de partícula d (nm) foram calculados pelas equações (3.4) e (3.5), respectivamente. Foi assumida a presença de cobalto metálico sob a forma de partículas esféricas e densidade inversa de sítio de $6,8 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2/\text{átomo de Co fcc}$ (REUEL e BARTHOLOMEW, 1984).

$$A_m = \frac{2 \cdot 10^{-6} \cdot H_Q}{b}; \quad b = 1,47 \cdot 10^{19} \quad (3.4)$$

$$d = \frac{100}{D\%} \quad (3.5)$$

3.2.7. Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) e por Transmissão (MET, HRTEM)

As amostras dos precursores após a síntese e após alguns TPSR e testes catalíticos foram avaliadas por MEV em um microscópio eletrônico por varredura com emissão de campo, (FEG-SEM), modelo Quanta 400 da FEI Company, operado entre 10-20 kV, equipado com sistema de microanálise por EDS, pertencente ao NUCAT/COPPE. Nenhum tipo de pré-tratamento ou recobrimento com ouro foi necessário.

Algumas amostras após avaliação catalítica foram investigadas por MET em um microscópio eletrônico por transmissão JEOL, modelo JEM – 1210, operado a 113-115 kV, equipado com câmera Megaview G2 da Olympus, pertencente à Universidade Santa Úrsula, Rio de Janeiro/RJ. A amostra foi suspensa em álcool isopropílico e dispersa em ultra-som por 10 min. Uma gota da suspensão foi depositada sobre uma grade circular de cobre coberta por filme de carbono.

Caracterização microestrutural e química da amostra LaCoO_3 (LC) após experimentos de TPSR na oxidação parcial de metano ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$) foi realizada por microscopia eletrônica por transmissão de alta resolução (HRTEM) em equipamento Philips CM200-FEG TEM, pertencente ao Fritz Haber Institut – Max Planck Society, Berlim/Alemanha. A amostra foi diluída em clorofórmio e dispersa por ultra-som durante 10-15 segundos. Uma gota da suspensão foi depositada sobre uma grade circular de cobre coberta por filme de carbono. Mapeamento dos elementos por EDS foi coletado com equipamento Philips CM200-FEG.

3.2.8. Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi empregada na caracterização do grau de grafitação do material carbonáceo identificado em algumas amostras após experimentos de TPSR e testes catalíticos. Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente utilizando um espectrômetro LabRam HR-UV800 / Jobin-Yvon equipado com laser de He-Ne ($\lambda = 632 \text{ nm}$) de intensidade 5,5 mW, detector CCD

Charge-coupled Device (-70 °C) e microscópio Olympus BX41. Lente objetiva de 100x e *spot* de 0,96 nm foram empregados nas análises. Foram observadas de 3 a 5 regiões em cada amostra, a depender da homogeneidade observada. O grau de grafitação foi calculado pela média das razões das intensidades das bandas G e D obtidas em cada espectro.

3.2.9. Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivo (EXAFS/XANES)

Os precursores catalíticos LaCoO_3 (LC) e LaCoCuO_3 (LCCu) foram investigados por espectroscopia de absorção de raios-X em experimentos *in situ* envolvendo aquecimento programado da amostra a 10 °C/min até 650 °C/30min, sob vazão de 50 cm³/min de 5% H₂/He, ou seja, um TPR. Os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas/SP na linha DXAS, operada de 4-12 keV, equipada com ímã defletor D6 (4°) $s_y = 0,263$ mm, monocromador monocristal de Si curvo focalizante, espelho focalizante vertical com cobertura de Rh de 720 mm de comprimento e curvatura ajustável, detetor câmara CCD com conversão de raios-X para luz visível.

3.3. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

3.3.1. Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

Análises de TPSR semi-quantitativas foram realizadas em uma unidade acoplada a um forno com controle de temperatura, válvulas micrométricas para o controle das vazões das misturas gasosas e um espectrômetro de massas Balzers-Pfeiffer. A amostra (100 mg) foi alocada em reator de quartzo com formato em U e submetida a uma vazão descendente (50 cm³/min) no leito catalítico durante a análise.

Não foram feitos pré-tratamentos e a análise consistiu em 2 experimentos consecutivos de TPSR realizados da seguinte maneira: (i) fluxo da mistura reacional sob taxa de 10 °C/min da temperatura ambiente até 900 °C, isotérmico a 900 °C/20 min; (ii) resfriamento sob fluxo reacional até 300 °C; (iii) novo aquecimento sob fluxo reacional

de 300 a 900 °C, 10 °C/min, isotérmico a 900 °C/20 min. Os testes usaram as seguintes misturas reacionais: para a oxidação parcial de metano, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$ e $5/1/64$, enquanto para a reforma a vapor de metano, $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$. No caso desta última, um saturador e banho termostático foram necessários; a temperatura adequada para o saturador foi obtida das tabelas pressão de vapor *versus* temperatura em PERRY e GREEN (1999).

Os seguintes fragmentos foram monitorados: $m/z = 2$ (H_2), 15 (CH_4), 18 (H_2O), 28 (CO), 32 (O_2) e 44 (CO_2). Calibração prévia com todos esses compostos diluídos em hélio foi realizada correlacionando diferentes concentrações do composto na mistura *versus* intensidade de sinal, criando-se uma correlação linear entre sinal e fração molar do composto. Como vantagem, foi possível obter uma análise de TPSR semiquantitativa, conforme também realizado por FARIA (2007). Para $m/z = 28$ (CO), uma calibração por pulsos de CO e CO_2 foi realizada para descontar da intensidade correspondente a CO o valor decorrente da fragmentação de CO_2 . As curvas de calibração obtidas e uma breve discussão sobre as limitações desta metodologia encontram-se no *Apêndice B*.

3.3.2. Testes Catalíticos Isotérmicos

Avaliação catalítica isotérmica foi conduzida a pressão atmosférica em unidade equipada com controlador de vazão para regulagem e mistura de gases, forno elétrico, termopar conectado a um controlador de temperatura, reator de quartzo em U, cromatógrafo a gás (CG) conectado em linha à unidade e computador com software para aquisição de dados. A vazão total da mistura reacional nos experimentos foi de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ e a massa de catalisador, 100 mg. Nos experimentos contendo água na composição de entrada foi utilizado um saturador, cuja temperatura era controlada por um banho termostaticado. As misturas reacionais para a oxidação parcial e reforma a vapor de metano tiveram as mesmas composições usadas no TPSR.

A mistura gasosa de saída foi analisada em CG da marca Varian, modelo CP-3800 GC, equipado com coluna CP Poraplot Q, utilizando hélio como gás de arraste. Os produtos foram analisados por detector de condutividade térmica (TCD).

Os testes catalíticos para a oxidação parcial de metano ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$) foram realizados a 680 °C até a desativação do catalisador. Anteriormente ao teste, um pré-tratamento com H_2 ou mistura reacional $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$ foi realizado com aquecimento programado de temperatura, a 10 °C/min, sob a mesma vazão de 50 cm^3/min .

Os testes na reforma a vapor de metano ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$) incluíram testes de estabilidade a 800 °C por 20 horas após diferentes pré-tratamentos, e testes isotérmicos avaliando a faixa de temperatura de 550-850 °C para uma mesma amostra, também após a realização de diferentes pré-tratamentos.

Definições de Conversão de CH_4 , Seletividade a H_2 , CO e CO_2

A partir dos dados obtidos com as análises cromatográficas, a conversão de CH_4 foi calculada por balanço de carbono, conforme a equação (3.6).

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{y_{\text{CH}_4 \text{ entra}} - y_{\text{CH}_4 \text{ sai}}}{y_{\text{CH}_4 \text{ entra}}} = \frac{(y_{\text{CH}_4 \text{ sai}} + y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2}) - (y_{\text{CH}_4 \text{ sai}})}{y_{\text{CH}_4 \text{ sai}} + y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2}} = \frac{y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2}}{y_{\text{CH}_4 \text{ sai}} + y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2}} \quad (3.6)$$

E a seletividade S_i aos produtos $i = \text{CO}$, CO_2 e H_2 , conforme a equação (3.7), na qual y_i é a fração molar do composto i na mistura.

$$S_i = \frac{y_i}{\sum y_i} \quad (3.7)$$

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1.1. Considerações iniciais

Os catalisadores sintetizados conforme a metodologia descrita no item “3.1.1. Primeira síntese”, do Capítulo 3, (LaCoO_3 , $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$, $\text{LaCo}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$) foram caracterizados quanto à área específica e composição química. Os resultados mostraram baixa área específica e segregação total do cério (nos dois catalisadores contendo este metal) e segregação total do cobre em $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$. Por este motivo, os resultados foram agrupados no *Apêndice A* e uma nova síntese, visando a obtenção de catalisadores com fase única, foi proposta. A nova metodologia está descrita no item “3.1.2. Segunda síntese” e o resultados de caracterização e avaliação catalítica desses materiais são explorados neste capítulo.

Os catalisadores obtidos na segunda síntese (LaCoO_3 , $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{CoO}_3$, $\text{LaCo}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$) foram inicialmente investigados por FRX e DRX. Esta última técnica revelou a inserção total do cobre em $\text{LaCo}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ e parcial em $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ e optou-se por prosseguir o estudo com os catalisadores sintetizados por esta última metodologia, apesar de novamente verificado o insucesso na substituição de cério na rede da perovskita. Dessa forma, as propriedades desses sólidos também foram investigadas por fisissorção de N_2 , MEV/EDS, TPR e posteriormente avaliados na reação de oxidação parcial e reforma a vapor de metano.

Em função da baixa área específica obtida com a metodologia empregada, a perovskita LaCoO_3 foi suportada em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por meio de mistura física seguida de tratamento térmico.

4.1.2. Composição química

A composição química dos catalisadores foi determinada por fluorescência de raios-X (FRX). Os resultados podem ser observados na Tabela 4.1 juntamente com a codificação atribuída a cada perovskita e que será utilizada a partir de agora em todo o manuscrito.

Tabela 4.1 – Resultados de composição química

Catalisador (Codificação)	FRX Estequiometria real assumindo O ₃	Teor real dos metais (% em massa)			
		La	Ce	Co	Cu
LC	La _{1,02} CoO ₃	59,2	-	24,1	-
LCeC	La _{0,98} Ce _{0,05} CoO ₃	55,9	3,0	24,3	-
LCCu	La _{1,03} Co _{0,79} Cu _{0,21} O ₃	58,7	-	19,1	5,5
LCeCCu	La _{0,96} Ce _{0,06} Co _{0,79} Cu _{0,21} O ₃	55,0	3,3	19,3	5,5
40LC	34,4% La _{1,02} CoO ₃ /Al ₂ O ₃	20,4	-	8,3	-

A estequiometria nominal das fórmulas e os teores nominais dos metais estão apresentados na Tabela 3.3 (Capítulo 3).

A metodologia de preparação dos catalisadores pela rota do complexo polimerizável permitiu a obtenção da estequiometria desejada para todos os óxidos mistos, de forma que a proporção molar real entre os metais na estrutura se assemelhou à teórica. Para o catalisador 40LC houve uma diferença de 14% na quantidade de perovskita suportada, que é atribuída às perdas que ocorrem durante a mistura física realizada em graal. Foi utilizada uma massa pequena de LaCoO₃ e Al₂O₃ e desde o início do processo de mistura parte do material ficou impregnada à parede do recipiente tornando difícil a homogeneização dos componentes. Os catalisadores com cobre, *i.e.*, LCCu e LCeCCu, possuem evidentemente menor teor mássico de cobalto do que LC, em função da substituição parcial de cobalto.

4.1.3. Difração de raios-X (DRX)

Os dados de DRX foram avaliados e também refinados segundo a metodologia de Rietveld. Os difratogramas refinados são ilustrados nas Figuras C.1 e C.2 do *Apêndice C* e os parâmetros obtidos a partir do refinamento são detalhados na Tabela C.1 do *Apêndice C* e. A seguir (na Figura 4.1) são ilustrados os difratogramas dos catalisadores após a síntese, com as respectivas fases identificadas, e posteriormente a Tabela 4.2 reúne as informações mais importantes extraídas dos difratogramas.

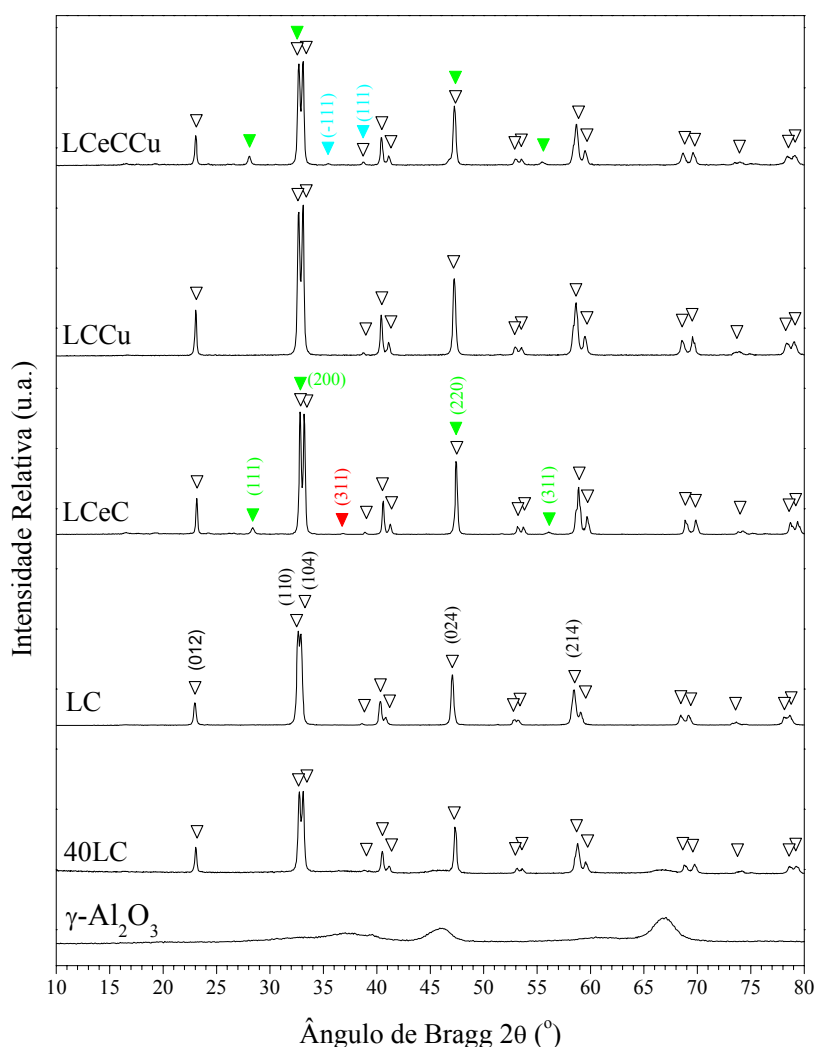


Figura 4.1 – Difratogramas dos catalisadores após síntese. Os principais picos estão marcados com seus respectivos índices de Miller. Os picos indicados correspondem às fases: (∇) LaCoO_3 JCPDS 48-0123, (▼) CeO_2 JCPDS 34-0394, (▼) CuO JCPDS 48-1548 e (▼) Co_3O_4 JCPDS 42-1467.

A elevada cristalinidade em todos os catalisadores ficou evidente com a formação de picos intensos nos difratogramas (Figura 4.1). Não foi observada nenhuma relação do tamanho médio de cristalito com as modificações na metodologia de síntese, sugerindo que a temperatura de calcinação de 900 °C é o fator decisivo no tamanho final dos cristalitos. Em particular, a fase perovskita teve tamanho limitado entre 45 e 75 nm ao se levar em conta todos os catalisadores preparados, tanto na primeira quanto na segunda síntese. A perovskita foi a única fase evidenciada em LC e LCCu, desde que nenhuma outra fase cristalina foi indicada por DRX nesses catalisadores.

Tabela 4.2 – Resultados obtidos a partir dos difratogramas da Figura 4.1

Catalisador	Fases presentes	Teor mássico da fase (%)	Parâmetros de célula unitária (Å)			$L_{hkl}^{(*)}$ (nm)
			a	b	c	
LC	LaCoO ₃	100	5,43681	a	13,10126	$L_{012} = 45,0$
	La _{0,996} Ce _{0,004} CoO ₃	95,4	5,44018	a	13,09947	$L_{012} = 75,3$
LCeC	Ce _{0,94} La _{0,06} O _{1,97}	3,6	5,42698	a	a	$L_{111} = 29,9$
	Co ₃ O ₄	1,0	8,07462	a	a	$L_{311} = 91,9$
LCCu	LaCo _{0,8} Cu _{0,2} O ₃	100	5,45960	5,45960	13,14941	$L_{012} = 55,6$
	La _{0,99} Ce _{0,01} Co _{0,81} Cu _{0,19} O ₃	94,2	5,45531	5,45531	13,13526	$L_{012} = 47,3$
LCeCCu	Ce _{0,79} La _{0,21} O _{1,89}	4,6	5,47833	5,47833	5,47833	$L_{111} = 44,0$
	CuO	1,2	4,69179	3,40908	5,12792	$L_{-111} = 189,0$
40LC	LaCoO ₃	33,5	5,44230	5,44230	13,11820	$L_{012} = 56,7$

(*) Tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer para o pico referente ao plano cristalográfico $h k l$; os valores dos parâmetros de célula b e c indicados por “a” possuem o mesmo valor do parâmetro calculado a . O erro associado ao cálculo de L_{hkl} é inferior a 9% para as fases, exceto Co₃O₄ e CuO, cujas incertezas são da mesma ordem de grandeza do valor L_{hkl} calculado, devido ao baixo teor existente desses óxidos.

O difratograma do catalisador LCeC (Figura 4.1) sugeriu a formação de CeO₂ e Co₃O₄, além da fase perovskita. Entretanto, ao analisar os parâmetros de célula da fase CeO₂ segregada, obtidos por meio do refinamento de dados e apresentados na

Tabela 4.2, os mesmos sugerem que na realidade esta fase se constitui de uma solução sólida $Ce_{0,94}La_{0,06}O_{1,97}$ (Consultar Figura A.4 do *Apêndice A* para verificar a relação obtida pela Lei de Vegard, que justifica a obtenção da solução sólida $Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2}$). O balanço de massa com os teores de fase calculados indicam a obtenção de $La_{0,996}Ce_{0,004}CoO_3 + Ce_{0,94}La_{0,06}O_{1,97} + Co_3O_4$ em bom acordo com os resultados de FRX (erro relativo menor que 3,6%).

Cério também segregou quase totalmente em LCeCCu na forma de CeO_2 , como sugere seu difratograma (Figura 4.1). Com a segregação de cério, os metais do sítio B, *i.e.*, Co e Cu, ficaram em excesso em relação ao lantânio; porém, provavelmente certa quantidade de cobre substituiu cobalto favorecendo a formação da fase perovskita, e parte segregou como CuO , conforme indicado pelo difratograma. Exatamente em função da inserção parcial de cobre à rede da perovskita é que não houve a segregação do lantânio como La_2O_3 , como verificado na primeira síntese (ver *Apêndice A*). Os teores mássicos calculados por balanço de massa estão em pleno acordo com os resultados de FRX (erro relativo menor que 2,4%) e indicam a formação das fases com a seguinte relação: $La_{0,99}Ce_{0,01}Co_{0,81}Cu_{0,19}O_3 + Ce_{0,79}La_{0,21}O_{1,89} + CuO$.

A baixa solubilidade de cério na perovskita resultou em sua segregação quase total, não havendo inserção maior do que 12% em massa deste metal nos catalisadores. Em relação à inserção de cobre, é possível que a presença de um maior teor de cério no catalisador $La_{0,90}Ce_{0,10}Co_{0,80}Cu_{0,20}O_3$ (primeira síntese, *Apêndice A*) em relação ao da segunda preparação (LCeCCu), iniba a substituição de cobalto por cobre na perovskita, possivelmente em decorrência de interações que não estabilizam a formação da estrutura ou não facilitam a eletroneutralidade.

Com relação ao catalisador suportado, 40LC, os resultados de DRX sugerem que a metodologia empregada para espalhamento da fase perovskita sobre a alumina não foi eficiente para a obtenção de uma alta dispersão, pois picos muito bem definidos para $LaCoO_3$ são visualizados no difratograma desse catalisador (Figura 4.1). NGUYEN *et al.* (2002) relataram a inexistência de picos de difração correspondentes à fase $LaCoO_3$ quando suportada, em teores menores que 30% em massa, sobre sílica mesoporosa, e atribuíram este fato à alta dispersão da perovskita na forma de pequenas partículas ou finas camadas sobre o suporte. Contudo, a metodologia de síntese adotada

por estes autores foi completamente diferente de realizada com 40LC, consistindo na impregnação do suporte com complexos “La-Co-ácido cítrico” em solução aquosa, seguida de calcinação.

Segundo BIAŁOBOK *et al.* (2007), espinélios entre cobalto e Al_2O_3 são geralmente formados e costuma-se estabilizar previamente a alumina com La a fim de evitar tais interações. No entanto, sinais de novas fases, além de LaCoO_3 e Al_2O_3 , não foram detectadas para 40LC, sugerindo que não ocorrem interações para a formação de outros compostos cristalinos.

Para 40LC, os parâmetros de célula unitária da fase LaCoO_3 e o tamanho de cristalito são levemente maiores do que aqueles obtidos para LC, indicando que o tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (para preparar o material suportado) leva a uma pequena sinterização. Vale lembrar que a fase perovskita presente em 40LC corresponde a LC calcinado inicialmente a $900\text{ }^\circ\text{C}$, e posteriormente impregnado à alumina por meio de uma calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$. A massa da fase perovskita estimada pelo refinamento de Rietveld para 40LC ($33,5\pm 0,7\%$) está em bom acordo com o valor obtido por FRX, $34,4\%$.

4.1.4. Propriedades texturais

Conhecer as propriedades morfológicas e texturais é útil para compreender o comportamento catalítico no meio reacional. Por um lado, o processo catalítico ocorre na superfície do catalisador e, portanto, sua área afeta a atividade catalítica. Mas por outro, as moléculas reagentes devem percorrer o sistema poroso para alcançar a superfície e os produtos da reação, por sua vez, têm de deixar o catalisador. Logo, os processos de transferência de massa dentro dos grânulos dependem do tamanho de poro e do fator de tortuosidade (LEOFANTI *et al.*, 1998).

As características de interesse, *i.e.*, área específica, volume e diâmetro de poro de todos os catalisadores são mostradas na Tabela 4.3. De acordo com esses dados, os materiais são classificados como mesoporosos por possuírem diâmetro médio de poro

entre 20 e 500 Å (LEOFANTI *et al.*, 1998). No entanto, para os catalisadores mássicos o volume de poros é irrisório e área específica baixa. O catalisador suportado, 40LC, apresenta redução de 41% na sua área e de 39% no volume de poros em relação ao suporte, que é atribuída ao bloqueio e entupimento dos poros pela perovskita LaCoO₃.

Tabela 4.3 – Propriedades texturais dos catalisadores

Catalisador	Diâmetro médio de poro (BJH) (Å)	Volume de mesoporo (BJH) (cm ³ /g)	Área específica (BET) (m ² /g)
LC	166	0,015	<10
LCeC *	-	-	<10
LCCu	82	0,0015	<10
LCeCCu	199	0,00083	<10
40LC	73	0,28	96
γ-Al ₂ O ₃	78	0,46	164

* Algumas propriedades não foram medidas devido à insuficiente quantidade de massa

As isotermas de adsorção e dessorção de LC (Figura 4.2a) são típicas de sólidos macroporosos (tipo II), nos quais a formação da monocamada de N₂ adsorvido ocorre em baixas pressões relativas, enquanto multicamadas se formam em maiores pressões até ser atingida a pressão de condensação. A distribuição BJH para diâmetro de poros é heterogênea para esse catalisador, coexistindo mesoporos (indicados pelo ponto de inflexão centrado em 25 Å) e macroporos com larga distribuição em torno de 630 Å. Portanto, o diâmetro médio de poro calculado como 166 Å não é representativo para a situação real de LC. Os outros óxidos mássicos também apresentaram distribuição de tamanho de poros heterogênea, que varia da ordem de dezenas até centenas de ângstroms, prevalecendo a característica de macroporosidade. O volume de poros para esses catalisadores é pequeno, refletindo em uma baixa área específica.

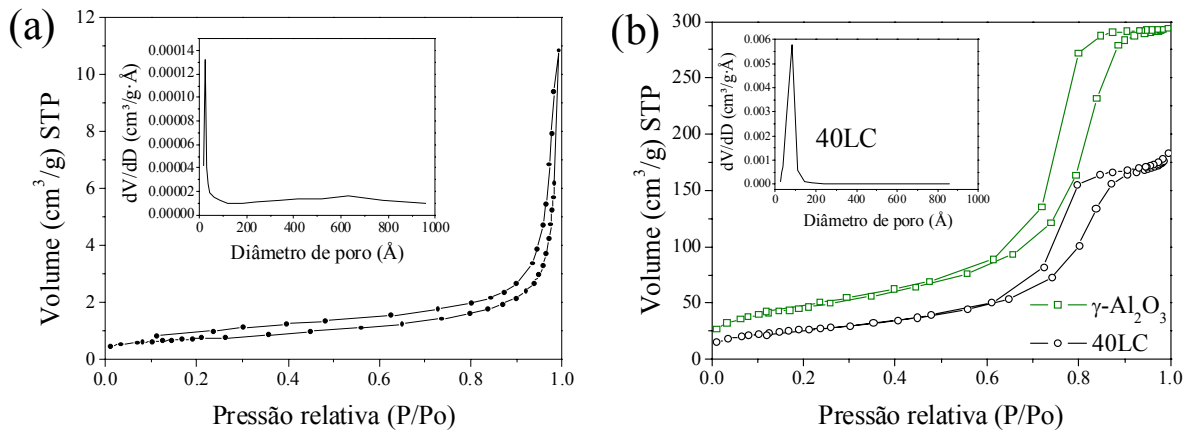


Figura 4.2 – Isotermas de adsorção/dessorção e distribuição BJH para diâmetro de poros: (a) LC e (b) 40LC e suporte.

Por outro lado, 40LC apresentou isotermas de adsorção e dessorção típicas de sólidos mesoporosos (tipo IV), Figura 4.2(b), que não se diferenciam das isotermas de sólidos macroporos a baixas pressões relativas. Em maiores pressões, a adsorção nos mesoporos leva à formação de multicamadas até a condensação ocorrer, causando um abrupto aumento no volume de adsorção; uma vez preenchidos os mesoporos, a adsorção continua sobre a superfície externa aos poros (LEOFANTI *et al.*, 1998). A distribuição BJH de tamanho de poro para ambos 40LC e suporte alumina foi homogênea e apresentou um pico estreito e centrado em torno de 80 Å, indicando uma distribuição uniforme do tamanho dos poros nas amostras.

4.1.5. Propriedades morfológicas e microestruturais

A microscopia eletrônica por varredura (MEV) se mostrou uma excelente ferramenta no estudo da morfologia e microestrutura dos catalisadores após sua síntese e, também, após avaliação catalítica. Micrografias de LC calcinado a 900 °C foram obtidas em diferentes ampliações e são apresentadas a seguir. É possível identificar a presença de macroporos (Figura 4.3b) conforme apontado pelos resultados de fisissorção de N₂. Essas cavidades surgem durante a eliminação de materiais voláteis nas etapas de calcinação e são resultados do rearranjo do sólido.

Ainda na Figura 4.3(c,d) é possível visualizar a microestrutura homogênea obtida pelo método sol-gel empregado, com a presença de grãos com diâmetro variando de 30 a 200 nm. Existe uma tendência de aglomeração, devido à elevada temperatura de calcinação empregada. No entanto, ainda são encontrados grãos com dimensão aproximada à obtida por DRX para o tamanho médio de cristalito, *i.e.*, 45,0 nm (calculado pela equação de Scherrer). Os grãos com diâmetro maior que este valor são policristais resultantes da sinterização de vários cristalitos durante a calcinação.

POPA e MORENO (2009) estudaram em detalhe a perovskita LaCoO₃ sintetizada pela rota do complexo polimerizável (RCP) por meio das técnicas de microscopia, inclusive HRTEM. Observou-se a transformação do precursor amorfo em estrutura cristalina durante a calcinação. De acordo com esse estudo, uma nucleação de nanocristalitos de LaCoO₃ ocorre entre 400 e 450 °C devido à combustão da parte orgânica presente na matriz amorfa precursora; o tamanho dos grãos após calcinações entre 450 e 550 °C são de aproximadamente 20-25 nm, em bom acordo com o tamanho de cristalito (DRX) 15-20 nm. A formação de contornos de grãos, sinterização e crescimento dos grãos começa em torno de 600 °C. Após 1 h a 600, 700 e 900 °C, o tamanho médio dos grãos observados por MEV e MET cresceu para ~40, ~90 e ~130 nm, respectivamente. Mas a 900 °C o tamanho de cristalito medido por DRX é diversas vezes menor, *i.e.*, 30 nm. HRTEM mostrou que a 550 °C os grãos são constituídos por cristalitos simples, mas após os tratamentos térmicos a 700 e 900 °C surgem os efeitos relacionados aos contornos de grãos, defeitos de rede e sinterização.

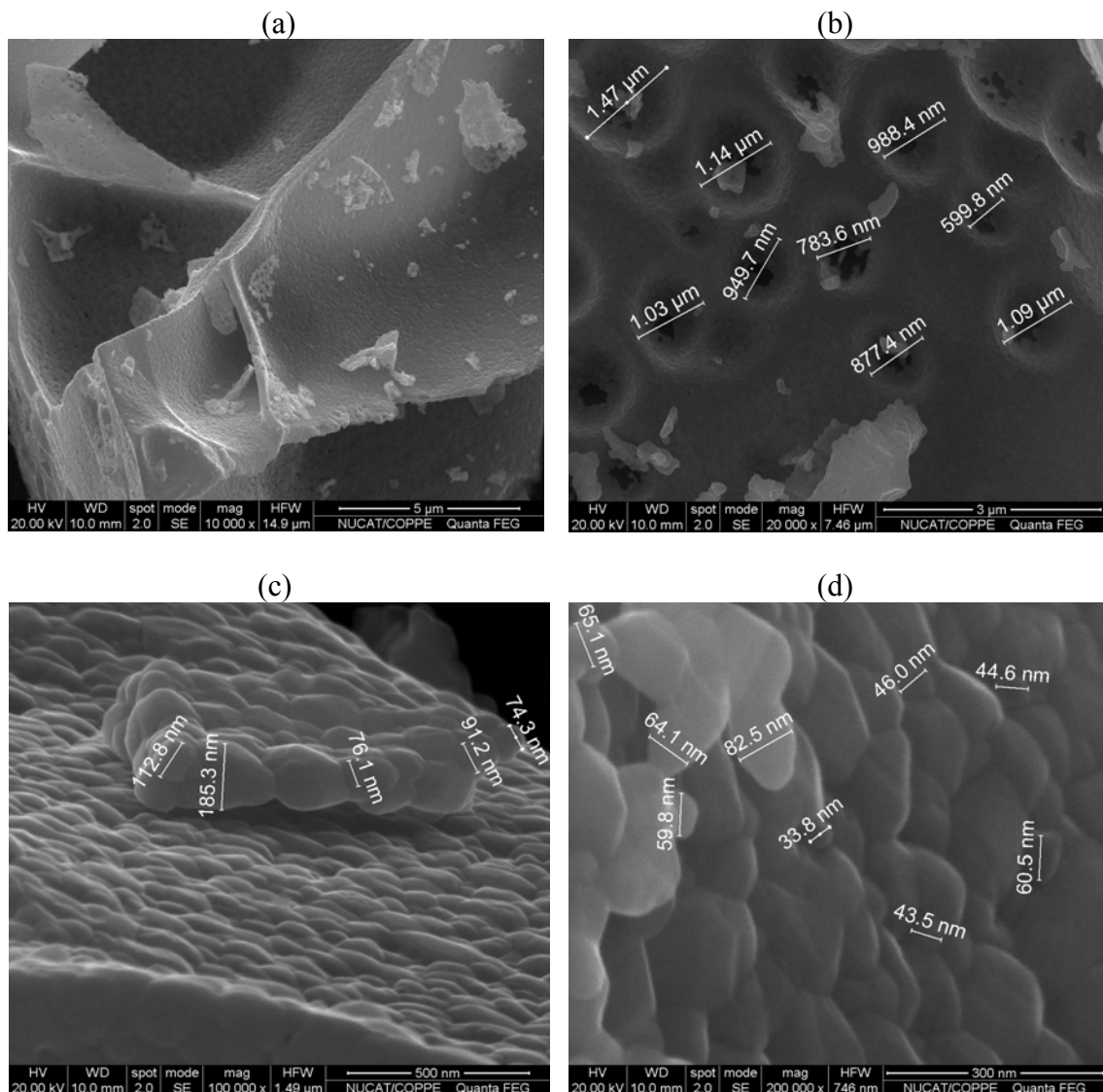


Figura 4.3 – Micrografias do catalisador LC após síntese, obtidas por MEV.

A superioridade dos processos sol-gel sobre outros métodos de síntese na obtenção de catalisadores com microestrutura e tamanho de grãos mais homogêneos é relatada por vários autores. KUMAR *et al.* (2003) observaram a formação de grãos mais finos, uniformes, morfologia mais porosa e menor tendência à aglomeração em perovskitas sintetizadas pelo método sol-gel (Pechini) do que para os materiais preparados por combustão e coprecipitação, calcinados nas mesmas temperaturas. NATILE *et al.* (2007) também obtiveram LaCoO_3 com distribuição de tamanho mais uniforme e microestrutura mais homogênea pelo método sol-gel do que por

precipitação; MEV revelou a existência de partículas esféricas nanométricas com diâmetro entre 60-80 nm (calcinação a 650 °C/6 h) e microestrutura semelhante a lâminas, como observado para a Figura 4.5(a).

Por fim, POPA e KAKIHANA (2002) compararam a síntese de LaCoO_3 pela RCP e citrato amorfo. Em ambos os casos o tamanho médio dos grãos foi obtido na faixa entre 40 e 80 nm, para amostras calcinadas a 700 °C. Contudo, MEV mostrou maior uniformidade nos tamanho dos grãos e homogeneidade microestrutural para o sólido sintetizado pela RCP.

Os precursores catalíticos LCeC (Figura 4.4) e LCeCCu (Figura 4.6) apresentaram morfologia semelhante a LC, porém com a presença de menores grãos da ordem de algumas dezenas de nanômetros (grãos dentro dos círculos vermelhos na Figura 4.4b) sobre a superfície dos maiores grãos. A microanálise pontual realizada por EDS sobre esses menores grãos apontou a presença de cério em uma relação média de $\text{La/Ce/Co} = 1,0/0,1/1,0$, porém não indicou a sua presença nos grãos maiores, como aqueles sinalizados por uma cruz vermelha.

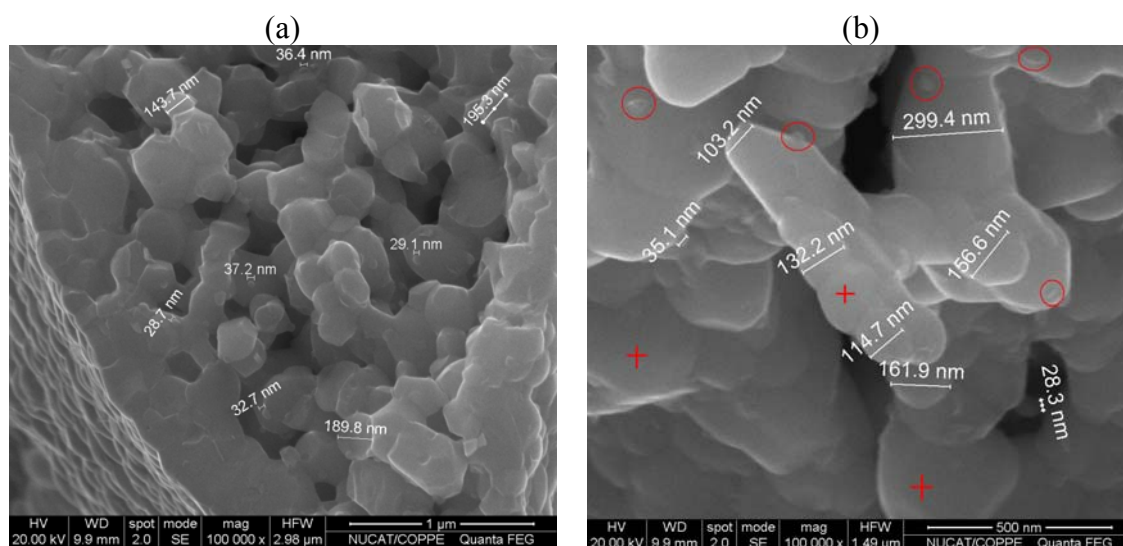


Figura 4.4 – Micrografias do catalisador LCeC após síntese, obtidas por MEV.

Levando em conta que a precisão da microanálise EDS é pequena para altas ampliações e acaba englobando uma região maior do que os menores grãos analisados (e por consequência detectando La e Co existente nos maiores grãos), esse fato sugere

que os menores grãos podem ser a solução sólida $Ce_{0,94}La_{0,06}O_{1,97}$ indicada pelo DRX. Além disso, o tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer para $Ce_{0,94}La_{0,06}O_{1,97}$, *i.e.*, 29,9 nm em LCeC, está em bom acordo com o tamanho dos menores grãos identificados por MEV.

As micrografias apresentadas na Figura 4.5 se referem ao catalisador com substituição parcial de cobalto por cobre (LCCu) e mostram morfologia e microestrutura semelhante a LC. Verifica-se a existência de grãos com diâmetro de até 300 nm e tendência a formar aglomerados. Cavidades que conferem macroporosidade ao sólido são observadas na primeira imagem (Figura 4.5a).

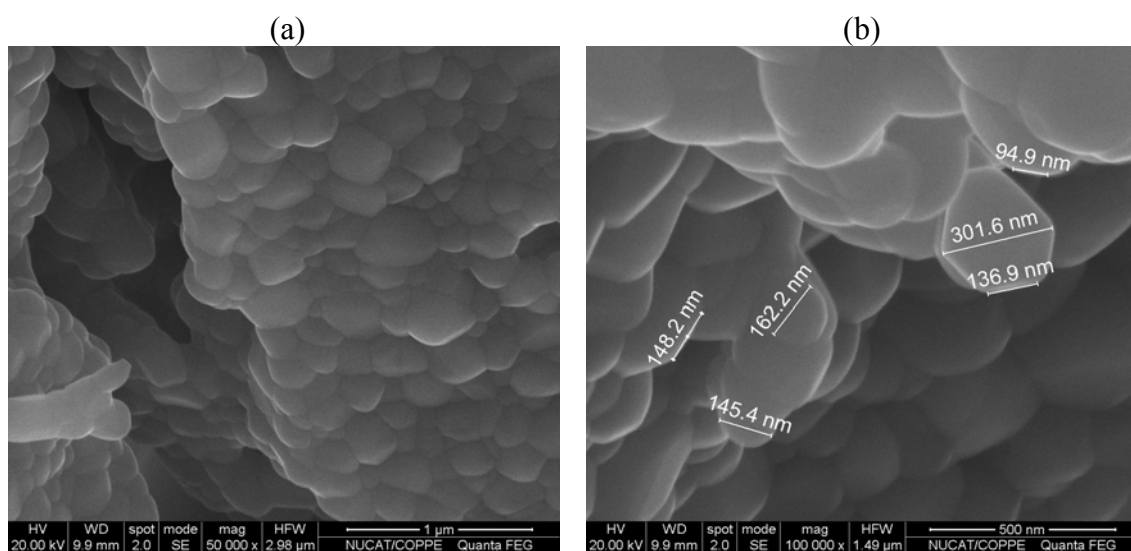


Figura 4.5 – Micrografias do catalisador LCCu após síntese, obtidas por MEV.

Da mesma forma como realizado para LCeC, a microanálise pontual por EDS para o precursor catalítico LCeCCu indicou uma relação média de La/Ce/Co = 1,0/0,1/0,8, sobre os menores grãos circulos em vermelho na Figura 4.6(b), mas não forneceu indícios de cério nos maiores grãos, como aqueles sinalizados por uma cruz vermelha. Outras regiões foram também analisadas e indicaram o mesmo. A presença de La e Co nas regiões dos menores grãos é explicada pela imprecisão da microanálise EDS, como discutido anteriormente. Portanto, é possível que os menores grãos existentes em LCeCCu sejam partículas da solução sólida $Ce_{0,79}La_{0,21}O_{1,89}$ (indicada por DRX). O tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer para

$Ce_{0,79}La_{0,21}O_{1,89}$, *i.e.*, 44,0 nm em LCeCCu, está em bom acordo com o tamanho dos menores grãos identificados por MEV.

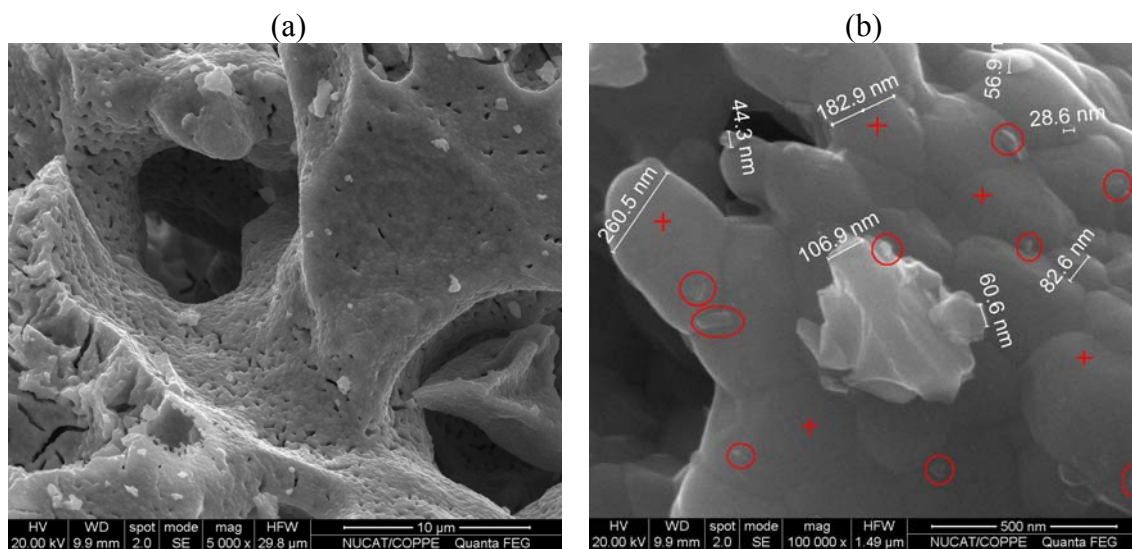


Figura 4.6 – Micrografias do catalisador LCeCCu após síntese, obtidas por MEV.

Cabe ressaltar que a distribuição de lantânio e cobalto obtida pelo mapeamento de elementos (EDS) se mostrou predominantemente homogênea nos precursores mássicos, com exceção de LCeC e LCeCCu, nos quais algumas regiões mostraram a predominância de cério. Nestes catalisadores, a presença de cério ficou evidenciada com a microanálise pontual, que indicou a sua concentração nos menores grãos observados nas micrografias, os quais provavelmente constituem a fase $Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2}$. Cobre por sua vez mostrou uma distribuição homogênea, mas difusa nas amostras de LCCu e LCeCCu, possivelmente devido à sua dispersão na rede da perovskita.

O catalisador suportado 40LC apresentou características texturais e morfológicas diferentes dos mássicos, com destaque para a sua heterogeneidade. Nas micrografias da Figura 4.7 são visualizadas regiões com aglomerados de perovskita $LaCoO_3$ sobre a superfície da alumina (círculos indicados nas Figuras 4.7(a,b)).

Com maior detalhe, a Figura 4.8(a) ilustra uma situação semelhante investigada por mapeamento (EDS), no qual os elementos La e Co se concentram na região onde há a presença de aglomerado e em volta deste prevalece a alumina. Portanto, o método empregado para preparar 40LC (mistura física seguida de tratamento térmico a 500 °C)

resulta em um recobrimento heterogêneo da perovskita sobre o suporte, ou em outros casos nem chega a dispersar LaCoO_3 , como mostrado na Figura 4.7(c), onde há apenas perovskita, e também na Figura 4.8(b) na qual partículas de Al_2O_3 e LaCoO_3 estão nitidamente separadas.

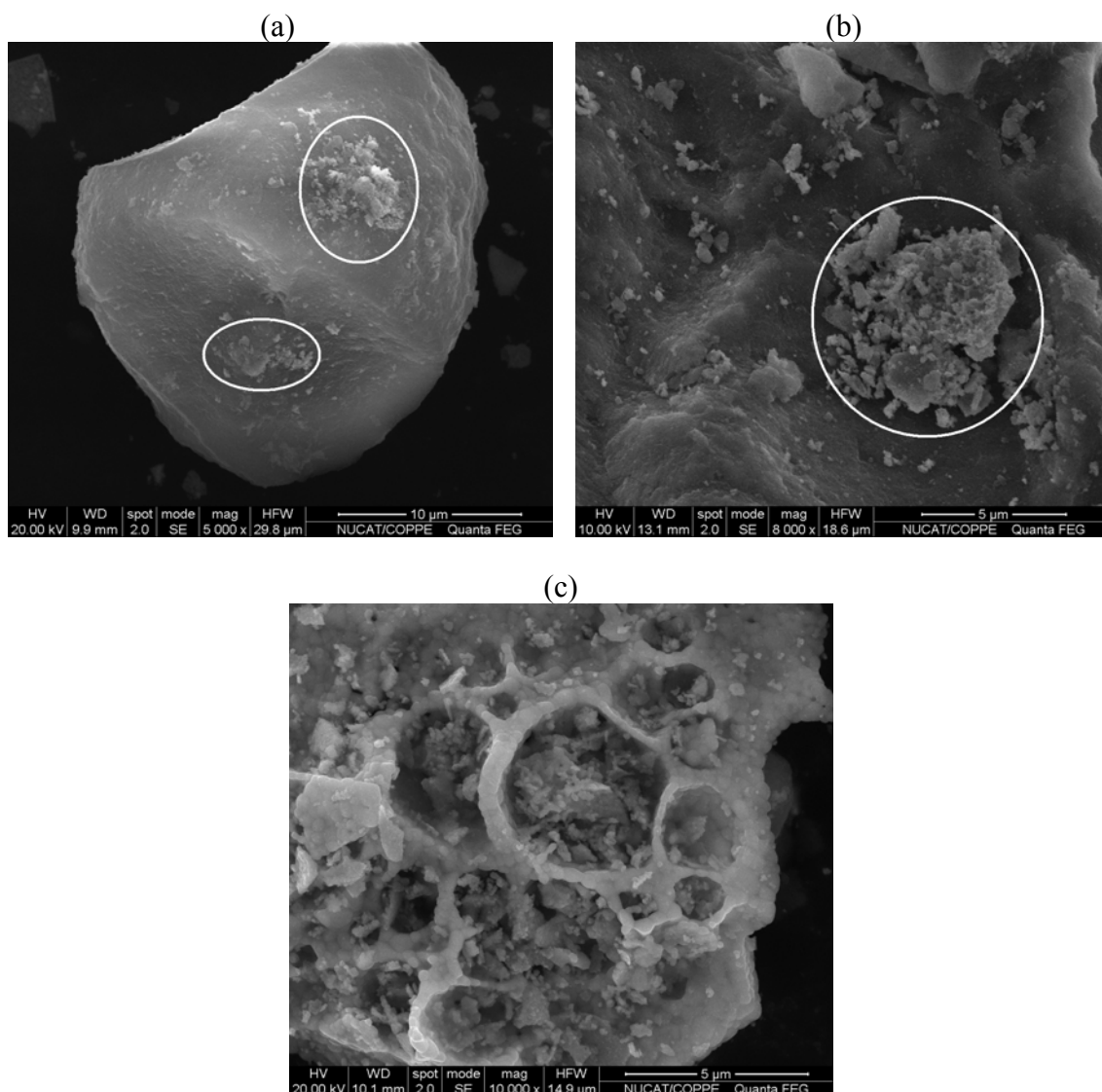


Figura 4.7 – Micrografias do catalisador 40LC após síntese.

Cabe sugerir, que em um trabalho futuro seja empregada outra metodologia de síntese para perovskitas suportadas, que possibilite a obtenção de fase perovskita mais homogênea distribuída sobre o suporte. Uma possibilidade viável é a adição da alumina na etapa de síntese que envolve a mistura da solução de ácido cítrico e sais metálicos precursores, anteriormente à adição do etileno glicol, como realizado por

MOURA *et al.* (2008). Essa metodologia tem maiores chances de promover uma distribuição homogênea da perovskita.

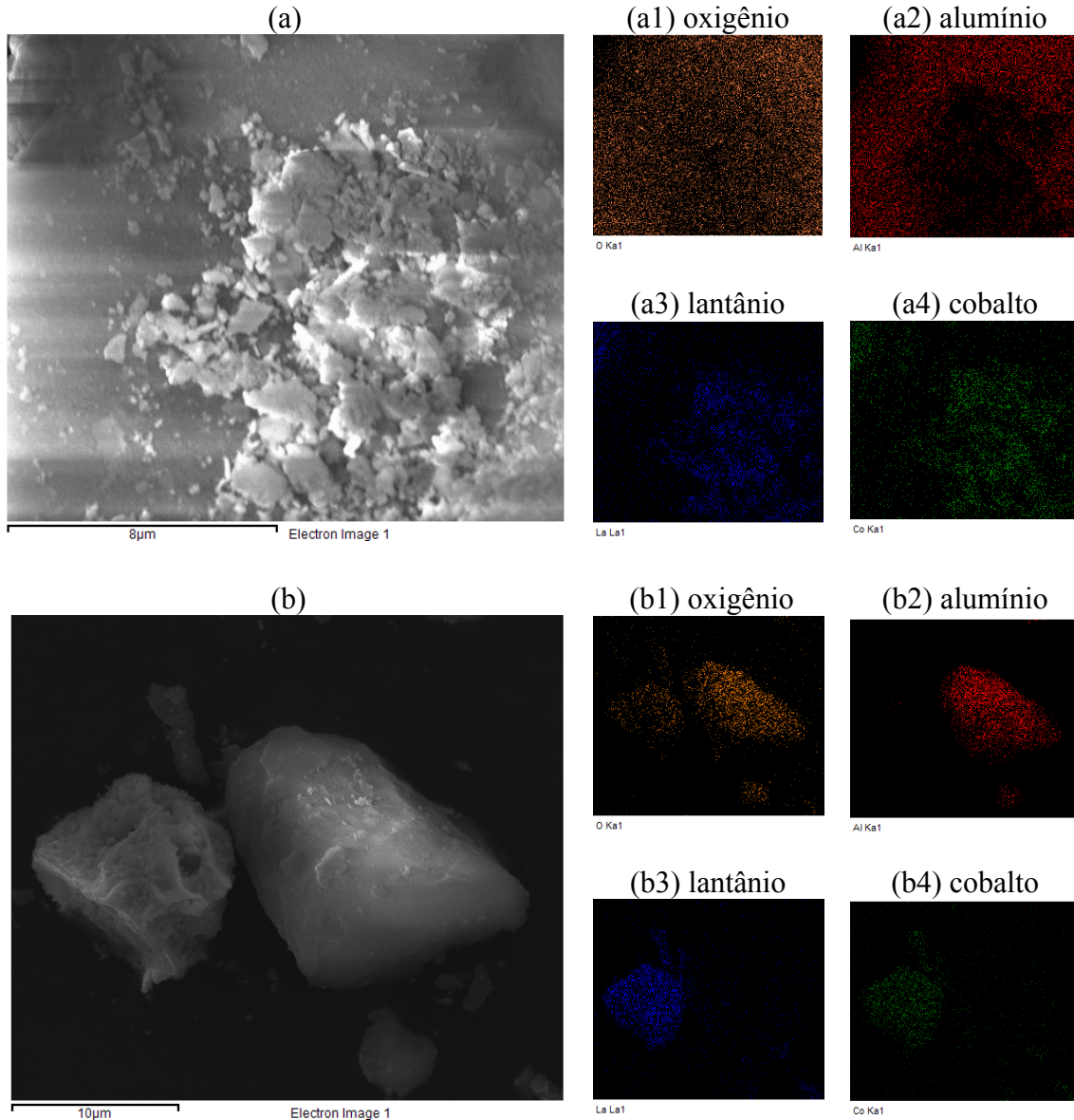


Figura 4.8 – Mapeamento dos elementos oxigênio, alumínio, lantânio e cobalto presentes no catalisador 40LC em diferentes regiões (a) e (b). Análise obtida por EDS.

Contudo, as características morfológicas e microestruturais verificadas para 40LC não o inviabilizam de ser avaliado cataliticamente. O mesmo será testado na oxidação parcial e reforma a vapor de metano, e os resultados serão correlacionados a tais características.

4.1.6. Redutibilidade

A redutibilidade dos catalisadores foi avaliada por meio de experimentos TPR em atmosfera com hidrogênio. Conhecer o comportamento desses materiais frente à atmosfera redutora é importante, pois cobalto metálico é a fase ativa para a geração de gás de síntese nas reações de oxidação parcial e reforma a vapor de metano. Os perfis de redução obtidos para as amostras, inclusive o suporte, são ilustrados na Figura 4.9 e detalhes desses perfis são resumidos na Tabela 4.4.

Todas as amostras, exceto o suporte alumina, exibiram redução em duas etapas consecutivas. Em particular, o pico de redução apresentado por LC em mais baixas temperaturas, *i.e.*, 280-480 °C, é atribuído à redução de Co^{3+} a Co^{2+} e o segundo pico, entre 480-700 °C com máximo a 572 °C, é atribuído à redução de Co^{2+} a Co^0 (TIEN-THAO *et al.*, 2006). HANSTEEN *et al.* (1998) atribuíram ao primeiro pico de redução de LaCoO_3 a formação da estrutura brownmillerita $\text{LaCoO}_{2,5}$, que contém espécies Co^{2+} . A redução a cobalto metálico se daria na segunda etapa de redução conforme a transformação:



Esse mecanismo em duas etapas também é proposto por NAVARRO *et al.* (2007). Contudo, há controvérsias, pois BEDEL *et al.* (2003) e ECHCHAHED *et al.* (2006) mostraram que cobalto metálico é formado já durante a primeira etapa de redução e propõem que processo mais complexos ocorrem. SIS *et al.* (1973) também estudaram a redução da perovskita LaCoO_3 e baseados nas técnicas de DRX, calorimetria e suscetibilidade magnética mostraram que a redução não ocorre diretamente a Co^0 e La_2O_3 , mas por meio da formação de intermediários cuja estrutura deficiente em oxigênio é reduzida até a formação de $\text{Co}^0/\text{La}_2\text{O}_3$.

Para os demais catalisadores aqui investigados, os perfis de redução são semelhantes, inclusive o material suportado. No entanto, para aqueles contendo cobre há um deslocamento dos picos de redução de cerca de 60 °C para menores temperaturas, conforme pode ser inferido a partir dos dados da Tabela 4.4. Esse fato se deve à mais fácil redutibilidade de cobre, que durante o TPR catalisa a dissociação de H_2 e fornece

hidrogênio atômico para a redução das espécies de cobalto (TIEN-THAO *et al.*, 2006). A presença de cério em LCeC e LCeCCu, apesar do baixo teor, parece influenciar o perfil de redução, especialmente no primeiro pico onde se observa um decréscimo nas temperaturas iniciais de redução em relação aos catalisadores sem Ce.

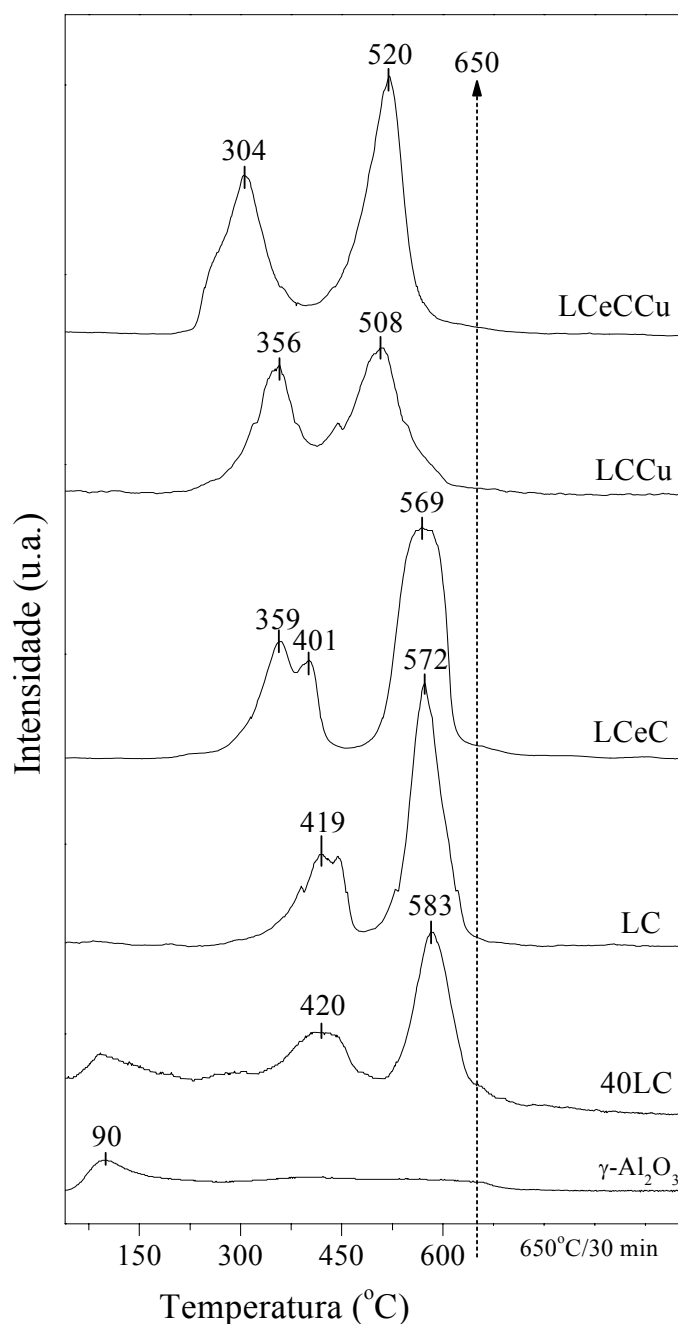


Figura 4.9 – Perfis de TPR dos catalisadores. Condições: 10% H₂/He (50 mL/min), taxa de 10 °C/min, isotérmico a 650 °C/30 min.

O consumo de H₂ envolvido no processo de redução é proporcional à área integral sob os perfis de TPR. Para LC, a área do primeiro pico corresponde a 32% da área integral total, indicando que a redução provavelmente obedece à estequiometria teórica Co³⁺/Co²⁺ de 33%, embora a formação de cobalto metálico não pode ser descartada para esta primeira etapa de redução. Por outro lado, LCeC e 40LC apresentam consumo de H₂ maior do que 33% para esta primeira etapa (ver Tabela 4.4), sugerindo mais fácil redução das espécies de cobalto e formação de Co⁰. Vale enfatizar que esses catalisadores (LC, LCeC e 40LC) tiveram praticamente 100% de redução ao final dos experimentos de TPR.

Tabela 4.4 – Resultados de redutibilidade

Catalisador	Grau de redução (%)	T _{máx} * 1° Pico	T _{máx} * 2° Pico	Consumo H ₂ (%) 1° Pico	Consumo H ₂ (%) 2° Pico
LC	98	419	572	32	68
LCeC	101	359/401	569	35	65
LCCu	130	356	508	40	60
LCeCCu	122	304	520	39	61
40LC	97	420	583	37	63

* Temperatura de máxima do pico correspondente

O balanço de H₂ para LCCu e LCeCCu não é trivial como para os demais catalisadores, pois há consumo excessivo de H₂ que se reflete em um grau de redução maior do que 100%. O consumo excessivo de H₂ é atribuído à formação de óxido-hidreto de lantânio (LaHO) durante a redução, o qual foi identificado por DRX *in situ* e será melhor detalhado a seguir.

Para LCCu, verifica-se que a proporção no consumo de H₂ de aproximadamente 40/60 (1°/2° pico) é semelhante à teórica 43/57 para a transformação de todo Co³⁺ a Co²⁺ e Cu²⁺ a Cu⁰ na primeira etapa de redução, e todo Co²⁺ a Co⁰ na segunda etapa. Entretanto, a formação de LaHO prevalece acima de 400 °C, logo a fração de H₂ referente à redução de Co e Cu aumenta para o primeiro pico,

evidenciando a formação de cobalto metálico já nesta etapa de redução. Portanto, a existência de Co^0 não pode ser descartada no primeiro passo de redução. A mesma explicação é válida para LCeCCu.

Por sua vez, o catalisador suportado 40LC apresentou redução total ao fim do TPR. Para este cálculo foi descontada a quantidade de água liberada pelo suporte ($2,56 \mu\text{mol H}_2\text{O}/\text{mg } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), desde que o sinal monitorado por espectrometria de massas durante a redução é o sinal da água. A evolução de H_2O do suporte é atribuída à reação entre hidroxilas e H_2 . Além disso, o comportamento similar entre LC e 40LC em relação às temperaturas máximas de cada pico, e também a ausência de outros picos, indica que não surgiram interações suporte-perovskita em decorrência do tratamento térmico. Esta hipótese é consistente com os resultados de DRX, que não revelaram a existência de outras fases decorrentes de uma possível interação La-Al.

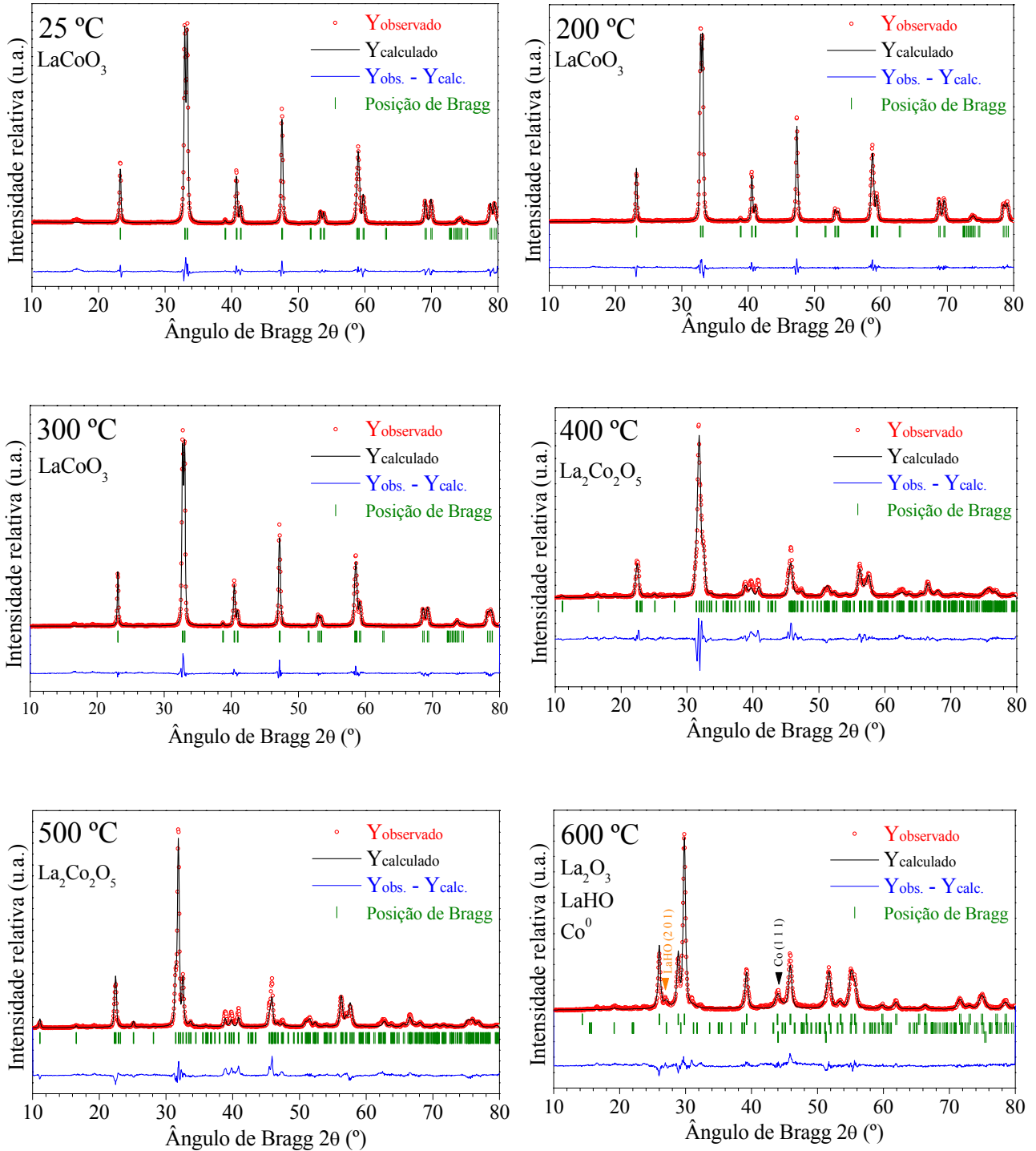
Os resultados de TPR acima descritos são consistentes com aqueles obtidos por TIEN-THAO *et al.* (2006), ECHCHAHED *et al.* (2006) e BEDEL *et al.* (2003).

4.1.6.1. Redutibilidade de LC (LaCoO_3) acompanhada por DRX

Os experimentos de TPR realizados anteriormente deram a base para a realização de novos experimentos com programação de temperatura, mas acoplados à difração de raios-X. Para esta etapa, foram averiguados os catalisadores LC (LaCoO_3) e LCCu ($\text{LaCo}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$) sob atmosfera redutora de H_2 , afim de se investigar as diferenças no comportamento de redutibilidade oriundas da dopagem de cobre na rede da perovskita.

O conjunto de difratogramas da Figura 4.10 se refere à redução *in situ* de LC acompanhada por DRX, e revela o colapso da estrutura óxida e o surgimento de novas fases em função do aumento de temperatura. Até 300°C a perovskita se mostra resistente à redução, em acordo com o perfil de TPR da Figura 4.9, no qual muito pouco H_2 é consumido. A 400°C , a fase presente não é mais a perovskita, mas sim a estrutura intermediária brownmillerita $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ como proposto por HANSTEEN *et al.* (1998). A 500°C essa estrutura inda se mantém, mas colapsa antes de atingir 600°C , temperatura na qual cobalto metálico é identificado juntamente com La_2O_3 e o óxido-

hidreto de lantânio LaHO. Portanto, essa última fase é responsável por parte do consumo de H₂ durante o TPR.



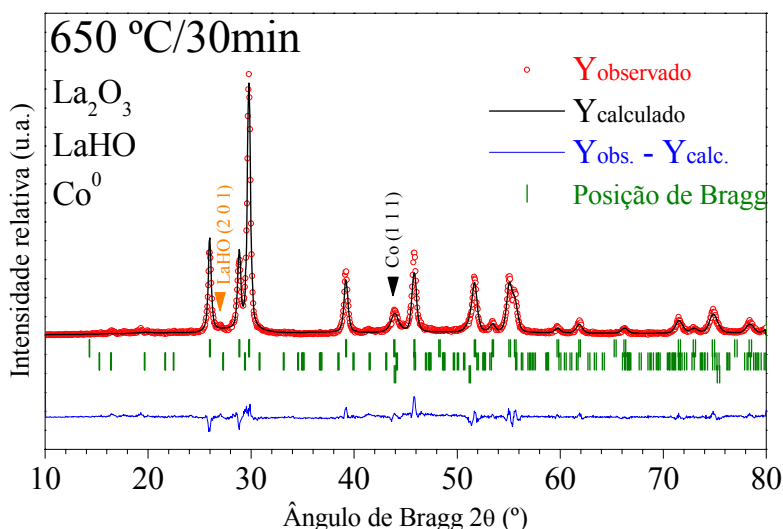


Figura 4.10 – Evolução estrutural de LC sob atmosfera redutora de 10% H_2/He e aumento programado de temperatura, 10 °C/min. As fases existentes em cada patamar de análise são indicadas abaixo do valor da temperatura. Os picos principais de Co^0 (JCPDS 15-0806) e LAHO (JCPDS 37-1132) são apontados por (\blacktriangledown) e (\blacktriangledown), respectivamente. Todos os picos a 400 e 500 °C se referem à fase $La_2Co_2O_5$ ICSD 51198 (HANSTEEN *et al.*, 1998).

Ao se atingir a temperatura de 650 °C, um patamar isotérmico é mantido por 30 min, tempo suficiente para se obter 100% de redução, conforme verificado pelo perfil de TPR. Ao final desse tempo, a difração de raios-X comprovou a formação de Co^0 coexistindo com La_2O_3 e LAHO. Todos os difratogramas foram refinados, segundo a metodologia de Rietveld, e os resultados encontram-se na Tabela 4.5, a qual permite a comparação dos parâmetros de rede e tamanho de cristalito em função da temperatura.

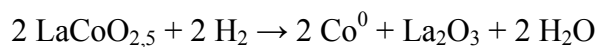
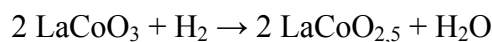
Os difratogramas refinados mostraram uma boa concordância entre os dados experimentais observados (símbolos vermelhos) e a curva calculada (linha preta contínua), cuja diferença resulta na linha em azul. Esta última é majoritariamente uma linha reta, apresentando em sua extensão alguns ruídos; contudo, em termos visuais o ajuste pode ser considerado satisfatório.

A partir dos dados da Tabela 4.5 é possível observar um aumento nos parâmetros de rede e no cristalito L_{012} da fase perovskita, em função do aumento da temperatura até 300 °C, decorrente da sinterização. Com o colapso inicial e surgimento da brownmillerita $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ há uma expansão dos parâmetros de célula unitária, em acordo ao obtido por HANSTEEN *et al.* (1998), que atribuem esse fato ao maior tamanho dos átomos de cobalto divalentes de alto-spin. Com o aumento de temperatura $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ também sinteriza até colapsar e formar cobalto metálico com tamanho nanométrico de cristalito, *i.e.*, $L_{111} = 11,1$, que se mantém até o fim do experimento.

Tabela 4.5 – Transformação estrutural de LC em função da temperatura

Temperatura (°C)	Fases identificadas	Teor mássico (%)	Parâmetros de célula unitária (Å)			Volume de célula (Å ³)	L_{hkl} (nm)
			a	b	c		
25	LaCoO_3	100	5,43681	5,43681	13,10126	335,376	$L_{012} = 45,0$
200	LaCoO_3	100	5,45782	5,45782	13,18333	340,090	$L_{012} = 47,7$
300	LaCoO_3	100	5,47066	5,47066	13,22942	342,887	$L_{012} = 61,5$
400	$\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$	100	5,51253	15,94998	5,69792	500,988	$L_{040} = 19,1$
500	$\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$	100	5,50459	15,95726	5,69039	499,834	$L_{040} = 41,6$
600	La_2O_3	73,8	3,95697	3,95697	6,18488	83,866	$L_{101} = 23,5$
	LaHO	5,9	8,11489	8,11489	5,63641	371,166	$L_{201} = 11,0$
	Co	20,3	3,56539	3,56539	3,56539	45,323	$L_{111} = 11,1$
650	La_2O_3	67,8	3,95996	3,95996	6,19155	84,084	$L_{101} = 29,0$
	LaHO	12,4	8,23858	8,23858	5,33803	362,315	$L_{201} = 3,1$
	Co	19,8	3,56857	3,56857	3,56857	45,445	$L_{111} = 11,1$

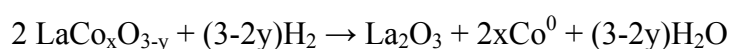
Portanto, fica evidente a redução de Co^{3+} em LaCoO_3 pelo mecanismo de dois passos, conforme sugerido por CRESPIE e HALL (1981) *apud* HUANG *et al.* (2005):



Segundo a investigação desses autores, a redução de LaCoO_3 com H_2 puro levou à formação majoritária de $\text{LaCoO}_{2,5}$ a 400 °C, como obtido aqui, mas a $\text{Co}^0/\text{La}_2\text{O}_3$

logo a 500 °C, fato que ocorreu mais tardiamente no presente experimento, em função exatamente do menor teor de agente redutor na corrente reacional (10% H₂/He).

No entanto, alguns autores ainda afirmam que cobalto metálico pode ser formado a partir de 300 °C durante a redução de LaCoO₃ com 10%H₂/N₂, devido ao surgimento de uma estrutura intermediária deficiente em oxigênio conforme as equações a seguir (SIS *et al.*, 1973):



A hipótese de redução em única etapa é também favorecida pelas constatações de LOMBARDO *et al.* (1983), que utilizaram XPS para investigar a redutibilidade da superfície de LaCoO₃ com H₂ puro e mostraram que Co⁰ já era formado abaixo de 300 °C e sua proporção na superfície passava de 9 para 75% quando a temperatura aumentava de 300 para 350 °C.

Portanto, com base na literatura e nos resultados obtidos por DRX *in situ* parece razoável afirmar que a redução se dá pelo mecanismo de 2 passos, porém com formação de Co⁰ na superfície, a partir de temperaturas intermediárias, coexistindo com LaCoO₃ ou La₂Co₂O₅ predominantes no *bulk*. A formação de cobalto metálico superficial, não detectado por DRX, parece ser perfeitamente possível, desde que em contato permanente com H₂ o cobalto superficial é mais suscetível à redução em menores temperaturas.

Algo ainda a ser frisado é a influência do método de preparo sobre a redutibilidade do precursor óxido. HUANG *et al.* (2005) mostraram comportamentos distintos entre perovskitas LaCoO₃ preparadas pelo método da mistura reativa e o mesmo óxido sintetizado pela rota do citrato amorfo. Este último mostrou perfil de redução correspondente a duas etapas, enquanto os óxidos preparados pelo outro método e calcinados em menores temperaturas exibiram um comportamento de redução complexo com vários picos, aos quais os autores atribuíram a redução de diferentes espécies de cobalto diretamente para Co⁰. O número e a natureza das diferentes espécies

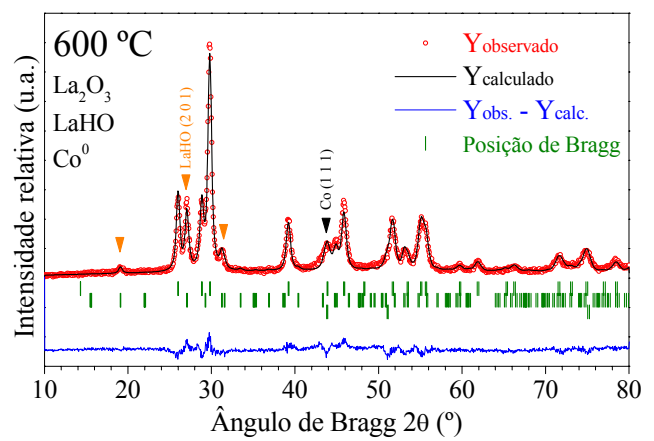
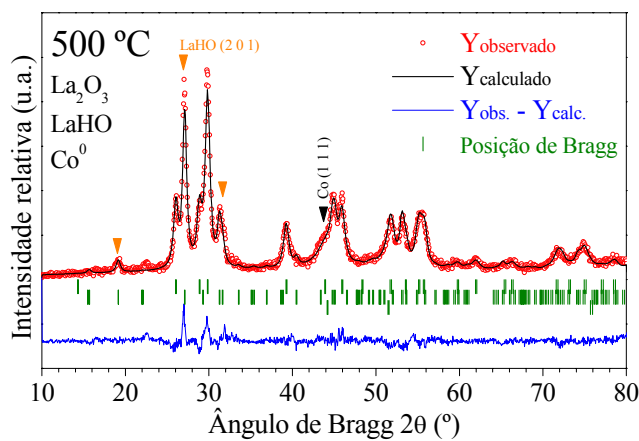
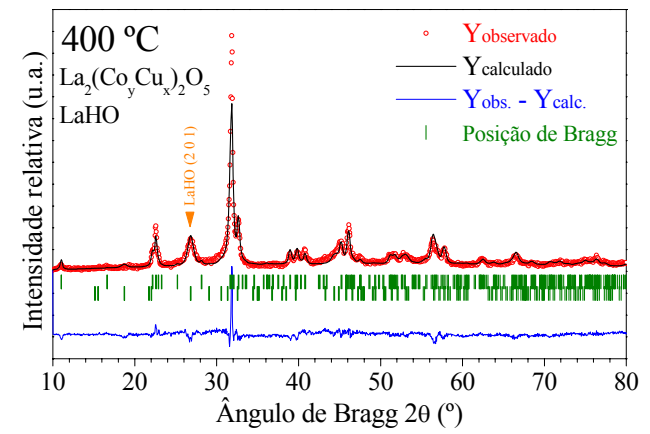
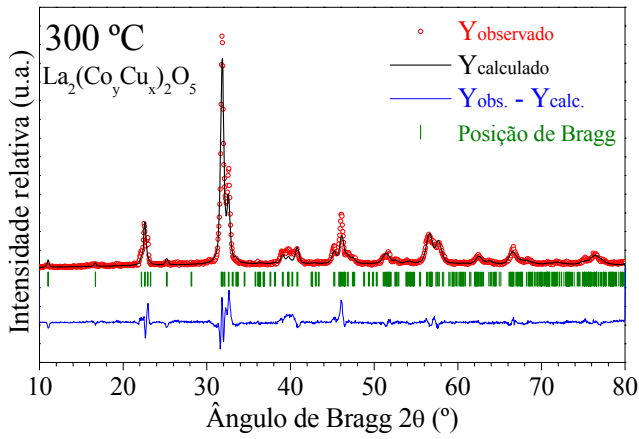
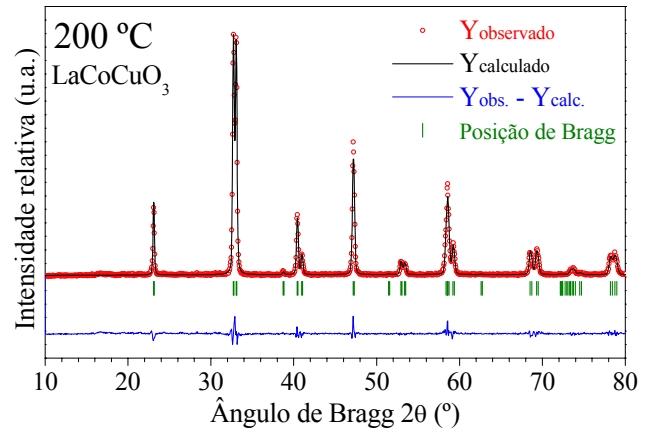
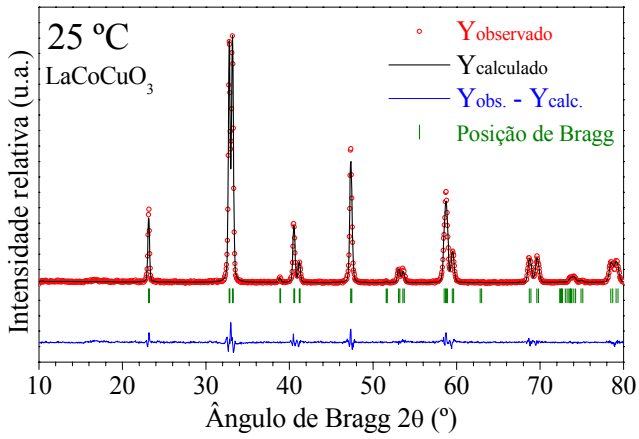
de Co^{3+} estariam relacionadas às distorções da rede cúbica da perovskita e às vacâncias de oxigênio, as quais dependeriam diretamente das condições de síntese.

IVANOVA *et al.* (2009) também mostraram que o procedimento de síntese teve um forte impacto sobre o estágio intermediário da redução de LaCoO_3 . Para o óxido obtido pela rota Pechini, os autores constataram a redução de Co^{3+} via formação de fases do tipo brownmillerita $\text{La}_n\text{Co}_n\text{O}_{3n-1}$, enquanto óxidos obtidos por liofilização dos citratos precursores (*freeze-drying*) apresentaram intermediários óxidos com estrutura denominada Ruddlesden-Popper ($\text{La}_{m+1}\text{Co}_m\text{O}_{3m+1}$) e cobalto metálico. Os autores ainda notaram que o aumento da temperatura de calcinação deslocou o processo de redução para maiores temperaturas e tornou mais significativa a presença de Co^0 e $\text{La}_{m+1}\text{Co}_m\text{O}_{3m+1}$ nas etapas intermediárias.

4.1.6.2. Redutibilidade de LCCu ($\text{LaCo}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$) acompanhada por DRX

A redutibilidade de LCCu foi investigada da mesma maneira que LC e os resultados são apresentados na forma de difratogramas na Figura 4.11. Para este precursor, dois fatos são marcantes em relação ao obtido para LC: (i) LCCu é mais instável à atmosfera de H_2 , apresentando a formação da estrutura brownmillerita $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ (agora representada por $\text{La}_2(\text{Co}_y\text{Cu}_x)_2\text{O}_5$ em função da substituição de Co por Cu) a partir de 300 °C, e a formação de $\text{Co}^0/\text{La}_2\text{O}_3$ a partir de 500 °C; (ii) a formação de LaHO é muito mais pronunciada, justificando o grau de redução de 130% para este precursor.

HUANG *et al.* (2005) também investigaram o efeito promotor do cobre na redutibilidade de perovskitas LaCoO_3 sintetizadas pelo método da mistura reativa e afirmaram que a maior facilidade de colapso de $\text{LaCo}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_3$ do que LaCoO_3 pode ser interpretado em termos da força das ligações M-O na rede da perovskita. Dada que a ligação Cu-O é mais fraca do que Co-O, então a substituição parcial de Co^{3+} por Cu^{2+} em LaCoO_3 causaria um decréscimo na energia média de ligação M-O, refletindo em um aumento no grau de redução de Co^{3+} ou decréscimo da temperatura de redução.



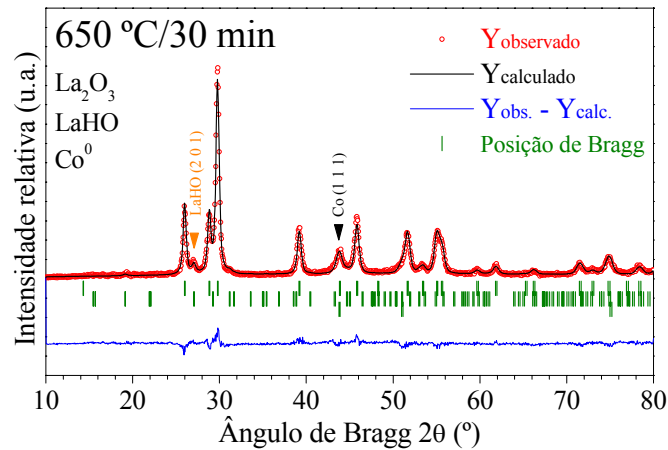


Figura 4.11 – Evolução estrutural de LCCu sob atmosfera redutora de 10% H_2/He e aumento programado de temperatura, 10 °C/min. As fases existentes em cada patamar de análise são indicadas abaixo do valor da temperatura. Os picos principais de Co^0 (JCPDS 15-0806) e LAHO (JCPDS 37-1132) são apontados por (\blacktriangledown) e (\blacktriangledown), respectivamente. Os demais picos a 400 °C e todos 300 °C se referem à fase $La_2(Co_yCu_x)_2O_5$ ICSD 51198 (HANSTEEN *et al.*, 1998).

Tabela 4.6 – Transformação estrutural de LCCu em função da temperatura

Tempe- ratura (°C)	Fases identi- ficadas	Teor mássico (%)	Parâmetros de célula unitária (Å)			Volume de célula (Å ³)	L_{hkl} (nm)
			a	b	c		
25	$LaCoO_3$	100	5,45960	5,45960	13,14941	339,436	$L_{012} = 55,6$
200	$LaCoO_3$	100	5,47238	5,47238	13,20943	342,584	$L_{012} = 68,6$
300	$La_2Co_2O_5$	100	5,49562	16,04207	5,63862	497,107	$L_{040} = 32,7$
400	$La_2Co_2O_5$	81,2	8,07713	8,07713	5,85426	381,933	$L_{040} = 30,8$
	LaHO	18,8	8,07713	8,07713	5,85426	381,933	$L_{201} = 10,8$
500	La_2O_3	36,7	3,95126	3,95126	6,18648	83,646	$L_{101} = 13,7$
	LaHO	23,9	8,09258	8,09258	5,65691	370,470	$L_{201} = 16,0$
	Co	39,4	3,55014	3,55014	3,55014	44,744	$L_{111} = 3,3$
600	La_2O_3	63,4	3,95678	3,95678	6,19144	83,947	$L_{101} = 18,4$
	LaHO	15,0	8,09982	8,09982	5,67203	372,125	$L_{201} = 18,3$
	Co	21,6	3,57710	3,57710	3,57710	45,771	$L_{111} = 11,1$
650	La_2O_3	70,4	3,95972	3,95972	6,19504	84,121	$L_{101} = 22,6$
	LaHO	4,0	8,11590	8,11590	5,65188	372,277	$L_{201} = 17,5$
	Co	25,6	3,57958	3,57958	3,57958	45,867	$L_{111} = 11,1$

Conforme os dados da Tabela 4.6, o aumento de temperatura causa a sinterização das fases La_2O_3 e Co^0 após o seu aparecimento a $500\text{ }^\circ\text{C}$, mas Co^0 permanece com tamanho de cristalito idêntico ao obtido para o precursor LC, ao final do TPR, ou seja, $11,1\text{ nm}$. Cobre metálico não foi identificado nos difratogramas e a sua inclusão no refinamento levou à obtenção de massa nula para este metal. Explicações para este fato se baseiam nas hipóteses de formação de partículas muito dispersas ou uma liga metálica com cobalto.

4.1.6.3. Redutibilidade de LC e LCCu acompanhada por Espectroscopia de Absorção de Raios-X

A hipótese de formação de liga metálica entre cobalto e cobre durante o processo de redução em H_2 acabou por motivar a investigação desta transformação por espectroscopia de absorção de raios-X (XAS), na tentativa de se descobrir como os átomos de cobre se arranjam durante tal processo. No entanto, não houve tempo hábil para o desenvolvimento da análise quantitativa a partir dos dados obtidos com esta técnica, que poderiam fornecer:

(i) a comprovação da inserção total de Cu na rede da perovskita $\text{LaCo}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ durante a síntese, como indicado por DRX (já que nenhuma fase segregada de Cu foi detectada) e como indicado pelo refinamento de Rietveld (que mostrou expansão da célula unitária da perovskita em função do maior tamanho do íon Cu).

(ii) a causa do aumento na dispersão metálica para LCCu em relação a LC, durante o tratamento de redução com H_2 (como será visto na seção seguinte “4.1.7. Quimissorção de H_2 ativada”) e como a interação Co-Cu contribui para este fenômeno.

Assim sendo, os resultados obtidos por XAS puderam somente ser aproveitados de maneira qualitativa, especialmente na região de XANES (borda de absorção), no intuito de evidenciar a redutibilidade dos materiais LC e LCCu. A Figura 4.12 exibe um comparativo entre espectros dos dois precursores para as mesmas temperaturas de redução.

A 500 °C, ambos os materiais ainda apresentam cobalto com características de hexacoordenação (arranjo octaédrico), o que é justificável para LC, pois de acordo com os resultados de DRX nesta temperatura LC é constituído basicamente da fase $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, a qual possui CoO_6 (arranjo octaédrico) conectado a CoO_4 (arranjo tetraédrico) (HANSTEEN *et al.*, 1998). Contudo, a 500 °C LCCu deveria possuir um espectro mais parecido com o do cobalto metálico (indicado nas Figuras 4.12 por “ Co^0 padrão”), em virtude de formar $\text{Co}^0/\text{La}_2\text{O}_3$ já a 500 °C, conforme indicado por DRX. Essa discordância pode ser devido ao uso da mistura 5% H_2 /He no experimento de XAS e não 10% H_2 como utilizado no DRX, provando um atraso na redução.

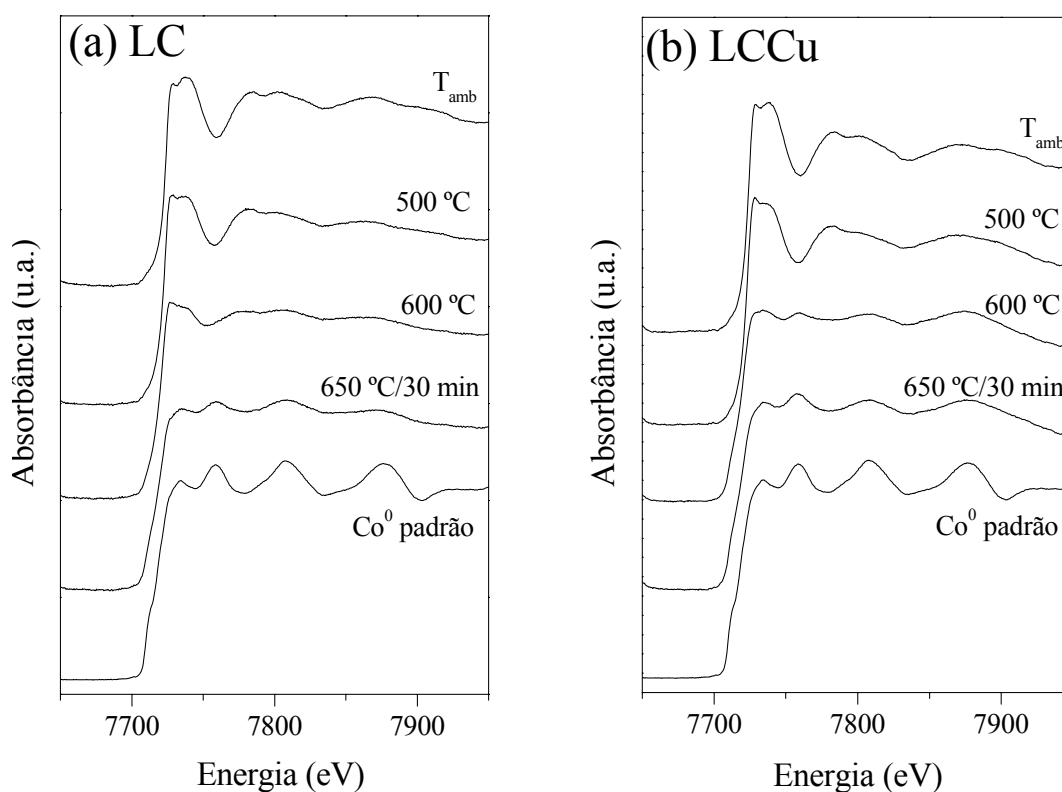


Figura 4. 12 – Espectros XANES de (a) LC e (b) LCCu na borda K do cobalto, obtidos ao longo da redução dos precursores sob 5% H_2 /He a 10 °C/min.

No entanto, a 600 °C é notável a diferença nos espectros, estando LCCu muito mais parecido com a configuração de cobalto metálico do que LC. Por fim, após 30 min a 650 °C, ambos os precursores apresentam espectros mais similares ao do cobalto metálico, sugerindo uma total redução em ambos os catalisadores. Os resultados obtidos

por XAS concordam com aqueles verificados por DRX *in situ*, nos quais as transformações estruturais em LCCu se iniciam a menores temperaturas, devido à maior redutibilidade deste material.

No *Apêndice D* se encontra o conjunto de espectros de absorção na borda K do cobalto para os precursores LC e LCCu obtidos enquanto cada amostra era reduzida com 5% H₂/He sob taxa de aquecimento de 10 °C/min (Figura D.1). Os resultados de XAS obtidos *in situ* para LC e LCCu (durante a redução em H₂) podem evidentemente ser muito mais explorados. No entanto, em função do tempo e da complexidade da técnica não foram possíveis maiores avanços. O desenvolvimento desse estudo e a compreensão dos fenômenos observados é, sem dúvida, uma das sugestões desta tese.

4.1.7. Quimissorção de H₂ ativada

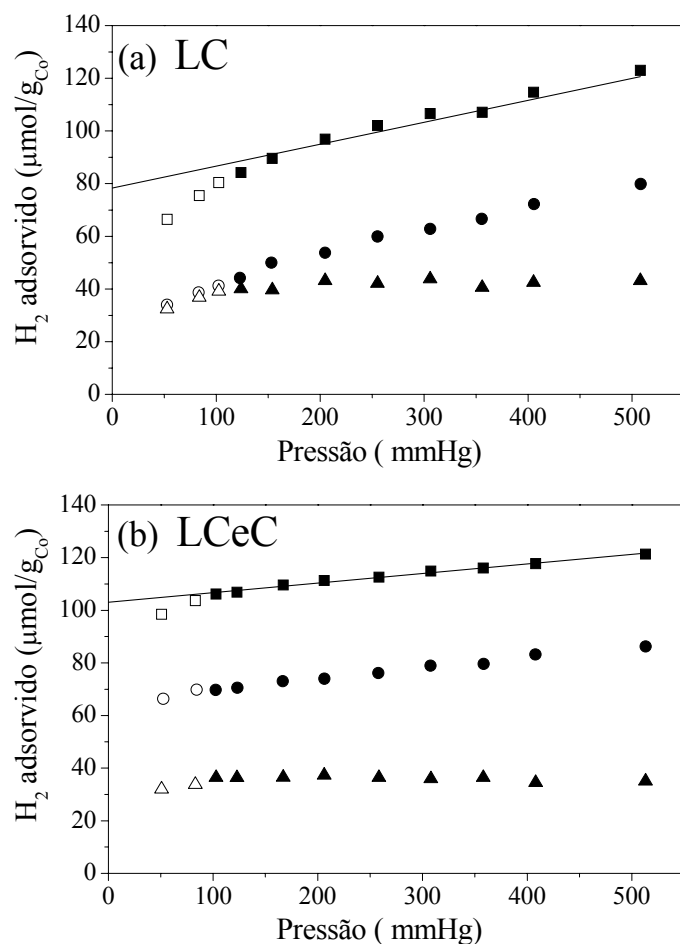
Com a realização da quimissorção de hidrogênio sobre os catalisadores previamente reduzidos em H₂, a 650 °C por 30 min, conforme o procedimento de TPR, foi possível determinar a dispersão do cobalto e o tamanho médio de partícula metálica após a formação de Co⁰/La₂O₃.

De acordo com a literatura, a temperatura usada para a quimissorção de H₂ sobre cobalto varia tipicamente de 25 a 200 °C. Isso ocorre, porque já ficou demonstrado que a adsorção de H₂ sobre cobalto é fortemente ativada, ou seja, limitações cinéticas geralmente não permitem que a máxima adsorção de H₂ (equilíbrio) seja alcançada a temperatura ambiente, mesmo sob altas pressões de H₂ em atmosfera estática (REUEL e BARTHOLOMEW, 1984). O grau desta limitação cinética, *i.e.*, o grau de ativação, depende do suporte, teor metálico e preparação do catalisador.

A temperatura adotada para os experimentos de quimissorção de H₂ sobre LC e LCCu foi 150 °C, pois parece ser a mais adequada para catalisadores de cobalto. REUEL e BARTHOLOMEW (1984) obtiveram as maiores quantias de H₂ adsorvido sobre Co/SiO₂ e Co/Al₂O₃ nesta temperatura. XIONG *et al.* (2008) avaliaram o efeito da temperatura sobre a adsorção de H₂ em Co-Re/ γ -Al₂O₃ e mostraram que o H₂ fortemente quimissorvido prevaleceu sobre o fisissorvido em temperaturas mais

elevadas (140 a 200 °C), atingindo os maiores valores de quimissorção nesta faixa de temperatura, foi assumido que Re não quimissorvia H₂. Além disso, em um trabalho do grupo NUCAT/COPPE, SILVA *et al.* (1993) obtiveram ótimos resultados empregando a temperatura de 150 °C para quimissorção de H₂ sobre Co/Nb₂O₅.

Dessa forma, a Figura 4.13 mostra os resultados obtidos com os experimentos de quimissorção ativada a 150 °C, os quais incluíram a redução prévia dos precursores em H₂, da mesma maneira como realizado para os experimentos de TPR e DRX *in situ*. Os símbolos adotados são explicados na legenda da figura.



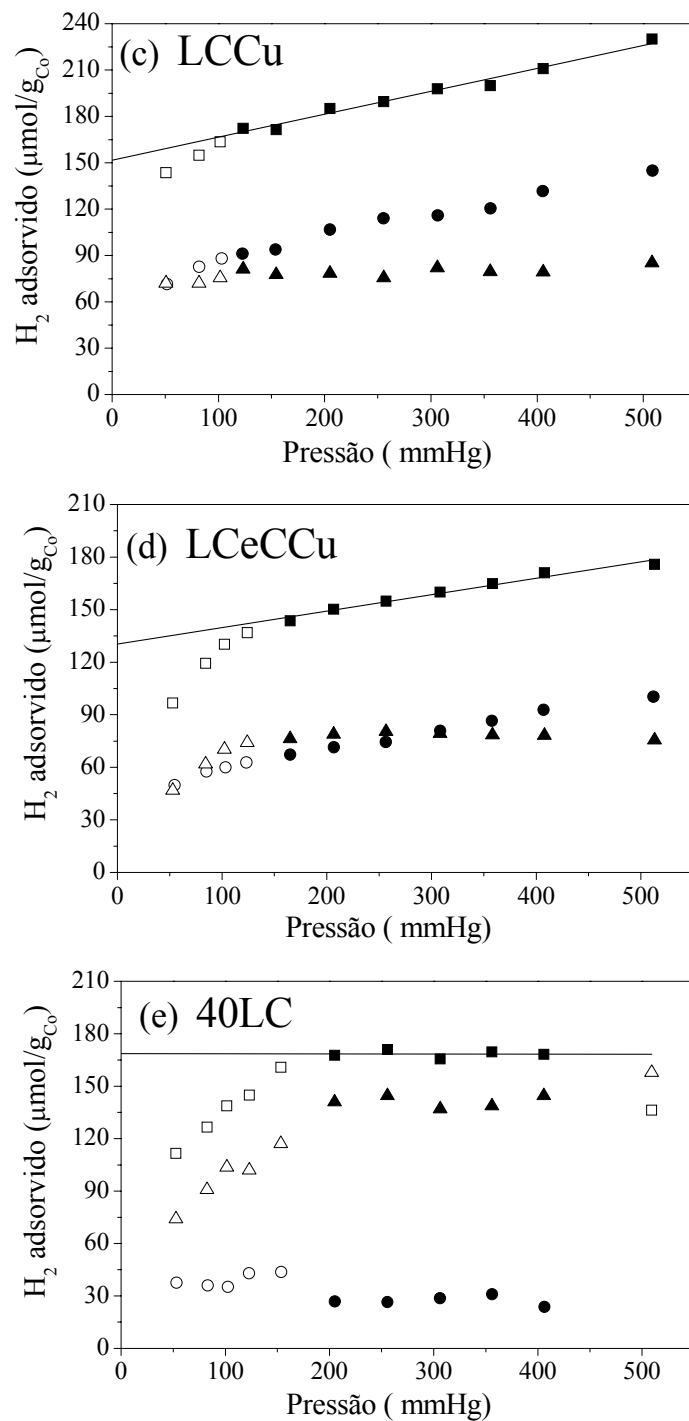


Figura 4.13 – Isothermas de adsorção de H₂ obtidas com (a) LC, (b) LCeC, (c) LCCu, (d) LCeCCu, (e) 40LC. Os símbolos cheios se referem aos dados considerados para o cálculo da dispersão. A reta representa a extrapolação da porção linear da isoterma de H₂ total até a pressão nula. Símbolos: (■, □) isoterma de H₂ total; (●, ○) H₂ fisissorvido, *i.e.*, reversível; e (▲, △) H₂ quissorvido, *i.e.*, irreversível, que é calculado pela diferença, ponto a ponto, entre as isothermas de H₂ total e H₂ fisissorvido.

Constatou-se que o precursor LC exibiu quimissorção de $42 \mu\text{mol H}_2/\text{gCo}$, enquanto LCCu apresentou $80 \mu\text{mol H}_2/\text{gCo}$ (vale enfatizar que estes valores se referem ao H_2 irreversivelmente adsorvido, ver Tabela 4.7). A reprodutibilidade de ambos os experimentos variou em torno de 15% e confirmou a tendência de LCCu quimissorver mais H_2 do que LC. A diferença entre esses catalisadores é a presença de cobre em LCCu, porém se sabe que cobre não quimissorve H_2 (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987), inviabilizando a justificativa de que cobre metálico poderia estar dispondo mais sítios para quimissorção.

Tais resultados associados à ausência de cobre metálico nos difratogramas sugerem que durante a redução, cobre interage benéficamente com cobalto, possivelmente formando uma liga capaz de auxiliar a dispersão do cobalto e praticamente duplicar o número de sítios capazes de quimissorver H_2 .

Os resultados com LCeC, conforme a Tabela 4.7, mostraram quimissorção de $36 \mu\text{mol H}_2/\text{gCo}$, que foi o menor valor encontrado para os catalisadores avaliados. Sugere-se que durante a redução da estrutura perovskita, a fase $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ possa bloquear alguns sítios metálicos de cobalto, diminuindo a quimissorção de H_2 em relação ao catalisador LC. Por outro lado, o catalisador LCeCCu mostrou quimissorção de $78 \mu\text{mol H}_2/\text{gCo}$, semelhante ao obtido com LCCu, ratificando os indicativos de que a presença de cobre promove a dispersão de cobalto, o que leva a uma maior capacidade de quimissorção.

O catalisador suportado 40LC, por sua vez, mostrou $141 \mu\text{mol H}_2/\text{gCo}$, que foi o mais alto valor obtido na investigação, sugerindo que o espalhamento da perovskita sobre o suporte contribuiu para a obtenção de cobalto metálico mais disperso do que nos catalisadores mássicos. Em relação a LC, o aumento na quimissorção foi de 3,4 vezes.

Da Tabela 4.7, nota-se que os valores correspondentes à dispersão metálica de cobalto (D%) são muito baixos. Contudo, há três explicações para este fato:

(i) optou-se por utilizar a quantidade de H_2 irreversivelmente adsorvida para o cálculo, o que não é comum para catalisadores de cobalto; ECHCHAHED *et al.* (2006),

XIONG *et al.* (2008), REUEL e BARTHOLOMEW (1984) e SILVA *et al.* (1993) empregaram o valor correspondente à adsorção total de H₂ para o cálculo da dispersão.

(ii) o teor de cobalto existente nos precursores (%Co) é relativamente alto se comparado ao teor usado em catalisadores suportados. SILVA *et al.* (1993) prepararam 5% m/m Co/Nb₂O₅ e obtiveram dispersão entre 0,84 e 7,1% (para graus de redução metálica de 100%); REUEL e BARTHOLOMEW (1984) testaram 1, 3, 10 e 15% m/m Co/Al₂O₃ e obtiveram dispersão entre 6,6 e 34% (para graus de redução < 44%).

(iii) o grau de redução dos catalisadores foi assumido ser 100%, desde que a etapa de redução antes da quimissorção foi realizada da mesma maneira como no TPR, garantindo redutibilidade total. Portanto, como o cálculo da dispersão basicamente consiste na razão entre “Co_{capaz de quimissorver} / Co_{metálico}”, é esperado que o valor de dispersão seja baixo para os catalisadores, pois todo o cobalto estará na forma metálica após a redução (aumentando consideravelmente o denominador dessa equação). Além disso, como Co está presente em grande quantidade, provavelmente nem todos os seus átomos estarão disponíveis na superfície como sítios de quimissorção.

Tabela 4.7 – Propriedades obtidas a partir da quimissorção de hidrogênio ativada

Precursor	% Co	H ₂ total (μmol/gCo)	H ₂ irreversível (μmol/gCo)	Razão H ₂ quimissorvido ^a	D (%) ^b	A _m (m ² /g _{cat}) ^b	Tamanho médio de partícula (nm) ^c	L _{Co(111)} ^d
LC	24,1	78	42	54%	0,49	0,81	202	11,1
LCeC	24,3	103	36	35%	0,42	0,70	236	-
LCCu	19,1	152	80	53%	0,94	1,2	106	11,1
LCeCCu	19,3	130	78	60%	0,92	1,2	109	-
40LC	8,3	169	141	83%	1,66	0,93	60	-

^a Razão entre H₂ irreversível e H₂ total

^b Dispersão e área metálica: cálculos a partir das quantidades irreversíveis de H₂ adsorvidas.

^c Calculado pela equação (3.5) do Capítulo 3.

^d Tamanho de cristalito de cobalto calculado a partir dos dados de difração de raios-X *in situ* a 650 °C, após 30 min nesta temperatura. Não foi realizado para LCeC, LCeCCu e 40LC.

Contudo, apesar dos valores de dispersão serem aparentemente baixos, é extremamente importante frisar que a ordem de grandeza do H₂ adsorvido está em plena concordância com resultados da literatura, e, portanto, os valores obtidos não representam baixa quimissorção.

ECHCHAHED *et al.* (2006) estudaram a redução controlada de perovskitas LaCoO₃ até a temperatura de 500 °C, correspondente ao término do primeiro pico de redução do TPR, obtendo nesses casos, graus de redução inferiores a 31%. Medidas de quimissorção de H₂ a 150 °C foram realizadas sequencialmente à redução e resultaram em valores de adsorção total de H₂ da ordem de 35 μmol/g_{cat} e valores de H₂ irreversível em torno de 25 μmol/g_{cat}. Os resultados obtidos no presente estudo, se convertidos de g_{Co} para g_{cat}, equivalem a 30 μmol/g_{cat} para adsorções totais de H₂ e 16 μmol/g_{cat} para H₂ irreversivelmente adsorvido (tomando para cálculo o precursor LCCu). Os valores de dispersão obtidos por ECHCHAHED *et al.* (2006) variaram de 5,3 a 44,6, a depender do grau de redução alcançado, o qual não ultrapassou 31%, como dito, exatamente porque o processo de redução empregando 4,65% H₂/Ar foi limitado a 500 °C.

REUEL e BARTHOLOMEW (1984) obtiveram para 15%Co/Al₂O₃ (% m/m) o máximo valor de 246 μmol H_{2 total}/g_{Co} ao empregar a temperatura de 125 °C. Comparado ao precursor LC, esse catalisador apresentou 3 vezes maior quimissorção de H_{2 total}, porém em relação a LCCu, apenas 1,6.

Portanto, apesar dos resultados de quimissorção com LC, LCeC, LCCu, LCeCCu e 40LC apresentarem uma aparente baixa dispersão, tais valores são decorrentes do fato da redutibilidade ser considerada completa e dos catalisadores possuírem alto teor de cobalto. As quantidades de H₂ quimissorvido (que na realidade refletem o número de sítios de cobalto ativos para adsorção) são equivalentes aos valores reportados na literatura para catalisadores considerados bem dispersos.

ECHCHAHED *et al.* (2006), por exemplo, afirmam a obtenção de Co⁰ bem disperso a partir de LaCoO₃ para os valores de adsorção da mesma ordem de grandeza aqui obtidos, além do mais, tais autores consideram para cálculo o valor de H_{2 total}, enquanto que no presente estudo levou-se em conta H₂ quimissorvido (irreversível).

Outro fator a ser levado em conta, é a baixa área específica dos precursores ($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$). Isso significa que área específica e área metálica (Tabela 4.7) são da mesma ordem de grandeza, mostrando que a disponibilidade de Co^0 é elevada e compreende praticamente toda a área disponível dos catalisadores.

O tamanho médio de partícula calculado a partir dos dados de quimissorção é grande e não muito representativo, pois é obtido a partir do valor da dispersão (D%). Nota-se que ele difere significativamente do tamanho médio de cristalito obtido por DRX ($L_{\text{Co}(111)}$). No entanto, é possível que sobre a superfície dos catalisadores os sítios de quimissorção sejam compostos por partículas de cobalto policristalinas, ou seja, formadas pela junção de vários cristalitos de dimensão 11,1 nm, justificando assim disparidades tão grandes para esse parâmetro obtido por DRX e quimissorção de H_2 .

4.2. AVALIAÇÃO CATALÍTICA POR TPSR

Os catalisadores sintetizados foram inicialmente avaliados em reações com programação de temperatura (TPSR) na oxidação parcial de metano $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$. O procedimento consistiu na realização de 2 TPSR consecutivos, com resfriamento sob mistura reacional entre as duas corridas, de maneira semelhante ao realizado por ROGATIS *et al.* (2009).

4.2.1. TPSR na oxidação parcial de CH_4 ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$)

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos e na sequência será feita uma discussão sobre os fenômenos observados.

Os experimentos de TPSR consecutivos foram realizados sem qualquer pré-tratamento da amostra. Isso, porque experimentos prévios mostraram que toda umidade era eliminada até 200 °C (verificado por espectrometria de massas) durante o primeiro TPSR, antes que as reações envolvendo CH_4 e O_2 começassem a ocorrer, dispensando dessa maneira, um pré-tratamento de secagem.

Outros experimentos envolvendo pré-redução em hidrogênio (em condições semelhantes às do TPR) não se mostraram eficientes, pois com a posterior entrada da mistura $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$ ocorria a reoxidação de cobalto durante o primeiro TPSR entre $200 < T < 300$ °C. Portanto, como a própria mistura reacional acabava anulando a redução prévia do cobalto, devido à presença de oxigênio, optou-se por iniciar os experimentos diretamente com $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$, sem pré-tratamentos.

Os perfis de TPSR semi-quantitativos obtidos para o precursor catalítico LC na oxidação parcial de metano são ilustrados na Figura 4.14. As linhas contínuas representam o primeiro TPSR e mostram que as reações de interesse para formação de H_2 e CO ocorrem apenas em temperaturas elevadas, com consumo significativo de CH_4 apenas no patamar isotérmico a 900 °C. As linhas tracejadas se referem ao segundo TPSR, iniciado após resfriamento da amostra até 300 °C sob o próprio fluxo reacional, e

evidenciam uma ativação sutil do catalisador, que passa a converter CH_4 e O_2 em temperaturas menores do que no TPSR anterior.

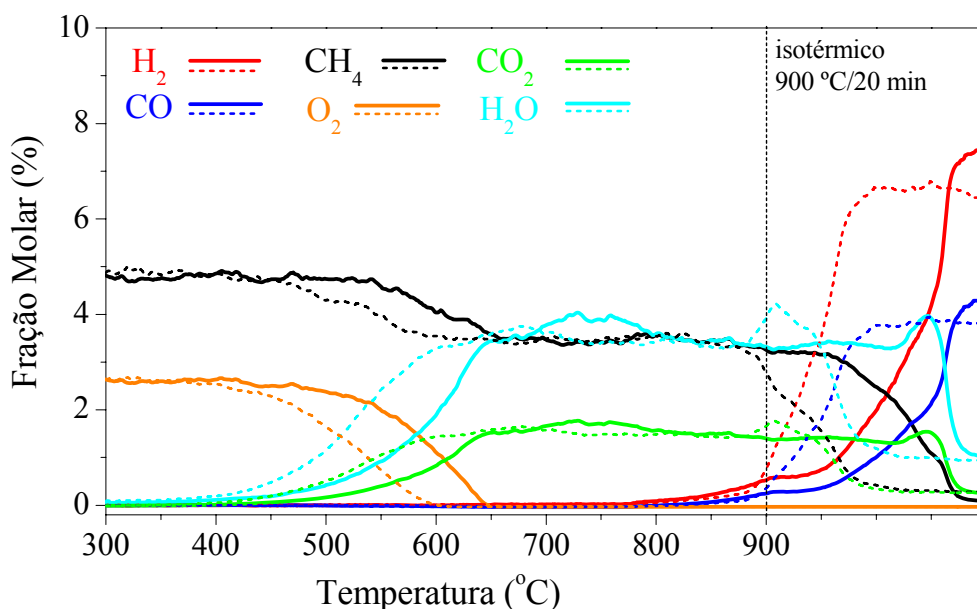


Figura 4.14 – Perfis de TPSR consecutivos para a oxidação parcial de CH_4 ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$, $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, $100 \text{ mg}_{\text{cat}}$, $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) com o catalisador LC. Linhas contínuas representam o primeiro TPSR e linhas pontilhadas, o segundo.

Entre a faixa de temperatura de 550 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ há uma conversão de CH_4 de aproximadamente 29% e formação predominante de CO_2 e H_2O , em uma razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 2,2$ em ambos os TPSR. Gás de síntese começa a ser formado a partir de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e atinge a maior concentração ao final do patamar isotérmico a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, com consumo praticamente total de CH_4 , além de H_2O e CO_2 .

Vale salientar que o teste em branco (TPSR realizado sem catalisador) na oxidação parcial de metano $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$ resultou em conversão de CH_4 significativa apenas no patamar isotérmico a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, no qual a conversão atingiu 15%. Portanto, os perfis mostrados na Figura 4.14 se devem predominantemente à atividade do catalisador LC e não a efeitos térmicos.

Após os TPSR consecutivos a amostra foi submetida à difração de raios-X e as fases identificadas são mostradas na Figura 4.15. Nota-se a presença de picos referentes

à perovskita LaCoO_3 , La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, Co_3O_4 e La_2CoO_4 , esta última possivelmente uma fase intermediária na decomposição da perovskita em $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Co}^0$ e/ou óxido de cobalto. A ausência de Co^0 é atribuída à reoxidação desta fase após o término do TPSR, ao se proceder o resfriamento da amostra, ou mesmo durante o período em que ficou armazenada antes do DRX.

$\text{La}(\text{OH})_3$ é provavelmente formado durante a estocagem da amostra por hidratação de La_2O_3 proveniente do colapso da estrutura perovskita durante os TPSR. De acordo com GALTAYRIES *et al.* (1999), ao se expor La_2O_3 à atmosfera em temperatura ambiente ocorre adsorção de H_2O e CO_2 que o transformam em um núcleo cristalino $\text{La}(\text{OH})_3$ cercado por algumas camadas de uma fase desordenada $\text{La}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$.

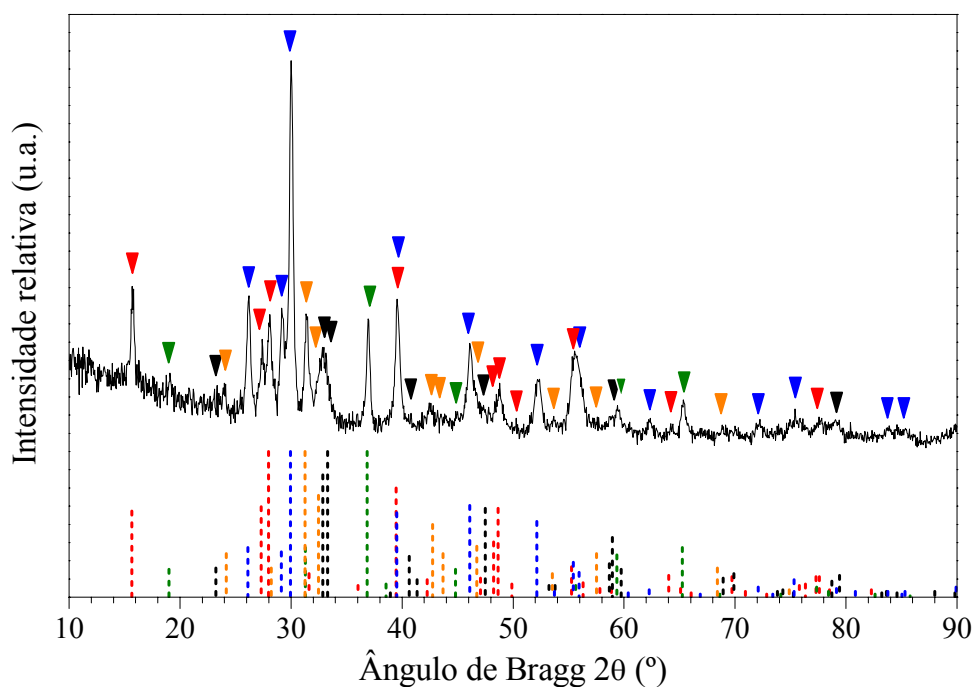


Figura 4.15 – Difratograma dos catalisador LC após dois TPSR consecutivos na oxidação parcial de CH_4 ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$). Fases: (▼) $\text{La}(\text{OH})_3$ JCPDS 36-1481, (▼) La_2O_3 JCPDS 05-0602, (▼) LaCoO_3 JCPDS 48-0123, (▼) Co_3O_4 JCPDS 42-1467 e (▼) La_2CoO_4 JCPDS 34-1296. As linhas tracejadas nas cores vermelha, azul, preta, verde e laranja correspondem aos padrões de difração de $\text{La}(\text{OH})_3$, La_2O_3 , LaCoO_3 , Co_3O_4 e La_2CoO_4 , respectivamente.

DISCUSSÕES

A sutil ativação observada no segundo TPSR, com conversões de CH₄ e O₂ deslocadas em cerca de 50 °C para menores temperaturas, pode ser atribuída à redução do precursor catalítico ao longo do primeiro TPSR, com formação de algum cobalto metálico, especialmente em temperaturas mais elevadas. O colapso da estrutura perovskita, ao menos parcial, foi comprovado por DRX, porém Co⁰ não foi identificado. Para esse fato há duas hipóteses: ou ocorreu reoxidação de Co⁰ após o término do TPSR (enquanto se resfriava o reator com o próprio fluxo reacional), ou durante o armazenamento da amostra antes da análise de DRX. Acredita-se que durante o TPSR, Co⁰ exista, mesmo que apenas nas mais altas temperaturas, já que houve a formação de H₂ e CO.

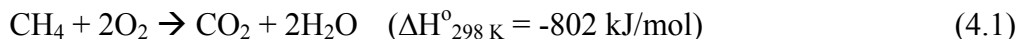
LAGO *et al.* (1997) após realizarem testes catalíticos na oxidação parcial de metano CH₄/O₂/Ar = 2/1/4 com LaCoO₃ previamente reduzido em H₂, verificaram a reoxidação do cobalto e reestruturação da perovskita. Esse fato sugere que a estabilidade de Co⁰ no meio CH₄/O₂ = 2/1 é muito baixa e o mesmo reoxida. Portanto, no caso do TPSR com o precursor LC, é bem provável que o cobalto metálico formado em altas temperaturas seja reoxidado, quando em menores temperaturas.

Esse fato explicaria a sua baixa atividade e seletividade a gás de síntese em T < 800 °C associada à presença de cobalto oxidado, como afirmam LAGO *et al.* (1997), ARAUJO *et al.* (2005) e PROFETI *et al.* (2008). As conversões de metano inferiores a 30%, o consumo total de O₂ e a formação de H₂O e CO₂ são consistentes com a oxidação total de metano limitada pelo oxigênio (ROGATIS *et al.*, 2009).

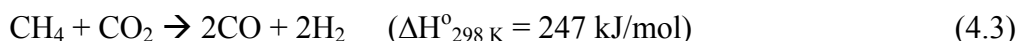
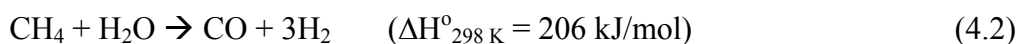
A existência da perovskita LaCoO₃ após os TPSR, como visto pelo DRX, pode portanto ser devido ao incompleto colapso da estrutura durante os experimentos, ou ainda à reestruturação da perovskita quando a amostra é resfriada e exposta à atmosfera ambiente.

Em relação ao mecanismo reacional, os experimentos de TPSR sugerem a existência de duas etapas, as quais envolvem um processo redox decorrente da presença de reagentes oxidantes e redutores. A estrutura óxida catalisa inicialmente a reação de

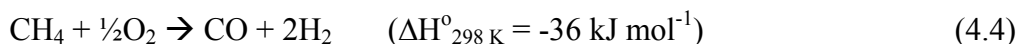
oxidação total de metano (equação 4.1), gerando os produtos CO₂ e H₂O, em uma razão 2,2 próxima à estequiométrica.



Com o aumento de temperatura, cobalto metálico provavelmente é formado pela redução com o metano, catalisando as reações de reforma a vapor e seca de metano não-reagido (equações 4.2 e 4.3), as quais consomem H₂O e CO₂ gerados pela oxidação total.



Ao final do patamar isotérmico a 900 °C predomina a formação de gás de síntese numa relação H₂/CO = 1,8, próxima à da reação estequiométrica de oxidação parcial de metano (equação 4.4), que pode ser encarada como um somatório das três reações anteriores.



Os perfis de TPSR obtidos para LC envolvendo mecanismo reacional em duas etapas têm certa semelhança àqueles apresentados por PASSOS *et al.* (2006) para Pt/Al₂O₃, Pt/CeO₂ e Pt/ZrO₂ na oxidação parcial de metano CH₄/O₂/He = 2/1/27. Evidente que os metais nobres mostraram maior atividade, mas o precursor perovskita parece também propiciar as reações em etapas.

Em função da baixa atividade observada com mistura reacional, a sua composição foi alterada para uma mistura mais redutora, *i.e.*, CH₄/O₂/He = 5/1/64, e todos os catalisadores foram novamente reavaliados em condições transientes de temperatura (TPSR). Os resultados obtidos surpreenderam e mostraram que o emprego da mistura reacional CH₄/O₂/He = 5/1/64 leva a uma significativa ativação do metano.

4.2.2. TPSR na oxidação parcial de CH₄ (CH₄/O₂/He = 5/1/64)

Os perfis de TPSR obtidos para os precursores catalíticos são mostrados nas Figuras 4.16 e 4.17. Os resultados de caracterização após os experimentos e as discussões pertinentes se encontram nas subseções posteriores.

Para o precursor LC, a mistura mais rica em metano, *i.e.*, CH₄/O₂/He = 5/1/64, causou uma ativação de quase 230 °C durante o segundo TPSR como visualizado na Figura 4.16. A redução prévia em H₂ não provocou nenhum ganho de atividade durante o primeiro TPSR, pois houve uma reoxidação do cobalto em torno de 230 °C, como indicado na Figura 4.16(a) pelo consumo de oxigênio.

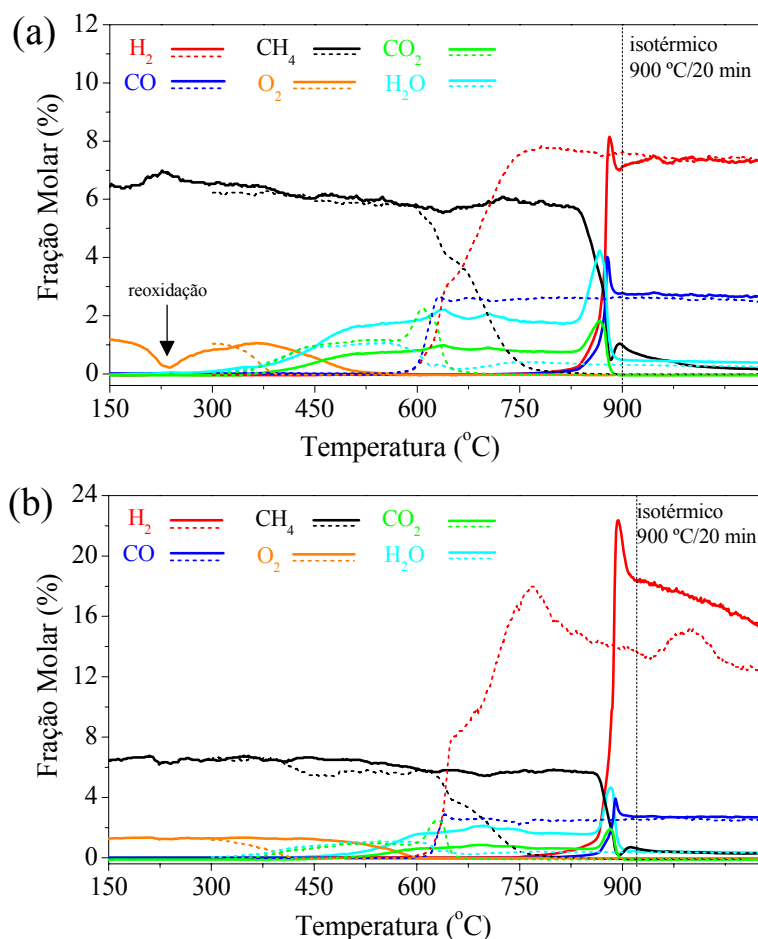


Figura 4.16 – Perfis de TPSR consecutivos para a oxidação parcial de CH₄ (CH₄/O₂ = 5/1/64, 50 cm³/min, 100 mg_{cat}, 10 °C/min) com o precursor LC. (a) Redução prévia com 10% H₂/He a 650°C/1h, (b) sem prévia redução. Linhas contínuas representam o primeiro TPSR e linhas pontilhadas, o segundo.

Devido ao fato da redução prévia do catalisador em H₂ não propiciar qualquer ativação logo no primeiro TPSR, sugere-se que é a mistura reacional, *i.e.*, CH₄/O₂/He = 5/1/64, a responsável por modificações mais profundas na estrutura do precursor LC, capaz de promover a ativação durante o segundo TPSR.

Em relação aos perfis obtidos para o precursor LC, há predomínio da oxidação total de metano até 800 °C no primeiro TPSR (limitada pela concentração de O₂), e posterior formação de gás de síntese em maiores temperaturas, possivelmente devido à ocorrência das reações de reforma a vapor e seca de metano. Durante o segundo TPSR, a conversão de metano aumenta gradativamente a partir de 600 °C até atingir 100% em torno de 770 °C. Nesse mesmo intervalo de temperatura, gás de síntese é rapidamente formado, atingindo altas razões H₂/CO de até 7, que são maiores do que as esperadas para as reações de oxidação parcial de metano (H₂/CO = 2) e reforma a vapor de metano (H₂/CO = 3). Os compostos H₂O e CO₂ são praticamente exauridos do meio reacional a partir de 670 °C.

O teste em branco (sem catalisador) para a mistura reacional CH₄/O₂/He = 5/1/64 não mostrou conversões de CH₄ expressivas em toda a faixa de temperatura avaliada, indicando que os fenômenos observados são catalíticos e não devido a efeitos térmicos.

Em relação aos demais precursores, LCeC mostrou desempenho muito similar a LC como visualizado na Figura 4.17(a), apresentando uma ativação durante o segundo TPSR a partir de 600 °C, não sendo visível a influência de CeO₂ sobre o desempenho do catalisador. O que se nota é a uma concentração mais baixa dos produtos H₂ e CO para LCeC. Além disso, a razão entre esses compostos, *i.e.*, H₂/CO é de aproximadamente 4,0 ao final dos dois TPSR consecutivos, enquanto que para LC essa razão é maior, *i.e.*, 5,7 e 4,6 para o primeiro e segundo TPSR, respectivamente, indicando que as reações sobre o catalisador não substituído (LC) envolvem maior produção de hidrogênio. Tais reações serão posteriormente discutidas.

Por sua vez, o precursor suportado 40LC se mostrou menos ativo do que LC, conforme Figura 4.17(c), com produção crescente de gás de síntese a partir de 700 °C no segundo TPSR. No intervalo de temperatura entre 700 e 900 °C houve seletividade a

H₂ em torno de 75% e a CO em torno de 20%, sendo a razão H₂/CO = 3,8. Ao final do patamar isotérmico a 900 °C, a razão H₂/CO atingiu 1,9, que é um valor mais próximo da razão obtida na oxidação parcial de metano (H₂/CO = 2).

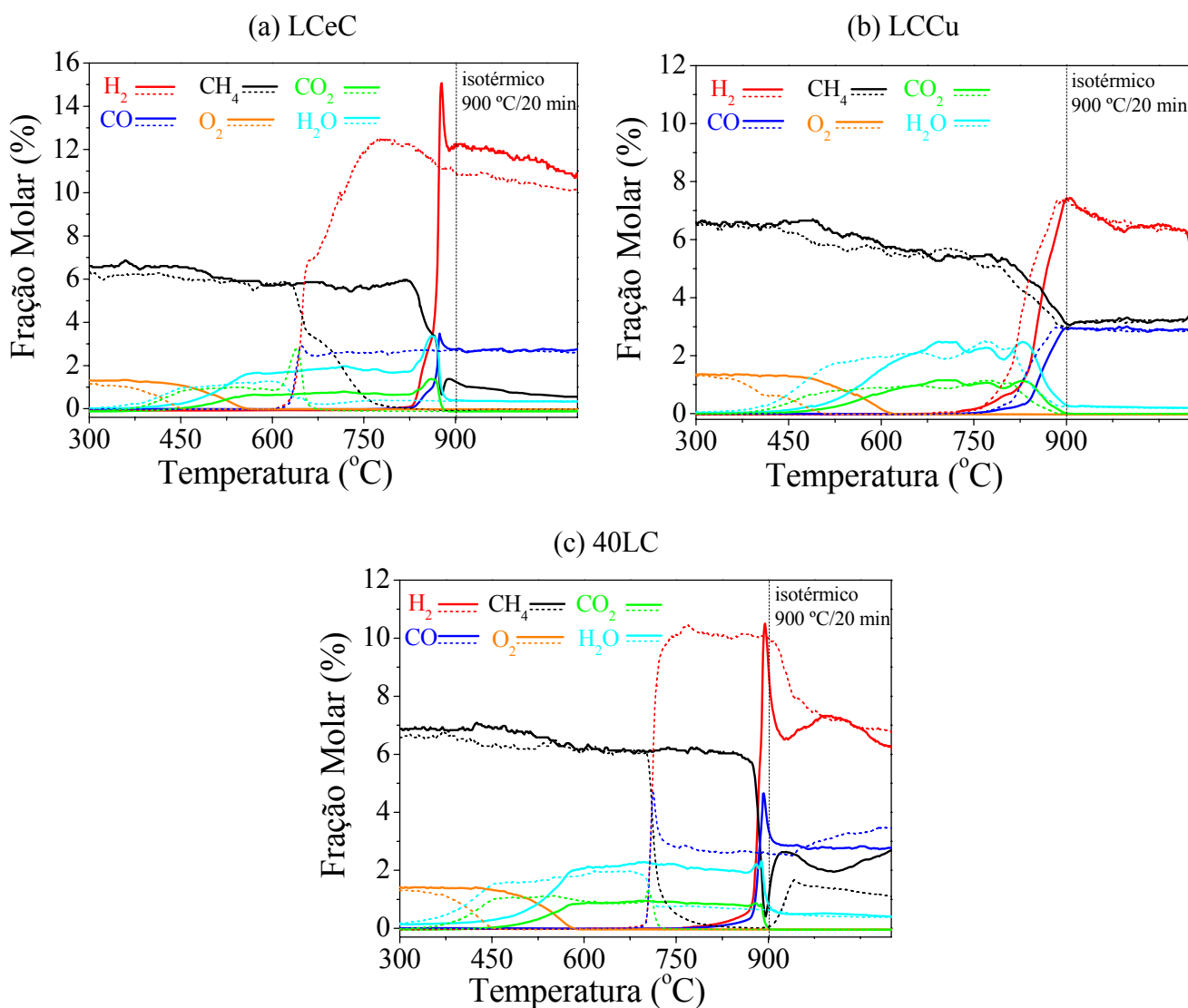


Figura 4.17 – Perfis de TPSR consecutivos para a oxidação parcial de CH₄ (CH₄/O₂/He = 5/1/64, 50 cm³/min, 100 mg_{cat}, 10 °C/min) com os precursores: (a) LCCeC, (b) LCCu e (c) 40LC. Linhas contínuas representam o primeiro TPSR e linhas pontilhadas, o segundo.

Os precursores catalíticos contendo cobre, *i.e.*, LCCu e LCeCCu, tiveram desempenhos muito semelhantes nos experimentos de TPSR e por esse motivo apenas o resultado de LCCu é mostrado na Figura 4.17(b). A presença de cobre parece ter um efeito inibidor sobre a ativação observada, levando o segundo TPSR a ter um comportamento similar ao primeiro.

Como visto, até o momento foram expostos os resultados de TPSR envolvendo os diferentes catalisadores, e os fatos constatados levam às questões: por que os comportamentos se diferem? O que causa ou inibe a ativação do catalisador? O que ocorre com o precursor catalítico durante tais condições experimentais?

As explicações para esses questionamentos foram passo a passo esclarecidas, na medida em que diferentes técnicas de caracterização foram sendo empregadas para entender as transformações ocorridas com a estrutura dos precursores catalíticos. Portanto, as próximas páginas buscarão evidenciar os fenômenos que se sucedem ao empregar óxidos mistos do tipo perovskita na oxidação parcial de metano $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$.

(i) Entendendo o comportamento dos precursores catalíticos LC e LCeC

As caracterizações por DRX, Raman, MEV e MET realizadas com as amostras após os experimentos de TPSR foram de fundamental importância para a compreensão dos fenômenos envolvidos. A seguir são apresentados os resultados obtidos para LC e LCeC, com posterior discussão pertinente.

Após os experimentos de TPSR foi verificado um aumento no volume do leito catalítico para LC e LCeC, cuja pesagem revelou um aumento considerável na massa de aproximadamente 50 e 31%, respectivamente, atribuída a carbono. A análise de DRX possibilitou identificar as fases formadas e os difratogramas são mostrados na Figura 4.18. Ambos os catalisadores apresentaram perfis de difração muito semelhantes, com a presença de hidróxido de lantânio, cobalto metálico, óxido de cobalto e uma fase

correspondente ao grafite. No caso de LCeC, é bem possível a presença de CeO_2 , que não foi visivelmente detectado devido à sobreposição de seus picos com a fase $\text{La}(\text{OH})_3$. O tamanho médio de cristalito de Co^0 para LC foi calculado pela equação de Scherrer e resultou em 42 ± 14 nm. Para LCeC o mesmo cálculo não foi possível devido ao pequeno tamanho do pico de Co^0 .

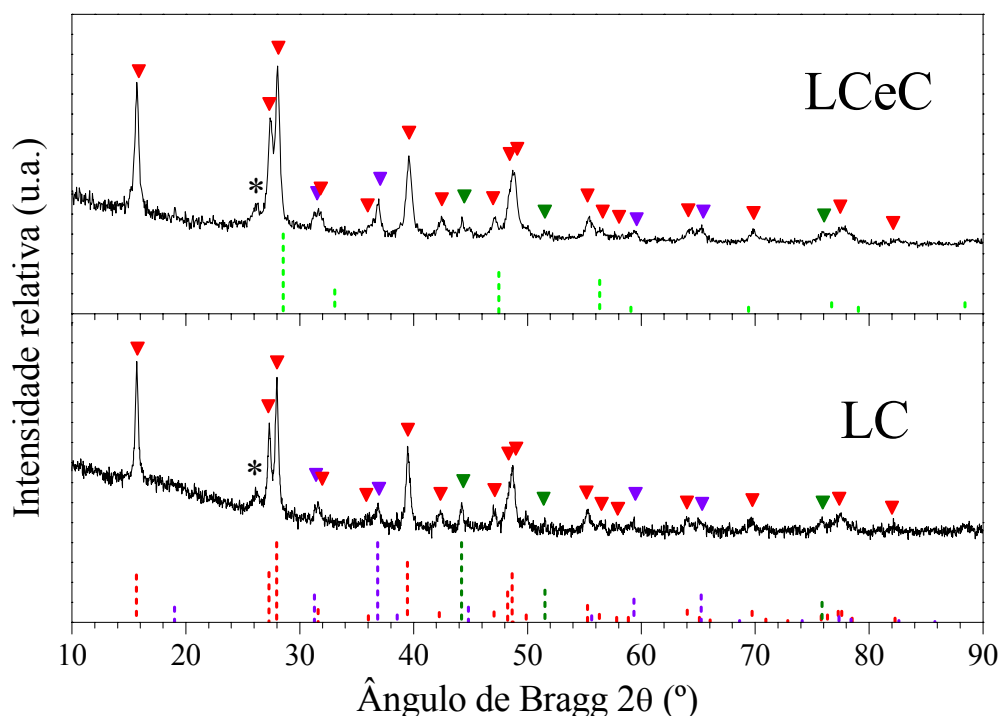


Figura 4.18 – Difratomogramas dos precursores LC e LCeC após dois TPSR consecutivos na oxidação parcial de CH_4 ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$). Fases: (\blacktriangledown) $\text{La}(\text{OH})_3$ JCPDS 36-1481, (\blacktriangledown) Co JCPDS 15-0806, (\blacktriangledown) Co_3O_4 JCPDS 42-1467 e (*) Grafite JCPDS 41-1487. As linhas tracejadas de cores vermelha, verde escuro, violeta e verde claro correspondem aos padrões de difração de $\text{La}(\text{OH})_3$, cobalto metálico, Co_3O_4 e CeO_2 .

A presença do pico em torno de $2\theta = 26,0^\circ$ referente ao plano (0 0 2) coincide com grafite JCPDS-41-1487 e sugere a deposição de material carbonoso durante os experimentos de TPSR, justificando o aumento de massa considerável em LC e LCeC. A presença de grafite pode remeter à formação de nanotubos de carbono durante o processo reacional envolvendo $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$.

Ao empregar a espectroscopia de espalhamento Raman nas amostras LC e LCeC, as mesmas se mostraram homogêneas e apresentaram as bandas D, G e D'. Um espectro de cada amostra é apresentado na Figura 4.19. A razão entre as intensidades dessas bandas, *i.e.*, I_G/I_D , (ou I_D/I_G como calculado por OLIVEIRA, 2009 e MADELA, 2009), permite inferir sobre o grau de grafitação do material, refletindo a proporção de nanotubos perfeitos numa amostra, caso as folhas de grafeno estejam arranjadas na forma de nanotubos. No caso das amostras LC e LCeC, I_G/I_D foi calculado e resultou em 1,75 e 1,54, respectivamente.

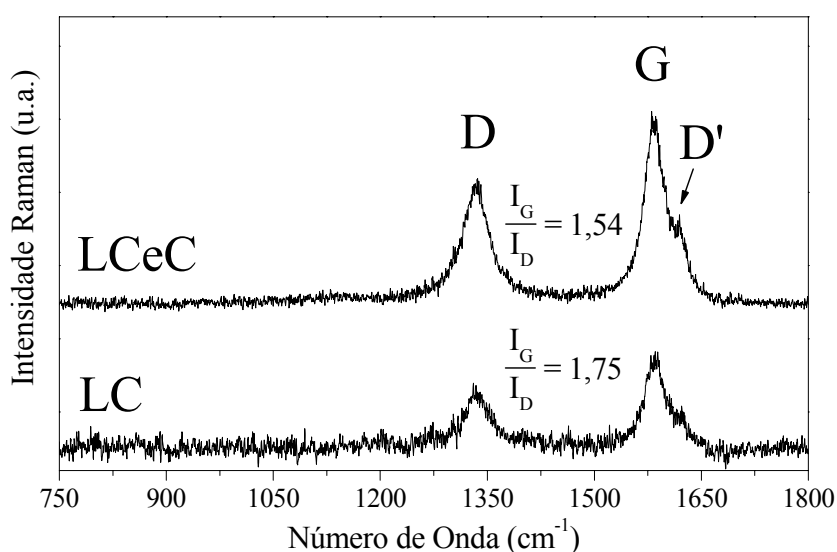


Figura 4.19 – Espectro Raman dos precursores LC e LCeC após dois TPSR consecutivos na oxidação parcial de CH_4 ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$).

Um avanço positivo no trabalho se deu com a realização da microscopia eletrônica por varredura (MEV) após os experimentos de TPSR. Os resultados mostraram a superfície de LC e LCeC recoberta de filamentos de carbono, cujos diâmetros variam de poucas dezenas a 200 nm, como visualizado na Figura 4.20. A superfície dos precursores, que após a síntese se constituía de grãos, quase não é mais perceptível após a formação dos filamentos.

Essa transformação estrutural sugere que cobalto pode ser arrastado pelos filamentos, causando uma dispersão metálica, devido à sua presença na forma de pequenas partículas nas pontas ou mesmo no interior dos filamentos (nanotubos). No

entanto, a microanálise por EDS realizada em conjunto com MEV não foi capaz de identificar cobalto sobre ou na ponta dos filamentos de carbono, devido a limitações do equipamento.

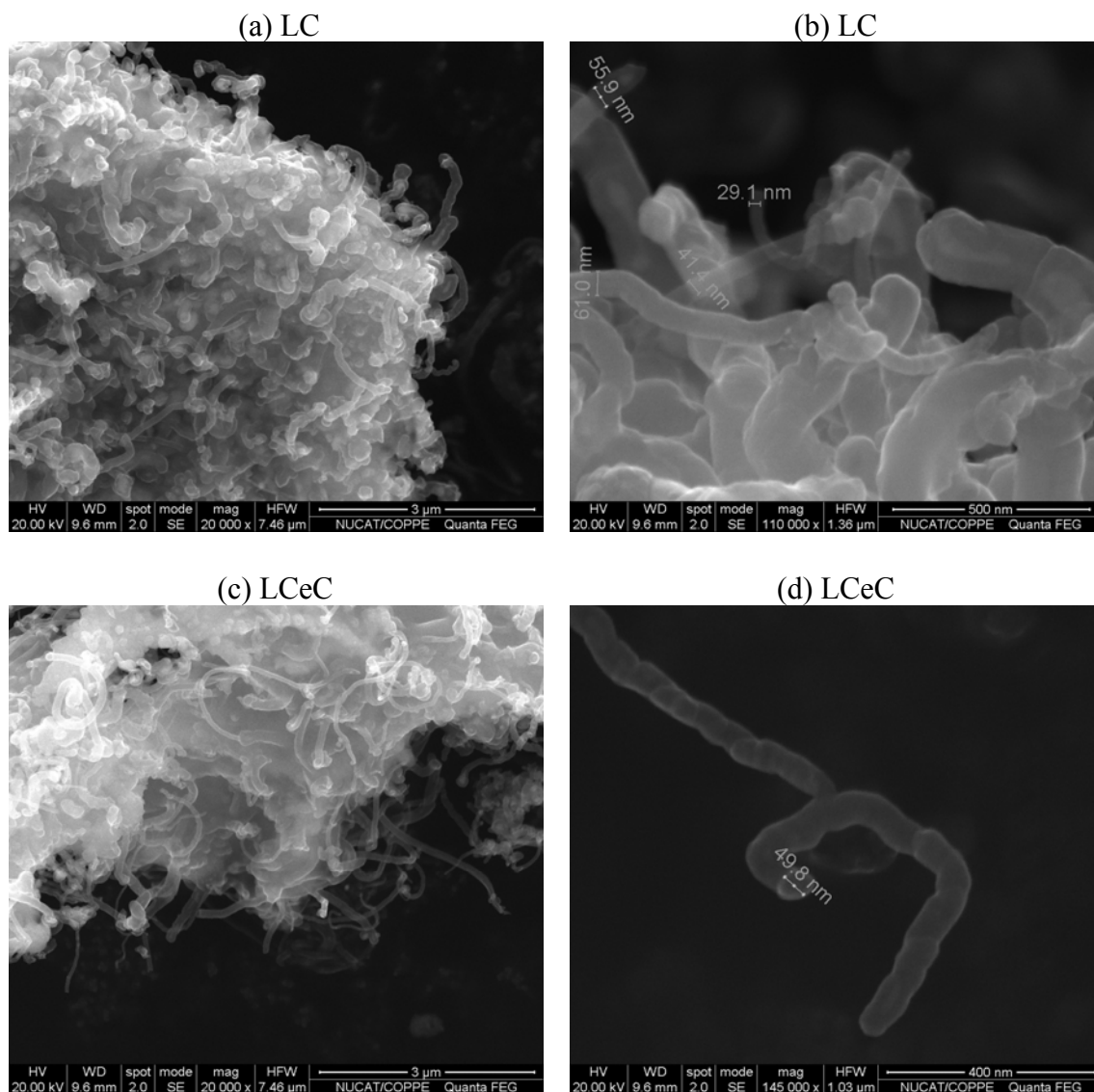


Figura 4.20 – Micrografias dos precursores LC (a, b) e LCeC (c, d) após dois TPSR consecutivos na oxidação parcial de CH_4 ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$), obtidas por MEV.

Dessa forma, a amostra LC foi também analisada por microscopia eletrônica por transmissão (MET), que comprovou a formação de nanotubos de carbono (NTC) e

sugeriu a presença de cobalto no topo dos nanotubos, conforme indicado pela seta verde na Figura 4.21(a), e encapsulado no interior dos tubos (setas brancas). Observa-se também situações como a da imagem (b) da mesma figura, onde a partícula metálica próxima da extremidade superior do nanotubo, muito provavelmente cobalto, não foi encapsulada, havendo um caminho de 7 nm entre a abertura do tubo e superfície nanométrica da partícula, cujo diâmetro é de 4,5 nm em sua extremidade. Dessa forma, inúmeras partículas de cobalto podem estar livres durante o TPSR, contribuindo como sítios ativos para reações como a decomposição, oxidação parcial e reforma de CH₄.

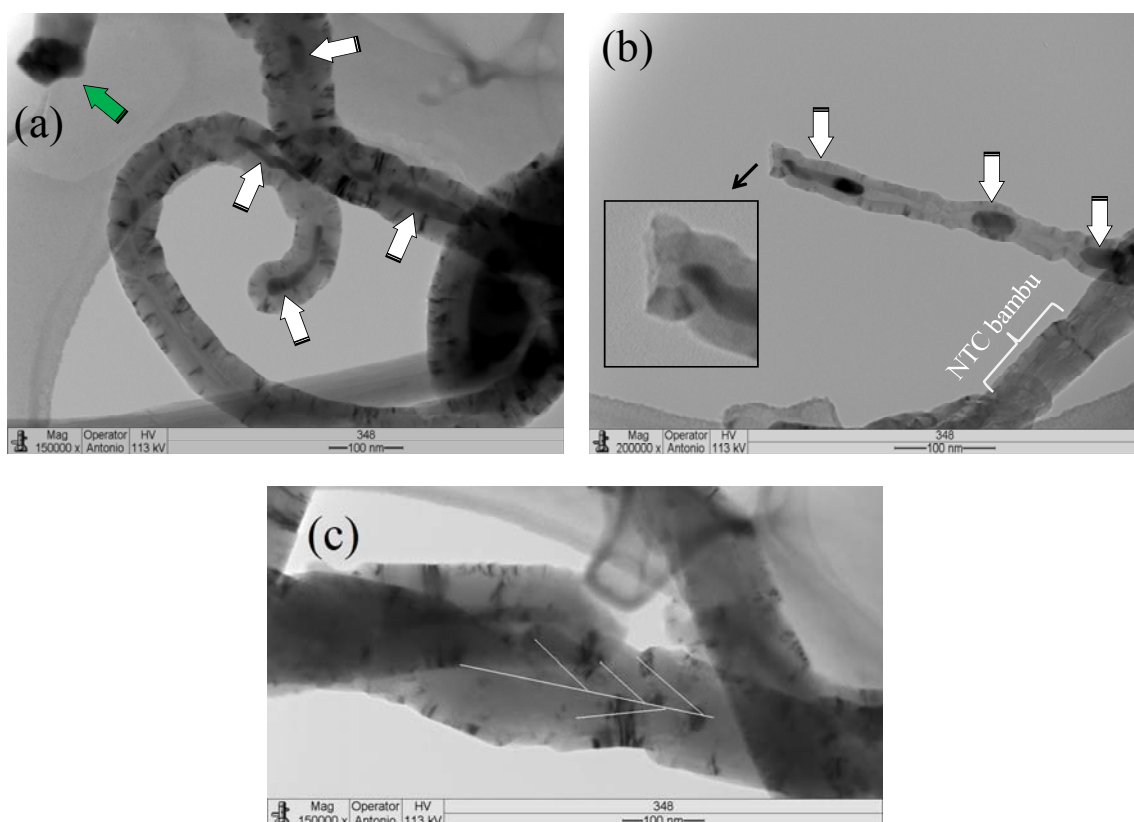


Figura 4.21 – Micrografias do precursor LC após dois TPSR na oxidação parcial de CH₄ (CH₄/O₂/He = 5/1/64), obtidas por MET. Setas brancas indicam metal dentro do NTC. (b) NTC do tipo bambu, (c) NFC do tipo espinha de peixe (*herringbone*).

Outras imagens obtidas por MET indicam a presença heterogênea de NTC, cujos diâmetros externos variam de 20 a 150 nm, sendo difícil estabelecer uma faixa

mais estreita para este parâmetro de caracterização. Foram identificadas também nanofibras de carbono (NFC) com diâmetro variando de 100 a 280 nm. Um exemplo é a do tipo espinha de peixe ilustrada na Figura 4.21(c). Muitos NTC do tipo bambu foram também identificados. Algo marcante nas imagens é a quantidade de metal arrastado e a presença de nanotubos com múltiplas paredes (MWCNT).

Com o intuito de caracterizar ainda melhor os NTC formados em LC e também entender o fenômeno de arraste de cobalto, uma amostra desse material foi submetida à microscopia eletrônica por transmissão de alta resolução (HRTEM). A imagem ilustrada na Figura 4.22(a) mostra uma partícula grande de cobalto encapsulada na extremidade do nanotubo. No mesmo NTC há outra partícula de cobalto alongada na direção de crescimento do nanotubo, com comprimento de 170 nm e diâmetro de 23 nm (Figura 4.22b). Tal situação remete a um efeito de capilaridade do nanotubo e a um aspecto de fluidez metálica.

Na micrografia da Figura 4.22(e) é possível visualizar uma imagem correspondente a uma partícula metálica de cobalto obtida com alta ampliação. O quadro localizado no canto inferior direito desta figura destaca os planos cristalográficos adjacentes atribuídos a cobalto (1 0 0) com espaçamento interplanar estimado em 0,205 nm, consistente com o obtido pela equação de Scherrer a partir do DRX, *i.e.*, 0,2046 nm. É também interessante notar que o tamanho médio de cristalito de Co^0 presente em LC e estimado em 45 ± 22 nm coincide com o diâmetro de muitas partículas de cobalto que preenchem o interior dos NTC.

A micrografia da Figura 4.23(a) mostra a base de um NTC fixado a uma partícula de $\text{La}(\text{OH})_3$, que é a principal fase indicada por DRX em LC. A distância entre as camadas de grafeno que compõem o nanotubo da Figura 4.23(b), neste caso 32 camadas, foi estimada entre 0,30 e 0,35 nm, coerente com o valor de 0,34 nm calculado pela equação de Scherrer para o plano de difração (0 0 2) em $2\theta = 26,1^\circ$ correspondente à fase grafite. Esse valor está em pleno acordo com o indicado na literatura (DELMOTTE e RUBIO, 2002). Para LCeC a distância intercamadas também foi calculada a partir dos dados de DRX e resultou no mesmo valor 0,34 nm.

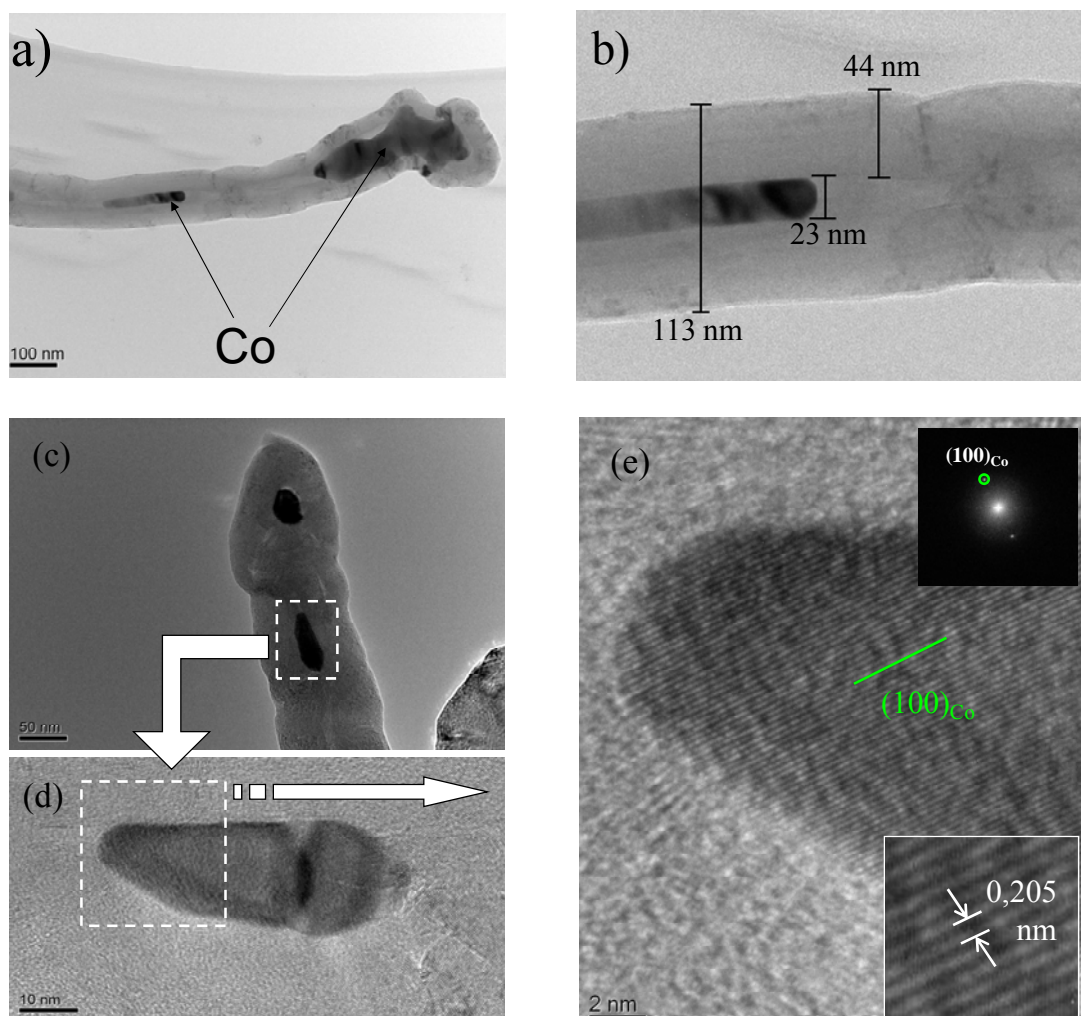


Figura 4.22 – Micrografias do precursor LC após dois TPSR consecutivos na oxidação parcial de CH_4 ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$), obtidas por HRTEM. O nanotubo da imagem (b) é uma ampliação de (a). A imagem da partícula metálica de cobalto em (e) é resultado da magnificação de (c).

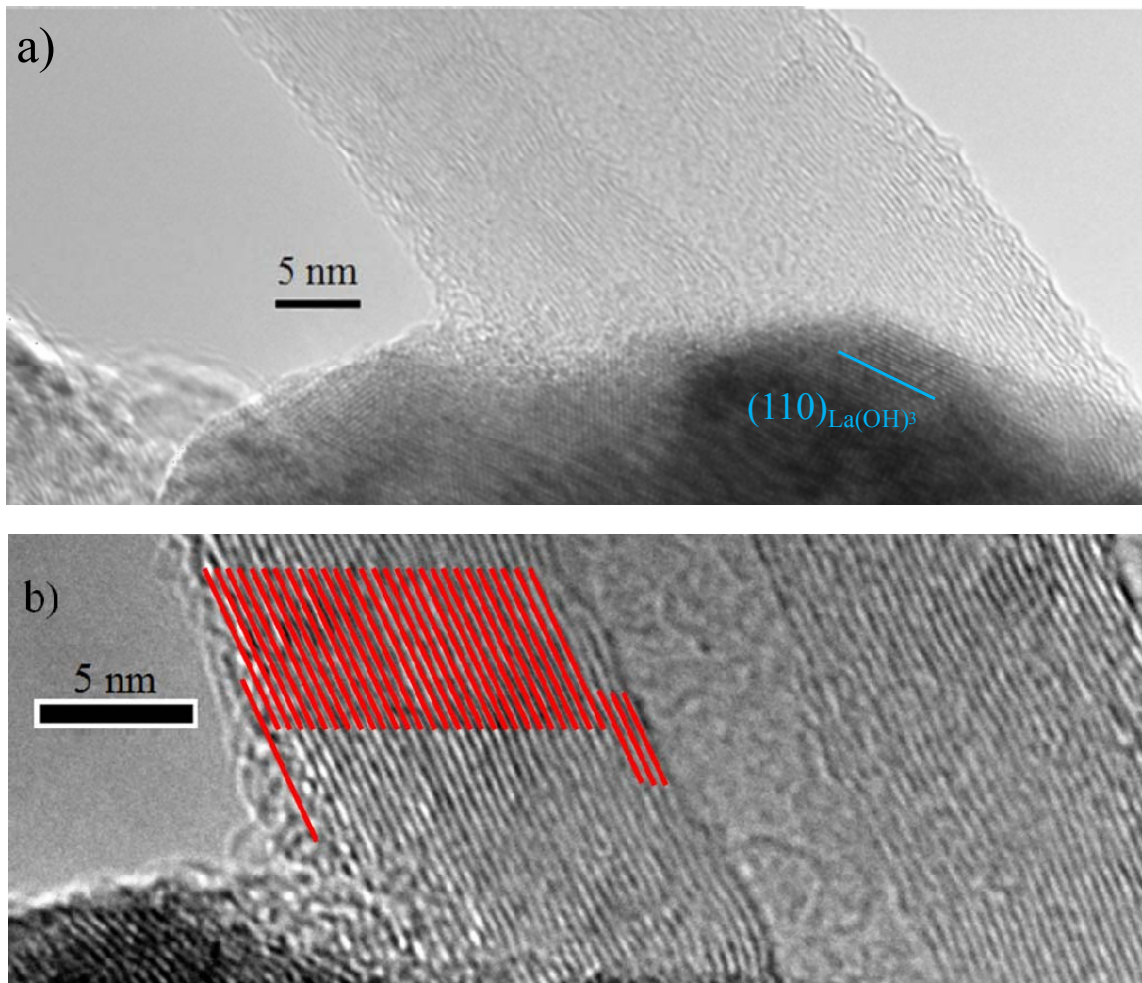


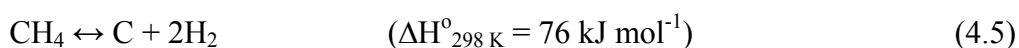
Figura 4.23 – (a) Micrografia da base de um nanotubo de carbono sobre a superfície de La(OH)_3 , (b) nanotubo formado por 32 paredes, cuja distância intercamadas é estimada entre 0,30 e 0,35 nm. Imagens obtidas por HRTEM para o catalisador LC após dois TPSR consecutivos na oxidação parcial de CH_4 ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$).

A técnica de HRTEM se mostrou muito valiosa na visualização da microestrutura dos NTC e na caracterização das partículas metálicas de cobalto. Pelas imagens acima é ainda possível visualizar defeitos estruturais nas paredes de grafeno que compõem os nanotubos, tais como deslocamentos e espaçamentos variáveis entre paredes adjacentes. A presença de carbono amorfo também é visível recobrendo as paredes externas do NTC.

DISCUSSÕES

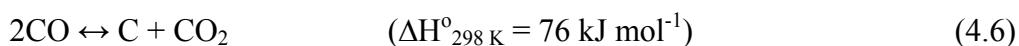
O uso da mistura $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$ causa uma ativação nos precursores LC e LCeC, semelhante ao que foi observado por ROGATIS *et al.* (2009) para o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ durante o segundo TPSR na oxidação parcial de metano $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar} = 2/1/97$. Esses autores associam ao níquel a existência de uma temperatura crítica na qual NiO, até então ativo para oxidação total, é reduzido *in situ* pelo próprio metano passando a catalisador abruptamente a oxidação parcial de metano.

No caso de LC e LCeC é verificada a formação de espécie cobalto metálica como comprovou o DRX, e a ativação ocorre numa faixa estreita de temperatura (600-650 °C). Portanto, o processo de ativação das perovskitas parece estar ligado à redução da perovskita pelo CH_4 a cobalto metálico, que provavelmente se inicia no primeiro TPSR, se intensificando no segundo TPSR. As altas razões H_2/CO maiores que 5 observadas a partir de 700 °C no segundo TPSR, para LC e LCeC, indicam a ocorrência da reação de decomposição de CH_4 (equação 4.5) em elevada taxa. Logo a ativação não corresponde apenas à formação de Co^0 sobre a superfície do catalisador, tornando-o ativo para a oxidação parcial, mas também às reações de reforma a vapor e reforma seca do metano, assim como a decomposição do metano.



Propõe-se, com base nos resultados de TPSR e nas caracterizações de LC e LCeC, que durante o primeiro TPSR se inicia o colapso da estrutura perovskita, em direção à formação de Co^0 , Co_3O_4 , carbono e La_2O_3 . A formação de H_2 e CO a partir de 800 °C no primeiro TPSR seria em decorrência da decomposição de metano, reforma de metano com H_2O e CO_2 . Como metano tem caráter redutor, então em temperaturas tão elevadas como 900 °C a redução de cobalto é esperada ocorrer. Posteriormente, com o resfriamento e novo aquecimento, a mistura reacional encontra uma superfície mais reduzida e propícia para uma intensa decomposição de metano e formação de muito mais filamentos de carbono.

No entanto, a partir de 670 °C (2° TPSR) se verifica o consumo de H₂O e CO₂, tanto para LC quanto para LCeC, sugerindo que as reações de reforma a vapor e seca de metano também têm papel importante sob as condições investigadas. Além disso, outras reações podem ocorrer como a reação de Boudouard (equação 4.6), maximizando a deposição de carbono e aumentando a produção de H₂, o que justificaria os altos valores observados para a razão H₂/CO.



As reações de reforma são sugeridas ocorrer especialmente em sítios ativos formados por partículas de cobalto sobre as pontas dos NTC ou até mesmo em nanopartículas dentro dos NTC com uma extremidade exposta ao meio reacional, como sugerem as micrografias de LC na Figura 4.21(a,b).

A formação de filamentos de carbono é muito relevante, pois propicia o arraste de cobalto e dispersão metálica. Estima-se que de todo o carbono que passa pelo leito catalítico de LC durante os experimentos consecutivos de TPSR (levando em conta a diluição de CH₄, o tempo do experimento de TPSR e o aumento de massa verificado), cerca de 13% fica retido, tanto na forma grafítica para formar os NTC, como carbono amorfo, detectado por exemplo sobre a superfície externa do NTC na Figura 4.23(b). Para LCeC os mesmos cálculos indicam 7% de deposição de carbono, que são valores consideráveis e explicam a intensa formação de nanotubos de carbono sobre esses precursores catalíticos.

O tamanho de cristalito de Co⁰ estimado em 42 ± 14 nm para LC após os TPSR não é um valor relativamente grande e provavelmente o arraste de cobalto pelos NTC contribuiu para a obtenção desse valor. De acordo com GOLDWASSER *et al.* (2005), quando o sistema LaCoO₃ apresentou um pequeno tamanho de cristalito de Co⁰ de 13,6 nm após o pré-tratamento de ativação, este precursor apresentou elevada atividade na oxidação parcial combinada com a reforma seca de metano (CH₄/O₂/CO₂ = 4/2/1) com conversões de CH₄ de 84% e CO₂ de 48% na temperatura de 800 °C. Por isso, quanto menor o tamanho de cristalito formado, maiores são as chances de se ter um catalisador mais ativo. Nesse sentido vale a pena conhecer as características dos nanotubos formados, já que elas podem ter relação com a dispersão metálica.

Conforme mostram as imagens obtidas por microscopia, existe um considerável arraste de cobalto para dentro dos NTC, sugerindo que estes são nucleados e formados sobre partículas grandes de cobalto, as quais disponibilizam este metal para ser arrastado. As interações $\text{Co}^0/\text{suporte}$ são, portanto, provavelmente fracas e levam ao crescimento dos NTC pela ponta, como sugerido por BADDOUR e BRIENS (2005) e DUPUIS (2005). Além disso, como mais partículas são arrastadas ao longo do crescimento do NTC, inclusive partículas alongadas (como a da Figura 4.22b), um forte efeito de capilaridade pode ser característico desse sistema.

BAKER *et al.* (1972) sugerem que partículas metálicas têm a propriedade de líquidos durante o crescimento de nanotubos e nanofibras de carbono e são capazes de mudar de formato e ser arrastadas pelos filamentos a partir do substrato metálico. Porém, de acordo com YOSHIDA *et al.* (2008) essa hipótese não se sustenta, pois a faixa de temperatura para o crescimento de NTC sobre catalisadores metálicos é bem menor do que a temperatura de fusão de sistemas binários carbono-ferro, carbono-cobalto ou carbono-níquel. Esses autores afirmam que o sistema metal-carbono se encontra, na realidade, em um estado cristalino flutuante capaz de sofrer deformações originadas pelo desbalanço nas taxas de absorção/dessorção de carbono pela nanopartícula. As tensões sobre a partícula cristalina flutuante podem muitas vezes levar ao seu rompimento, e o fragmento passa a acompanhar o crescimento do NTC.

Os perfis obtidos por Raman também agregam mais informações sobre os NTC formados. Conforme apresentado no item 2.6, a banda D é característica de materiais com estruturas desordenadas e hibridização sp^3 , enquanto a banda G está associada a estruturas grafíticas com hibridização sp^2 . Ambos os catalisadores apresentam o *doublet* G-D' um pouco largo e fracamente assimétrico, o qual é atribuído à larga distribuição de diâmetros dos NTC (JORIO *et al.*, 2003), o que está em pleno acordo ao observado por microscopia.

A razão I_G/I_D calculada para LC e LCeC, *i.e.*, 1,75 e 1,54, respectivamente, sugere maior grafitização para o precursor não substituído LC. Isso poderia estar associado à existência da fase céria segregada em LCeC, que em função da sua propriedade redox poderia fornecer oxigênio para oxidação dos NTC em LCeC, criando buracos e defeitos na estrutura grafítica. Esse fato também seria coerente com a menor

deposição de carbono sobre a amostra LCeC, constatado pela pesagem do reator após os experimentos de TPSR. Contudo, é esperado que CeO_2 favoreça apenas a remoção de carbono amorfo na interface metal-suporte, portanto, antes da difusão do carbono pela partícula, seguida do crescimento do filamento. Assim sendo, não é possível afirmar que o menor grau de grafitação para LCeC seja devido à presença de CeO_2 .

Em linhas gerais, as caracterizações por microscopia, DRX e Raman comprovaram uma profunda transformação dos precursores catalíticos, LC e LCeC, de óxidos com estrutura perovskita para uma matriz à base de lantânio e cobalto metálico que suportam nanotubos de carbono. Sugere-se que a atividade e seletividade a gás de síntese observadas nos experimentos de TPSR estão associadas à reação de decomposição de metano e formação de NTC, assim como às reações de reforma e oxidação parcial de metano.

(ii) Entendendo o comportamento do precursor suportado 40LC

O perfis semi-quantitativos de TPSR obtidos com o precursor 40LC mostraram uma ativação durante o segundo TPSR, gerando altas razões H_2/CO em torno de 4 a partir de 700 °C, e não mais em torno de 900 °C, como no primeiro TPSR.

As fases encontradas na amostra 40LC após os experimentos de TPSR são indicadas no difratograma da Figura 4.24 e incluem grafite, que está associado aos nanotubos de carbono. A distância intercamadas para esta fase foi calculada para o pico em $2\theta = 26,0^\circ$ referente ao plano cristalográfico (0 0 2) e resultou no valor de 0,34 nm, igual a LC e LCeC. Para o material suportado 40LC houve o surgimento de $\text{La}(\text{AlO}_3)$, decorrente da interação do suporte e perovskita no meio reacional. A fase $\text{La}(\text{OH})_3$ é atribuída à hidratação de La_2O_3 durante a estocagem da amostra.

O espectro Raman de 40LC após os TPSR está ilustrado na Figura 4.25 e exhibe as bandas D, G e D' e a razão entre suas intensidades resulta em $I_G/I_D = 1,59$. A análise Raman em diferentes regiões da amostra indicou heterogeneidade nos resultados,

explicado pelo espalhamento não uniforme da perovskita sobre a alumina durante a síntese, que acaba por levar à formação heterogênea de NTC sobre o catalisador.

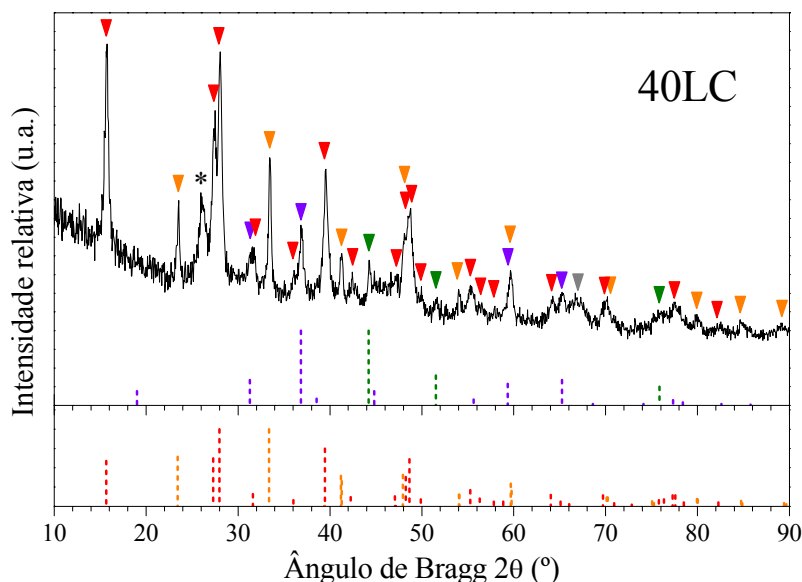


Figura 4.24 – Difratoograma do precursor 40LC após dois TPSR consecutivos na oxidação parcial de CH₄ (CH₄/O₂/He = 5/1/64). Fases: (▼) La(OH)₃ JCPDS 36-1481, (▼) La(AlO₃) JCPDS 82-0478, (▼) Co JCPDS 15-0806, (▼) Co₃O₄ JCPDS 42-1467, (▼) Al₂O₃ e (*) Grafite JCPDS 41-1487. As linhas tracejadas de cores vermelha, laranja, verde, violeta e cinza correspondem aos padrões de difração de La(OH)₃, La(AlO₃), cobalto metálico, Co₃O₄ e Al₂O₃, respectivamente.

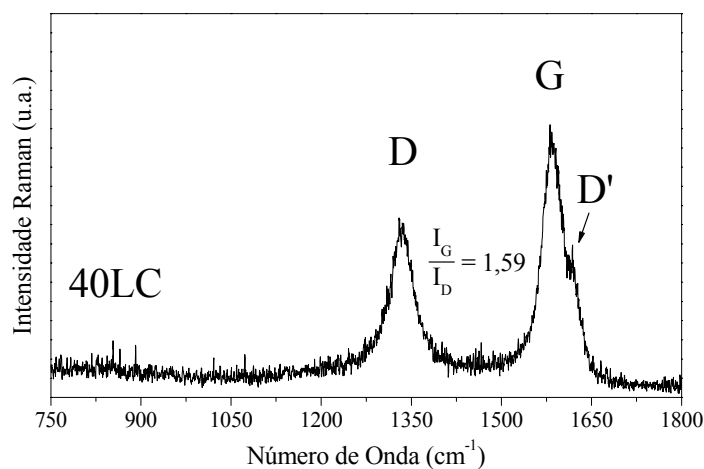


Figura 4.25 – Espectro Raman do precursor 40LC após dois TPSR consecutivos na oxidação parcial de CH₄ (CH₄/O₂/He = 5/1/64).

O catalisador suportado também apresentou aumento no volume do leito catalítico que correspondeu a um acréscimo de 21% na massa de 40LC, valor menor do que verificado para LC e LCeC. Imagens obtidas por MEV e MET revelaram a presença de NTC e NFC sobre as regiões do catalisador onde havia a perovskita LaCoO_3 . As micrografias mostradas na Figura 4.26 indicam formação heterogênea de filamentos com comprimentos e diâmetros variáveis.

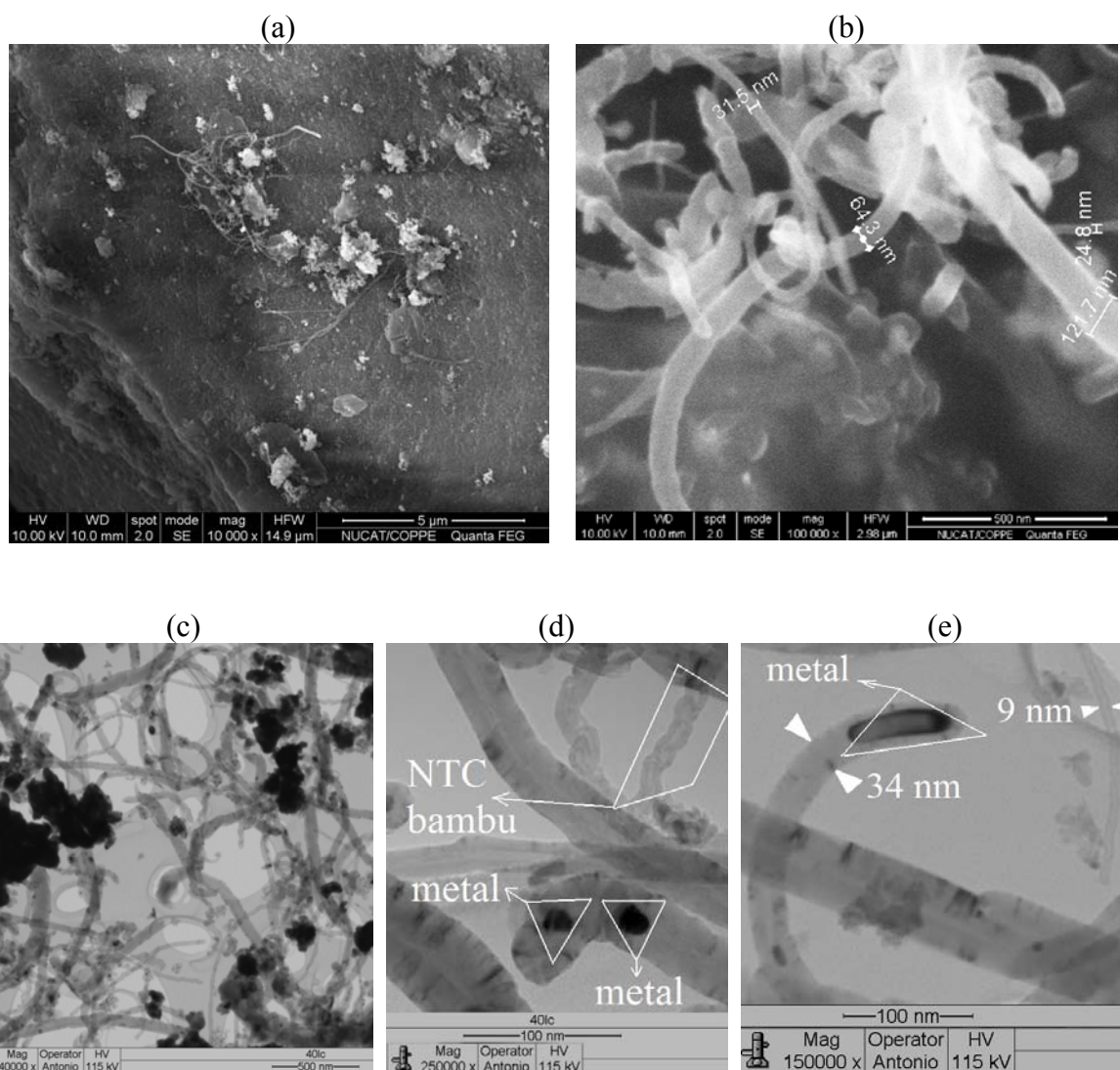


Figura 4.26 – Micrografias do precursor 40LC após dois TPSR consecutivos na oxidação parcial de CH_4 ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$). (a, b) Imagens obtidas por MEV, (c, d, e) obtidas por MET.

Os diâmetros dos NTC variaram da ordem de 8 a 120 nm e grãos de perovskita foram visíveis nas imagens MEV (4.26a,b), conforme a microanálise por EDS comprovou. A investigação por MEV/EDS incluiu várias regiões (imagens não mostradas aqui) similares às visualizadas na Figura 4.8(a) da página 72 para 40LC após a síntese, e mostrou que após os TPSR os aglomerados de perovskita estão sempre associados a filamentos de carbono. Por outro lado, as micrografias obtidas por TEM permitiram perceber que sobre o catalisador suportado existe um maior número de NTC com diâmetros inferiores a 40 nm, do que anteriormente notado para LC. Na Figura 4.26(e) é indicado um provável NTC de poucas paredes, cujo diâmetro externo não ultrapassa 9 nm. Arraste de metal, formação de NFC e NTC do tipo bambu também foram identificados e são indicados nas micrografias a seguir.

DISCUSSÕES

O menor teor de perovskita existente em 40LC, *i.e.*, 34,4%, em relação à mássica LC, é responsável por uma menor quantidade de partículas de cobalto sobre as quais os nanotubos podem se desenvolver. Por isso não se observa para 40LC uma formação tão intensa de NTC como visto para LC e LCeC nas micrografias por MEV. Contudo, quando a massa de carbono depositada (atribuída especialmente à formação de NTC) é normalizada pela quantidade de cobalto existente nos precursores, então é revelado que 40LC causa maior deposição de carbono ($g_{\text{carbono}}/g_{\text{Co}}$) como indicado na Tabela 4.8.

Outra informação interessante pode ainda ser extraída da largura a meia altura referente (FWHM) ao pico de difração da fase grafítica em torno de $2\theta = 26,1^\circ$. De acordo com THIELE *et al.* (2009), FWHM é inversamente correlacionado com o diâmetro do NTC, quanto maior FWHM, menor é o diâmetro do NTC. O que se nota por comparação na Tabela 4.8, é que quando a perovskita é suportada em alumina, há um aumento no FWHM da fase grafítica, sugerindo a formação de NTC com menores diâmetros para o catalisador suportado 40LC. E de fato, isso concorda com os resultados de microscopia obtidos, nos quais se verificam muito mais NTC de pequenos diâmetros para o catalisador suportado.

Tabela 4.8 – Comparação de FWHM referente aos NTC e tamanho de cristalito de cobalto $L_{Co(111)}$ para os precursores após TPSR na $CH_4/O_2/He = 5/1/64$

Amostra	FWHM (°) Fase grafítica	2θ (°) ^(a) Fase grafítica	Carbono depositado ($g_{carbono}/g_{Co}$) ^(b)	$L_{Co(111)}$ (nm)
LC	$0,77 \pm 0,17$	26,1	2,1	42 ± 14
LCeC	$0,64 \pm 0,11$	26,2	1,3	-
40LC	$0,94 \pm 0,10$	26,1	2,5	80 ± 44

^(a) referente ao plano (0 0 2) da fase grafite, ^(b) Assume-se que o aumento de massa verificado por pesagem do reator após os experimentos consiste totalmente de carbono.

A explicação para o fato de haver formação de NTC mais finos para o material suportado reside em um efeito de insulação das partículas de cobalto sobre o suporte alumina, conforme sugerem MOURA *et al.* (2008). De acordo com esses autores, ao suportar $LaCoO_3$ em alumina surge um forte efeito de isolamento da partícula metálica durante a sua redução, evitando a segregação e sinterização. Com a existência de partículas menores, as quais são substrato para o crescimento de NTC, o resultado é a formação de NTC de menores diâmetros.

A literatura indica que o tamanho das partículas metálicas influencia o diâmetro do NTC, de forma que partículas muito pequenas tendem a formar NTC de camada simples ou de poucas paredes, enquanto partículas maiores formam NTC de múltiplas camadas. Quanto maior a partícula, mais camadas, podendo até ser preferencial a formação de nanofibras de carbono à NTC.

LAMOUREUX *et al.* (2007) obtiveram inclusive uma correlação linear entre diâmetro de partícula metálica e diâmetro do nanotubo de carbono com base em valores experimentais publicados em diferentes trabalhos da literatura. No entanto, sugerem que outros fatores têm influência sobre a estrutura do NTC formado, como o grau de supersaturação da partícula metálica com carbono. Os trabalhos de MADELA (2009) e OLIVEIRA (2009) desenvolvidos no NUCAT/COPPE mostram que as condições reacionais do meio em que são formados os NTC, tais como a temperatura e tempo de

reação, concentração da fonte de carbono, *e.g.*, CH₄, são também determinantes para a formação da estrutura dos NTC.

Portanto, o efeito de isolamento sugerido por MOURA *et al.* (2008) pode ter ocorrido para o precursor 40LC sob as condições dos TPSR e ter favorecido a formação de NTC com pequenos diâmetros, mas as condições do meio reacional podem também ter contribuído para uma distribuição mais ampla de NTC, incluindo os MWCNT.

Com a formação de NTC de menores diâmetros, os quais poderiam arrastar partículas nanométricas de cobalto, esperava-se obter um tamanho de cristalito de cobalto ($L_{Co(111)}$) menor para 40LC do que para LC. No entanto, não foi esse o ocorrido. Conforme os dados da Tabela 4.8, o precursor suportado apresentou $L_{Co(111)}$ praticamente duas vezes maior do que para o precursor LC. É possível que os NTC de pequenos diâmetros não tenham arrastado cobalto como observado para os NTC de muitas camadas, desfavorecendo a formação de pequenas partículas metálicas arrastadas. Se houvesse arraste de cobalto para o interior dos finíssimos NTC, provavelmente o tamanho de L_{Co} para 40LC poderia ter sido menor.

As informações obtidas por Raman para LC, 40LC e LCeC estão sintetizadas na Tabela 4.9 e mostram que não houve deslocamento das bandas para os diferentes precursores. É possível inferir com base na razão I_G/I_D que o grau de perfeição cristalina dos grafenos que compõem os NTC obedece à sequência $LC > 40LC \approx LCeC$. A presença do ombro em torno de 1620 cm^{-1} está associada à banda D' e é uma clara indicação de que MWCNT são formados em todas as amostras (MOURA *et al.*, 2008).

Tabela 4.9 – Características dos espectros Raman para as amostras após dois TPSR consecutivos com CH₄/O₂/He = 5/1/64

Amostra	Posição banda D (cm ⁻¹)	Posição banda G (cm ⁻¹)	Posição banda D' (cm ⁻¹)	I_G/I_D
LC	1335	1587	1622	1,75
LCeC	1335	1582	1619	1,54
40LC	1334	1582	1619	1,59

O grau de grafitação aqui obtido pode ser considerado relativamente bom. MOURA *et al.* (2008) obtiveram I_G/I_D considerados altos (*e.g.*, 5,9), porém o objetivo deles é exatamente a produção de NTC e suas condições reacionais são voltadas para isso, diferentemente do estudo aqui realizado, que busca caracterizar os precursores e os NTC formados em decorrência das condições empregadas nos TPSR.

A existência dos NTC do tipo bambu (Figura 4.26d) podem ser resultado da elevada taxa de deposição de carbono, como sugerido por DING *et al.* (2006), de forma que os compartimentos internos seriam formados em decorrência da intensa precipitação de carbono na partícula metálica (no sítio apropriado, perto do junção do NTC e metal).

(iii) Entendendo o comportamento dos precursores LCCu e LCeCCu

Os precursores catalíticos substituídos com cobre, LCCu e LCeCCu, não promoveram a ativação para produção de gás de síntese, durante o segundo TPSR, como observado para LC, LCeC e 40LC. Os difratogramas das amostras contendo cobre mostraram que as suas estruturas também são completamente modificadas durante os experimentos com aumento programado de temperatura, conforme ilustrado na Figura 4.27, porém sem a presença da fase gráfitica.

Cobalto e cobre foram detectados na forma metálica apenas para LCCu e o tamanho médio de cristalito de Co^0 calculado pela equação de Scherrer resultou em 51 ± 13 nm. O mesmo cálculo pra Cu^0 ficou comprometido devido à baixa intensidade do seu pico de difração, que acaba por elevar a incerteza à mesma ordem de grandeza do valor calculado.

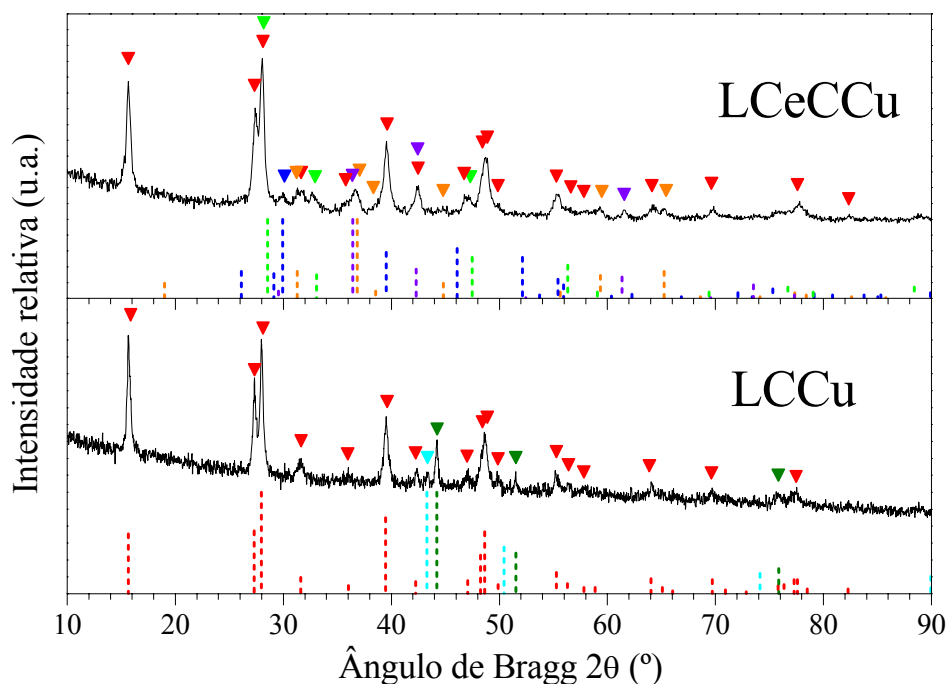


Figura 4.27 – Difratomogramas do catalisadores LCCu e LCeCCu após dois TPSR consecutivos na oxidação parcial de CH₄ (CH₄/O₂/He = 5/1/64). Fases: (▼) La(OH)₃ JCPDS 36-1481, (▼) Co JCPDS 15-0806, (▼) Cu JCPDS 04-0836, (▼) Co₃O₄ JCPDS 42-1467, (▼) La₂O₃ JCPDS 05-0602, (▼) CeO₂ JCPDS 34-0394 e (▼) Cu₂O JCPDS 05-0667. As linhas tracejadas de cores vermelha, verde escuro, azul claro, laranja, azul escuro, verde claro e violeta correspondem aos padrões de difração de La(OH)₃, Co⁰, Cu⁰, Co₃O₄, La₂O₃, CeO₂ e Cu₂O, respectivamente.

Por outro lado, o catalisador LCeCCu apresentou cobalto apenas na forma de Co₃O₄, possivelmente devido à reoxidação do cobalto metálico durante o tempo em que a amostra ficou armazenada antes do DRX, ou mesmo durante a reação devido ao CeO₂. Essas mesmas justificativas cabem ao cobre, detectado como cuprita (Cu₂O). A determinação de CeO₂ foi dificultada pela sobreposição de seu pico principal em $2\theta = 28,5^\circ$ com a fase La(OH)₃. Além disso, os outros picos indicaram um deslocamento de $0,4^\circ$ para menores valores de 2θ , possivelmente devido à existência da solução sólida Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2}. A presença de La₂O₃ em pequena quantidade, indica que esta fase não foi completamente hidratada a La(OH)₃ durante a estocagem da amostra.

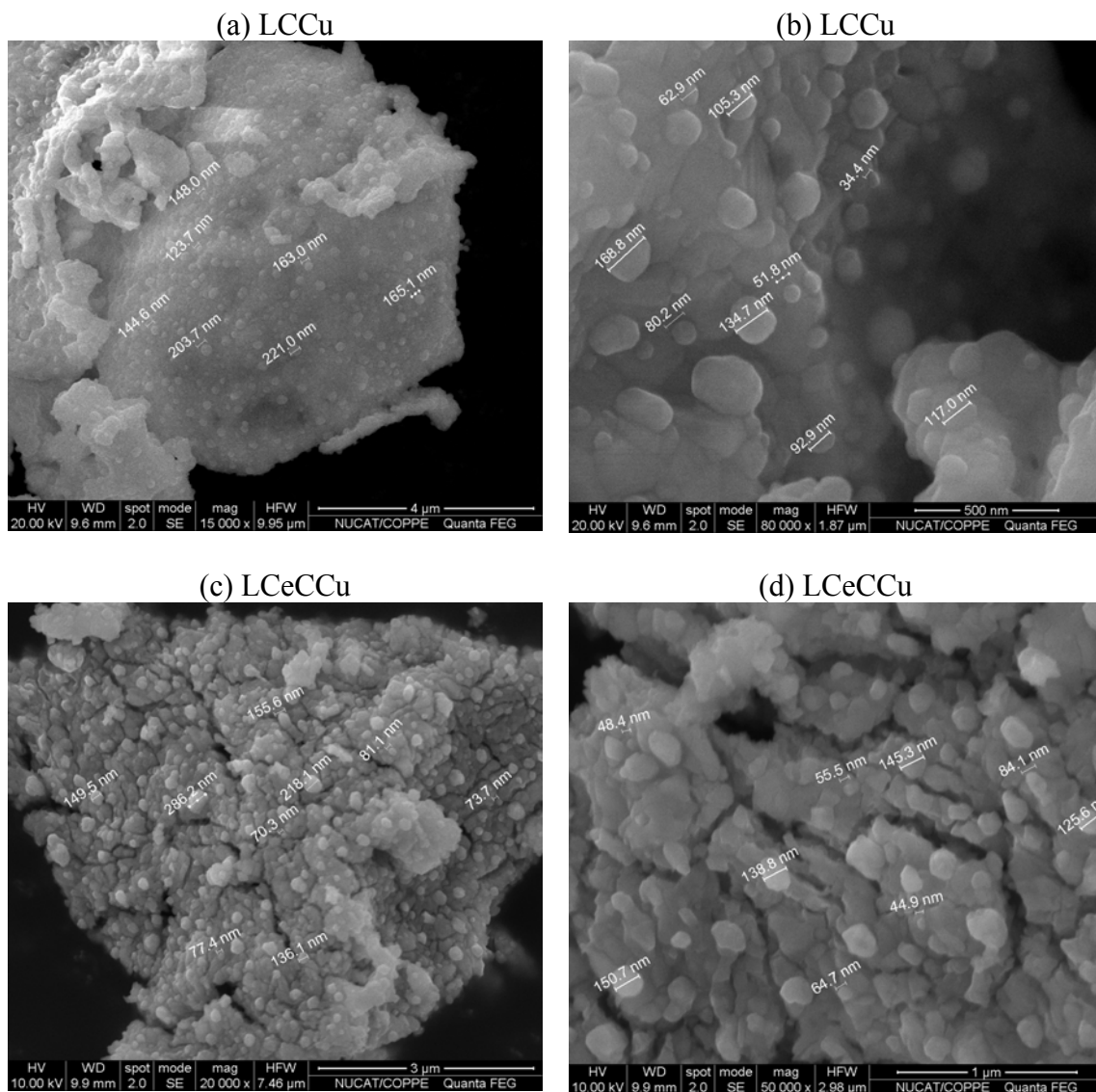


Figura 4.28 – Micrografias dos catalisadores LCCu (a, b) e LCCeCu (c, d) após dois TPSR consecutivos na oxidação parcial de CH_4 ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$).

Para ambos os precursores LCCu e LCCeCu não foram detectados picos indicando presença de carbono grafítico, sugerindo que não houve deposição de carbono sobre esses catalisadores na forma de nanotubos. Esse fato foi corroborado pela análise de MEV, a qual mostrou ausência de carbono sobre esses catalisadores. Não foi encontrada qualquer tipo de estrutura filamentosa, apenas partículas com formato

aproximadamente esférico distribuídas sobre toda a superfície dos catalisadores, como visto na Figura 4.28. Contudo, não se descarta a presença de carbono amorfo, que recobriria partículas metálicas e o suporte.

O mapeamento de elementos por MEV/EDS foi realizado em diferentes regiões dos catalisadores e forneceu evidências da maior concentração de cobalto em alguns *clusters* destacados por um círculo branco na Fig. 4.29(c). A microanálise pontual sobre essas partículas forneceu uma razão Co/La entre 1,8 e 2,6. Isso sugere que após os experimentos de TPSR parte do cobalto metálico presente em LCCu (como indicado por DRX), se encontra sobre a superfície do catalisador na forma de partículas com distribuição ampla de diâmetro, desde algumas dezenas até 200 nm.

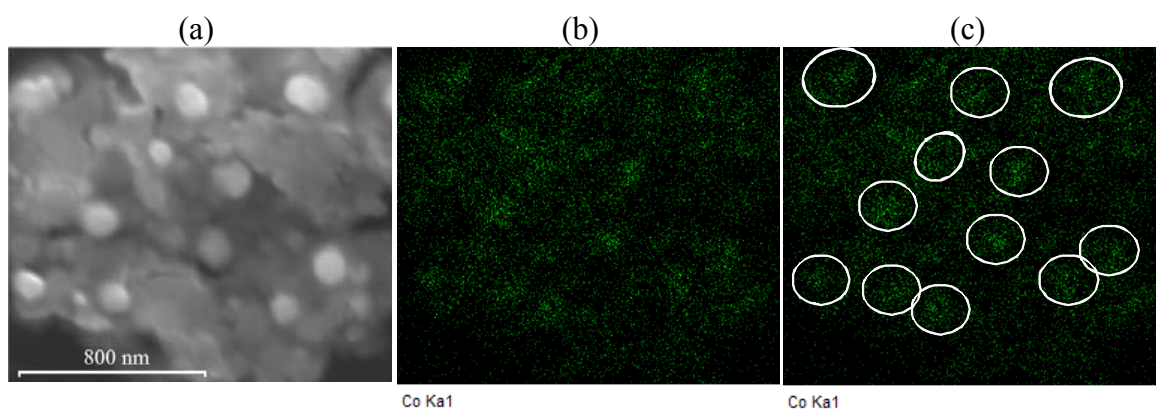


Figura 4.29 – Microanálise por EDS de uma região sobre o catalisador LCCu após dois TPSR consecutivos na oxidação parcial de CH₄ (CH₄/O₂/He = 5/1/64).

Por outro lado, cobre foi observado de maneira homogênea em todas as regiões analisadas por EDS, possivelmente devido à sua dispersão no catalisador, já que o DRX indicou a presença de um pequeno pico de cobre metálico, o qual não possibilitou a estimativa do seu tamanho de cristalito.

DISCUSSÕES

Os perfis de TPSR aqui obtidos para os precursores contendo cobre, *i.e.*, LCCu e LCeCCu, foram muito semelhantes ao constatado por ROGATIS *et al.* (2009) para o catalisador 10% Cu/Al₂O₃ na oxidação parcial de metano CH₄/O₂/Ar = 2/1/97 (50 000 mL g⁻¹ h⁻¹), na qual houve baixas conversões desse reagente e predomínio da oxidação total até 800 °C, havendo gás de síntese apenas acima desta temperatura.

Esse resultado está intimamente ligado à presença de cobre metálico, conhecido como inibidor da deposição de coque. Conforme TWIGG e SPENCER (2003), ao contrário dos metais de transição como ferro, níquel e cobalto, o cobre não tem forte tendência para catalisar reações Fischer-Tropsch ou processos envolvendo íons carbônio, que são rotas para a formação de precursores que podem acabar se tornando depósitos de carbono. Cobre também tem uma baixa atividade para romper ligações C-O ou formar ligações C-C, e como resultado, a formação de coque a partir de qualquer hidrocarboneto não é usual na presença deste metal.

Com base nos resultados de DRX, que comprovaram a existência de cobre e cobalto metálicos em LCCu após os TPSR, e cujo tamanho médio de cristalito de cobalto foi estimado em 51 ± 13 nm, e com base nos resultados de MEV/EDS, sugere-se que para LCCu os *clusters* observados por MEV são partículas de cobalto e cobre metálicos sobre a matriz La(OH)₃ [Figura 4.28(a,b)]. Em relação ao LCeCCu, a matriz La(OH)₃/La₂O₃ estaria suportando as partículas de Co₃O₄ e CeO₂ [Figura 4.28(c,d)].

4.2.3. TPSR na reforma a vapor de CH₄ (CH₄/H₂O = 1/1)

É consenso na literatura que as reações de reforma a vapor e seca de metano desempenham importante papel na oxidação parcial de metano, já que existindo o mecanismo reacional indireto, tais reações coexistem com a oxidação total do metano e convertem CO₂ e H₂O em H₂ e CO.

Portanto, foi proposto a realização de novos experimentos de TPSR com os precursores catalíticos na reação de reforma a vapor de metano, empregando-se uma mistura reacional CH₄/H₂O/He = 1/1/31 sob as mesmas condições de programação de temperatura usadas anteriormente para a oxidação parcial de metano. O objetivo foi verificar a atividade dos precursores catalíticos na reação de reforma a vapor de metano e buscar associá-la ao desempenho observado na oxidação parcial de metano CH₄/O₂/He = 5/1/64.

Os perfis de TPSR consecutivos obtidos para os precursores catalíticos na reação de reforma a vapor de CH₄ são apresentados na Figura 4.30. Os melhores desempenhos foram dos precursores 40LC e LC, os quais também apresentaram uma notável ativação aparente durante o segundo TPSR, especialmente o catalisador suportado. LCeC se mostrou menos ativo do que LC, com produção considerável de gás de síntese apenas em temperaturas mais elevadas. Por outro lado, LCCu e LCeCCu tiveram baixa atividade para a reforma a vapor e como seus perfis foram muito semelhantes, apenas aquele referente a LCCu foi ilustrado.

O teste de TPSR em branco para a reforma a vapor de CH₄, (sem catalisador) não indicou conversão de CH₄ na faixa de temperatura avaliada. Isso confirma que o comportamento observado nos perfis de TPSR são oriundos da atividade catalítica e não de efeitos térmicos. Como visto anteriormente, as linhas contínuas representam o comportamento de reagentes e produtos durante o primeiro TPSR e as linhas pontilhadas, durante o segundo.

A análise dos resultados foi dividida em grupos de catalisadores, inicialmente contendo uma descrição geral dos resultados, seguida de uma subseção contendo as

discussões sobre atividade catalítica e caracterizações (DRX, espectroscopia Raman e MEV/MET). Inicia-se com os precursores LC e LCeC, cujos perfis são observados na Figura 4.30(a) e Figura 4.30(b), respectivamente.

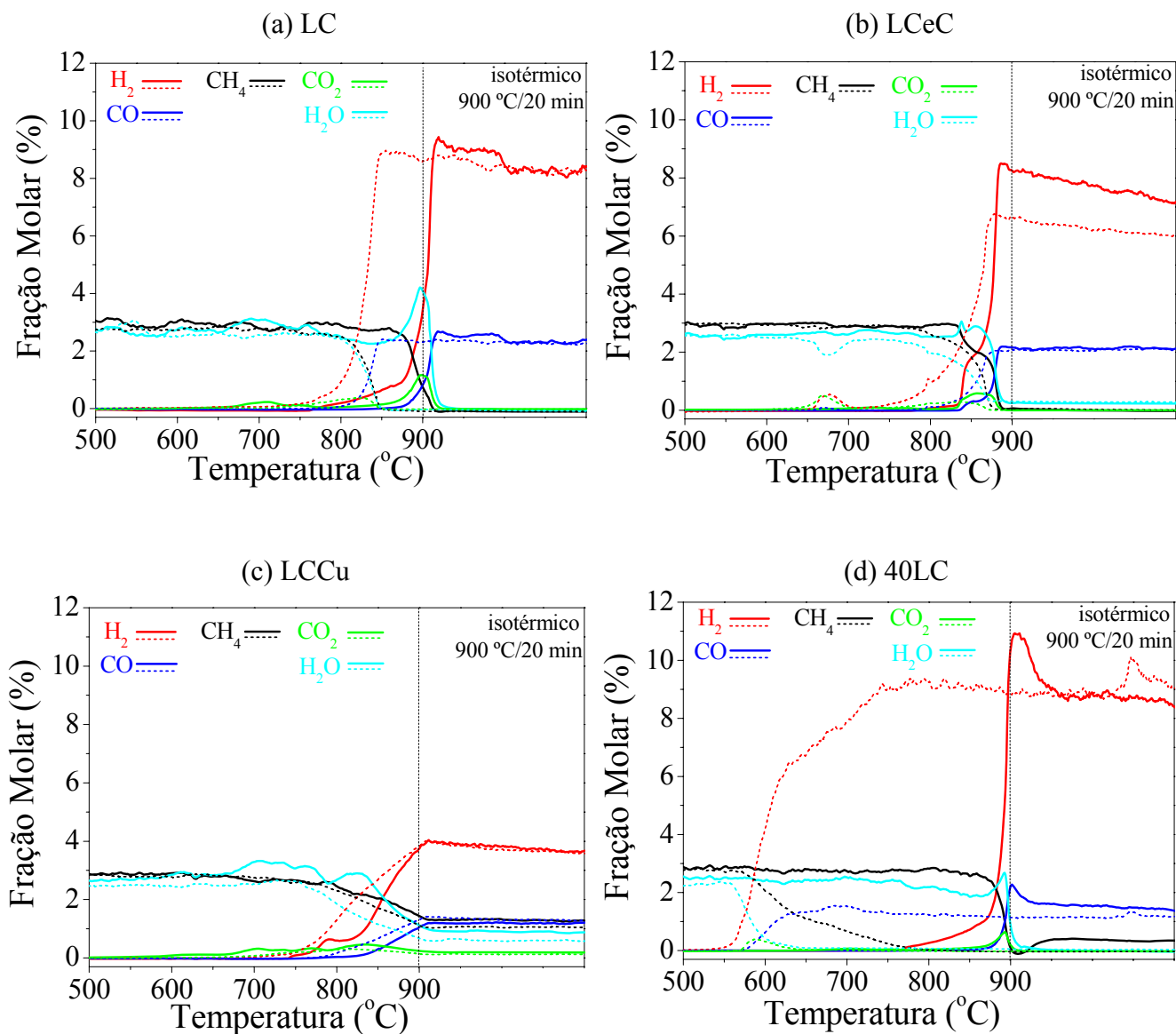


Figura 4.30 – Perfis de TPSR consecutivos para a reforma a vapor de CH₄ (CH₄/H₂O/He = 1/1/31, 50 cm³/min, 100 mg_{cat}, 10 °C/min) com os precursores: (a) LC, (b) LCeC, (c) LCCu e (d) 40LC. Linhas contínuas representam o primeiro TPSR e linhas pontilhadas, o segundo.

(i) *Entendendo o comportamento do precursor catalítico LC*

Os perfis de TPSR do precursor LC, Figura 4.30(a), evidenciaram que a reação de reforma a vapor de metano passa a ser significativa apenas a partir de 780 °C com a formação de H₂, e é no intervalo de temperatura de 850 a 900 °C que a conversão de metano aumenta bruscamente, atingindo 100% e provocando uma oscilação nas concentrações de CO₂ e H₂O. Razões H₂/CO em torno de 3,5 são obtidas no patamar isotérmico do primeiro TPSR (e posteriormente no segundo TPSR também).

Entretanto, ao se realizar o segundo TPSR, um comportamento diferenciado é observado em relação ao primeiro, com uma ativação do precursor para a produção de hidrogênio a partir de 730 °C, reduzindo em cerca de 50 °C a temperatura de reação.

Para o catalisador contendo cério, *i.e.*, LCeC, houve também uma aparente ativação como mostra a Figura 4.30(b), porém em menor grau, de forma que a razão H₂/CO máxima de 2,9 foi alcançada apenas a partir de 880 °C, como no primeiro TPSR. Uma instabilidade em torno de 675 °C foi observada para LCeC e é atribuída a algum problema na saturação da corrente reacional durante sua passagem pelo saturador ou à reação de decomposição térmica da água (equação 4.8) e algum carbonato presente.



Como LC teve melhor desempenho do que LCeC, priorizou-se a realização de mais caracterizações para o precursor não substituído, tendo início pela identificação das fases formadas após os TPSR consecutivos, por meio de DRX. No entanto, a fim de se ter uma melhor compreensão da mudança estrutural, um novo experimento com programação de temperatura foi realizado com LC incluindo apenas o primeiro TPSR, e amostra foi também analisada por DRX. As fases encontradas após o 1º e 2º TPSR são indicadas na Figura 4.31 e compreendem Co⁰ e La(OH)₃, esta última formada possivelmente a partir de La₂O₃ hidratado durante a estocagem da amostra.

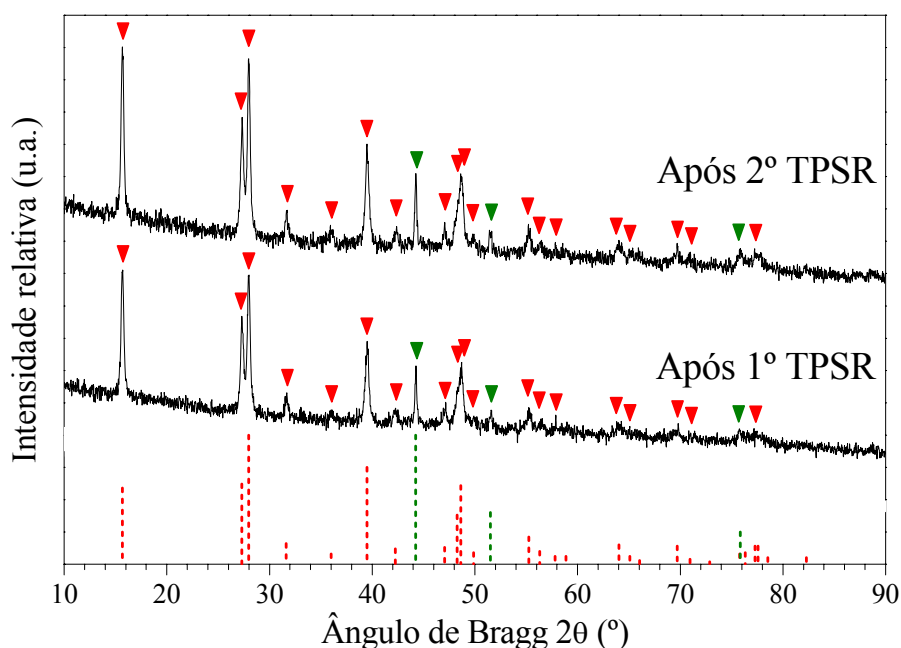


Figura 4.31– Difratogramas do catalisador LC após os TPSR consecutivos na reforma a vapor de CH_4 ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$). Fases: (▼) $\text{La}(\text{OH})_3$ JCPDS 36-1481, (▼) Co JCPDS 15-0806. As linhas tracejadas de cores vermelha e verde correspondem aos padrões de difração de $\text{La}(\text{OH})_3$ e cobalto metálico, respectivamente.

O tamanho médio de cristalito de Co^0 foi calculado a partir dos dados dos difratogramas. Para a amostra LC submetida apenas ao primeiro TPSR, Co^0 apresentou tamanho médio de 114 ± 40 nm. No entanto, após 2 TPSR consecutivos, o tamanho médio de Co^0 diminuiu para 80 ± 23 nm, sugerindo uma dispersão metálica entre o primeiro e segundo TPSR, que poderia ser promovida pelo arraste de partículas de cobalto por nanotubos de carbono formados sobre o catalisador. Contudo, o pico de difração referente ao plano (0 0 2) do carbono grafítico não foi detectado por DRX para ambas as amostras, não fornecendo evidências da formação de nanotubos de carbono.

Entretanto, o espectro Raman de LC após os dois TPSR consecutivos indicou fracamente a presença das bandas D e G, sugerindo que há carbono grafítico na amostra após os experimentos (ver Figura 4.32). Apesar das intensidades dessas bandas serem pequenas, o parâmetro I_G/I_D resultou em 1,45, sugerindo que o grau de grafitação é relativamente alto nos poucos nanotubos de carbono possivelmente formados.

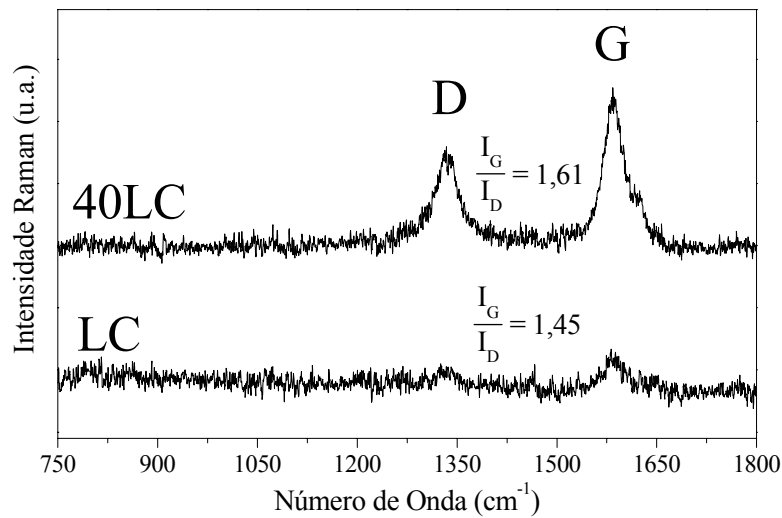


Figura 4.32 – Espectro Raman dos precursores LC e 40LC após dois TPSR consecutivos na reforma a vapor de CH₄ (CH₄/H₂O/He = 1/1/31).

Dado que a pesagem da amostra LC após os experimentos de TPSR não resultou em aumento de massa e os resultados de DRX não indicaram a presença de carbono grafítico, mas em contrapartida Raman pareceu indicar, realizou-se então MEV a fim de verificar a existência de NTC. Imagens da superfície de LC após os 2 TPSR consecutivos na reforma a vapor de metano são mostradas na Figura 4.33 e comprovam a presença de escassos filamentos.

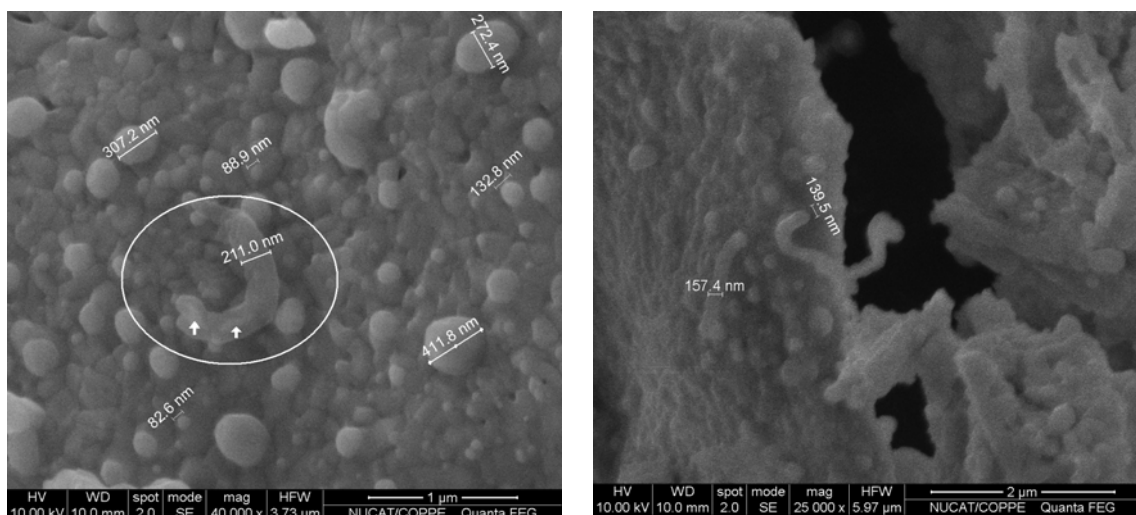
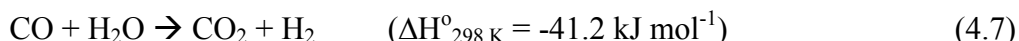


Figura 4.33 – Micrografias do precursor LC após dois TPSR consecutivos na reforma a vapor de CH₄ (CH₄/H₂O/He = 1/1/31).

Na micrografia à esquerda, o filamento de carbono é limitado pelo círculo branco e apresenta um diâmetro externo com cerca de 200 nm, valor grande para um NTC. No entanto, o que leva a crer que este filamento de carbono é um NTC e não uma nanofibra é a presença de manchas claras no seu interior (indicadas pelas setas) que podem ser partículas de cobalto com diâmetro de aproximadamente 60 nm, já que a voltagem de 10 000 kV e o baixo *spot* empregados na análise de MEV tornam o feixe de elétrons penetrante, podendo revelar a presença metálica no interior do NTC.

DISCUSSÕES

O precursor LC se mostrou ativo para a reforma a vapor de metano, porém a altas temperaturas. Sua atividade é atribuída ao colapso da estrutura perovskita com formação de cobalto metálico já no primeiro TPSR. A presença de CO₂ observada durante o 1º TPSR pode ser devido à ocorrência da reação de deslocamento gás-água (equação 4.7), que acaba por aumentar a concentração de H₂, justificando a alta razão H₂/CO em torno de 3,5, que é maior do que o esperado para a reforma a vapor (*i.e.*, 3). Além disso, CO₂ produzido pode participar da reforma seca de CH₄, sendo totalmente consumido e formando gás de síntese.



Segundo PROFETI *et al.* (2008) a reação de deslocamento gás-água pode ocorrer na presença de CH₄ e H₂O e depende das condições reacionais, tais como temperatura, pressão, razão CH₄/H₂O e a natureza do catalisador, e encontraram evidências de que cobalto aumenta a reação de deslocamento gás-água nas condições de reação estudadas pelos autores (CH₄/H₂O = 4, W/F = 0,1 kg_{cat} h kg_{kgCH₄}⁻¹).

Com a formação de cobalto metálico durante o primeiro TPSR (fato comprovado por DRX), é possível que ocorra a formação de NTC durante o segundo TPSR, inclusive com menores diâmetros, como aqueles da imagem à direita da Figura 4.33. Como tais estruturas podem conter partículas metálicas em seu interior ou nas pontas, as dimensões das partículas tendem a ser equivalentes ao diâmetro interno do NTC, e, portanto, menores do que os *clusters* esféricos visualizadas sobre toda a

superfície do catalisador LC, os quais possivelmente são cobalto metálico (como sugerido por EDS). Esse fato justificaria a redução no tamanho de cristalito de cobalto calculado a partir dos dados de DRX, do primeiro para o segundo TPSR. Vale enfatizar que a presença de grandes partículas de cobalto é um fato até esperado, pois o teor deste metal na perovskita LC é elevado, *i.e.*, 24,1% em massa.

A formação de NTC durante o segundo TPSR, mesmo que em pequena quantidade, explicaria também a leve ativação do precursor observada nesta etapa, pois com os NTC seguindo o mecanismo de crescimento pela ponta, com arraste de cobalto, então uma pequena superfície metálica poderia ficar exposta, se tornando um sítio ativo para a reação de reforma a vapor de metano.

É interessante notar que a formação de NTC sobre o precursor LC na reação de reforma a vapor de metano $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$ não ocorre tão intensamente como na oxidação parcial de metano $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$. Isto sugere que nesta última, a decomposição de CH_4 tem uma elevada taxa de reação pouco impedida pela baixa concentração de oxigênio no meio reacional. Entretanto, na reforma a vapor a presença de água inibe significativamente a reação de decomposição de metano, diminuindo consideravelmente a formação de filamentos de carbono, fato comprovado por DRX, MEV e Raman.

(ii) Entendendo o comportamento do precursor catalítico 40LC

Apesar de conter menos fase perovskita LaCoO_3 , o precursor 40LC mostrou a maior ativação observada em todos os TPSR realizados, com uma diminuição de quase 300 °C na formação de gás de síntese durante o segundo TPSR, atingindo razão H_2/CO altíssima, em torno de 7, já a partir de 740 °C.

O catalisador suportado apresentou aumento de 5% em massa após os experimentos de TPSR consecutivos, que é um indicativo da formação de NTC sob as condições reacionais. A caracterização por difração de raios-X foi realizada com a amostra submetida aos 2 TPSR consecutivos, mas também com uma nova amostra de 40LC submetida apenas ao primeiro TPSR. Os resultados apresentados na Figura 4.34

mostram a presença das fases $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{AlO}_3)$, Co^0 e Al_2O_3 após ambas as etapas, mostrando que a estrutura perovskita é decomposta já durante o primeiro TPSR. No entanto, o pico referente à fase gráfica em $2\theta = 26,2^\circ$ está presente apenas no difratograma relativo à amostra submetida a 2 TPSR consecutivos.

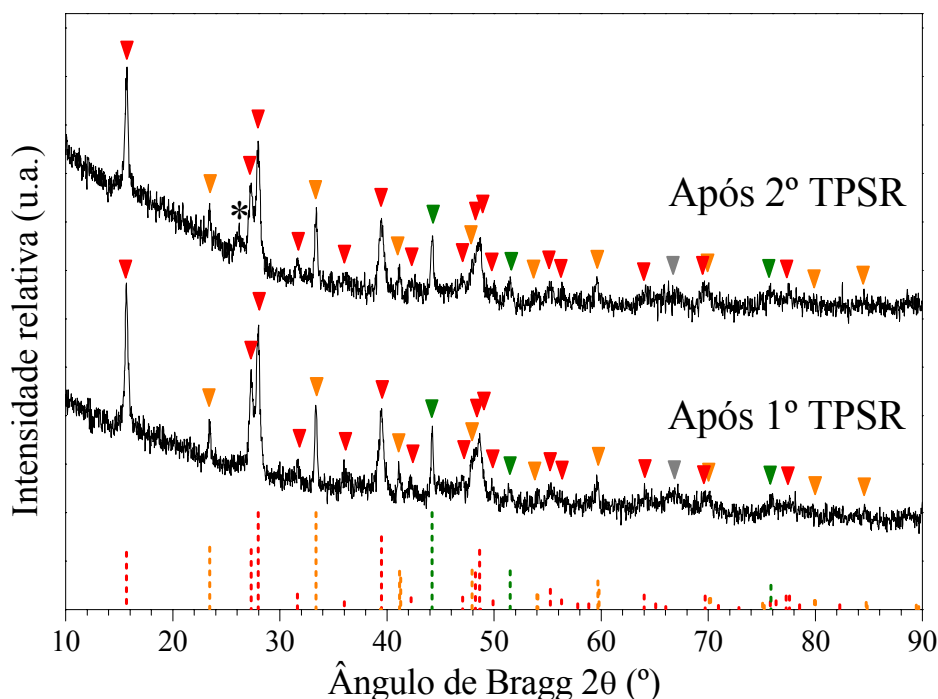


Figura 4.34 – Difratogramas do precursor 40LC após os TPSR consecutivos na reforma a vapor de CH_4 ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$). Fases: (\blacktriangledown) $\text{La}(\text{OH})_3$ JCPDS 36-1481, (\blacktriangledown) $\text{La}(\text{AlO}_3)$ JCPDS 82-0478, (\blacktriangledown) Co JCPDS 15-0806, (\blacktriangledown) Al_2O_3 e (*) Grafite JCPDS 41-1487. As linhas tracejadas de cores vermelha, azul e verde correspondem aos padrões de difração de $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{AlO}_3)$ e cobalto metálico, respectivamente.

Em relação ao tamanho de cristalito de Co^0 , verificou-se o mesmo que para LC, *i.e.*, houve um decréscimo no tamanho do cristalito com a sucessão dos TPSR, neste caso uma diminuição até mais significativa. De 115 ± 44 nm, após o primeiro TPSR, o cristalito diminuiu para 54 ± 22 nm após o segundo.

As imagens obtidas por MEV revelaram a existência de filamentos de carbono apenas sobre os aglomerados da perovskita espalhados pelo suporte. MET mostrou grande heterogeneidade de forma e tamanho, prevalecendo NTC de múltiplas camadas,

cujos diâmetros variaram de 20 a 150 nm. Os NTC apresentam em geral muitos defeitos, tortuosidades, estruturas do tipo bambu e partículas metálicas encapsuladas, como pode ser notado nas Figuras 4.35(c,d).

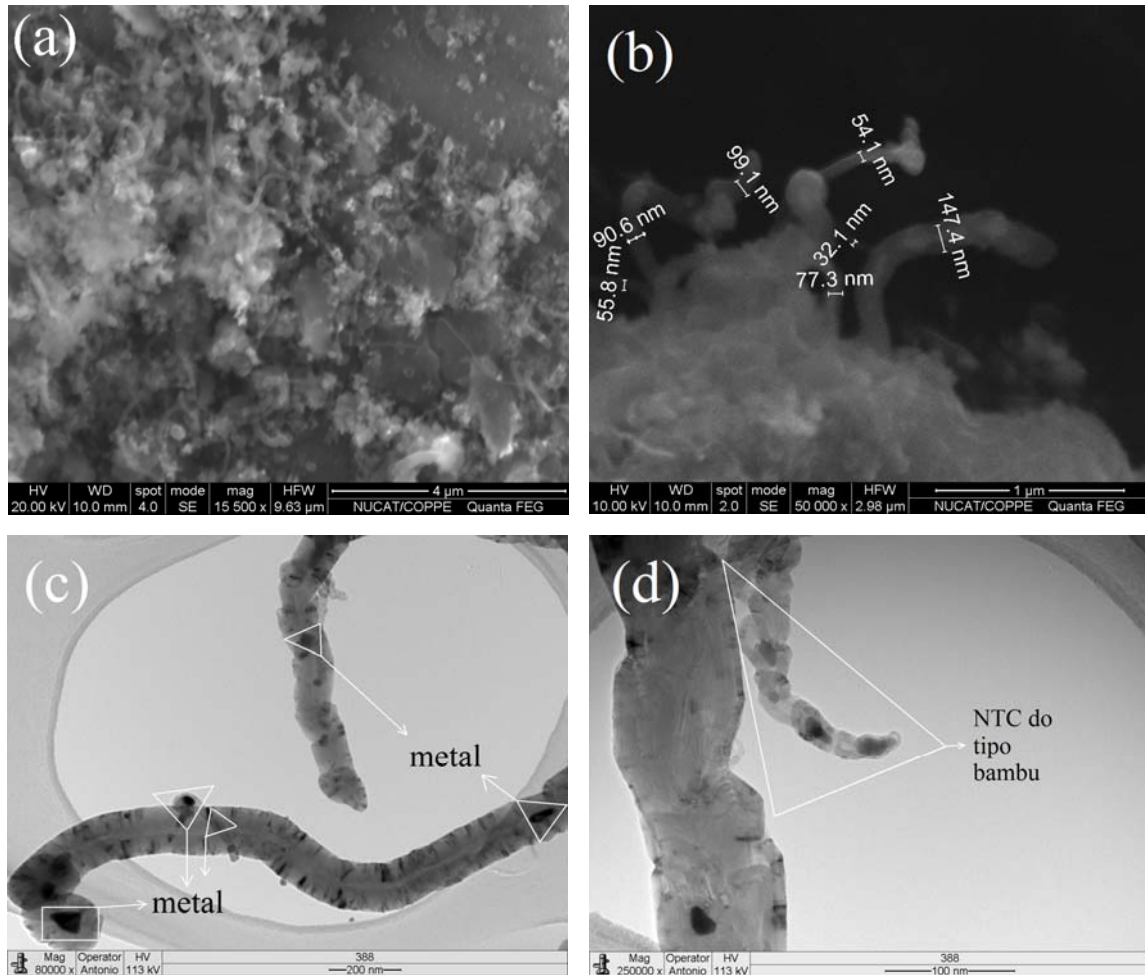


Figura 4.35 – Micrografias de 40LC após dois TPSR consecutivos na reforma a vapor de CH_4 ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$) obtidas por MEV (a,b) e por MET (c,d).

DISCUSSÕES

A presença da fase grafitica somente após os 2 TPSR consecutivos, como determinado por DRX, sugere que NTC são formados durante o 2º TPSR, contribuindo para a ativação do precursor 40LC. Porém, como a deposição de carbono foi de apenas 0,6 g_{carbono}/g_{Co}, bem menor do que verificado anteriormente para a oxidação parcial, então a alta atividade observada na reforma a vapor para 40LC não se deve apenas à decomposição do CH₄, mas também à reação de reforma a vapor catalisada pelo Co⁰ formado. A menor deposição de carbono é atribuída à inibição causada pela água.

O 1º TPSR parece promover a redução da estrutura óxida, formando Co⁰ sobre os quais os NTC se formam durante o 2º TPSR. Acredita-se que os NTC arrastam nanopartículas de cobalto, as quais também atuam como sítios ativos para a reforma a vapor de metano (além dos sítios de Co⁰ formados sobre o catalisador), justificando a elevada atividade para este precursor.

A Tabela 4.10 facilita a comparação entre os tamanhos de cristalito de cobalto para os precursores. Nota-se claramente que com a sucessão dos experimentos de TPSR, há um decréscimo no tamanho do cristalito de Co⁰, ao passo que NTC são formados. O menor tamanho de cristalito é atribuído à formação de partículas metálicas arrastadas pelos NTC, em ambos LC e 40LC, porém mais pronunciadamente no catalisador suportado, o que corrobora com os resultados de MEV, DRX e Raman.

Tabela 4.10 – Comparação de FWHM referente aos NTC e tamanho de cristalito de cobalto $L_{Co(111)}$ para os precursores após TPSR na CH₄/H₂O/He = 1/1/31.

Amostra	Etapa	FWHM (°) Fase grafitica	2θ (°) ^(a) Fase grafitica	Carbono depositado (g _{carbono} /g _{Co}) ^(b)	$L_{Co(111)}$ (nm)
LC	1º TPSR	-	-	-	114 ± 40
	2º TPSR	-	-	-	80 ± 23
40LC	1º TPSR	-	-	-	115 ± 44
	2º TPSR	0,82 ± 0,32	26,1	0,6	54 ± 22

^(a) referente ao plano (0 0 2) da fase grafite, ^(b) Assume-se que o aumento de massa verificado por pesagem do reator após os experimentos consiste totalmente de carbono.

Ao comparar o desempenho de LC e 40LC na reforma a vapor de metano surge a questão: por que apenas o precursor suportado permite uma formação mais intensa de NTC, apesar dele conter menos fase ativa (g_{Co}/g_{cat}) do que o precursor mássico? A resposta pode estar ligada ao suporte alumina e sua acidez.

Segundo GONÇALVES (2006), na alumina dois tipos de sítios importantes existem: grupos hidroxilas na superfície e cátions de alumínio incorporados em uma vizinhança específica. A existência destes sítios depende da temperatura de calcinação que o hidróxido ou óxido hidratado de alumínio foi submetido. Acima de 300°C a superfície da alumina sofre desidratação intensa e, até 430°C, a desidratação ocorre pela reação entre duas hidroxilas vizinhas, liberando água e deixando na superfície uma vacância aniônica e um íon oxigênio exposto. Ambos os defeitos têm caráter ácido e básico fracos, respectivamente. Em temperaturas maiores que 430°C começam a aparecer irregularidades no processo de desidratação. Prótons da superfície e cátions tornam-se móveis e trocam suas posições na estrutura. Nestas condições novos defeitos são gerados com vacâncias aniônicas múltiplas (três ou mais cátions Al^{3+} em vizinhança próxima), que possuem caráter ácido forte, tipo Lewis, e aglomerados de íons O^{2-} , que possuem caráter básico forte.

Estes defeitos locais responsáveis pela acidez de Lewis exibida pela alumina poderiam ter contribuído para a decomposição do metano, aumentando a quantidade de carbono disponível para a formação de filamentos de carbono. O mecanismo poderia incluir a decomposição de metano na interface cobalto/alumina, facilitando a migração do carbono para o interior da partícula metálica. Por esse motivo, o precursor suportado 40LC teria apresentado maior deposição de carbono ($g_{carbono}/g_{Co}$), maior formação de NTC com arraste de cobalto e maior dispersão metálica, refletida em menor tamanho de cristalito de cobalto $L_{Co(111)}$.

Em acordo com o resultado de DRX, a espectroscopia Raman de 40LC após os dois TPSR consecutivos (Figura 4.32) também indicou a presença de carbono grafítico, com as bandas D, G e D', e parâmetro $I_G/I_D = 1,61$, sugerindo um grau de grafitização relativamente bom para os NTC. A presença do ombro em 1625 cm^{-1} referente à banda D' é indicativo da formação de MWCNT (MOURA *et al.*, 2008), confirmado por MET. A Tabela 4.11 mostra características semelhantes para os espectros Raman dos

precursores LC e 40LC após a reforma a vapor, tendo 40LC maior grau de grafitação. O parâmetro I_G/I_D aqui obtido para 40LC foi semelhante àquele verificado na oxidação parcial de metano, sugerindo que em ambas as reações, a qualidade dos NTC não difere significativamente. Porém para LC, apesar da presença de carbono ser praticamente insignificante, houve pior qualidade de NTC na reforma a vapor.

Tabela 4.11 – Características dos espectros Raman para as amostras após dois TPSR consecutivos com $CH_4/H_2O/He = 1/1/31$

Amostra	Posição banda D (cm^{-1})	Posição banda G (cm^{-1})	Posição banda D' (cm^{-1})	I_G/I_D
LC	1335	1581	-	1,45
40LC	1333	1584	1625	1,61

(iii) Entendendo o comportamento do precursor catalítico LCCu

Os precursores LCCu e LCeCCu apresentaram desempenhos semelhantes nos experimentos de TPSR na reforma a vapor de metano. Não houve uma ativação relevante durante o 2º TPSR e a conversão máxima de metano para LCCu foi 65% no patamar isotérmico a 900 °C, com razão $H_2/CO = 2,7$, a mais baixa de todos os catalisadores, porém a mais próxima do esperado para a reforma a vapor.

A presença de cobre metálico ficou evidenciada ao término do primeiro TPSR como indica o difratograma de LCCu na Figura 4.36. As outras fases existentes após os experimentos de TPSR foram identificadas como La_2O_3 , $La(OH)_3$ e Co^0 .

O tamanho médio de cristalito de cobalto foi calculado pela equação de Scherrer e resultou em 58 ± 30 nm após o primeiro TPSR e 55 ± 33 nm, após o segundo. Não se observou a presença de carbono grafítico no difratograma, nem estruturas filamentosas foram observadas por MEV (ver Figura 4.37). Aumento de massa não foi detectado por pesagem da amostra após os TPSR.

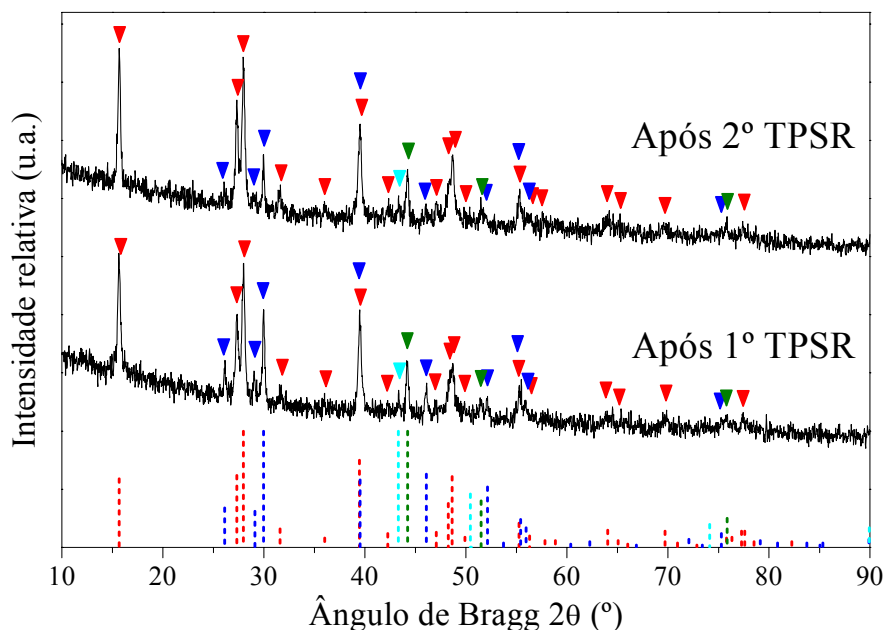


Figura 4.36 – Difratomogramas do catalisador LCCu após os TPSR consecutivos na reforma a vapor de CH_4 ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$). Fases: (\blacktriangledown) $\text{La}(\text{OH})_3$ JCPDS 36-1481, (\blacktriangledown) La_2O_3 JCPDS 05-0602, (\blacktriangledown) Co JCPDS 15-0806 e (\blacktriangledown) Cu JCPDS 04-0836. As linhas tracejadas de cores vermelha, azul, verde e ciano correspondem aos padrões de difração de $\text{La}(\text{OH})_3$, La_2O_3 , Co^0 e Cu^0 , respectivamente.

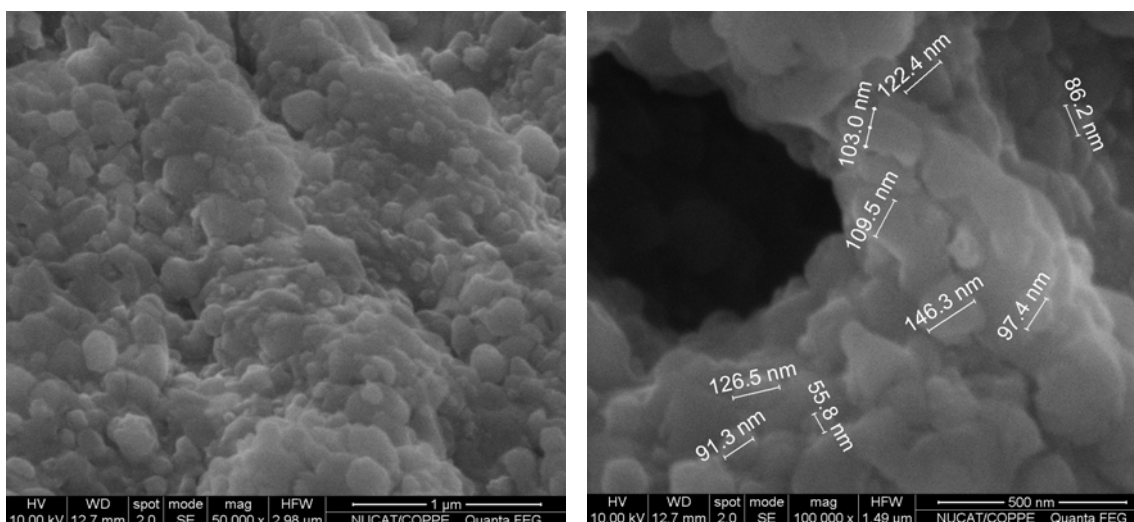


Figura 4.37 – Micrografias do precursor LCCu após dois TPSR consecutivos na reforma a vapor de CH_4 ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$).

A microestrutura de LCCu, após a reforma a vapor, foi semelhante àquela obtida após a oxidação parcial de metano ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$), com a formação de partículas aproximadamente esféricas e de tamanho heterogêneo espalhadas sobre toda a superfície do catalisador. Possivelmente tais partículas são constituídas por cobalto e cobre metálicos indicados pelo DRX.

DISCUSSÕES

O tamanho médio do cristalito de cobalto praticamente não se alterou com as sucessões de TPSR e pode ter ficado constante devido a um efeito sinérgico entre cobalto e cobre capaz de evitar a sinterização do cobalto, como sugerido por TIEN-THAO *et al.* (2006) para perovskitas $\text{LaCo}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ e LEE *et al.* (2005) para ligas Co-Cu. Entretanto, sugere-se que tenha ocorrido um efeito de diluição (efeito geométrico) do Co^0 pelo Cu^0 , evitando a existência de grandes aglomerados de cobalto, sobre os quais a deposição de carbono é facilitada. Dessa maneira, ao se evitar a deposição de carbono, a formação de filamentos de carbono não ocorre, como mostraram os resultados de DRX e MEV.

CONCLUSÕES PARCIAIS

Foi verificado que os precursores LC, LCeC e 40LC levaram à formação de NTC e arraste de cobalto metálico, tanto nas pontas como no interior dos nanotubos, e a esse fato se atribui parte da atividade observada nos experimentos de TPSR tanto na reforma a vapor quanto na oxidação parcial de metano ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$).

As técnicas de caracterização, como DRX, Raman, MEV, MET e HRTEM foram de extrema importância para se compreender a transformação estrutural dos precursores perovskita sob fluxo de H_2 e sob mistura reacional na oxidação parcial e reforma a vapor de metano. Tais técnicas permitiram identificar a natureza filamentosa do carbono formado, a natureza metálica das fases ativas existentes (Co e Cu), assim como a estrutura do cobalto arrastado pelos nanotubos de carbono.

4.3. AVALIAÇÃO CATALÍTICA NA OXIDAÇÃO PARCIAL DE METANO ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$) EM CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS

No presente estudo, os primeiros testes voltados à oxidação parcial de metano $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$ se basearam em experimentos de TPSR que mostraram atividade preferencial para oxidação total de metano na faixa de temperatura de interesse, *i.e.*, 500-800 °C. Nem mesmo redução prévia com H_2 foi capaz de ativar as espécies de cobalto, exatamente porque é durante a própria reação que ocorre uma reoxidação deste metal influenciando a atividade e seletividade do catalisador.

Contudo, a mistura mais redutora, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$, levou à ativação do metano por meio da sua decomposição e formação de nanotubos de carbono, que por sua vez promoveram o arraste de partículas metálicas de cobalto. A estrutura perovskita inicial foi modificada, dando lugar a espécies óxidas de lantânio e espécies metálicas.

Desta forma, surge a possibilidade de submeter tal sistema catalítico formado sob $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$ (ou seja, perovskita colapsada + nanotubos de carbono) à outra mistura $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$, em uma determinada temperatura (ou seja, em um teste isotérmico) a fim de verificar a capacidade oxidativa desta última mistura sobre o sistema formado anteriormente sob $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$. O principal interesse é entender as transformações que se sucedem mediante as condições de reação avaliadas, de forma que a determinação do melhor catalisador para as reações não é o foco desta investigação.

Portanto, a partir de agora, o experimento de TPSR com a mistura reacional $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$ passa a ser chamado de *pré-tratamento* para a avaliação em temperatura constante (isotérmica) sob a mistura reacional $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$.

O precursor catalítico LC foi o material escolhido para a realização dos testes isotérmicos, pois foi verificado nos experimentos de TPSR, na oxidação parcial de metano $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$, que este catalisador apresentou o maior deslocamento para menores temperaturas da conversão de metano. A temperatura escolhida para investigação foi 680 °C, que é a temperatura na qual ocorre 50% de conversão de CH_4 durante o segundo TPSR, de acordo com a Figura 4.16(b).

No entanto, anterior a tudo, realizou-se um teste catalítico com LC pré-tratado com H₂ e os resultados são mostrados a seguir, para uma futura comparação com os ensaios nos quais o *pré-tratamento* consistiu na mistura CH₄/O₂/He = 5/1/64 (que promove a formação de nanotubos de carbono).

4.3.1. Atividade de LC após pré-tratamento em H₂

O procedimento de redução prévia em H₂ para LC consistiu no fluxo de 10% H₂/He a 650 °C por 1 h, da mesma forma como realizado para os experimentos de TPR, seguido de 30 min de fluxo de He para limpeza. Com essas condições se garante 100% de redução do cobalto, como indicado pelo TPR. Então, a temperatura no reator foi elevada a 680 °C e a mistura 10% H₂/He trocada para CH₄/O₂/He = 2/1/37. A atividade e seletividade do catalisador nessa temperatura são apresentadas na Figura 4.38 em função do tempo, e mostram preferência para a oxidação total de metano, em acordo com os resultados de TPSR para este catalisador quando submetido a fluxo da mistura CH₄/O₂/He = 2/1/37 em temperaturas inferiores a 800 °C.

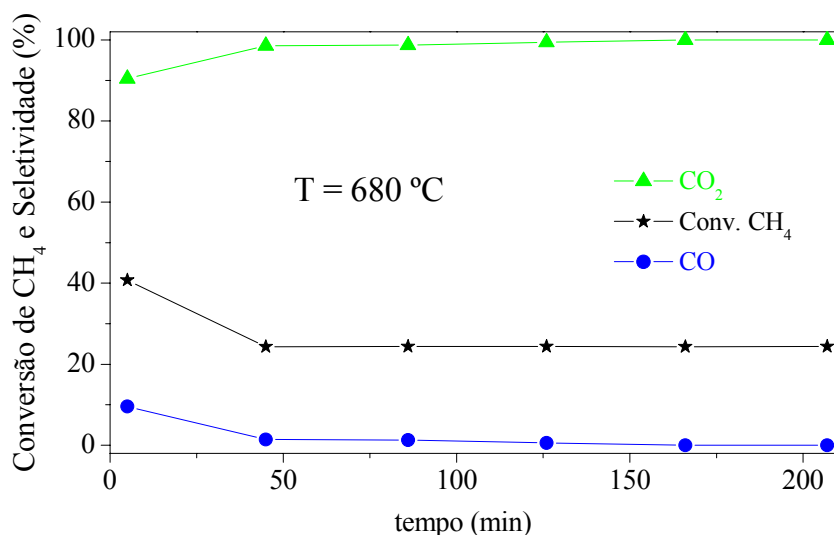


Figura 4.38 – Atividade do catalisador LC a 680 °C na oxidação parcial de metano CH₄/O₂/He = 2/1/37 após redução prévia em 10% H₂/He a 650 °C/1h. WSHV = 30 000 cm³.g_{cat}⁻¹.h⁻¹.

Observa-se inicialmente uma conversão de metano de 41%, mas que diminui imediatamente para 24% acompanhada pela seletividade exclusiva a CO₂. Este metano convertido, que na temperatura avaliada está envolvido na reação de oxidação total de metano, está limitado pela concentração de oxigênio. Isso ocorre porque nas condições de alimentação (cujo teor de O₂ é para a reação de oxidação parcial: CH₄/O₂ = 2/1) a concentração de O₂ está em uma concentração quatro vezes mais baixa do que a necessária para promover a reação de oxidação total (na qual se necessita estequiometricamente de CH₄/O₂ = 2/4). A conversão de metano inicial é devido à presença de cobalto metálico, mas que oxida e desativa o catalisador.

Esses resultados estão em pleno acordo com o obtido por SLAGTERN e OLSBYE (1994) durante as primeiras 30 h de reação com a perovskita LaCoO₃ sob mistura CH₄/O₂/N₂ = 2/1/4, assim como por LAGO *et al.* (1997) e ARAUJO *et al.* (2005) para a perovskita LaCoO₃ previamente reduzida em H₂ e avaliada sob CH₄/O₂/inerte = 2/1/4.

A difração de raios-X para LC após o teste catalítico a 680 °C (Figura 4.39) mostrou as fases La₂CoO₄ e CoO, provenientes da mudança estrutural e segregação de cobalto da perovskita inicialmente existente. No entanto, foram verificados picos referentes a LaCoO₃, o que não era esperado, desde que se realizou a redução prévia em H₂, a qual colapsa completamente LaCoO₃ a Co⁰/La₂O₃, como visto nos experimentos de TPR acompanhados por DRX *in situ*.

A presença de perovskita após o teste catalítico remete a duas possibilidades: *i*) a redução prévia não foi completa, permanecendo parte da estrutura óxida original, que por sua vez resistiu a mudanças durante quase 200 min de reação ou *ii*) durante a reação a 680 °C com CH₄/O₂/He = 2/1/37, parte da estrutura foi reversivelmente oxidada à perovskita. Acredita-se que esta última hipótese seja a mais provável, o que concordaria com o verificado por LAGO *et al.* (1997), que também obtiveram reestruturação da perovskita LaCoO₃ após o teste catalítico na oxidação parcial de metano.

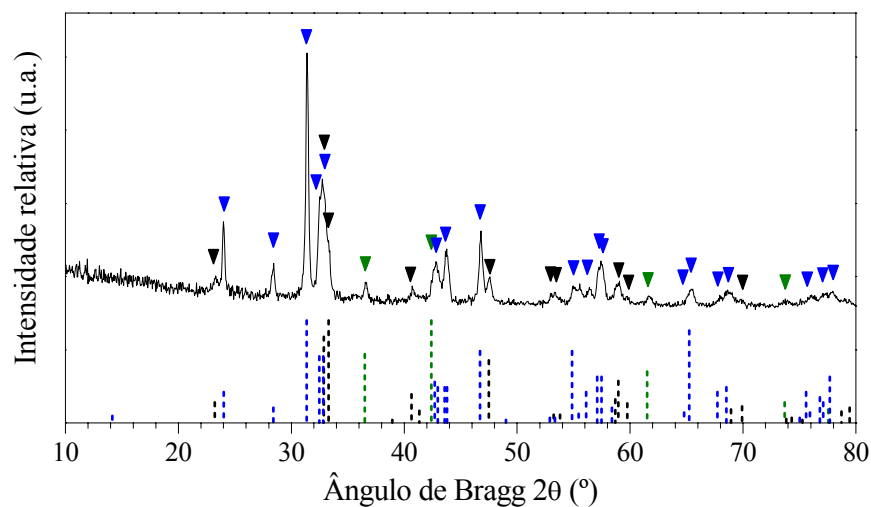


Figura 4.39 – Difratoograma de LC após teste catalítico na oxidação parcial de metano $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$ envolvendo redução prévia em 10% H_2/He a $650\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$. Fases: (▼) La_2CoO_4 JCPDS 34-1081, (▼) CoO JCPDS 43-1004 e (▼) LaCoO_3 JCPDS 48-0123. As linhas tracejadas de cores azul, verde e preto correspondem aos padrões de difração de La_2CoO_4 , CoO e LaCoO_3 , respectivamente.

Portanto, a conclusão mais importante do experimento com redução prévia em H_2 , é como já esperado, a impossibilidade de se obter um catalisador ativo e seletivo para gás de síntese a partir da estrutura perovskita precursora LaCoO_3 quando se emprega $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$, devido à reoxidação do cobalto metálico existente.

Dessa forma, investiga-se a seguir o efeito da mistura $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$ sobre o sistema formado por meio do *pré-tratamento* com a mistura $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$, a qual leva à formação de nanotubos de carbono que possuem partículas metálicas, as quais se espera que promovam alguma atividade para a geração de gás de síntese.

4.3.2. Estabilidade de LC sob a mistura de *pré-tratamento* CH₄/O₂/He = 5/1/64

Quando LC é submetido ao TPSR sob mistura CH₄/O₂/He = 5/1/64, uma intensa deposição de carbono ocorre podendo causar o entupimento do leito catalítico, caso sejam mantidas as condições de aquecimento numa dada temperatura. Por isso, é importante conhecer a estabilidade do precursor LC sob tal mistura.

Inicialmente, realizou-se o *pré-tratamento* envolvendo a mistura CH₄/O₂/He = 5/1/64 em 2 etapas, da seguinte maneira: aquecimento programado sob taxa de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 900 °C, ficando 20 min nesta temperatura; em seguida resfriamento do reator sob fluxo reacional até 300 °C; novo aquecimento programado, sob mesma taxa de 10 °C/min, de 300 °C até 680 °C. Nesta temperatura, o fluxo reacional CH₄/O₂/He = 5/1/64 foi mantido até se constatar o entupimento do leito catalítico, exatamente para se verificar a estabilidade do catalisador.

Verificou-se conforme a Figura 4.40(a) que o procedimento adotado em 2 etapas levou a conversões iniciais de metano de 46%, próximo ao valor de 50% obtido a 680 °C quando o segundo TPSR é realizado de maneira ininterrupta. Gás de síntese foi inicialmente obtido na razão H₂/CO = 4,8, indicando a ocorrência de decomposição de metano. O entupimento ocorreu gradualmente, sendo acompanhado pelo decréscimo na conversão de metano especialmente após 160 min de reação. Após este tempo, a vazão volumétrica constatada foi inferior a 20% da inicial e a elevada seletividade a H₂ é resultado da decomposição do pouco metano convertido, sem a presença de oxigênio, já que a passagem deste gás foi totalmente obstruída, como indicado pelo controlador de vazão volumétrica.

Buscando-se explorar um pouco mais o *pré-tratamento* com a mistura CH₄/O₂/He = 5/1/64, realizou-se um procedimento de ativação em apenas uma etapa, ou seja: aquecimento do catalisador desde a temperatura ambiente até 680 °C, mantendo-se nesta temperatura até o entupimento do leito. Observou-se que com este procedimento, a conversão inicial de metano foi menor, *i.e.*, 32%, assim como a razão H₂/CO = 2,4, porém o tempo para a desativação do catalisador prolongou-se para 440 min, como visto na Figura 4.40(b).

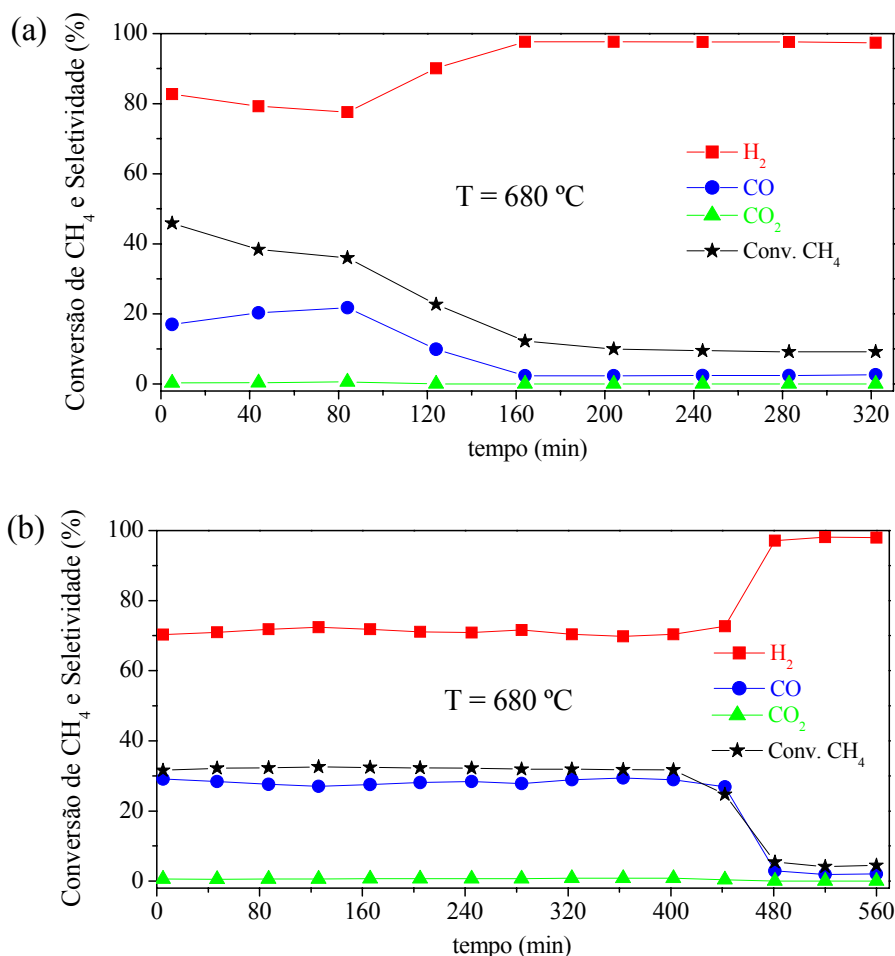


Figura 4.40 – Estabilidade do catalisador LC a 680 °C após *pré-tratamento* com CH₄/O₂/He = 5/1/64 realizado em: (a) duas etapas e (b) uma etapa de aquecimento programado a 10 °C/min. WSHV = 30 000 cm³.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, v_o = 50 cm³/min.

Tal investigação sugere que tempo e temperatura são fatores importantes na decomposição de metano e têm influência sobre as mudanças estruturais ocorridas ao precursor catalítico. A realização de 2 etapas de aquecimento é capaz de provocar maior redução do material, promover maior decomposição de metano e maior formação de NTC, refletindo em uma atividade maior a 680 °C, porém uma desativação catalítica mais rápida devido ao entupimento do leito. Por outro lado, o *pré-tratamento* com uma única etapa de aquecimento alcança a temperatura de 680 °C ainda com nenhuma ou

muito pouca deposição de carbono, permitindo uma vida útil maior para o precursor catalítico.

Então, averiguou-se a atividade catalítica a 680 °C sob a mistura mais oxidante $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$ após ambos os *pré-tratamentos*, ou seja, com 1 e 2 etapas. Vale ressaltar que para esta nova investigação, o *pré-tratamento* não foi realizado até o entupimento do leito, mas sim conduzido até 680 °C sob $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$ e mantido nesta temperatura por 40 min (tempo de uma análise cromatográfica após injeção ao se atingir 680 °C) e enfim houve a troca para a mistura $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$.

4.3.3. Regime cinético

Testes para verificação do regime cinético foram realizados com LC a fim de detectar a existência de limitação por difusão externa na temperatura proposta para os testes catalíticos, *i.e.*, 680 °C, ativando o precursor com a mistura $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$ em 2 etapas de aquecimento programado. A metodologia adotada é descrita por FIGUEIREDO e RIBEIRO (1987).

Na temperatura de 680 °C a conversão de metano é alta, em torno de 65% sob mistura $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$ (após ativação com a mistura $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$ em 2 etapas, que leva a 46% de conversão inicial de metano a 680 °C, ver Figura 4.40a). Porém, os testes foram realizados assim mesmo, pois para se obter conversões menores (geralmente empregadas para este tipo de teste) nas condições de massa e vazão propostas para os testes ($m_{\text{cat}} = W = 100 \text{ mg}$ e $v_o = 50 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$) seria necessário diminuir a temperatura. Porém, verificando o regime cinético em $T < 680 \text{ °C}$ o mesmo não seria garantido a 680 °C, dado que temperaturas mais elevadas favorecem a limitação por transferência de massa.

No entanto, vale ressaltar que o teste para verificação do regime cinético não é de fundamental importância no presente estudo, pois não se visa aqui comparar o desempenho de diferentes catalisadores, sendo a reação de oxidação parcial de metano uma forma de conhecer as propriedades do óxido perovskita LaCoO_3 . Ela é de certa forma uma maneira de caracterizar e conhecer os precursores do tipo perovskita.

Para os testes de regime cinético, o tempo de contato (W/v_o) foi mantido constante, mas 3 diferentes vazões foram avaliadas, *i.e.*, $W/v_o = 50\text{mg} / 25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, $100\text{mg} / 50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ e $200\text{mg} / 100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. A mistura usada foi a mesma do TPSR, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$. Obteve-se em todos os testes uma conversão de metano em torno de 65%, como ilustrado na Figura 4.41, sugerindo que nestas condições de massa e vazão não há limitação difusional externa e a cinética é a limitante do processo.

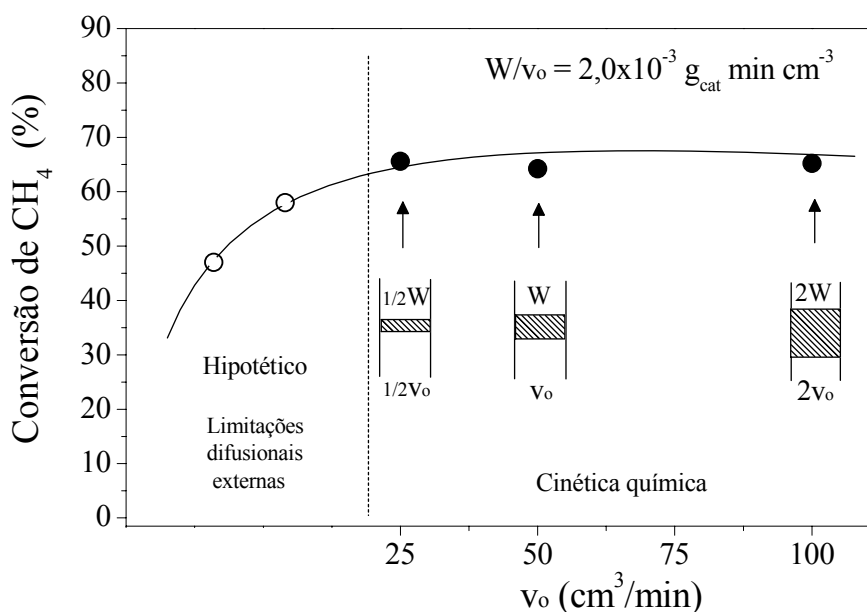


Figura 4.41 – Verificação do regime cinético para o mesmo tempo de contato W/v_o em diferentes vazões volumétricas v_o . Precursor LC na oxidação parcial de metano $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$ a $680\text{ }^\circ\text{C}$ após *pré-tratamento* com $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$ em 2 etapas.

4.3.4. Influência do *pré-tratamento* ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 5/1/64$) sobre a atividade de LC na oxidação parcial de metano $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1/37$

O precursor catalítico LC foi submetido ao *pré-tratamento* ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$) em uma única etapa de aquecimento programado até $680\text{ }^\circ\text{C}$, e a conversão de metano após 5 min ainda com essa mistura a $680\text{ }^\circ\text{C}$ foi de 32%, como obtido anteriormente no teste de estabilidade (Figura 4.40b). Então, a mistura reacional foi

trocada para $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$ e observou-se um aumento na conversão de metano para 63%, havendo seletividade principalmente a gás de síntese, com razão $\text{H}_2/\text{CO} = 1,5$.

O aumento na conversão de metano é atribuído à mudança para a mistura mais reativa que encontra sítios ativos constituídos pelo cobalto no topo dos filamentos, ou mesmo dentro dos NTC quando não ocorre o encapsulamento da partícula metálica, como a situação verificada na micrografia por MET na Figura 4.21(b), cujo diâmetro da superfície exposta é da ordem de 4,5 nm.

O desempenho de LC a 680 °C em função do tempo de reação está ilustrado na Figura 4.42(a), onde se nota o início da desativação catalítica após 40 min e a obtenção de seletividade exclusiva a CO_2 a partir de 120 min. Atribui-se ao fenômeno observado à oxidação dos NTC formados durante o *pré-tratamento* e a sinterização das partículas de cobalto antes arrastadas pelo NTC. Com o retorno de cobalto à superfície do catalisador (La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ como na Figura 4.23a) na forma de grandes partículas, as mesmas provavelmente são oxidadas e tornam-se ativas para a oxidação total de metano, limitada pela concentração de oxigênio, levando a conversão de metano para valores próximos a 25%.

No entanto, o catalisador LC foi submetido a um novo *pré-tratamento* sob mistura $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$ em uma única etapa até 680 °C, como feito anteriormente. O que se observou foi uma reativação capaz de tornar o material levemente mais estável, com conversões de metano em torno de 65% e seletividade a gás de síntese (com $\text{H}_2/\text{CO} = 1,6$) por aproximadamente 80 min (Figura 4.42(b)), que corresponde ao dobro do tempo obtido na primeira corrida.

A reativação do catalisador sugere uma capacidade de arraste de cobalto por meio de uma nova formação de NTC e a maior estabilidade observada é atribuída a um maior arraste metálico a partir do cobalto devolvido à superfície após a primeira desativação. Mais sítios ativos formados possivelmente prolongam a vida útil do catalisador.

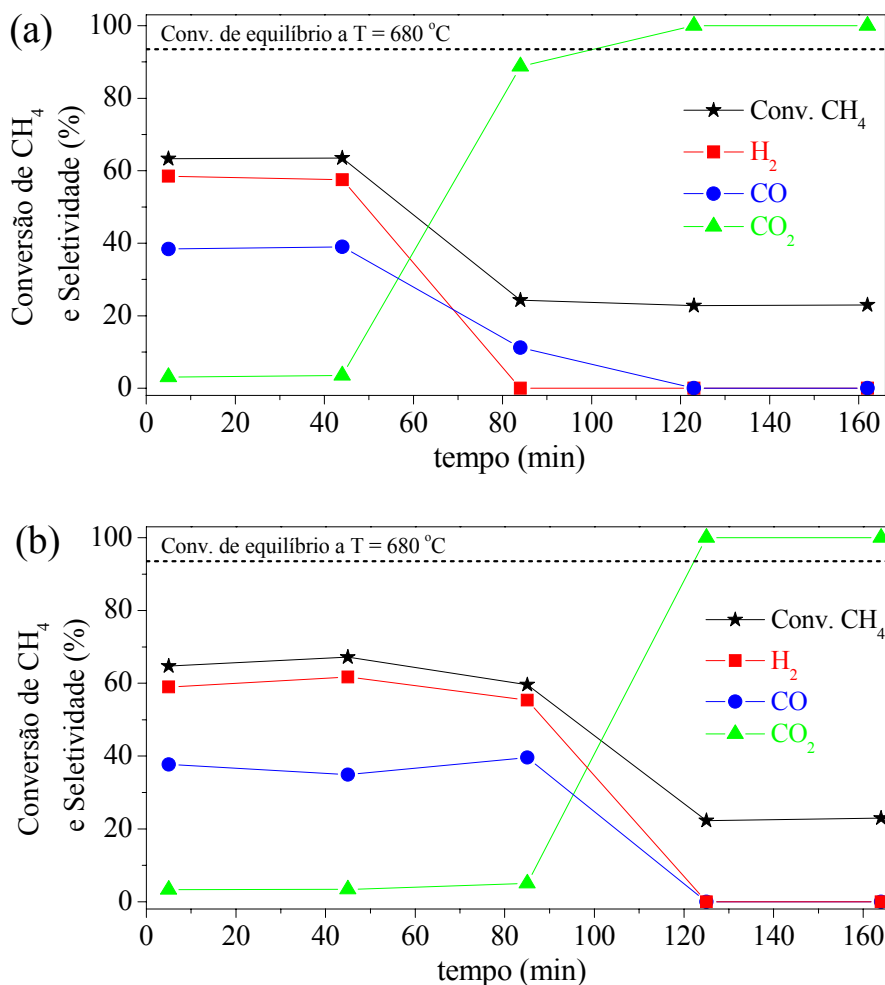


Figura 4.42 – Atividade do precursor LC a 680 °C na oxidação parcial de metano CH₄/O₂/He = 2/1/37 após *pré-tratamento* com CH₄/O₂/He = 5/1/64 em uma etapa. (a) primeira corrida e (b) segunda corrida após o mesmo *pré-tratamento*. WSHV = 30 000 cm³.g_{cat}⁻¹.h⁻¹.

A análise de DRX do catalisador LC após os dois testes catalíticos a 680 °C mostrou, como esperado, a ausência de fase grafítica, que corresponderia aos NTC, sugerindo que de fato a desativação é decorrente da destruição dos NTC na presença de oxigênio, seguida por uma reoxidação de cobalto. A baixa seletividade observada para CO₂ (S_{CO₂}) correspondente a menos do que 5% enquanto o catalisador é ativo a gás de síntese, em ambas as corridas, pode estar associada à oxidação dos NTC. Quando se

atinge $S_{CO_2} = 100\%$, as partículas de cobalto foram devolvidas à superfície formando *clusters* suscetíveis à oxidação, o que concorda com a inexistência de Co^0 no difratograma (Figura 4.43) e presença apenas de CoO.

A principal fase observada após os testes catalíticos a $680\text{ }^\circ\text{C}$ foi a estrutura ortorrômbica La_2CoO_4 , mas ainda foi possível notar a presença da perovskita $LaCoO_3$, além de resquícios de La_2O_3 e $La(OH)_3$. A existência da perovskita pode ser decorrente da sua incompleta destruição durante os *pré-tratamentos* com uma única etapa sob $CH_4/O_2/He = 5/1/64$ ou devido à reestruturação do óxido na presença da atmosfera mais oxidante $CH_4/O_2/He = 2/1/37$ (teste catalítico propriamente dito).

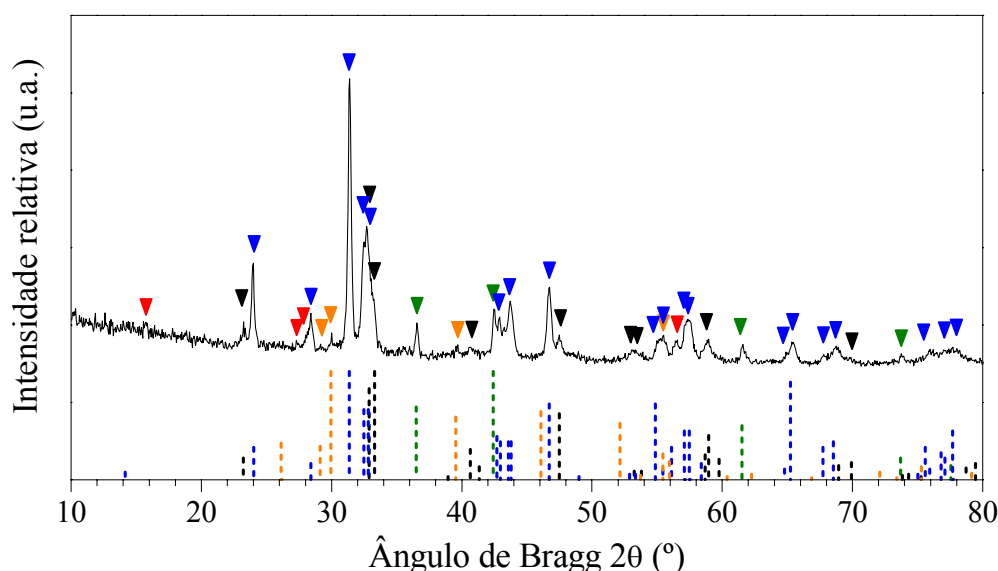


Figura 4.43 – Difratograma de LC após duas corridas na oxidação parcial de metano $CH_4/O_2/He = 2/1/37$ envolvendo pré-tratamentos em 1 etapa. Fases: (\blacktriangledown) La_2CoO_4 JCPDS 34-1081, (\blacktriangledown) CoO JCPDS 43-1004, (\blacktriangledown) $LaCoO_3$ JCPDS 48-0123, (\blacktriangledown) La_2O_3 JCPDS 05-0602 e (\blacktriangledown) $La(OH)_3$ JCPDS 36-1481. As linhas tracejadas de cores azul, verde, preto e laranja correspondem aos padrões de difração de La_2CoO_4 , CoO , $LaCoO_3$ e La_2O_3 , respectivamente.

Verificada a atividade do precursor LC após *pré-tratamento* em uma única etapa, investigou-se então o seu desempenho após ativação por meio de 2 etapas sob $CH_4/O_2/He = 5/1/64$. Os resultados são observados na Figura 4.44. A primeira corrida a

680 °C mostrou conversões iniciais de metano em torno de 65% e razão $H_2/CO = 1,4$, semelhante ao obtido após o *pré-tratamento* com uma etapa. A estabilidade para geração de gás de síntese durou 80 min para a primeira corrida.

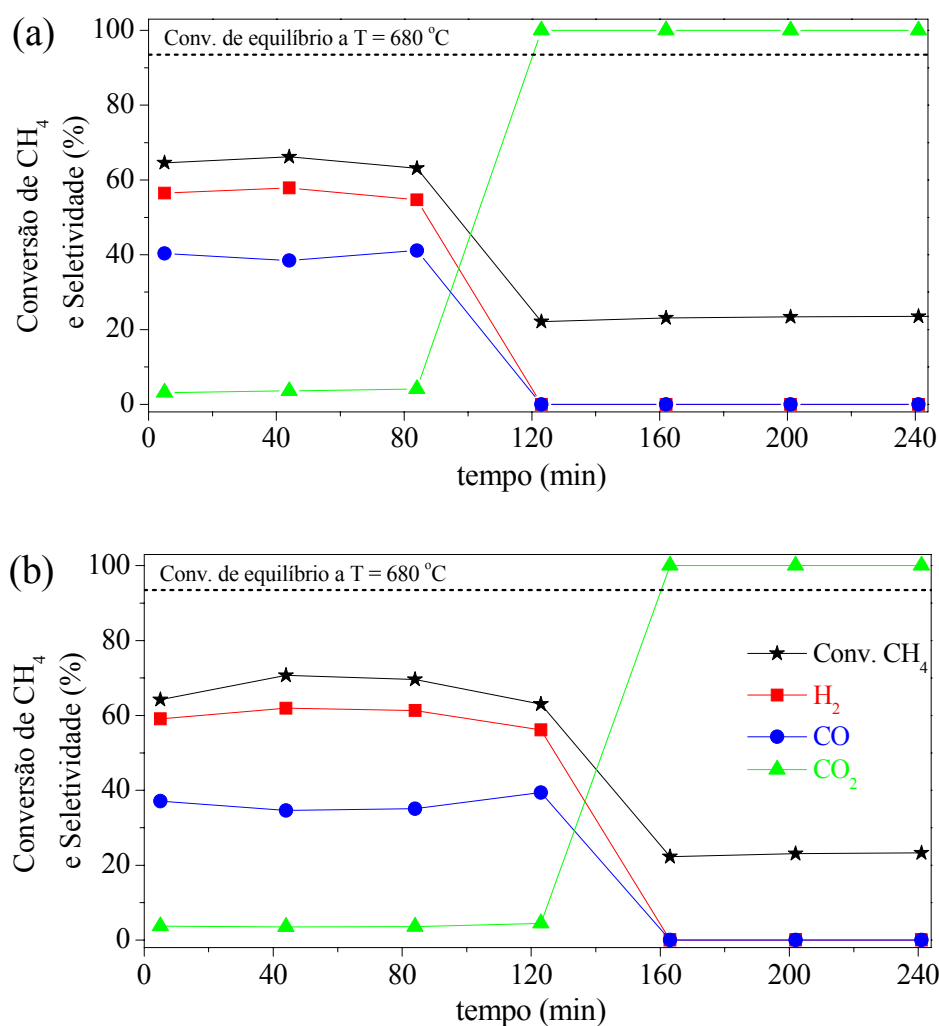


Figura 4.44 – Atividade do precursor LC a 680 °C na oxidação parcial de metano $CH_4/O_2/He = 2/1/37$ após *pré-tratamento* com $CH_4/O_2/He = 5/1/64$ em duas etapas. (a) primeira corrida e (b) segunda corrida após o mesmo *pré-tratamento*. $WSHV = 30\ 000\ cm^3 \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$.

A desativação oriunda da oxidação dos NTC e sinterização das partículas de cobalto é marcante a partir de 120 min, mas reversível após a realização de um novo *pré-tratamento* em duas etapas. A Figura 4.44(b) mostra que a atividade da segunda

corrida (após a reativação) é levemente superior à observada anteriormente, com conversão de metano em torno de 70% e razão H_2/CO que alcança 1,8. Além disso, a estabilidade é prolongada de 80 para 120 min, sugerindo que a reativação possibilita um maior arraste metálico.

Ressalta-se que as conversões de metano obtidas durante os testes catalíticos a 680 °C sob mistura $CH_4/O_2/He = 2/1/37$ foram inferiores àquela correspondente ao equilíbrio termodinâmico nesta temperatura, ou seja, 93,5%.

Após os testes catalíticos empregando *pré-tratamentos* em duas etapas, o catalisador LC foi também avaliado por DRX e mostrou uma estrutura composta por fases similares àquelas observadas no difratograma da Figura 4.43, porém com menor contribuição da perovskita $LaCoO_3$, que provavelmente é decomposta em maior grau ao se atingir maiores temperaturas com o pré-tratamento ou menos suscetível à reestruturação em função da sinterização de cobalto. Picos referentes ao carbono grafítico não foram observados, ratificando a hipótese de oxidação dos NTC.

Amostra desse catalisador foi ainda investigada por MEV, que revelou uma superfície repleta de grandes *clusters* de tamanho e forma variáveis, como ilustrado na Figura 4.45(a). Com a oxidação dos NTC e a devolução das partículas metálicas de cobalto à superfície, é possível que tais *clusters* sejam a fase CoO indicada por DRX, cujo tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer foi 124 ± 46 nm, valor grande mas em acordo com o tamanho das partículas observadas por MEV.

Apesar da microanálise de EDS ter sido realizada, o resultado não foi conclusivo, pois indicou uma distribuição homogênea de cobalto e lantânio por toda a superfície, sem concentração de cobalto nos *clusters* observados. A micrografia da Fig. 4.45(b) revelou a presença de espécies que parecem ser NTC, dentro das regiões indicadas por um círculo branco. Porém uma varredura pelo catalisador indicou ser escassa a presença de NTC não oxidados durante o teste catalítico.

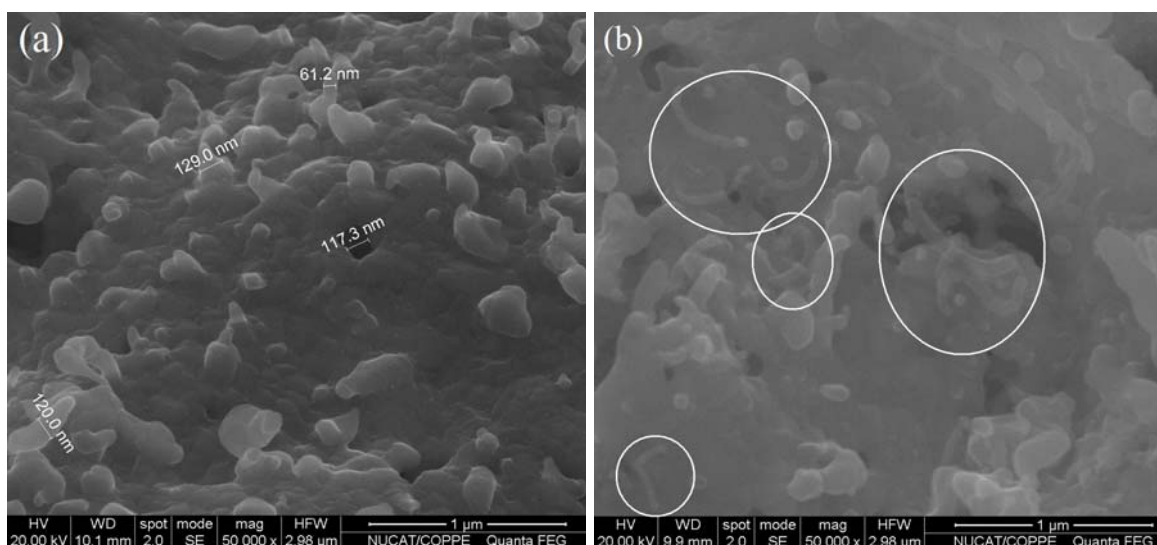


Figura 4.45 – Micrografias de LC após duas corridas na oxidação parcial de metano $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$ envolvendo *pré-tratamentos* em 2 etapas.

DISCUSSÕES

Com o intuito de associar as características do sistema catalítico originado da desestruturação da perovskita e formação de filamentos de carbono com a atividade observada, propõe-se a seguinte hipótese: a atividade para geração de gás de síntese sob a mistura $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$ é decorrente de partículas metálicas de cobalto arrastadas e expostas nas pontas dos NTC, mas também das partículas de cobalto que ora estavam encapsuladas no interior dos NTC, mas que ao longo da reação com a mistura mais oxidante passam a ficar expostas devido ao consumo das paredes dos NTC.

Esse fenômeno coloca à exposição inúmeras partículas presas no interior dos filamentos. As grandes partículas, por exemplo, passam a ter pequenas faces gradualmente expostas, as quais atuam momentaneamente como nanopartículas de cobalto. Esse mecanismo envolvendo a degradação das paredes dos NTC e criação de sítios ativos de tamanho nanométrico pode ser o responsável pela manutenção da atividade catalítica por até 120 min e a figura a seguir ilustra hipoteticamente esta situação.

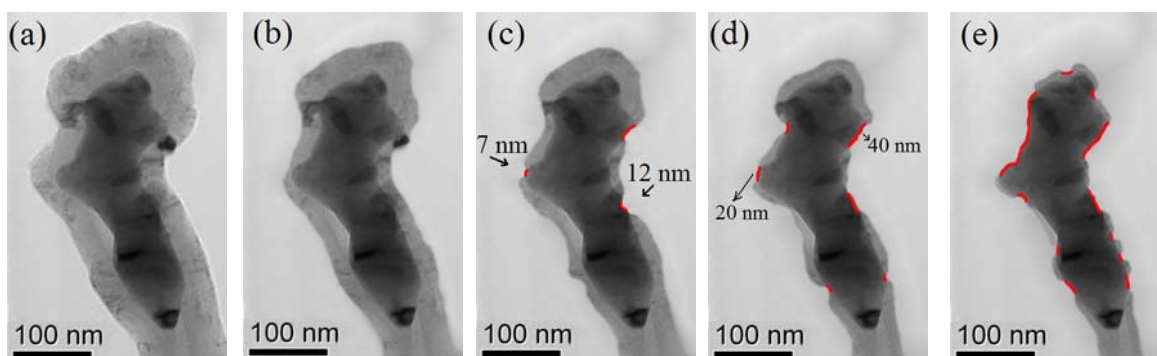


Figura 4.46 – Esquema hipotético no qual uma partícula metálica de cobalto é gradualmente exposta ao meio reacional $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$, devido ao consumo das paredes do nanotubo de carbono de múltiplas paredes.

A imagem (a) corresponderia a uma partícula de cobalto encapsulada durante o *pré-tratamento* com a mistura $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$ e que se encontra no instante inicial da reação com a mistura mais oxidante $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$. As paredes do MWCNT começam a ser oxidadas em toda a sua extensão (imagem b) e em função dos defeitos e irregularidades na estrutura grafítica, como comprovado por Raman, algumas regiões seriam preferencialmente oxidadas, originando buracos e expondo a superfície metálica, que são representadas em vermelho nas imagens (c), (d) e (e).

Evidente que ao longo do tempo, os buracos aumentam e as superfícies metálicas têm suas dimensões aumentadas. No entanto, se for levada em conta a infinidade de partículas encapsuladas com os mais diversos tamanhos e formas, a variedade de MWCNT com diferentes diâmetros e a dinamicidade desse sistema, é razoável supor que surgirão, pelo menos nas primeiras horas de reação, uma grande quantidade de sítios metálicos de dimensões nanométricas. Tais sítios seriam responsáveis, em boa parte, pela atividade observada (conversão de metano $\approx 65\%$, seletividade principal a H_2 e CO).

Com o consumo total das paredes do nanotubo a partícula metálica volta à superfície, podendo já estar inicialmente oxidada. A sinterização e a oxidação levam então à mudança de atividade e seletividade, prevalecendo a oxidação total de metano.

4.3.5. Atividade de LC na oxidação parcial de metano ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$) a $750\text{ }^\circ\text{C}$ após *pré-tratamento* com $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$

Um último teste catalítico foi ainda realizado com LC na temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$ após *pré-tratamento* em duas etapas com $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$, de forma que na segunda etapa, a temperatura do reator foi aumentada de 300 a $750\text{ }^\circ\text{C}$. Nesta temperatura houve então a mudança de mistura para $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$, que levou ao desempenho observado na Figura 4.47.

Em comparação aos testes realizados a $680\text{ }^\circ\text{C}$, observa-se que o aumento de temperatura para $750\text{ }^\circ\text{C}$ proporcionou maior atividade, elevando a conversão para valores próximos do equilíbrio termodinâmico. No entanto, o mais marcante é o aumento na estabilidade, cujo tempo praticamente dobrou. Este comportamento pode ser associado à maior formação de NTC devido ao *pré-tratamento* feito até $750\text{ }^\circ\text{C}$, exigindo mais tempo para a oxidação do carbono e devolução do cobalto à superfície.

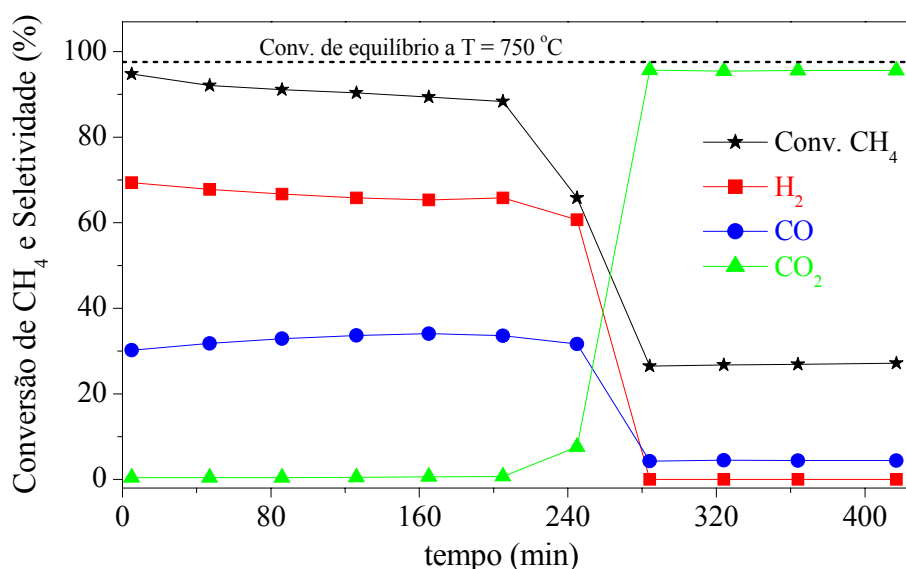


Figura 4.47 – Atividade do precursor LC a $750\text{ }^\circ\text{C}$ na oxidação parcial de metano $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$ após *pré-tratamento* com $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$ em duas etapas. $\text{WSHV} = 30\ 000\ \text{cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Portanto, a faixa de temperatura utilizada no *pré-tratamento* e a formação dos NTC parecem influenciar a estabilidade catalítica na oxidação parcial de metano $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$ para o sistema avaliado. O emprego da mistura $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$ leva inevitavelmente ao bloqueio do leito catalítico, mas por outro lado, o uso da mistura $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$ conduz ao consumo total dos NTC formados, mostrando a capacidade oxidativa desta mistura, que também leva à oxidação do cobalto.

Verificou-se que o catalisador LC levou à formação de filamentos de carbono quando sob fluxo de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$, o que não é interessante para a reação de oxidação parcial de metano, devido ao bloqueio do leito. No entanto, tais filamentos puderam ser oxidados ao mesmo tempo em que tal sistema catalítico gerou gás de síntese, ao se fazer uso de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/37$. Vale ressaltar que o maior intuito foi entender o sistema formado a partir da estrutura inicial perovskita e a maneira como ocorre a ativação do catalisador. Tais objetivos foram possíveis com auxílio das caracterizações por DRX e MEV, assim como dos testes na oxidação parcial de metano.

4.4. AVALIAÇÃO CATALÍTICA NA REFORMA A VAPOR DE METANO ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$) EM CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS

De acordo com os resultados de TPSR para a reforma a vapor de CH_4 , os precursores LC e 40LC apresentaram as maiores ativações durante a segunda etapa de aquecimento programado, em especial o catalisador suportado, que também apresentou mais expressiva formação de NTC como comprovaram as imagens por MEV.

Em função da maior atividade constatada para 40LC, testes catalíticos a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 h foram realizados com este precursor na reforma a vapor de CH_4 , variando-se o pré-tratamento, a fim de verificar os seus efeitos sobre desempenho do catalisador.

4.4.1. Desempenho de 40LC a 800 °C por 20 h após diferentes pré-tratamentos

A temperatura escolhida foi 800 °C por ser uma temperatura capaz de promover alta atividade, talvez com conversão inicial próxima ou até mesmo no equilíbrio termodinâmico, mas com tendência a se afastar dele, devido à desativação observada em testes preliminares.

O pré-tratamento foi variado da seguinte maneira:

- (i) mistura $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$ em duas etapas de aquecimento programado;
- (ii) 10% H_2/He a 650 °C/1h;
- (iii) sem pré-tratamento.

A seguir são apresentados os resultados para cada situação e posteriormente há uma discussão envolvendo todas as observações.

(i) *Pré-tratamento com a própria mistura reacional ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$)*

A primeira amostra do precursor 40LC foi submetida ao pré-tratamento com a própria mistura reacional em duas etapas e mantida a 800 °C por 20 h sob o mesmo fluxo. A atividade inicial foi alta e atingiu o equilíbrio (ver Figura 4.48), mas houve rápida desativação durante as primeiras horas e a conversão de metano se estabilizou em torno de 40% durante o restante do experimento, assim como a razão $\text{H}_2/\text{CO} \approx 2,7$.

Ao final das 20 h de reação foi constatado um aumento de 34% na massa do catalisador, mas não se verificou diminuição na vazão volumétrica em decorrência de entupimento. Porém, na tentativa de aumentar a vazão, o leito mostrou um bloqueio incapaz de permitir vazões maiores do que 50 cm^3/min .

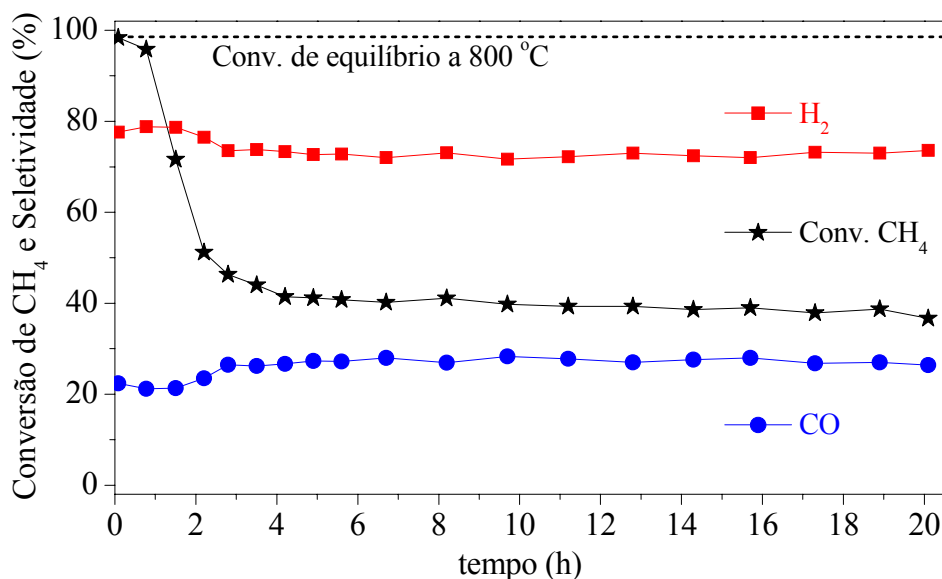


Figura 4.48 – Conversão de CH₄ e seletividade a produtos em função do tempo para 40LC a 800 °C na reforma a vapor de CH₄ (CH₄/H₂O/He = 1/1/31), WSHV = 30 000 cm³.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, pré-tratado com a própria mistura reacional em 2 etapas.

O difratograma ilustrado na Figura 4.49(i) referente à amostra após o teste catalítico indicou a transformação da estrutura perovskita em diversas fases, inclusive Co⁰, cujo tamanho médio de cristalito ($L_{Co(111)}$) foi 45 ± 5 nm, sugerindo dispersão metálica, se comparado por exemplo ao tamanho de cristalito de Co após os experimentos de TPSR até 900 °C nas mesmas condições de massa e vazão, que resultaram em $L_{Co(111)} = 115 \pm 44$ nm após 1 TPSR, e $L_{Co} = 54 \pm 22$, após dois TPSR. A fase grafitica também foi identificada, apesar de seu pico principal em torno de $2\theta = 26,2^\circ$ coincidir com um pico de baixa intensidade da fase La₂O₃.

A espectroscopia Raman da amostra pós-reação mostrou a existência das bandas D, G e D', conforme indicado na Figura 4.50 – espectro (i), juntamente com os demais espectros obtidos para as outras condições de pré-tratamento. A amostra pré-tratada com a mistura reacional CH₄/H₂O/He apresentou a razão entre as intensidades das bandas G e D igual a $I_G/I_D = 2,19$.

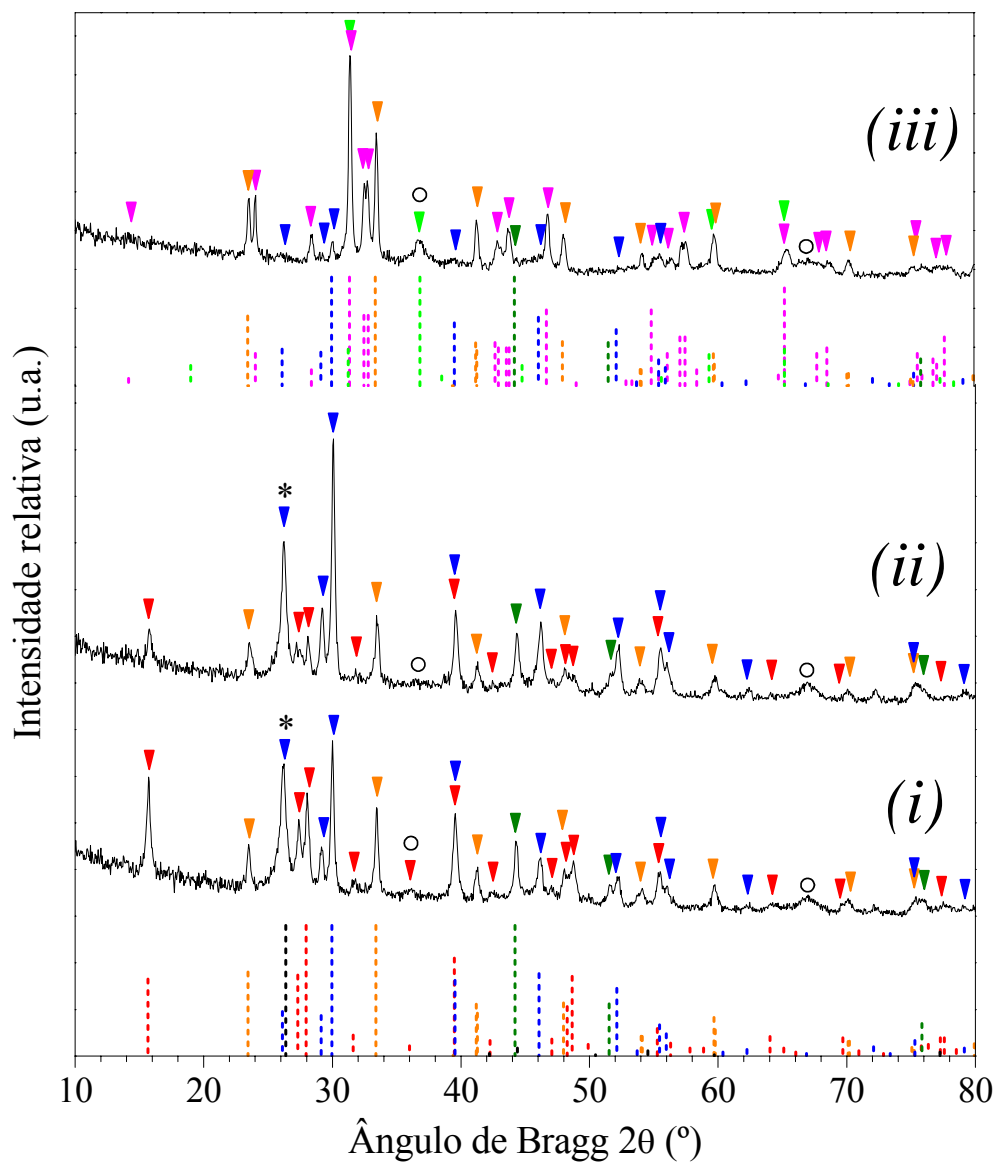


Figura 4.49 – Difratomogramas de 40LC após teste catalítico na reforma a vapor de metano a 800 °C/20 h, cujos pré-tratamentos foram: (i) $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$ em duas etapas, (ii) 10% H_2/He a 650 °C/1h, (iii) nenhum pré-tratamento. Fases: (\blacktriangledown) $\text{La}(\text{OH})_3$ JCPDS 36-1481, (\blacktriangledown) Co JCPDS 15-0806, (\blacktriangledown) $\text{La}(\text{AlO}_3)$ JCPDS 82-0478, (*) Grafite JCPDS 41-1487, (\blacktriangledown) La_2O_3 JCPDS 05-0602, (\blacktriangledown) Co_3O_4 JCPDS 42-1467, (\blacktriangledown) La_2CoO_4 JCPDS 34-1081 e (\circ) Al_2O_3 .

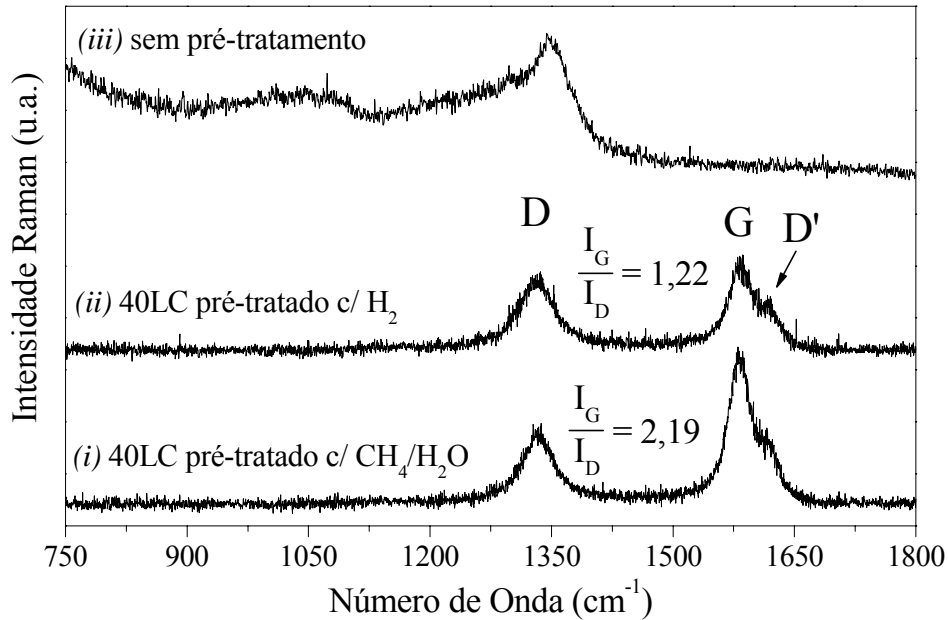


Figura 4.50 – Espectroscopia Raman de 40LC após teste catalítico na reforma a vapor de metano ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$) a $800\text{ }^\circ\text{C}/20\text{ h}$, pré-tratado com (i) $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$ em 2 etapas; (ii) $10\% \text{H}_2/\text{He}$ a $650\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$ e (iii) sem pré-tratamento.

Essa amostra foi ainda submetida à microscopia eletrônica por transmissão e as imagens obtidas são mostradas a seguir na Figura 4.51(a-e). A imagem (a) desta figura ilustra a formação de NTC após as 20 h de reação; em (b), (c) e (d) há partículas expostas que provavelmente são cobalto. A imagem (e) mostra uma partícula contendo um invólucro de carbono e fixada a uma NFC.

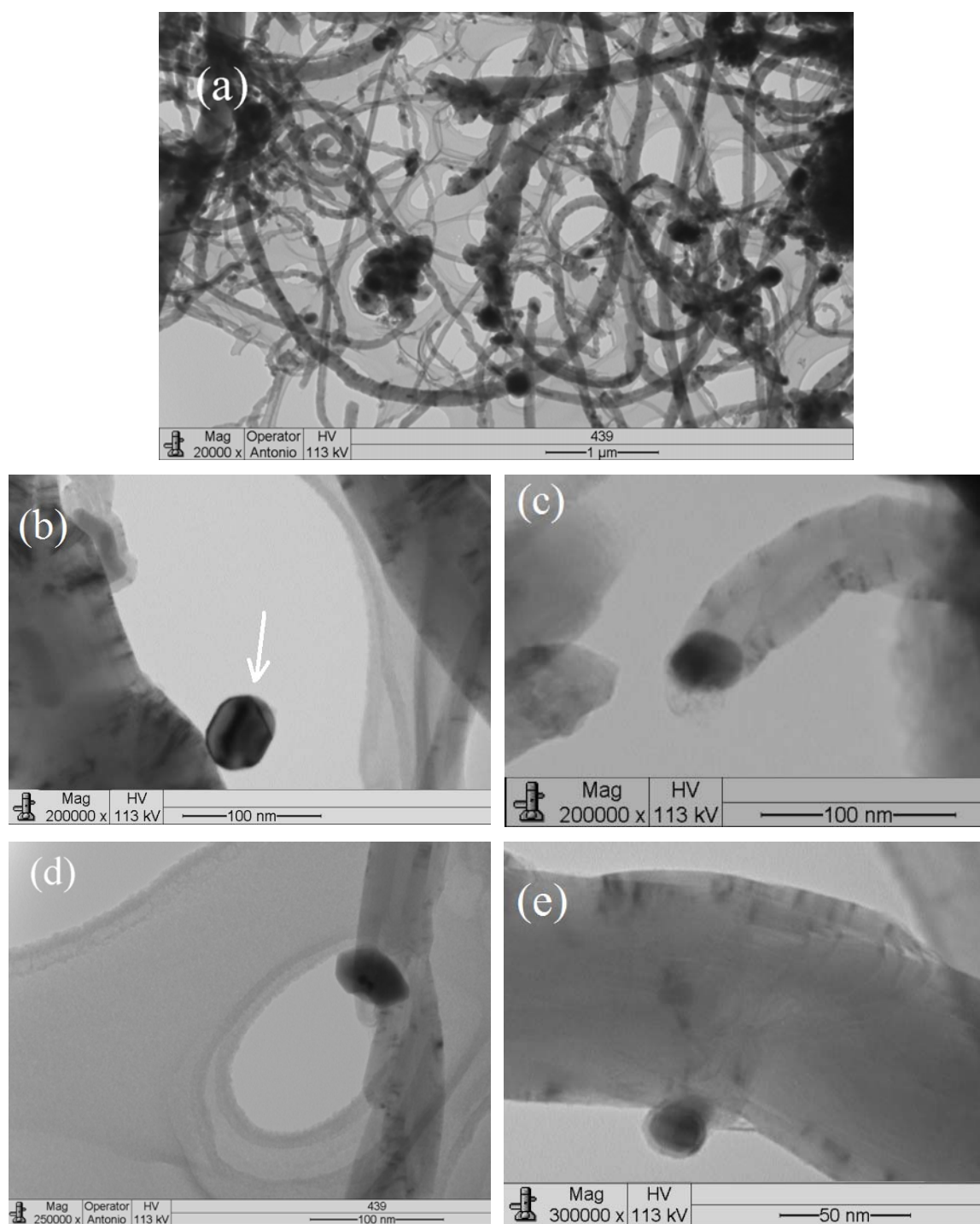


Figura 4.51 – Micrografias obtidas por MET. Amostra de 40LC após 20 horas de teste catalítico na reforma a vapor de CH_4 a 800°C ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$), pré-tratamento com a própria mistura reacional em 2 etapas.

(ii) Pré-tratamento com redução prévia em H_2

A amostra 40LC pré-reduzida com 10% H_2/He a $650\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$ mostrou uma atividade inicial baixa a $800\text{ }^\circ\text{C}$, com conversão de CH_4 pouco menor do que 20%, conforme visualizado na Figura 4.52. No entanto, o catalisador mostrou rápida capacidade de ativação sob fluxo da mistura reacional $CH_4/H_2O/He = 1/1/31$. O desempenho alcançado a partir de 4 h de reação, em termos de atividade, seletividade e estabilidade, foi muito semelhante àquele obtido anteriormente com pré-tratamento sob mistura reacional.

O difratograma correspondente a essa amostra, Figura 4.49(ii), também se mostrou muito semelhante ao obtido para a amostra pré-tratada com a mistura reacional e o tamanho médio de cristalito de cobalto estimado foi $L_{Co(111)} = 36 \pm 4\text{ nm}$, sugerindo uma maior dispersão de cobalto ao final do experimento. O aumento de massa resultante foi o mesmo, 34%.

Após a reação, as bandas D, G e D' foram identificadas por espectroscopia Raman, Figura 4.50(ii), mas a razão I_G/I_D resultante foi 1,22.

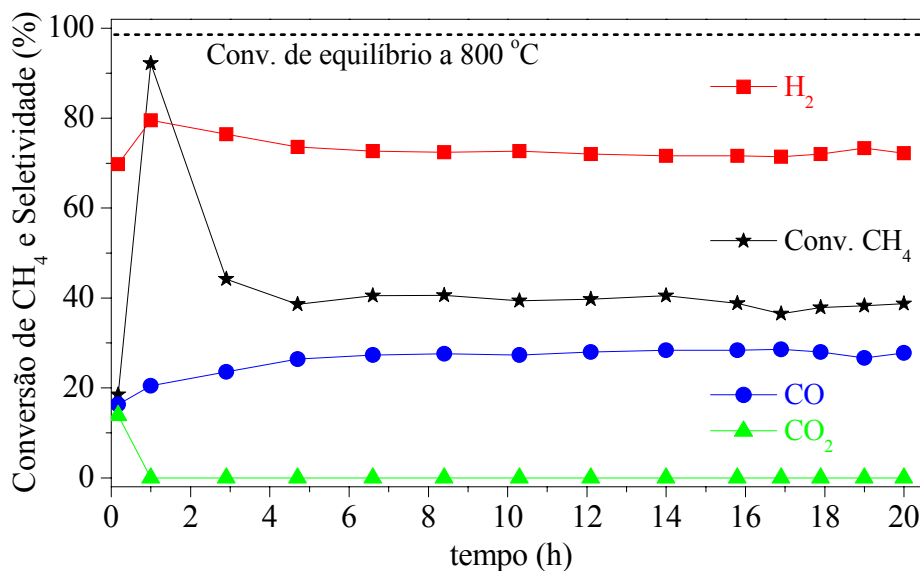


Figura 4.52 – Conversão de CH_4 e seletividade a produtos em função do tempo para 40LC a $800\text{ }^\circ\text{C}$ na reforma a vapor de CH_4 ($CH_4/H_2O/He = 1/1/31$), $WSHV = 30\ 000\text{ cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, pré-tratado com 10% H_2/He a $650\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$.

(iii) Ausência de pré-tratamento

O teste catalítico a 800 °C com 40LC sem qualquer tratamento prévio (amostra aquecida sob hélio até 800 °C e mudança para a mistura reacional nesta temperatura) mostrou baixíssima atividade com conversões de metano inferiores a 5% (Figura 4.53), o que demonstra a importância do pré-tratamento para ativação do precursor catalítico.

De acordo com o DRX dessa amostra após o teste, Figura 4.49(iii), a estrutura óxida LaCoO_3 inicial foi principalmente decomposta em La_2CoO_4 , La_2O_3 e Co_3O_4 . Um pequeno pico em $2\theta = 44,3^\circ$ pode ser relativo ao plano (1 1 1) do cobalto metálico, porém sua identificação fica comprometida devido à intensidade deste pico ser próxima a dos ruídos. O espectro Raman, Figura 4.50(iii), mostrou a existência de uma banda larga entre $1140\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ que pode ser devido à presença de carbono amorfo, apesar do acúmulo de massa durante o teste ter sido insignificante. As transformações ocorridas com o precursor durante as 20 h de reação não forneceram propriedades catalíticas promissoras ao material.

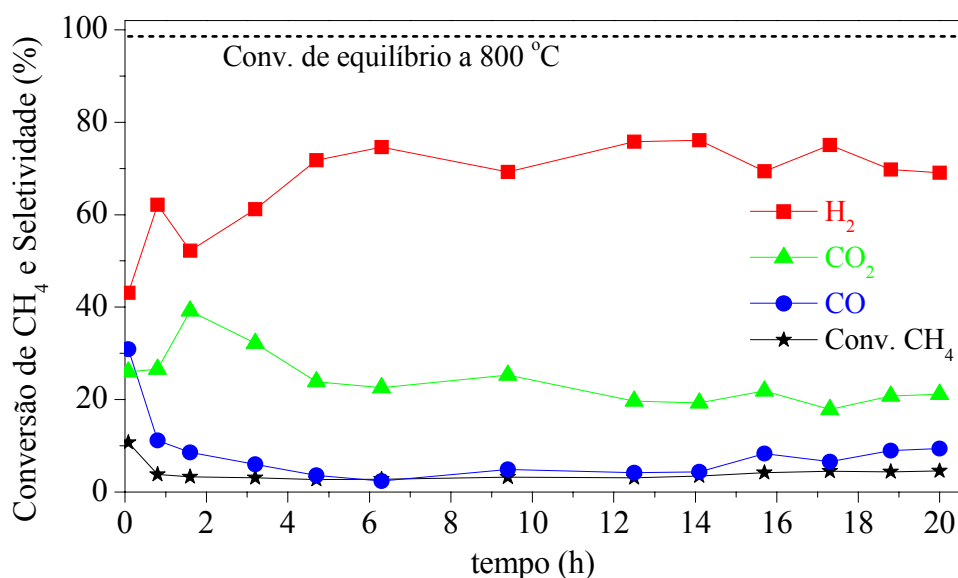


Figura 4.53 – Conversão de CH_4 e seletividade a produtos em função do tempo para 40LC a 800 °C na reforma a vapor de CH_4 ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$), $\text{WSHV} = 30\,000\text{ cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, sem pré-tratamento.

DISCUSSÕES

Com base nos resultados dos testes catalíticos com o precursor 40LC a 800 °C fica evidente a importância do pré-tratamento para a ativação catalítica. Os dois primeiros testes, (i) envolvendo ativação com a própria mistura reacional sob aumento programado de temperatura e (ii) ativação por redução em H₂, resultaram em catalisadores ativos e seletivos a gás de síntese, com desempenhos semelhantes após 4 h de reação. Porém, na ausência de pré-tratamento a atividade foi muito baixa e resultou em seletividade a CO₂.

A atividade e seletividade observadas para (i) e (ii) são atribuídas à redução da perovskita a cobalto metálico, que é capaz de promover a reação de reforma a vapor de metano, assim como a decomposição do metano. Esta última reação leva à formação de NTC e NFC, que são capazes de arrastar de partículas metálicas, conforme sugerem as imagens de MET. Tais partículas, quando expostas, podem também atuar como sítios ativos para as reações.

A amostra 40LC pré-reduzida com H₂ mostrou uma atividade inicial baixa (conversão inicial de CH₄ < 20% e seletividade a H₂, CO e CO₂), conforme a Figura 4.52. Esse fato sugere que a estrutura do catalisador obtida por redução em H₂ é menos ativa e menos seletiva. Um tamanho da partícula metálica formada durante a redução com H₂, possivelmente grande, pode ser a explicação para tal atividade. No entanto, após ter início o fluxo da mistura reacional, os sítios ativos de cobalto metálico também passam a atuar como substrato para crescimento de NTC, os quais podem arrastar pequenas partículas de cobalto, que passam a atuar também como sítios ativos. A estabilização do sistema é notada após 3 h de reação.

Sugere-se que a desativação observada nas primeiras 3 h para (i) e (ii) ocorre devido ao bloqueio de sítios ativos por carbono amorfo, encapsulamento de partículas arrastadas ou dificuldade de acesso aos sítios ativos, fenômenos que provavelmente se mantêm ao longo do experimento, mas que são contrabalanceados pelo surgimento de novos filamentos de carbono e novos sítios ativos (cobalto arrastado). Tais transformações dinâmicas seriam capaz de manter a conversão de metano (≈ 40%) e

seletividade a gás de síntese estáveis ao longo das últimas 16 horas para as amostras (i) e (ii).

O resultado obtido para o catalisador (iii) evidencia a incapacidade da estrutura se modificar e tornar-se ativa durante as 20 h de reação, não havendo formação de cobalto metálico. Ao comparar os resultados de (i) e (iii) se nota a importância do pré-tratamento realizado com uma programação de temperatura, a qual propicia uma transformação gradual da estrutura e surgimento da fase ativa cobalto metálico.

Os resultados de Raman indicaram que o grau de grafitação representado por I_G/I_D é maior para a amostra pré-tratada com a mistura reacional, conforme sumarizado na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Características dos espectros Raman para as amostras de 40LC após o teste catalítico a 800 °C por 20 h sob $CH_4/H_2O/He = 1/1/31$

Pré-tratamento	Posição banda D (cm^{-1})	Posição banda G (cm^{-1})	Posição banda D' (cm^{-1})	I_G/I_D
$CH_4/H_2O/He$	1331	1582	1617	2,19
10% H_2	1333	1583	1619	1,22
sem pré-tratamento	1346	-	-	-

A largura a meia altura FWHM do pico referente à fase gráfica da amostra pré-tratada com $CH_4/H_2O/He$ foi a menor e sugere a formação de MWCNT de menores diâmetros em relação à amostra pré-tratada em H_2 (ver Tabela 4.13). Contudo, os valores obtidos para FWHM são valores aparentes, pois contêm um erro relativo à sobreposição do pico de intensidade relativa $I_r = 100\%$ do grafite com o pico de $I_r = 31\%$ da fase La_2O_3 . A amostra sem pré-tratamento provavelmente levou apenas à formação de carbono amorfo sugerido pela presença de uma banda bem larga no espectro Raman centrada em 1346 cm^{-1} .

Tabela 4.13 – Comparação de FWHM referente aos NTC e tamanho de cristalito de cobalto $L_{Co(111)}$ em 40LC após teste catalítico a 800 °C com $CH_4/H_2O/He = 1/1/31$.

Pré-tratamento	FWHM (°)	2θ (°) ^(a)	Carbono depositado ($g_{\text{carbono}}/g_{\text{Co}}$) ^(b)	$L_{Co(111)}$ (nm)
	Fase grafítica	Fase grafítica		
$CH_4/H_2O/He$	$0,54 \pm 0,02$	26,2	4,1	45 ± 5
10% H_2	$0,44 \pm 0,02$	26,2	4,1	36 ± 4
sem pré-tratamento	-	-	-	-

^(a) referente ao plano (0 0 2) da fase grafite, ^(b) Assume-se que o aumento de massa verificado por pesagem do reator após os experimentos consiste totalmente de carbono.

A hipótese de existir NTC mais finos na amostra pré-tratada com $CH_4/H_2O/He$ (maior FWHM, menor diâmetro dos NTC) induz ao fato de que menores partículas de cobalto poderiam ter sido formadas durante o pré-tratamento, assim como poderia também haver o arraste de cobalto como finas partículas. Porém, este fato não concorda com os tamanhos de cristalitos de cobalto estimados para as amostras, que sugere menor tamanho médio de cristalito para a amostra reduzida em H_2 . Desde que o valor de FWHM inclui uma incerteza relativa à contribuição de outra fase, essa correlação fica comprometida.

Portanto, mediante o objetivo de avaliar a atividade, seletividade e estabilidade do precursor 40LC, a 800 °C, na reforma a vapor de metano em função do pré-tratamento, pode-se concluir que a ativação da perovskita investigada depende da formação de cobalto metálico (fase ativa), o qual foi alcançado por meio de diferentes pré-tratamentos: redução com H_2 e redução com a própria mistura reacional, ambos sob aumento programado de temperatura.

Após a avaliação catalítica com 40LC na temperatura de 800 °C mostrar estabilidade por até 20 h de reação, buscou-se obter um perfil de atividade por meio de testes catalíticos isotérmicos em outras temperaturas. Os precursores avaliados foram 40LC na faixa de temperatura de 550-850 °C e também a perovskita mássica LC, entre 650-850 °C. Os resultados são mostrados nas próximas 3 seções, e ao final há uma discussão comparando alguns resultados pertinentes.

4.4.2. Desempenho de 40LC entre 550-850 °C pré-tratado com mistura reacional

Dada a capacidade da mistura reacional ativar o precursor 40LC, este pré-tratamento também foi empregado antes dos testes catalíticos compreendidos entre a faixa de temperatura de 550 a 850 °C.

O procedimento consistiu em realizar o pré-tratamento com $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$ em duas etapas de aquecimento, a primeira até 900 °C e a segunda até 550 °C, onde a temperatura foi mantida constante para análise cromatográfica (3 injeções); posteriormente a temperatura foi elevada a 650 °C onde permaneceu isotérmica para avaliação por cromatografia e assim por diante, até 850 °C. Então o caminho contrário foi realizado, diminuindo-se a temperatura e avaliando as temperaturas até 550 °C.

Os resultados de conversão de CH_4 em função da temperatura estão plotados na Figura 4.54 e melhor detalhados na Tabela 4.14 junto com os valores de seletividade a H_2 , CO , CO_2 e razão H_2/CO .

Para os testes em ascendência de temperatura, observa-se uma tendência à desativação ao longo dos 85 min de reação em cada temperatura avaliada, provavelmente decorrente da elevada formação de NTC iniciada no pré-tratamento. Contudo a seletividade a gás de síntese é alta e se mantém mesmo na desativação ocorrida nos testes posteriores em temperaturas descendentes. A seletividade a CO_2 é notável apenas sob baixas conversões de metano.

Nas temperaturas mais elevadas, o equilíbrio termodinâmico foi atingido, mas ocorreu uma desativação a 850 °C, com queda de quase 30% na X_{CH_4} . É provável que com o aumento da atividade a partir de 650 °C, a formação de NTC proveniente da decomposição do metano aumente, sendo este fato refletido nas altas razões H_2/CO obtidas ($3,2 < \text{H}_2/\text{CO} < 4,5$). Isso provocaria o entupimento do leito catalítico, que neste caso foi parcial com decréscimo de 51% na vazão de saída do reator já durante os testes em temperaturas descendentes. A pesagem do reator ao final dos testes indicou aumento em massa de 28%, quase 6 vezes mais do que observado após os 2 TPSR consecutivos sob as mesmas condições de massa e vazão, sugerindo intensa deposição de carbono e formação de NTC durante a reação.

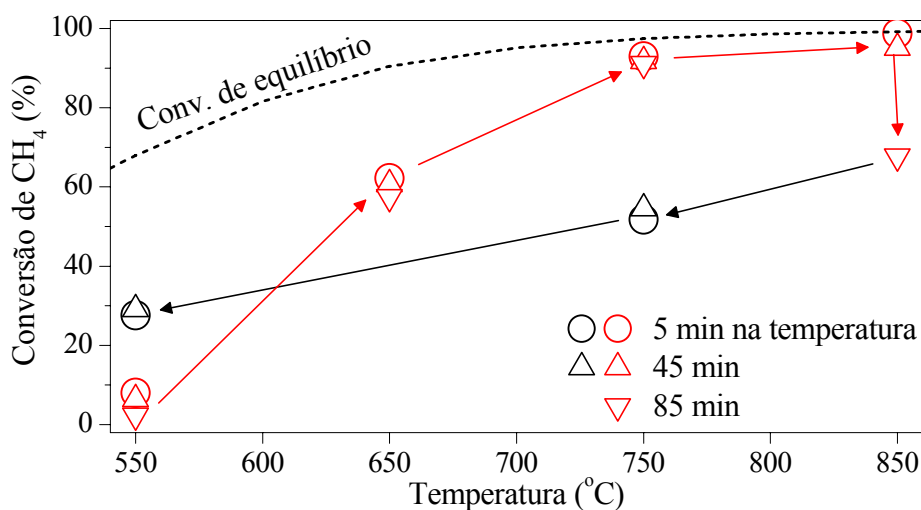


Figura 4.54 – Conversão de CH₄ para o catalisador 40LC na reforma a vapor de metano (CH₄/H₂O/He = 1/1/31), WSHV = 30 000 cm³.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, pré-tratado com a mistura reacional em duas etapas. Símbolos vermelhos indicam os resultados obtidos nos testes realizados em temperaturas ascendentes. Os resultados dos testes posteriores, realizados em temperaturas descendentes, são indicados em preto.

Tabela 4.14 – Testes catalíticos com 40LC na reforma a vapor de CH₄ (CH₄/H₂O/He = 1/1/31), após pré-tratamento com a mesma mistura reacional em 2 etapas.

T (°C)	Conversão de CH ₄ X _{CH₄} (%)			Seletividade a H ₂ S _{H₂} (%)			Seletividade a CO S _{CO} (%)			Seletividade a CO ₂ S _{CO₂} (%)			Razão H ₂ /CO		
	5 min	45 min	85 min	5 min	45 min	85 min	5 min	45 min	85 min	5 min	45 min	85 min	5 min	45 min	85 min
550	8,0	6,4	2,3	69,6	71,0	71,8	3,4	3,1	0	27,0	25,9	28,2	20,5	22,6	-
650	62,2	60,7	57,5	75,5	74,6	75,7	23,1	23,4	21,8	1,4	1,9	2,5	3,3	3,2	3,5
750	92,9	91,7	91,1	78,9	81,1	81,5	21,0	18,9	18,4	0,1	0,1	0	3,8	4,3	4,4
850	98,7	95,1	67,7	80,4	81,8	79,2	19,6	18,2	20,8	0	0	0	4,1	4,5	3,8
750*	51,8	54,6	-	75,7	75,5	-	24,3	24,5	-	0	0	-	3,1	3,1	-
550*	27,6	29,1	-	74,7	75,1	-	14,6	14,8	-	10,7	10,2	-	5,1	5,1	-

* vazão verificada: 24,4 mL/min e não mais 50 mL/min como no início do teste.

Após os testes catalíticos, a amostra foi submetida à análise termogravimétrica acompanhada por espectrometria de massas, que mostrou uma perda de 35% em massa, razoavelmente coerente com o obtido pela pesagem do reator. Como visualizado na Figura 4.55, a principal eliminação de massa ocorreu em torno de 500 °C, com evolução de CO e CO₂, atribuída à oxidação dos filamentos de carbono (NTC e NFC). Segundo SERP *et al.* (2003), MWCNT possuem resistência térmica sob fluxo de ar até 650 °C e NFC podem chegar a 900 °C, mas geralmente resistem até 600 °C.

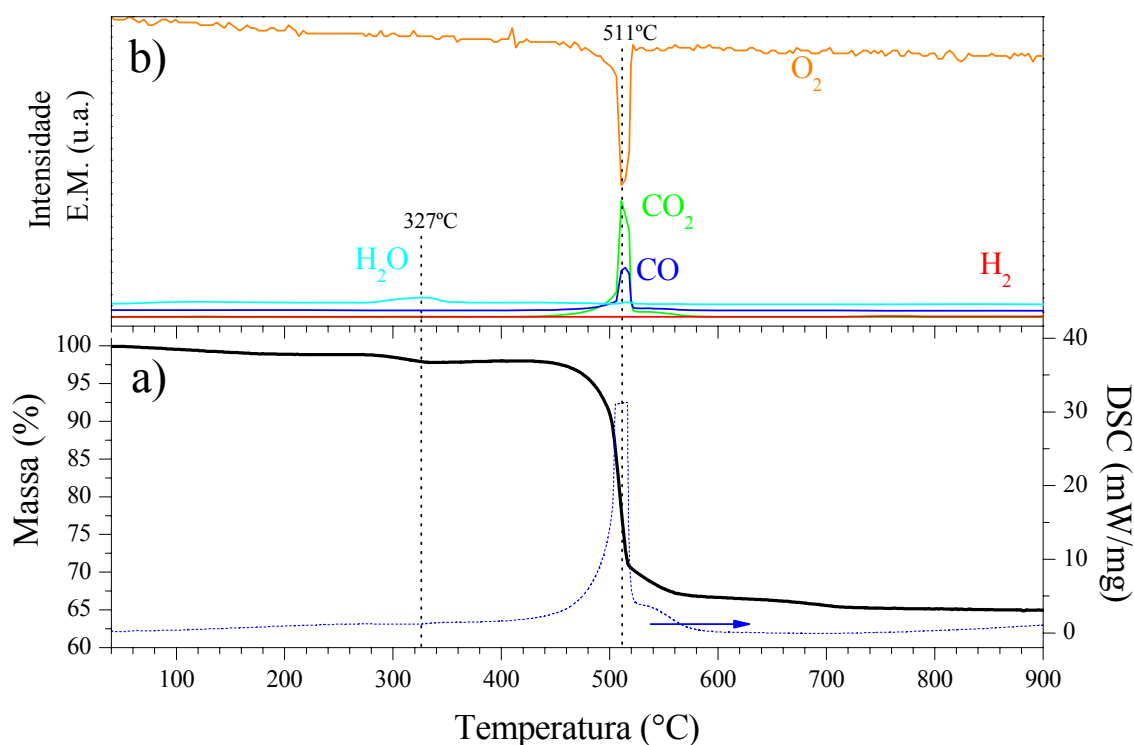
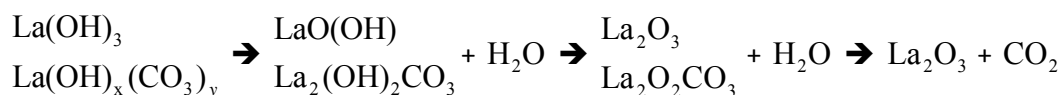


Figura 4.55 – (a) Perda da massa do catalisador 40LC após teste catalítico na reforma a vapor de metano. Condições TGA/DSC: 21%O₂/Ar, 10 °C/min. (b) Evolução de compostos acompanhada por espectrometria de massas.

De acordo com NAVARRO *et al.* (2007), a evolução de água em torno de 327 °C (correspondente a uma eliminação de 2,2% em massa) é atribuída à decomposição de La(OH)₃ e La(OH)_x(CO₃)_y associada a primeira, conforme o esquema proposto por GALTAYRIES *et al.* (1999):



O espectro Raman obtido para a amostra 40LC (Figura 4.56a) mostrou a existência das bandas D, G e D', comprovando a presença de carbono grafítico cujo parâmetro $I_G/I_D = 1,72$. Concordando com este resultado, o difratograma da amostra após os testes catalíticos (Figura 4.57a) mostrou a presença de fase grafítica com pico bem definido em $2\theta = 26,1^\circ$ e distância intercadas de 0,34 nm, em acordo com a literatura (DELMOTTE e RUBIO, 2002).

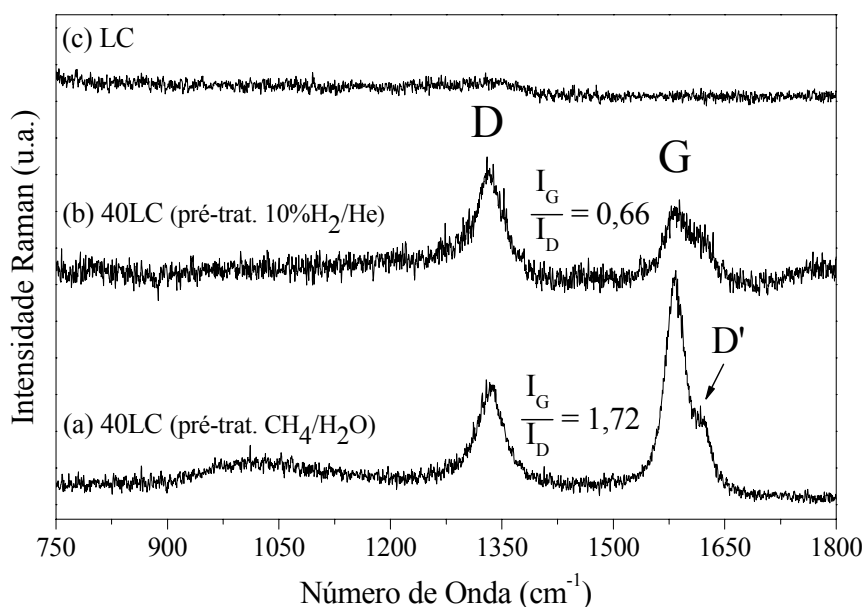


Figura 4.56 – Espectroscopia Raman das amostras após testes isotérmicos na reforma a vapor de metano ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$) (a) 40LC previamente tratado com a própria mistura reacional em 2 etapas, (b) 40LC pré-reduzido em 10% H_2/He a $650^\circ\text{C}/1\text{ h}$ e (c) LC pré-tratado com a própria mistura reacional em 2 etapas.

O difratograma de 40LC após o teste catalítico (Figura 4.57a) apresenta as mesmas fases existentes na amostra submetida aos TPSR consecutivos na reforma a vapor de metano, *i.e.*, La(OH)_3 , $\text{La(AlO}_3)$, Co^0 , alumina e grafite, mostrando que a estrutura formada com o pré-tratamento pouco se modifica durante os testes catalíticos. Provavelmente apenas a quantidade de NTC aumenta, arrastando mais cobalto metálico. E de fato há um indício que sustenta essa hipótese: o tamanho de cristalito de cobalto

após os testes catalíticos foi estimado em 37 ± 5 nm, que é menor do que aquele obtido após os 2 TPSR consecutivos, *i.e.*, 54 ± 22 nm. Estatisticamente esses valores se equivalem, devido à incerteza presente, porém, a hipótese faz sentido desde que com uma maior formação de NTC, há chances de um maior número de partículas de cobalto serem arrastadas.

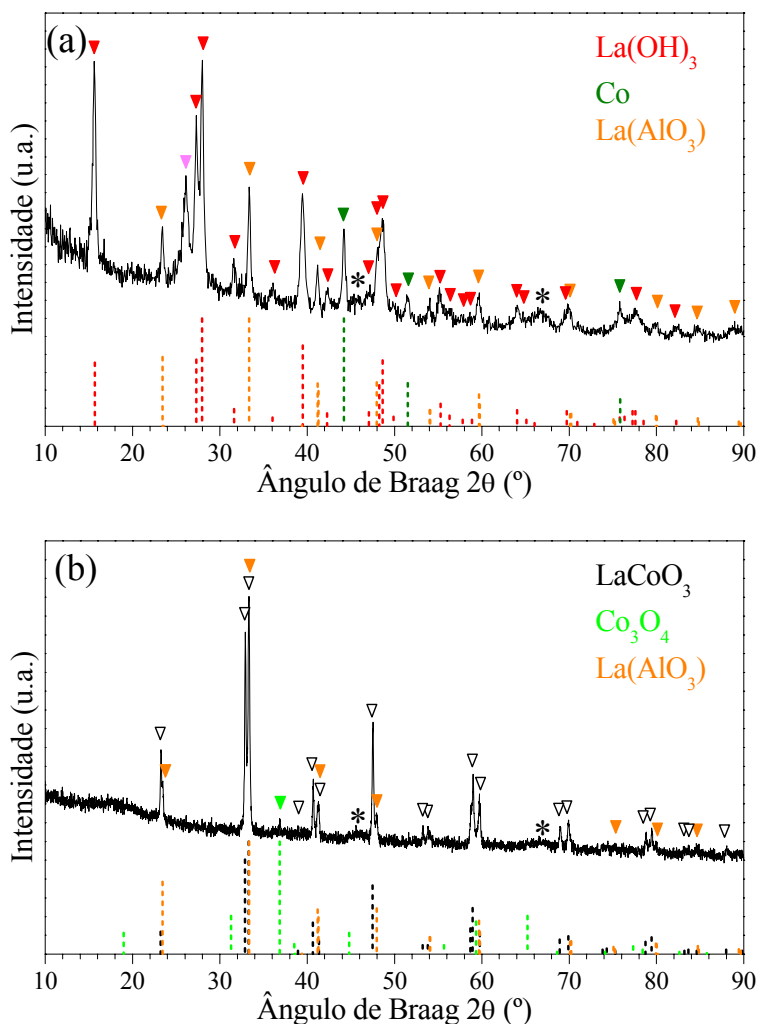


Figura 4.57 – Difratomogramas do catalisador 40LC: (a) Após teste catalítico na reforma a vapor de metano. (b) Após TG – 21%O₂/Ar até 900 °C. Fases: (▼) La(OH)₃ JCPDS 36-1481, (▼) Co JCPDS 15-0806, (▼) La(AlO₃) JCPDS 82-0478, (▼) Grafite JCPDS 41-1487, (▼) LaCoO₃ JCPDS 48-0123 (▼) Co₃O₄ JCPDS 42-1467 e (*) Al₂O₃. As linhas tracejadas de cores vermelha, verde escuro, laranja, preta e verde claro correspondem aos padrões de difração de La(OH)₃, Co⁰, La(AlO₃), LaCoO₃ e Co₃O₄, respectivamente.

Com o experimento de TGA realizado em atmosfera oxidante (21% O₂/Ar), a estrutura do material se mostrou capaz de ser restaurada à perovskita LaCoO₃, como indica o difratograma da Figura 4.57(b), com alguma contaminação de Co₃O₄ e possivelmente La(AlO₃), cuja identificação fica comprometida devido à sobreposição com a fase perovskita. O tamanho médio de cristalito da perovskita (L_{LaCoO_3}) foi estimado em 132 ± 58 nm, mostrando uma sinterização em relação ao precursor após a síntese (cujo, $L_{LaCoO_3} = 56,7$ nm).

Verificado o melhor desempenho de 40LC na reforma a vapor de metano previamente tratado com a própria mistura reacional, avaliou-se então o seu desempenho na mesma reação após uma redução prévia em H₂, a fim de verificar se tal procedimento ativa o catalisador da mesma maneira como constatado com mistura CH₄/H₂O/He = 1/1/31. O resultado é apresentado a seguir.

4.4.3. Desempenho de 40LC entre 650-850 °C pré-tratado com H₂

Os resultados dos testes catalíticos isotérmicos com 40LC na reforma a vapor de metano após redução com 10% H₂/He a 650 °C/1h se encontram na Figura 4.58 e na Tabela 4.15, e indicam que este pré-tratamento não é capaz de promover a mesma atividade inicial verificada após o pré-tratamento com CH₄/H₂O/He = 1/1/31.

Somente a 850 °C a atividade e seletividade foram semelhantes ao teste com ativação sob mistura reacional, sendo verificada uma ativação do material ao se reavaliar a temperatura de 750 °C, cuja seletividade foi praticamente exclusiva a gás de síntese. O experimento sugere a capacidade do precursor ser ativado durante a própria reação, em decorrência do surgimento de partículas de cobalto arrastadas por NTC. Tais partículas passariam a atuar como sítios ativos para a reação de reforma a vapor do metano.

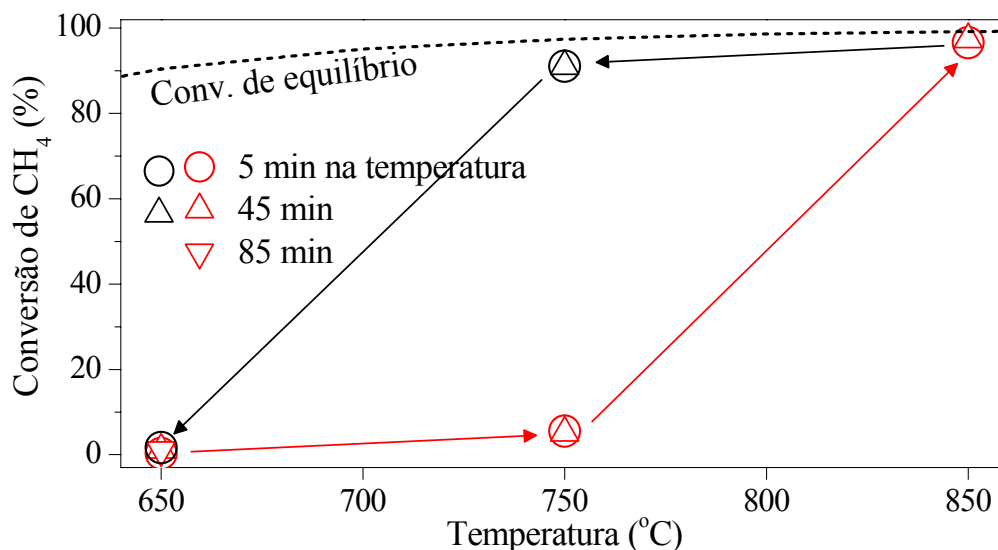


Figura 4.58 – Conversão de CH₄ para o catalisador 40LC na reforma a vapor de metano (CH₄/H₂O/He = 1/1/31), WSHV = 30 000 cm³.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, previamente reduzido em 10% H₂/He a 650 °C/1h. Símbolos vermelhos indicam os resultados obtidos nos testes realizados em temperaturas ascendentes. Os resultados dos testes posteriores, realizados em temperaturas descendentes, são indicados em preto.

Tabela 4.15 – Testes catalíticos com 40LC na reforma a vapor de CH₄ (CH₄/H₂O/He = 1/1/31), após redução com 10% H₂/He a 650 °C/1 h.

T (°C)	Conversão de CH ₄ X _{CH₄} (%)			Seletividade a H ₂ S _{H₂} (%)			Seletividade a CO S _{CO} (%)			Seletividade a CO ₂ S _{CO₂} (%)			Razão H ₂ /CO		
	5 min	45 min	85 min	5 min	45 min	85 min	5 min	45 min	85 min	5 min	45 min	85 min	5 min	45 min	85 min
650	0,3	1,1	1,1	0	0	0	0	66,9	57,5	100	33,1	42,5	-	0	0
750	5,5	5,1	-	71,5	74,8	-	4,7	4,2	-	23,8	20,9	-	15,1	17,7	-
850	96,6	97,3	-	73,5	73,9	-	26,5	26,1	-	0,0	0,0	-	2,8	2,8	-
750	91,1	91,1	-	74,3	74,8	-	25,4	24,8	-	0,4	0,4	-	2,9	3,0	-
650	1,7	-	-	0	-	-	38,8	-	-	61,2	-	-	0	-	-

Após os testes catalíticos, a amostra estava constituída das fases La(OH)₃, La(AlO₃), La₂CoO₄, Co⁰ e alumina, de acordo com o difratograma da Figura 4.59, mas nenhum indicativo da presença de grafite foi constatado. O tamanho médio de cristalito de cobalto foi de 72 ± 41 nm, praticamente o dobro do que obtido anteriormente com

pré-tratamento sob mistura reacional. Isso provavelmente ocorre, porque o tempo total em que o catalisador 40LC ficou exposto à mistura reacional neste ensaio foi menor do que nos testes anteriores, levado à menor formação de NTC e menor arraste de cobalto, cujas partículas pequenas contribuiriam para a obtenção de um pequeno tamanho de cristalito metálico.

Apesar do DRX não ter indicado a presença de fase grafitica, a espectroscopia Raman mostrou as bandas D, G e o ombro referente a D' (ver Figura 4.56(b)), confirmando a formação provável de filamentos de carbono, porém com baixo grau de grafitação, como indicado pelo parâmetro $I_G/I_D = 0,66$. Vale relembrar que os testes de estabilidade com 40LC a 800 °C/20 h também mostraram maior grafitação para a amostra pré-tratada com a mistura reacional. Esse fato é muito importante, pois sugere que a redução com H₂ pode não ser uma rota favorável à obtenção de NTC de boa qualidade, prevalecendo defeitos e imperfeições na estrutura grafitica.

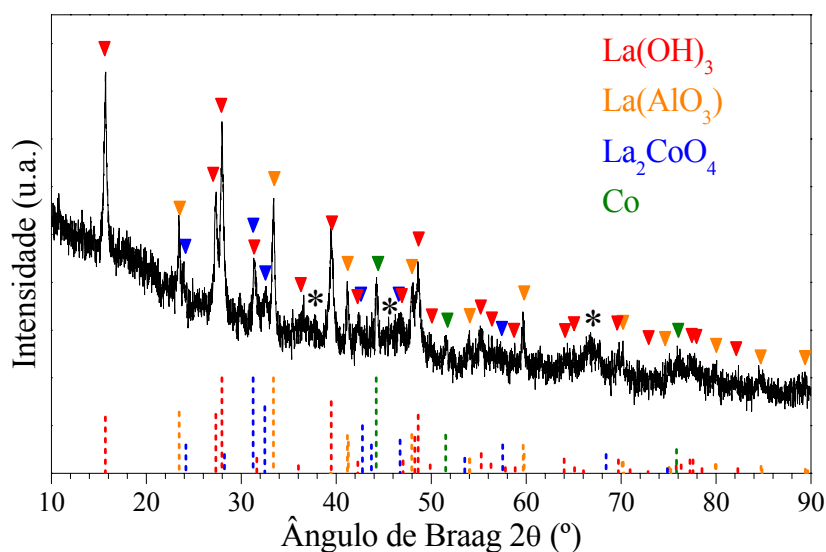


Figura 4.59 – Difratogramas do catalisador 40LC após teste catalítico na reforma a vapor de metano precedido de redução com 10% H₂/He a 650 °C/1h. Fases: (▼) La(OH)₃ JCPDS 36-1481, (▼) La(AlO₃) JCPDS 82-0478, (▼) La₂CoO₄ JCPDS 34-1296, (▼) Co JCPDS 15-0806 e (*) Al₂O₃. As linhas tracejadas de cores vermelha, laranja, azul e verde correspondem aos padrões de difração de La(OH)₃, La(AlO₃), La₂CoO₄ e Co metálico, respectivamente.

Os testes a seguir foram realizados com a perovskita mássica LC, a fim de se comparar os resultados obtidos com o catalisador suportado.

4.4.4. Desempenho de LC entre 650-850 °C pré-tratado com mistura reacional

Da mesma forma como nos experimentos de TPSR na reforma a vapor, o precursor mássico LC mostrou aqui menor atividade do que o suportado. A Figura 4.60 apresenta a conversão de CH₄ para os testes catalíticos isotérmicos, os quais foram precedidos por ativação com mistura reacional CH₄/H₂O/He = 1/1/31 em 2 etapas. A primeira temperatura avaliada foi 650 °C com 3 injeções no cromatógrafo a gás; posteriormente avaliou-se 750, 800 e 850 °C e houve o retorno para menores temperaturas a fim de verificar ativação ou desativação. A escolha dessa faixa de temperatura se baseou nos resultados de TPSR, que mostraram formação de H₂ e CO nesse intervalo.

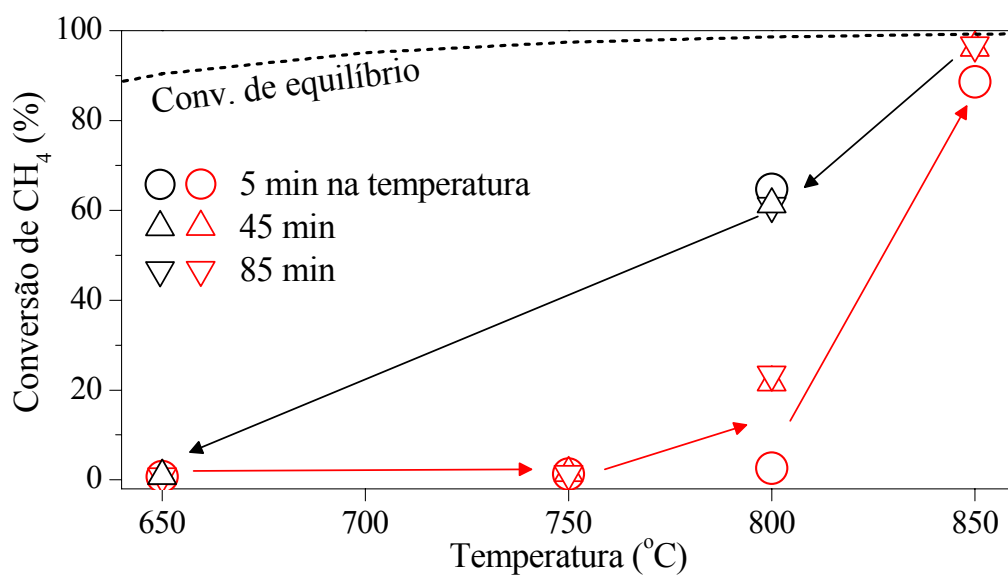


Figura 4.60 – Conversão de CH₄ para o catalisador LC na reforma a vapor de metano (CH₄/H₂O/He = 1/1/31), WSHV = 30 000 cm³.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, pré-tratado com a mistura reacional em duas etapas. Símbolos vermelhos indicam os resultados obtidos nos testes realizados em temperaturas ascendentes. Os resultados dos testes posteriores, realizados em temperaturas descendentes, são indicados em preto.

Verificou-se baixa atividade para as primeiras temperaturas avaliadas, com conversões de CH₄ inferiores a 2% e seletividade apenas a CO₂, como pode ser constatado com mais detalhe na Tabela 4.16. No entanto, a 800 °C ocorreu um aumento na conversão de metano e uma brusca mudança na seletividade para gás de síntese com alta razão H₂/CO = 4,6 após 45 min de reação, que pode indicar decomposição de CH₄.

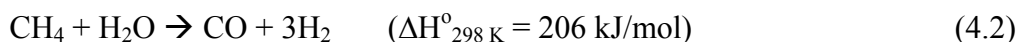
Portanto, sugere-se que essa ativação pode ter sido auxiliada pela formação de sítios metálicos sobre os NTC, nas condições reacionais. A ativação observada durante o teste catalítico a 800 °C com aumento da X_{CH₄} para 23% é maior do que aquela observada nos experimentos de TPSR, para a mesma temperatura no 2º TPSR, no qual X_{CH₄} ≈ 9%. Essa diferença é atribuída ao maior tempo em que o catalisador ficou exposto à mistura reacional durante os testes catalíticos, proporcionando uma maior formação de NTC e maior arraste de Co, que também atua como sítio ativo até ocorrer o entupimento do leito.

Tabela 4.16 – Testes catalíticos com LC na reforma a vapor de CH₄ (CH₄/H₂O/He = 1/1/31), após pré-tratamento com a mesma mistura reacional em 2 etapas.

T (°C)	Conversão de CH ₄ X _{CH₄} (%)			Seletividade a H ₂ S _{H₂} (%)			Seletividade a CO S _{CO} (%)			Seletividade a CO ₂ S _{CO₂} (%)			Razão H ₂ /CO		
	5 min	45 min	85 min	5 min	45 min	85 min	5 min	45 min	85 min	5 min	45 min	85 min	5 min	45 min	85 min
650	0,7	0,8	0,8	0	0	0	0	0	0	100,0	100,0	100,0	-	-	-
750	1,3	1,5	1,4	0	0	0	0	0	0	100,0	100,0	100,0	-	-	-
800*	2,6	21,1	22,9	0	68,8	71,0	0	14,9	15,0	100,0	16,3	14,0	-	4,6	4,7
850	88,2	96,1	96,6	72,3	73,2	72,8	26,1	26,2	26,7	1,6	0,6	0,5	2,8	2,8	2,7
800	63,6	60,3	60,1	72,8	72,9	72,2	22,7	22,3	22,8	4,6	4,8	5,0	3,2	3,3	3,2
650	-	0,9	-	-	0	-	-	0	-	-	100	-	-	-	-

* nessa temperatura a atividade também foi avaliada após 125 min, obtendo-se valores de X_{CH₄} = 22,7%, S_{H₂} = 71,4%, S_{CO} = 14,7%, S_{CO₂} = 13,9%, e razão H₂/CO = 4,9.

A mais alta atividade foi observada a 850 °C, temperatura em que o equilíbrio foi alcançado e na qual a razão H₂/CO é próxima de 3, conforme esperado para a reação de reforma a vapor de metano:



Posteriormente, ao se diminuir a temperatura e reavaliar a atividade a 800 °C verificou-se a ativação do catalisador com a obtenção de uma atividade cerca de 3 vezes maior do que anteriormente. É possível que a formação dos NTC tenha continuado a ocorrer durante o teste catalítico, promovendo a mudança estrutural de LC e o arraste de Co^0 , gerando mais sítios ativos.

No entanto, o espectro obtido por Raman indicou apenas a presença de uma banda muito pequena e larga em 1328 cm^{-1} correspondente a banda D, como observado na Figura 4.56(c), sugerindo que se existentes, os poucos NTC possuem uma estrutura defeituosa.

Portanto, realizou-se TGA para quantificar a perda de massa, que poderia ser proveniente da oxidação dos NTC formados. O resultado encontra-se na Figura 4.61 e as fases existentes na amostra antes e após o TGA foram identificadas por DRX para efeito de comparação e entendimento das transformações envolvidas.

Com a oxidação promovida pelo TGA, verificou-se uma perda de massa de quase 4% até 340 °C acompanhada pela saída de água H_2O entre 260-360 °C e depois também entre 420-560 °C. Essa transformação é atribuída à decomposição de $\text{La}(\text{OH})_3$, conforme sugerido por NAVARRO *et al.* (2007). O ganho de massa entre 340-440 °C e posteriormente a partir de 700 °C é devido à reoxidação e reestruturação da perovskita LaCoO_3 , conforme comprovou o difratograma (Figura 4.62b).

É interessante ressaltar que o precursor LC foi completamente colapsado durante o teste catalítico, como prova o seu difratograma, que apontou a existência de $\text{La}(\text{OH})_3$, Co^0 e CoO (ver Figura 4.62a), mas nenhum indício de fase grafitica, em acordo com Raman. Com a realização do TGA a estrutura foi capaz de reconstituir a perovskita LaCoO_3 , com pequena contaminação de CoO . O tamanho médio de cristalito da perovskita reconstituída (L_{LaCoO_3}) foi estimado em $120 \pm 32 \text{ nm}$, mostrando uma sinterização em relação ao precursor após a síntese (cujo, $L_{\text{LaCoO}_3} = 45,0 \text{ nm}$).

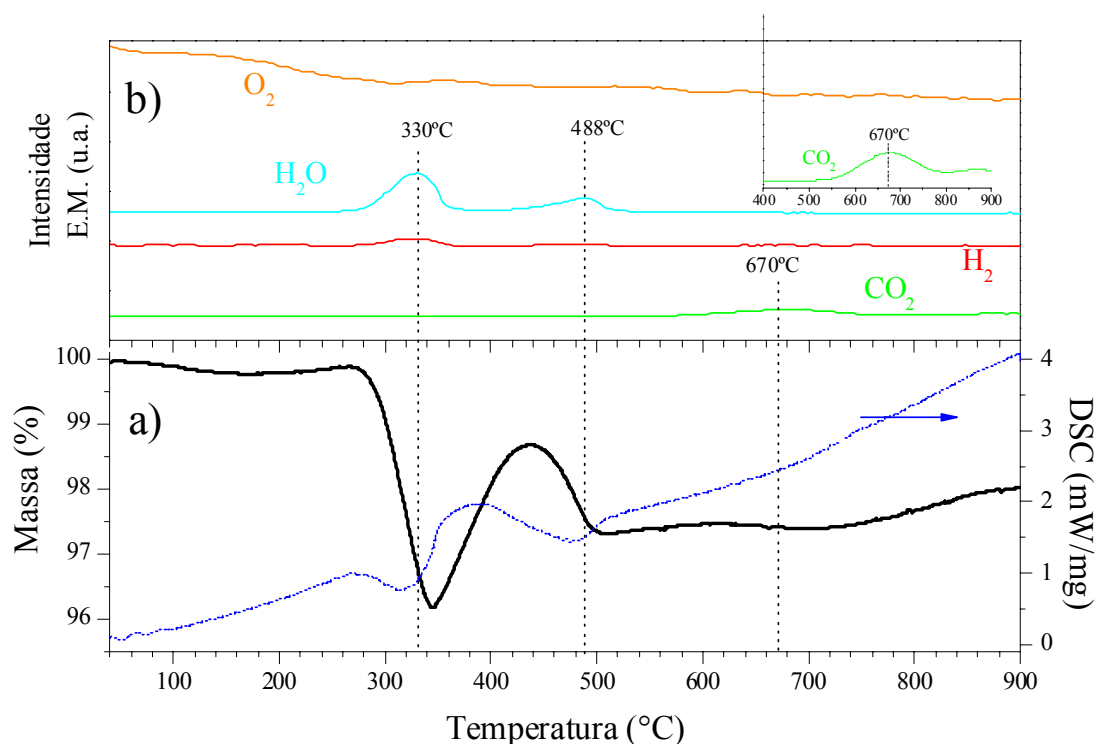


Figura 4.61 – (a) Perda da massa do catalisador LC após teste catalítico na reforma a vapor de metano. Condições TGA/DSC: 21%O₂/Ar, 10 °C/min. (b) Evolução de compostos acompanhada por espectrometria de massas.

É mais comum na literatura verificar a reconstituição estrutural quando o precursor perovskita é parcialmente reduzido, como constatado, por exemplo, por PROVENDIER *et al.* (1999), os quais comprovaram que precursores LaNi_xFe_{1-x}O₃ com $x < 0,4$ parcialmente reduzidos a Ni⁰/LaNi_yFe_{1-y}O₃ se reestruturaram com uma simples calcinação. Segundo PEÑA e FIERRO (2001), óxidos perovskita podem ser reversivelmente reduzidos e oxidados desde que não ocorra uma significativa sinterização das fases. Cobalto metálico, por exemplo, apresentou tamanho médio de cristalito em torno de 33 ± 5 nm após os testes catalíticos. Portanto, parece que essas transformações não representam drásticas sinterizações, já que foi possível a reestruturação do óxido.

Ainda em relação ao TGA, houve uma pequena perda de massa em torno de 670 °C acompanhada pela evolução de CO₂, destacada no canto superior direito da Figura 4.61(b), atribuída à oxidação dos poucos filamentos formados. Segundo SERP *et*

al. (2003), estruturas gráficas filamentosas podem apresentar resistência à decomposição até tal temperatura.

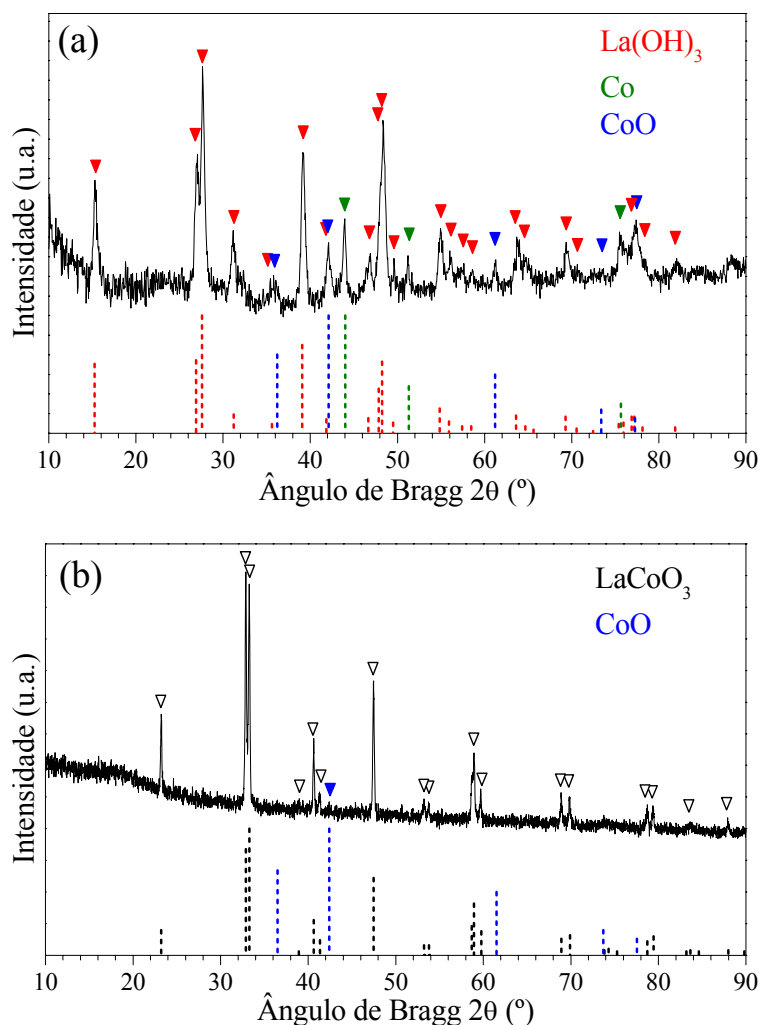


Figura 4.62 – Difratomogramas de LC: (a) Após teste catalítico na reforma a vapor de metano realizado em temperaturas ascendentes-descendentes. (b) Após TG – 21% O_2 /Ar até 900 °C. Fases: (\blacktriangledown) La(OH)_3 JCPDS 36-1481, (\blacktriangledown) Co JCPDS15-0806, (\blacktriangledown) CoO JCPDS 43-1004. As linhas tracejadas de cores vermelha, verde e azul correspondem aos padrões de difração de La(OH)_3 , Co metálico e CoO, respectivamente.

DISCUSSÕES

A partir dos testes catalíticos em diferentes temperaturas com o precursor 40LC, fica evidenciado que o processo de ativação utilizando a mistura reacional sob aumento programado de temperatura promove maior atividade inicial na reforma a vapor de metano. Da Tabela 4.17 é possível comparar alguns parâmetros obtidos com os distintos pré-tratamentos para o precursor 40LC e se observa que a mistura reacional leva à maior deposição de carbono e um menor tamanho de cristalito de Co^0 ao final dos testes, sendo esta rota aquela que resultou em maior atividade.

Por outro lado, ao se comparar diferentes precursores, ou seja, LC e 40LC, submetidos ao mesmo pré-tratamento, observa-se que ambos apresentaram tamanho de cristalito metálico similar, porém 40LC foi o mais ativo, apresentando deposição de carbono, possivelmente na forma filamentosa.

Tabela 4.17 – Comparação de FWHM referente aos NTC e tamanho de cristalito de cobalto $L_{\text{Co}(111)}$ para LC e 40LC após testes catalíticos com $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$.

Amostra	Pré-tratamento	FWHM (°)	2θ (°) ^(a)	Carbono depositado ($\text{g}_{\text{carbono}}/\text{g}_{\text{Co}}$) ^(b)	$L_{\text{Co}(111)}$ (nm)
40LC	$\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He}$	$0,74 \pm 0,07$	26,1	3,4	37 ± 5
	10% H_2	-	-	-	72 ± 41
LC	$\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He}$	-	-	-	33 ± 5

^(a) referente ao plano (0 0 2) da fase grafite, ^(b) Assume-se que o aumento de massa verificado por pesagem do reator após os experimentos consiste totalmente de carbono.

A justificativa para 40LC ter tido maior atividade do que LC, apesar de $L_{\text{Co}(111)}$ ter sido semelhante, se baseia na possibilidade de existir em 40LC partículas metálicas muito menores do que 37 ou 33 nm, devido ao efeito de isolamento da partícula metálica pelo suporte. Como $L_{\text{Co}(111)}$ é um valor médio, o tamanho de pequenas partículas contrabalanceado com o tamanho de grandes partículas pode ter resultado num valor semelhante ao de LC. Há também a possibilidade das partículas de Co^0 sobre

o suporte terem levado à formação de NTC finos que acabaram por arrastar partículas metálicas atuantes como sítios ativos.

Também mais uma vez se verificou a influência benéfica do pré-tratamento com mistura reacional sobre a qualidade dos NTC formados, desta vez, ainda mais evidente do que constatado nos testes de estabilidade com 40LC a 800 °C/20 h. O pré-tratamento com H₂ levou à formação de uma banda D maior do que a banda G (para o precursor 40LC) resultando em $I_G/I_D < 1$, como mostrado na Tabela 4.18, o que significa que uma estrutura defeituosa prevaleceu sobre a grafitizada.

O pré-tratamento com mistura reacional sob aumento programado de temperatura provavelmente leva a uma gradual redução e simultânea formação de NTC, situação diferente do que ocorre com a redução prévia em H₂. Nesta, o fluxo de CH₄/H₂O encontra partículas metálicas já formadas ou até mesmo sinterizadas, provocando um crescimento mais abrupto dos NTC e suscetível à maior desordem.

Tabela 4.18 – Características dos espectros Raman para as amostras LC e 40LC após os testes catalíticos sob CH₄/H₂O/He = 1/1/31

Amostra	Pré-tratamento	Posição banda D (cm ⁻¹)	Posição banda G (cm ⁻¹)	Posição banda D' (cm ⁻¹)	I _G /I _D
40LC	CH ₄ /H ₂ O	1336	1583	1619	1,72
	10% H ₂	1331	1584	1615	0,66
LC	CH ₄ /H ₂ O	1328	-	-	-

CONCLUSÕES PARCIAIS

A realização do pré-tratamento se mostrou de fundamental importância para a ativação do precursor óxido. O pré-tratamento com a mistura reacional sob aumento programado de temperatura (TPSR) promoveu uma redução gradual da estrutura precursora com simultânea formação de nanotubos de carbono mais grafiteados.

Os testes catalíticos realizados com LC e 40LC na reforma a vapor de metano mostraram uma natureza dinâmica dos catalisadores sob fluxo reacional $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$ em função da alteração constante na estrutura do catalisador, a qual inclui especialmente a deposição de carbono na forma filamentosa, levando a mudanças na atividade ao longo do tempo e em diferentes temperaturas.

Os catalisadores mostraram a capacidade de regenerar a estrutura perovskita inicial com alguma sinterização, após processo de calcinação (TGA com 21% O_2).

Os precursores apresentaram desempenhos distintos na oxidação parcial de metano ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$) e na reforma a vapor de metano ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$). Na primeira prevaleceu a reação de decomposição de metano com intensa formação de filamentos de carbono; na segunda, predominou a reação de reforma a vapor de metano, mas também houve deposição de carbono na forma filamentosa.

4.5. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Óxidos mistos do tipo perovskita LaCoO_3 e $\text{LaCo}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ com fase única e altamente cristalinos foram sintetizados com sucesso pela rota do complexo polimerizável. Outras derivações como $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{CoO}_3$ e $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ apresentaram fase perovskita, mas segregação dos metais substituídos, especialmente cério como CeO_2 .

As técnicas de caracterização foram de fundamental importância no estudo das propriedades dos catalisadores no seu estado óxido, e mostraram-se muito importantes na identificação das fases ativas de cobalto e cobre, assim como a natureza do carbono formado em decorrência dos pré-tratamentos e avaliações catalíticas a que estes materiais foram submetidos.

O estudo de redutibilidade em hidrogênio revelou o mecanismo em etapas pelo qual a fase ativa cobalto é formada, a partir da estrutura perovskita inicial. A substituição parcial de cobalto por cobre levou a mudanças na estrutura e propriedades do catalisador, especialmente no que diz respeito à dispersão metálica, que aumentou.

Nas avaliações catalíticas empregando TPSR na oxidação parcial de metano com mistura pobre em oxigênio ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 5/1/64$), os catalisadores LaCoO_3 , $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{CoO}_3$ e 40% $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ promoveram a ativação do metano por meio da sua decomposição e formação de estruturas filamentosas de carbono (nanotubos de múltiplas paredes e nanofibras). Houve uma completa modificação da estrutura perovskita inicial, em direção à formação de cobalto metálico, filamentos de carbono e partículas de cobalto arrastadas por estes filamentos. Os produtos de reação favorecidos foram H_2 e CO . Os catalisadores contendo cobre em sua composição tiveram também colapso da estrutura perovskita, mas não levaram à formação de estruturas filamentosas de carbono, devido ao efeito de diluição do cobalto pelo cobre.

Para a reforma a vapor ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1/1/31$), verificou-se que os diferentes pré-tratamentos para ativação dos catalisadores, ou seja, redução com H_2 e redução com mistura reacional, foram capazes de provocar mudança estrutural da perovskita, levando à formação de cobalto metálico, ativo para a produção de gás de síntese. Formação de

filamentos de carbono foi verificada e associada a características do sistema, como o tamanho de cristalito metálico.

As caracterizações realizadas foram bem sucedidas, especialmente DRX, Raman e MET, as quais permitiram determinar a natureza das fases ativas, a natureza do carbono formado, assim como a estrutura das partículas metálicas arrastadas pelo nanotubos de carbono.

Os materiais sintetizados e estudados, assim como toda a classe de óxidos mistos do tipo perovskita são uma possibilidade promissora na catálise em função de suas propriedades e imensa versatilidade no que diz respeito à constituição metálica e formas de ativação.

Como sugestão, recomenda-se que em trabalhos futuros, seja empregada outra metodologia de síntese para perovskitas suportadas, que possibilite a obtenção de fase perovskita mais homogeneamente distribuída sobre o suporte. Uma possibilidade viável pode ser a adição do suporte (*e.g.*, alumina) na etapa que envolve a mistura da solução de ácido cítrico, etileno glicol e sais metálicos precursores, conforme realizado por MOURA *et al.* (2008), afim de melhorar a distribuição da perovskita sobre o suporte.

O estudo quantitativo a partir dos dados de espectroscopia de absorção de raios-X para os catalisadores reduzidos em atmosfera de hidrogênio é fortemente recomendado, a fim de conhecer as características atômicas do sistema Co-Cu formado, como distâncias interatômicas, números de coordenação e estados de oxidação, elucidando por completo toda a transformação estrutural pela qual passa a perovskita.

Capítulo 5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALIFANTI, M., FLOREA, M., PÂRVULESCU, V.I., *et al.*, 2007, “Ceria-based oxides as supports for LaCoO₃ perovskite; catalysts for total oxidation of VOC”, *Applied Catalysis B*, v. 70, n. 1-4 (Jan), pp. 400-405.
- ALVAREZ, S. P. P., 1999, *Catalizadores del tipo perovskita para la oxidación de CO y gas natural*, Tese de D. Sc., Universidad Autonoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Madrid, Espanha.
- ARAUJO, G. C., PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G., *et al.*, 2005, “Characterization of precursors and reactivity of LaNi_{1-x}Co_xO₃ for the partial oxidation of methane”, *Catalysis Today*, v. 107–108, pp. 906–912.
- AU, C.T., CHEN, K.D., DAI, H.X., *et al.*, 1998, “Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethene over BaO-and BaBr₂-Modified Ho₂O₃ Catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 179, pp. 300-308.
- BADDOUR, C., BRIENS, C., 2005, “Carbon nanotube synthesis: A review”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 3, Review R3.
- BAKER, R. T. K., BARBER, M. A., HARRIS, *et al.*, 1972, “Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene”, *Journal of Catalysis*, v. 26, n. 1 (Jul), pp. 51-62.
- BATISTA, M. S., ASSAF, E. M., ASSAF, J. M., TICIANELLI, E. A., 2006, “Double bed reactor for the simultaneous steam reforming of ethanol and water gas shift reactions”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, n. 9 (Aug), pp. 1204-1209.
- BEDDEL, L., ROGER, A. C., ESTOURNES, C., KIENNEMANN, A., 2003, “Co⁰ from partial reduction of La(Co,Fe)O₃ perovskites for Fischer–Tropsch synthesis”, *Catalysis Today*, v. 85, n. 2-4 (Oct), pp. 207–218.

- BELIN, T., EPRON, F., 2005, “Characterization methods of carbon nanotubes: a review”, *Materials Science and Engineering B*, v. 119, n. 2 (May), pp. 105-118.
- BIAŁOBOK, B., TRAWCZYŃSKI, J., MIŚTA, W., ZAWADZKI, M., 2007, “Ethanol combustion over strontium- and cerium-doped LaCoO_3 catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 72, n. 3-4 (Mar), pp. 395-403.
- BOND, G. C., 1987, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, 2 ed., Oxford, Clarendon Press.
- BURDETT, J. K., KULKARNI, G. V., 1988, “Defect Patterns in Perovskites”, *Journal American Chemical Society*, v. 110, pp. 5361-5368.
- CIFÀ, F., DINKA, P., VIPARELLI, P., *et al.*, 2003, “Catalysts based on BaZrO_3 with different elements incorporated in the structure I: $\text{BaZr}_{(1-x)}\text{Pd}_x\text{O}_3$ systems for total oxidation”, *Applied Catalysis B*, v. 46, pp. 463–471.
- DAI H., RINZLER A. G., NIKOLAEV P., *et al.*, 1996, “Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide”, *Chemical Physics Letters*, v.260, pp.471–475.
- DELMOTTE, J. P. S., RUBIO, A., 2002, “Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners”, *Carbon*, v. 40, n. 10 (Aug), pp. 1729-1734.
- DING, F., BOLTON, K., ROSÉN, A., 2006, “Molecular dynamics study of bamboo-like carbon nanotube nucleation”, *Journal of Electronic Materials*, v. 35, n. 2, pp. 207-210.
- DUPUIS, A. C., 2005, “The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes - a review”, *Progress in Materials Science*, v. 50, n. 8, pp. 929-961.
- ECHCHAHED, B., KALIAGUINE, S., ALAMDARI, H., 2006, “Well dispersed Co^0 by reduction of LaCoO_3 perovskite”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 4, n. A29 (Sep).
- ENACHE, D. I., ROY-AUBERGER, M., REVEL, R., 2004, “Differences in the characteristics and catalytic properties of cobalt-based Fischer–Tropsch catalysts supported on zirconia and alumina”, *Applied Catalysis A*, v. 268, n. 1-2 (Aug), pp. 51-60.
- FARIA, W. L. S., 2007, *Produção de Hidrogênio por Reforma Autotérmica do Propano em Catalisadores $\text{Pd/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$* , 2007, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

- FERRI, D., FORNI, L., 1998, “Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides”, *Applied Catalysis B*, v. 16, n. 2 (Mar), pp. 119-126.
- FIGUEIREDO, J.L., RIBEIRO, F.R., 1987, *Catálise Heterogênea*, Lisboa/Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, pp. 166-168.
- FORNI, L., OLIVA, C., VATTI, F. P., *et al.*, 1996, “La-Ce-Co perovskites as catalysts for exhaust gas depollution”, *Applied Catalysis B*, v. 7, n. 3-4 (Jan), pp. 269-284.
- GALASSO, F.S., 1990, *Perovskites and High To Superconductors*, Amsterdam, Gordon and Breach Science Publishers.
- GALTAYRIES, A., BLANCO, G., CIFREDO, G.A., *et al.*, 1999, “XPS analysis and microstructural characterization of a Ce/Tb mixed oxide supported on a lanthana-modified transition alumina”, *Surface and Interface Analysis*, v. 27, n. 10 (Oct), pp. 941-949 .
- GAUDON, M., LABERTY-ROBERT, C., ANSART, F., STEVENS, P., ROUSSET, A., 2002, “Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 < x < 0.6$) powder by sol-gel processing”, *Solid State Sciences*, v. 4, n.1 (Jan), pp. 125–133.
- GELLINGS, P. J., BOUWMEESTER, H. J. M., 2000, “Solid state aspects of oxidation catalysis”, *Catalysis Today*, v. 58, n. 1 (Apr), pp. 1-53.
- GOLDWASSER, M. R., RIVAS, M. E., PIETRI, E., *et al.*, 2003, “Perovskites as catalysts precursors: CO_2 reforming of CH_4 on $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ (Ln = La, Sm, Nd)”, *Applied Catalysis A*, v. 255, n. 1 (Nov), pp. 45-57.
- GOLDWASSER, M. R., RIVAS, M. E., LUGO, M. L., *et al.*, 2005, “Combined methane reforming in presence of CO_2 and O_2 over $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ mixed-oxide perovskites as catalysts precursors”, *Catalysis Today*, v. 107-108 (Oct), pp. 106-113.
- GONÇALVES, V. L. C., 2006, *Acidez de Brønsted de Sólidos Ácidos: Um Estudo de Correlação Linear de Energia Livre Para Troca H/D*, Dissertação de M.Sc., IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- GONÇALVES, E. S., 2007, *Morfologia, estrutura e eletroquímica de carbono*, Tese de D.Sc., Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil.
- HANSTEEN, O. H., FJELLVAG, H., HAUBACK, B. C., 1998, “Crystal Structure and Magnetic Properties of $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 141, n. 2 (Dec), pp. 411-417.

- HE, C.N., ZHAO, N.Q., SHI, C.S., *et al.*, 2010, “An approach for obtaining the structural diversity of multi-walled carbon nanotubes on Ni/Al catalyst with low Ni content”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 489, n. 1 (Jan), pp. 20-25.
- HOLLADAY, J. D., HU, J., KING, D. L., WANG, Y., 2009, “An overview of hydrogen production technologies”, *Catalysis Today*, v. 139, pp. 244–260.
- HORN, R., WILLIAMS, K. A., DEGENSTEIN, N. J., *et al.*, 2007, “Methane catalytic partial oxidation on autothermal Rh and Pt foam catalysts: Oxidation and reforming zones, transport effects, and approach to thermodynamic equilibrium”, *Journal of Catalysis*, v. 249, pp. 380–393.
- HUANG, L., BASSIR, M., KALIAGUINE, S., 2005, “Reducibility of Co^{3+} in perovskite-type LaCoO_3 and promotion of copper on the reduction of Co^{3+} in perovskite-type oxides”, *Applied Surface Science*, v. 243, pp. 360–375.
- IVANOVA, S., SENYSHYN, A., ZHECHEVA, E., *et al.*, 2009, “Effect of the synthesis route on the microstructure and the reducibility of LaCoO_3 ”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 480, pp. 279-285.
- JACOBS, G., DAS, T. K., PATTERSON, P. M., *et al.*, 2003, “Fischer–Tropsch synthesis XAFS: XAFS studies of the effect of water on a Pt-promoted $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst”, *Applied Catalysis A*, v. 247, n. 2, (Jul), pp. 335-343.
- JORIO, A., PIMENTA, M. A., SOUZA, A. G., *et al.*, 2003, “Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering”, *New Journal of Physics*, v. 5, n. 139 (Oct), pp. 139.1-139.17.
- KHATTAK, C. P., WANG, F. F. Y., 1979, *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Eds. GESCHNEIDER, K. A. Jr., EYRING, L., Amsterdam, North-Holland Publisher.
- KIRCHNEROVA, J., ALIFANTI, M., DELMON, B., 2002, “Evidence of phase cooperation in the LaCoO_3 - CeO_2 - Co_3O_4 catalytic system in relation to activity in methane combustion”, *Applied Catalysis A*, v. 231, n. 1-2 (May), pp. 65-80.
- KUMAR, M., SRIKANTH, S., RAVIKUMAR, B., ALEX, T. C., DAS, S. K., 2009, “Synthesis of pure and Sr-doped LaGaO_3 , LaFeO_3 and LaCoO_3 and Sr,Mg-doped LaGaO_3 for ITSOFC application using different wet chemical routes”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 113, n. 2-3 (Feb), pp. 803–815.

- LAGO, R., BINI, G., PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G., 1997, “Partial oxidation of Methane to Synthesis Gas using LnCoO_3 Perovskites as Catalysts Precursors”, *Journal of Catalysis*, v. 167, pp. 198-209.
- LAMOUREUX, E., SERP, P., KALCK, P., 2007, “Catalytic Routes Towards Single Wall Carbon Nanotubes”, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, v. 49, n.3 , pp. 341-405.
- LEE, S., VOHS, J. M., GORTE, R. J., 2004, “A Study of SOFC Anodes Based on Cu-Ni and Cu-Co Bimetallics in CeO_2 -YSZ”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 151, pp. A1319-A1323.
- LEE, S., AHN, K., VOHS, J. M., GORTE, R. J., 2005, “Cu-Co Bimetallic Anodes for Direct Utilization of Methane in SOFCs”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 8, pp. A48-A51.
- LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOLA, G., VENTURELLI, B., 1998, “Surface area and pore texture of catalysts”, *Catalysis Today*, v. 41, n. 1-3 (May), pp. 207-219.
- LIANDER, H., 1929, “The utilisation of natural gases for the ammonia process”, *Transactions of the Faraday Society*, v. 25, pp. 462-472.
- LIN, C. R., SU, C. H., HUNG, C.H., *et al.*, 2005, “Characterization of bamboo-like CNTs prepared using sol-gel catalyst”, *Diamond & Related Materials*, v. 14, pp. 794– 797.
- LIN, J., YU, M., LIN, C., LIU, X., 2007, “Multiform Oxide Optical Materials via the Versatile Pechini-Type Sol-Gel Process: Synthesis and Characteristics”, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, pp. 5835-5845.
- LIOTTA, L. F., DI CARLO, G., LONGO, A., *et al.*, 2004, “Structural and morphological properties of Co-La catalysts supported on alumina/lanthana for hydrocarbon oxidation”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 345, (Oct), pp. 620-623.
- LITTLE, R. B., 2003, “Mechanistic Aspects of Carbon Nanotube Nucleation and Growth”, *Journal of Cluster Science*, v. 14, pp. 135-185.
- LOMBARDO, E. A., TANAKA, K., TOYOSHIMA, I., 1983, “XPS Characterization of reduced LaCoO_3 perovskite”, *Journal of Catalysis*, v. 80, n. 2 (Apr), pp. 340-349.

- MADELA, P. M., 2009, *Síntese de Nanotubos de Carbono (NTC) Empregando Co/CaCO₃ como catalisador*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.
- MAKSHINA, E.V., NESTERENKO, N.S., SIFFERT, S., *et al.*, 2008, “Methanol oxidation on LaCo mixed oxide supported onto MCM-41 molecular sieve”, *Catalysis Today*, v. 131, n. 1-4 (Fev), pp. 427-430.
- MAWDSLEY, J., FERRANDON, M., ROSSIGNOL, C., *et al.*, 2003, “Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies”, *Merit Review*, Berkeley.
- MAZALI, I. O., 1998, *Exafs como Técnica de Caracterização Estrutural de Materiais: Fundamentos Teóricos e Aplicações*, Exame Qualificação de D.Sc., Instituto de Química/UNICAMP, São Paulo, Brasil.
- MERCHAN-MERCHAN, W., SAVELIEV, A. V., KENNEDY, L., *et al.*, 2010, “Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures”, *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, n. 6 (Dec), pp. 696-727.
- MOODLEY, P., LOOS, J., NIEMANTSVERDRIET, J. W., *et al.*, 2009, “Is there a correlation between catalyst particle size and CNT diameter?”, *Carbon*, v. 47, n. 8 (Jul), pp. 2002-2013.
- MOURA, F. C. C., TRISTÃO, J. C., LAGO, R. M., MARTEL, R., 2008, “LaFe_xMo_yMn_zO₃ perovskite as catalyst precursors for the CVD synthesis of carbon nanotubes”, *Catalysis Today*, v. 133-135 (Apr-Jun), pp. 846-854.
- MÜLLER, S., STRIEBEL, K., HAAS, O., 1994, “La_{0,6}Ca_{0,4}CoO₃: a stable and powerful catalyst for bifunctional air electrodes”, *Electrochimica Acta*, v. 39, n. 11-12 (Aug), pp. 1661-1668.
- NAKAGAWA, K., ANZAI, K., MATSUI, N., *et al.*, 1998, “Effect of support on the conversion of methane to synthesis gas over supported iridium catalysts”, *Catalysis Letters*, v. 51, pp. 163–167.
- NATILE, M. M., UGEL, U., MACCATO, C., GLISENTI, A., 2007, “LaCoO₃: Effect of synthesis conditions on properties and reactivity”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 72, n. 3-4 (Mar), pp. 351–362.
- NAVARRO, R. M., ALVAREZ-GALVAN, M. C., VILLORIA, J. A., *et al.*, 2007, “Effect of Ru on LaCoO₃ perovskite-derived catalyst properties tested in oxidative

- reforming of diesel”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 73, n. 3-4 (May), pp. 247-258.
- NITADORI, T., MURAMATSU, M., MISONO, M., 1988, “The Valence Control and Catalytic Properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 61, pp. 3831-3837.
- NGUYEN, S. V., SZABO, V., TRONG On, D., KALIAGUINE, S., 2002, “Mesoporous silica supported LaCoO_3 perovskites as catalysts for methane oxidation”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 54, n. 1-2 (Jul), pp. 51-61.
- OLIVA, C., CAPPELLI, S., KRYUKOV, A., *et al.*, 2006, “Effect of preparation parameters on the properties of $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ catalysts: An EMR investigation”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 255, n. 1-2 (Aug), pp. 36–40.
- OLIVEIRA, B. L., 2009, *Síntese de Nanotubos de Carbono (NTC) por Deposição Química de Vapor Empregando Fe/CaCO₃ e Fe/NTC como catalisador*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.
- PADOVANI, C., FRANCHETTI, P., 1933, “Incomplete Oxidation of Methane With Oxygen and Air”, *Giorn. Chem. Ind. Appl. Catal.*, v. 15, pp. 429-432.
- PAN, C., LIU, Y., CAO, F., 2004, “Synthesis and growth mechanism of carbon nanotubes and nanofibers from ethanol flames”, *Micron*, v. 35, pp. 461–468.
- PAN, X. L., FAN, Z. L., CHEN, W., *et al.*, 2007, “Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles”, *Nature Materials*, v. 6, n.7, pp. 507-511.
- PASSOS, F. B., OLIVEIRA, E. R., MATTOS, L. V., NORONHA, F. B., 2006, “Effect of the support on the mechanism of partial oxidation of methane on platinum catalysts”, *Catalysis Letters*, v. 110, pp. 261-267.
- PATIL, K. C., ARUNA, S. T., MIMANI, T., 2002, “Combustion synthesis: an update”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 6, pp. 507-512.
- PERRY, R. H., GREEN, D.W., 1999, *Perry’s Chemical Engineering Handbook*, 7. ed., New York, The McGraw-Hill Companies.
- PHAM-HUU, C., VIEIRA, R., LOUIS, B., *et al.*, 2006, “About the octopus-like growth mechanism of carbon nanofibers over graphite supported nickel catalyst”, *Journal of Catalysis*, v. 240, n. 2 (Jun), pp. 194-202.

- PEÑA, M. A., GÓMEZ, J. P., FIERRO, J. L. G., 1996, “New catalytic routes for syngas and hydrogen production”, *Applied Catalysis A*, v. 144, n. 1-2 (Sep), pp. 7-57.
- PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G., 2001, “Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides”, *Chemical Reviews*, v. 101, n.7 (Jul), pp. 1981-2017.
- POPA, M., KAKIHANA, M., 2002, “Synthesis of lanthanum cobaltite (LaCoO₃) by the polymerizable complex route”, *Solid State Ionics*, v. 151, n. 1-4 (Nov), pp. 251-257.
- POPA, M., CALDERON-MORENO, J. M., 2009, “Lanthanum cobaltite nanoparticles using the polymeric precursor method”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, n. 11, pp. 2281–2287.
- PORTA, P., ROSSI, S., FATICANTI, M., *et al.*, 1999, “Perovskite-Type Oxides, I. Structural, Magnetic, and Morphological Properties of LaMn_{1-x}Cu_xO₃ and LaCo_{1-x}Cu_xO₃ Solid Solutions with Large Surface Area”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 146, n. 2 (Sep), pp. 291-304.
- PREDOANA, L., MALIC, B., KOSEC, M., *et al.*, 2007, “Characterization of LaCoO₃ powders obtained by water-based sol–gel method with citric acid”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, n. 13-15, pp. 4407–4411.
- PRETTRE, M., EICHNER, C., PERRIN, M., 1946, “The Catalytic Oxidation of Methane to Carbon Monoxide and Hydrogen”, *Transactions of the Faraday Society*, v. 42, pp. 335-340.
- PROFETI, L. P. R., TICIANELLI, E. A., ASSAF, E. M., 2008, “Co/Al₂O₃ catalysts promoted with noble metals for production of hydrogen by methane steam reforming”, *Fuel*, v. 87, n. 10-11, pp. 2076-2081.
- PROVENDIER, H., PETIT, C., ESTOURNÈS, C., *et al.*, 1999, “Stabilisation of active nickel catalysts in partial oxidation of methane to synthesis gas by iron addition”, *Applied Catalysis A*, v. 180, n. 1-2 (Apr), pp. 163-173.
- QI, A., WANG, S., FU, G., *et al.*, 2005, “La-Ce-Ni-O monolithic perovskite catalyst potential for gasoline autothermal reforming system”, *Applied Catalysis A*, v. 281, n. 1-2 (Mar), pp. 233-246.
- QUINELATO, A. L., LONGO, E. R., LEITE, M. I., *et al.*, 2001, “Synthesis and sintering of ZrO₂-CeO₂ powder by use of polymeric precursor based on Pechini process”, *Journal of Materials Science*, v. 36, pp. 3825-3830.

- RAO, C. N. R., GOPALAKRISHNAN, J., VIDYASAGAR, K., 1984, *Indian Journal of Chemistry*, Section A, v. 23A, pp. 265-284.
- REUEL, R. C., BARTHOLOMEW, C. H., 1984, “The stoichiometries of H₂ and CO adsorptions on cobalt: Effects of support and preparation”, *Journal of Catalysis*, v. 85, n. 1 (Jan), pp. 63-77.
- REN, W. C., CHENG, H. M., 2003, “Herringbone-type carbon nanofibers with a small diameter and large hollow core synthesized by the catalytic decomposition of methane”, *Carbon*, v. 41, n. 8, pp. 1657-1660.
- REY, J. F. Q., MUCCILLO, E. N. S., 2002, “Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-ítria”, *Cerâmica*, v. 48, n. 307 (Jul/Sep), pp. 157-162.
- ROGATIS, L., MONTINI, T., COGNIGNI, A., *et al.*, 2009, “Methane partial oxidation on NiCu-based catalysts”, *Catalysis Today*, v. 145, n. 1-2 (Jul), pp. 176-185.
- ROSMANINHO, M. G., TRISTÃO, J. C., MOURA, F. C. C., *et al.*, 2010, “Structural and surface analysis of unsupported and alumina-supported La(Mn,Fe,Mo)O₃ perovskite oxides”, *Anal Bioanal Chem.*, v. 396, pp. 2785–2795.
- RUCKENSTEIN, E., WANG, H.Y., 1999, “Effect of Support on Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Supported Rhodium Catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 187, n. 1 (Oct), pp. 151–159.
- RUCKENSTEIN, E., WANG, H.Y., 2002, “Carbon Deposition and Catalytic Deactivation during CO₂ Reforming of CH₄ over Co/ γ -Al₂O₃ Catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 205, n. 2 (Jan) pp. 289-293.
- SERP, P., CORRIAS, M., KALCK, P., 2003, “Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis”, *Applied Catalysis A*, v. 253, n. 2 (Oct), pp. 337-358.
- SHANNON, R. D., 1976, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallographica*, A32, pp. 751-767.
- SLAGTERN, A., OLSBYE, U., 1994, “Partial oxidation of methane to synthesis gas using La-M-O catalysts”, *Applied Catalysis A*, v. 110, n. 1 (Mar), pp. 99-108.
- SILVA, R. R. C. M., SCHMAL, M., FRETU, R., DALMON, J. A., 1993, “Effect of the support on the Fischer-Tropsch synthesis with Co/Nb₂O₅ catalysts”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 89(21), pp. 3975-3980.

- SIS, L. B., WIRTZ, G. P., SORENSON, S. C., 1973, “Structure and properties of reduced LaCoO_3 ”, *Journal of Applied Physics*, v. 44, n. 12 (Dec), pp. 5553-5559.
- TABATA, K., MATSUMOTO, I., KOHIKI, S., *et al.*, 1987, “Catalytic properties and surface states of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ”, *Journal of Materials Science*, v. 22, pp. 4031-4035.
- THIELE, D., LOPEZ-CAMACHO COLMENAREJO, E., GROBETY, B., *et al.*, 2009, “Synthesis of carbon nanotubes on $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ as substrate”, *Diamond and Related Materials*, v. 18, n. 1 (Jan), pp. 34-38.
- TIEN-THAO, N., ALAMDARI, H., ZAHEDI-NIAKI, M. H., KALIAGUINE, S., 2006, “ $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite catalysts for higher alcohol synthesis”, *Applied Catalysis A*, v. 311 (Sep), pp. 204-212.
- TREACY, M. M. J., EBBESEN, T. W., GIBSON, J. M., 1996, “Exceptionally high Young’s modulus observed for individual carbon nanotubes”, *Nature*, v. 381, pp. 678-680.
- TSANG, S. C., CLARIDGE, J. B., GREEN, M. L. H., 1995, “Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas”, *Catalysis Today*, v. 23, pp. 3-15.
- TWIGG, M. V., SPENCER, M. S., 2003, “Deactivation of copper metal catalysts for methanol decomposition, methanol steam reforming and methanol synthesis”, *Topics in Catalysis*, v. 22, n. 3-4, pp. 191-203.
- TWU, J. GALLAGHER, P. K., 1993, *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*, Marcel Dekker, Inc., pp. 1-2.
- VIPARELLI, P., VILLA, P., BASILE, F., *et al.*, 2005, “Catalyst based on BaZrO_3 with different elements incorporated in the structure. II: $\text{BaZr}_{(1-x)}\text{Rh}_x\text{O}_3$ systems for the production of syngas by partial oxidation of methane”, *Applied Catalysis A*, v. 280, pp. 225–232.
- VILLORIA, J. A., ALVAREZ-GALVAN, M. C., NAVARRO, R. M., *et al.*, 2008, “Zirconia-supported LaCoO_3 catalysts for hydrogen production by oxidative reforming of diesel: Optimization of preparation conditions”, *Catalysis Today*, v. 138, n. 3-4 (Nov.), pp. 135–140.
- WEN, Y., ZHANG, C., HE, H., *et al.*, 2007, “Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ perovskites”, *Catalysis Today*, v. 126, n. 3-4 (Aug), pp. 400-405.

- XIAODING, X., DOESBURG, E. B. M., SCHOLTEN, J. J. F., 1987, “Synthesis of higher alcohols from syngas - recently patented catalysts and tentative ideas on the mechanism”, *Catalysis Today*, v. 2, n. 1 (Dec), pp. 125-170.
- XIONG, J., BORG, Ø., BLEKKAN, E. A., HOLMEN, A., 2008, “Hydrogen chemisorption on rhenium-promoted γ -alumina supported cobalt catalysts”, *Catalysis Communications*, v. 9, n. 14 (Aug), pp. 2327-2330.
- XU, E., WEI, J., WANG, K., *et al.*, 2010, “Doped carbon nanotube array with a gradient of nitrogen concentration”, *Carbon*, v. 48, n. 11 (Sep), pp. 3097-3102.
- YORK, A. P. E., XIAO, T., GREEN, M. L. H., 2003, “Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas” *Topics in Catalysis*, v. 22, n. 3-4, pp. 345-358.
- YOSHIDA, H., TAKEDA, S., UCHIYAMA, T., *et al.*, 2008, “Atomic-scale in-situ observation of carbon nanotube growth from solid state iron carbide nanoparticles”, *Nano Letters*, v. 8, n. 7, pp. 2082-2086.
- ZUEV, A. Y., PETROV., A. N., VYLKOV, A. I., 2007, “Oxygen nonstoichiometry and defect structure of undoped and doped lanthanum cobaltites”, *Journal of Material Science*, v. 42, pp. 1901-1908.

A.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES (Primeira Síntese)

Os catalisadores propostos, LaCoO_3 , $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$, $\text{LaCo}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ foram preparados de acordo com a descrição do item “3.1.1. Primeira síntese” do Capítulo 3 – Metodologia Experimental, e as caracterizações realizadas com esses materiais são apresentadas neste Apêndice. Em função das propriedades obtidas, especialmente a segregação dos dopantes Ce e Cu, optou-se por se proceder a uma nova síntese (descrita no item “3.1.2. Segunda síntese”), e, por este motivo, a experiência vivenciada durante a primeira síntese envolvendo os catalisadores LaCoO_3 , $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$, $\text{LaCo}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ foi documentada apenas como Apêndice, na forma dos resultados de caracterização.

A.1.1. Análise Termogravimétrica e Fisissorção de N_2

Durante o preparo dos catalisadores, quantidade considerável de ácido cítrico, etileno glicol, água e íons nitrato compõem o material precursor. A análise termogravimétrica (TGA/DTA) do pó precursor de LaCoO_3 (resina seca em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$) indica uma perda total em massa de 74,7%, ocorrendo em 4 etapas de degradação conforme sugerido pela derivada dos dados de TG, *i.e.*, DTG. Os resultados de TGA e DTA são apresentados na Figura A.1 e resumidos na Tabela A.1.

A primeira e segunda etapas correspondem juntas a uma perda de massa de pouco mais de 40% e apresentam nessa faixa de temperatura transformações exotérmicas, segundo a curva de DTA. A terceira etapa de decomposição mostra a maior perda de massa, 32,3%, e o pico exotérmico mais intenso. Por fim, a última etapa ocorre suavemente eliminando 1,2% da massa inicial. De acordo com GAUDON *et al.* (2002) as perdas de massa envolvidas na síntese de perovskitas que empregam a rota sol-gel (método de Pechini), fazendo uso de ácido cítrico e etileno glicol, são atribuídas à decomposição de todos os produtos orgânicos presentes. Esses autores obtiveram também 4 etapas de decomposição para perovskitas LaSrMnO_3 sintetizadas por metodologia semelhante a empregada neste trabalho e verificaram somente a saída de CO_2 e NO_2 por espectrometria de massas durante a TGA.

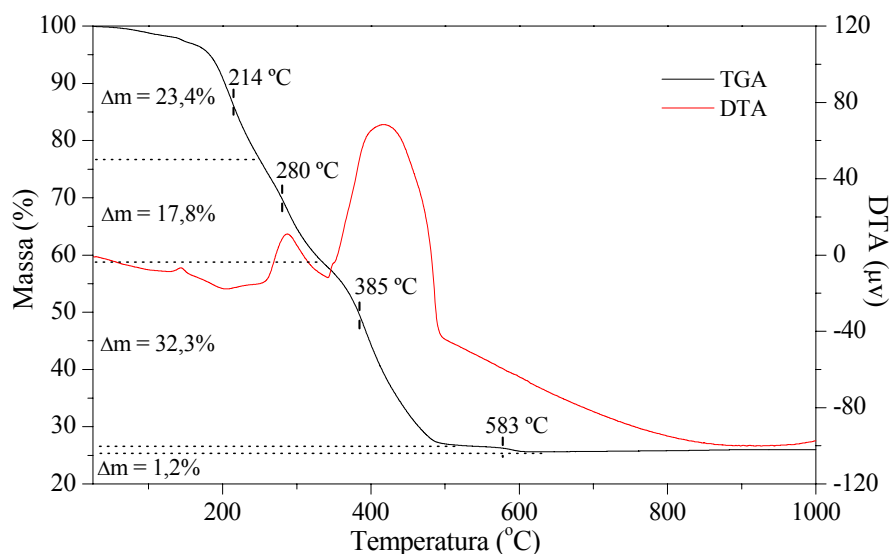


Figura A.1 – Variação da massa em função da temperatura para o precursor de LaCoO_3 (resina seca em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$). Taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ sob vazão de $13\% \text{ O}_2/\text{N}_2$.

Tabela A.1 – Resultados obtidos pelas técnicas de TGA/DTA para LaCoO_3 .

Técnica	Característica do evento	Etapas de decomposição			
		1	2	3	4
TGA/DTG	Temperatura inicial ($^\circ\text{C}$)	60	250	332	519
	Temperatura de máxima intensidade ($^\circ\text{C}$)	214	280	385	583
	Temperatura final ($^\circ\text{C}$)	250	332	519	610
	Perda de massa	23,4%	17,8%	32,3%	1,2%
DTA	Característica do pico	exotérm.	exotérm.	exotérm.	-
	Temperatura de máxima intensidade ($^\circ\text{C}$)	144	287	418	-

POPA e KAKIHANA (2002) afirmam que a perda de massa até $180\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre principalmente devido à desidratação e evaporação de compostos orgânicos voláteis, seguida de uma perda mais significativa até $470\text{ }^\circ\text{C}$ atribuída à decomposição e combustão da maioria das espécies orgânicas no precursor, dando lugar às ligações entre íons metálicos e oxigênio para a formação de um produto de decomposição intermediário. Conforme esses autores, a pequena perda de massa em temperaturas superiores, no caso de LaCoO_3 correspondendo à etapa 4 em torno de $583\text{ }^\circ\text{C}$, pode ser

devido à decomposição de orgânicos residuais ou carbonatos envolvidos na formação do produto intermediário. Os resultados aqui obtidos também são muito similares aos relatados por PREDOANA *et al.* (2007).

Portanto, os resultados de TGA/DTA indicam que temperaturas de calcinação na faixa da terceira etapa de decomposição são adequadas para eliminar grande parte da matéria orgânica. Adotou-se uma etapa de pré-calcinação a 450 °C e posteriormente uma calcinação em maior temperatura (900 °C), a fim de promover a cristalização do intermediário obtido após a pré-calcinação e obtenção da estrutura óxida perovskita.

Os óxidos LaCoO_3 , $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$, $\text{LaCo}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ então calcinados foram submetidos à fisissorção de N_2 e apresentaram área específica inferior a 10 m^2/g . PEÑA e FIERRO (2001) afirmam que as diversas metodologias de preparo de óxidos mistos que lidam com decomposição térmica na faixa de temperatura de 700 a 950 °C resultam em áreas específicas geralmente inferiores a 10 m^2/g devido à impossibilidade de se obter alta porosidade nessas temperaturas. Diversos trabalhos na literatura empregaram a síntese de perovskitas com temperaturas de calcinação iguais ou superiores a 700 °C e resultaram em valores baixos de área, entre eles KUMAR *et al.* (2009), WEN *et al.* (2007), GOLDWASSER *et al.* (2005).

A.1.2. Difração de Raios-X (DRX)

Os materiais sintetizados e calcinados foram estudados por difração de raios-X e os dados refinados segundo a metodologia de Rietveld. O conjunto de difratogramas dos catalisadores são ilustrados na Figura A.2 e os difratogramas individualmente refinados são mostrados na Figura A.3. Maiores detalhes obtidos com o tratamento de dados, assim como as incertezas e indicadores estatísticos do refinamento estão na Tabela A.2.

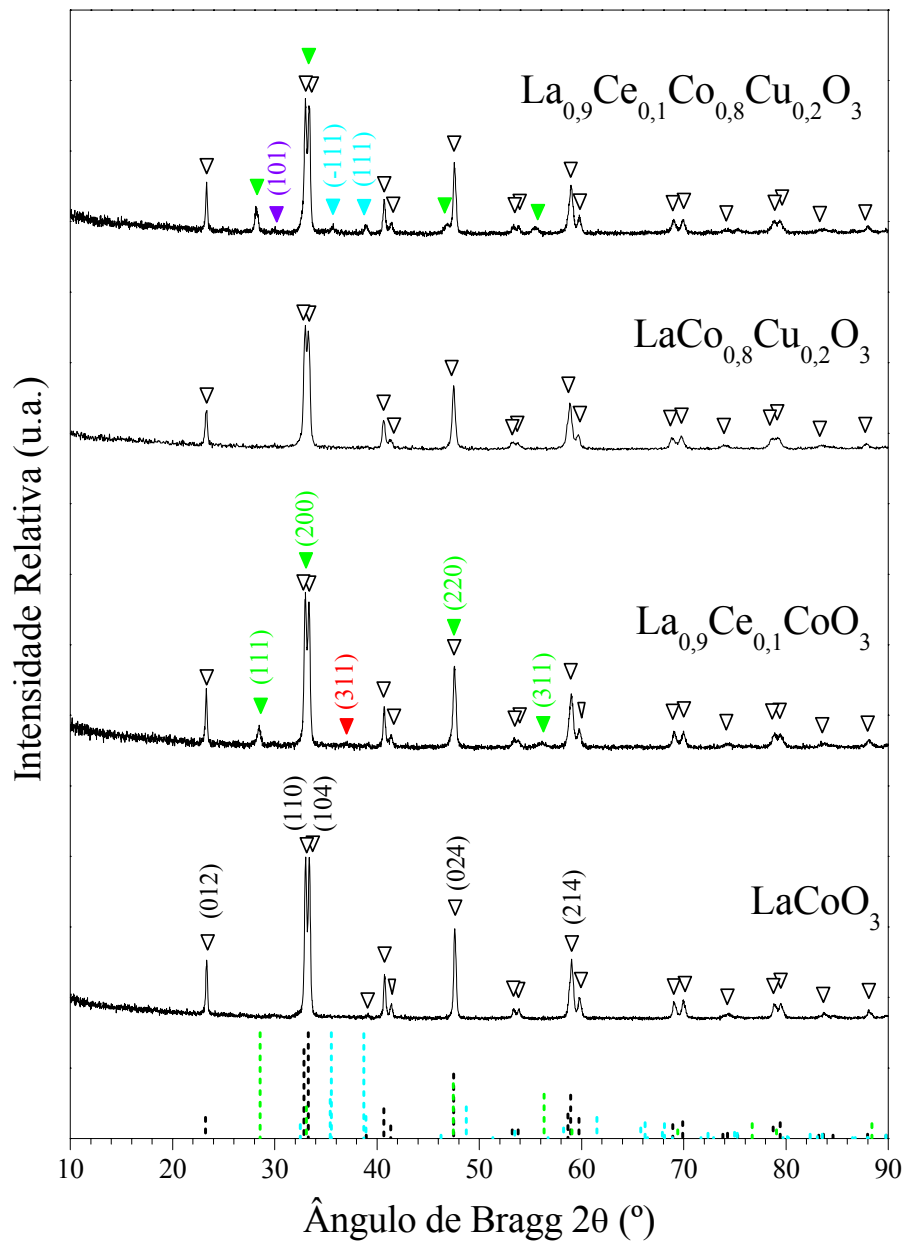


Figura A.2 – Difratomogramas dos catalisadores após síntese. Os principais picos estão marcados com seus respectivos índices de Miller. Os picos indicados correspondem às fases: (▽) LaCoO_3 JCPDS 48-0123, (▼) CeO_2 JCPDS 34-0394, (▼) CuO JCPDS 48-1548, (▼) Co_3O_4 JCPDS 42-1467 e (▼) La_2O_3 JCPDS 05-0602. As linhas pontilhadas nas cores preta, verde e azul correspondem aos padrões de difração das fases LaCoO_3 , CeO_2 e CuO , respectivamente.

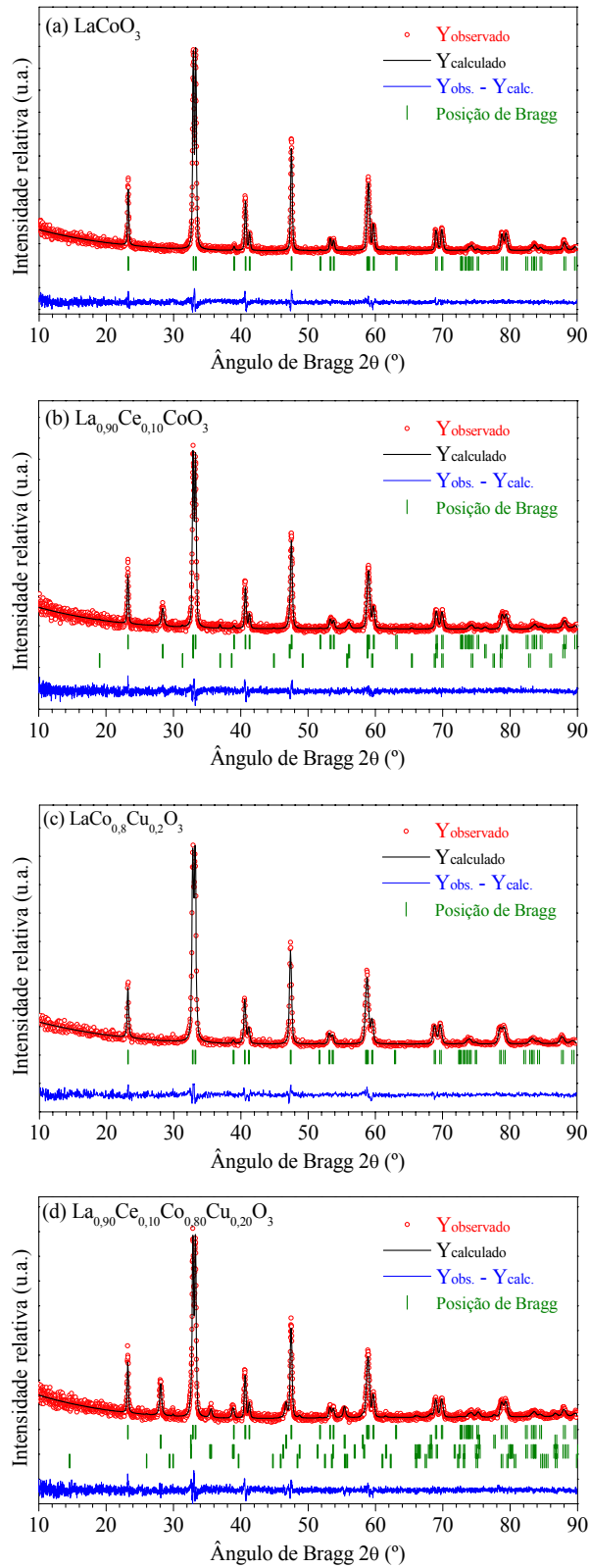


Figura A.3 – Tratamento de dados pelo método de Rietveld para os catalisadores referentes à primeira síntese.

Apêndice A – Primeira síntese dos catalisadores

Tabela A.2 – Resultados obtidos por tratamento de dados, por meio do método de Rietveld, para os catalisadores LaCoO₃, La_{0,9}Ce_{0,1}CoO₃, LaCo_{0,8}Cu_{0,2}O₃ e La_{0,9}Ce_{0,1}Co_{0,8}Cu_{0,2}O₃ sintetizados pela rota do complexo polimerizável (**primeira síntese**) e calcinados a 900 °C.

Amostra	Fases presentes	Teor mássico (%)	Estrutura	Grupo espacial	Parâmetros de célula unitária (Å)			Volume de célula (Å ³)
					a	b	c	
LaCoO ₃	LaCoO ₃	100,00 ±1,08	Romboédrica	R-3c	5,44067 (36)	5,44067 (36)	13,11388 (102)	336,176 (42)
La _{0,9} Ce _{0,1} CoO ₃	La _{0,99} Ce _{0,01} CoO ₃	90,78±1,30	Romboédrica	R-3c	5,43950 (48)	5,43950 (48)	13,11415 (135)	336,039 (54)
	Ce _{0,90} La _{0,10} O _{1,95}	6,99±0,35	Cúbica	Fm-3m	5,43975 (168)	5,43975 (168)	5,43975 (168)	160,967 (87)
	Co ₃ O ₄	2,22±0,37	Cúbica	Fd-3m	8,07278 (627)	8,07278 (627)	8,07278 (627)	526,102 (708)
LaCo _{0,8} Cu _{0,2} O ₃	LaCo _{0,8} Cu _{0,2} O ₃	100,00±1,86	Romboédrica	R-3c	5,45636 (84)	5,45636 (84)	13,15536 (246)	339,187 (99)
La _{0,9} Ce _{0,1} Co _{0,8} Cu _{0,2} O ₃	La _{0,99} Ce _{0,01} CoO ₃	81,43±1,14	Romboédrica	R-3c	5,44661 (51)	5,44661 (51)	13,12522 (144)	337,202 (57)
	Ce _{0,73} La _{0,27} O _{1,86}	9,35±0,27	Cúbica	Fm-3m	5,50007 (105)	5,50007 (105)	5,50007 (105)	166,382 (54)
	CuO	8,89±0,64	Monoclínica	C 2/c	4,68812 (819)	3,41508 (444)	5,14111 (891)	81,180 (225)
	La ₂ O ₃	0,33±0,12	Hexagonal	P-3m1	3,95526 (1188)	3,95526 (1188)	6,07662 (3495)	82,327 (588)

Os erros envolvidos nos cálculos de parâmetros são apresentados entre parênteses e se referem aos algarismos sublinhados.

Amostra	Fases presentes	(h k l)	2θ (°)	FWHM	L _{hkl} (nm)	Indicadores Estatísticos do Refinamento				
						R _p (%)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	R _{Bragg} (%)	χ ²
LaCoO ₃	LaCoO ₃	0 1 2	23,227	0,204637	69,7	2,59	3,41	4,53	3,84	0,566
La _{0,9} Ce _{0,1} CoO ₃	La _{0,99} Ce _{0,01} CoO ₃	0 1 2	23,231	0,226578	58,5	3,42	4,42	4,30	4,56	1,06
	Ce _{0,90} La _{0,10} O _{1,95}	1 1 1	28,397	0,406773	25,6	3,42	4,42	4,30	5,79	1,06
	Co ₃ O ₄	3 1 1	36,899	0,167474	106,0	3,42	4,42	4,30	32,7	1,06
LaCo _{0,8} Cu _{0,2} O ₃	LaCo _{0,8} Cu _{0,2} O ₃	0 1 2	23,157	0,252546	49,2	2,72	3,52	4,95	4,22	0,506
La _{0,9} Ce _{0,1} Co _{0,8} Cu _{0,2} O ₃	La _{0,99} Ce _{0,01} CoO ₃	0 1 2	23,203	0,217438	62,7	3,79	4,88	4,77	3,29	1,05
	Ce _{0,73} La _{0,27} O _{1,86}	1 1 1	28,077	0,326614	34,2	3,79	4,88	4,77	8,13	1,05
	CuO	-1 1 1	35,579	0,301826	38,9	3,79	4,88	4,77	16,8	1,05
	La ₂ O ₃	1 0 1	29,921	0,166056	106,0	3,79	4,88	4,77	32,8	1,05

L_{hkl} = tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer para o plano cristalográfico (h k l) cujo pico se localiza em 2θ e tem largura a meia altura representada por FWHM; R_{Bragg} = fator de Bragg; R_p = fator de perfil; R_{wp} = fator ponderado, R_{exp} = fator esperado.

As informações mais relevantes da Tabela A.2 foram resumidas na Tabela A.3 a seguir, afim de facilitar as comparações.

Tabela A.2 – Resultados obtidos a partir dos difratogramas da Figura A.2

Catalisador	Fases presentes	Teor mássico da fase (%)	Parâmetros de célula unitária (Å)			$L_{hkl}^{(*)}$ (nm)
			a	b	c	
LaCoO ₃	LaCoO ₃	100	5,44067	a	13,11388	$L_{012} = 69,7$
La _{0,9} Ce _{0,1} CoO ₃	La _{0,99} Ce _{0,01} CoO ₃	90,8	5,43950	a	13,11415	$L_{012} = 58,5$
	Ce _{0,90} La _{0,10} O _{1,95}	7,0	5,43975	a	a	$L_{111} = 25,6$
	Co ₃ O ₄	2,2	8,07278	a	a	$L_{311} = 106,0$
LaCo _{0,8} Cu _{0,2} O ₃	LaCo _{0,8} Cu _{0,2} O ₃	100	5,45636	a	13,15536	$L_{012} = 49,2$
La _{0,9} Ce _{0,1} Co _{0,8} Cu _{0,2} O ₃	La _{0,99} Ce _{0,01} CoO ₃	81,4	5,44661	a	13,12522	$L_{012} = 62,7$
	Ce _{0,73} La _{0,27} O _{1,86}	9,4	5,50007	a	a	$L_{111} = 34,2$
	CuO	8,9	4,68812	3,41508	5,14111	$L_{-111} = 38,9$
	La ₂ O ₃	0,3	3,95526	3,95526	6,07662	$L_{101} = 106,0$

(*) Tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer para o pico referente ao plano cristalográfico hkl ; os valores dos parâmetros de célula b e c indicados por “a” possuem o mesmo valor do parâmetro calculado a .

Todos os catalisadores exibiram alta cristalinidade e LaCoO₃ e LaCo_{0,8}Cu_{0,2}O₃ formaram apenas a fase perovskita. A substituição parcial de cobalto por cobre, para o último catalisador, é evidenciada pelo aumento nos parâmetros de célula provocado pela diferença nos raios iônicos desses metais, visto que o raio de Cu²⁺ hexacoordenado (situação do sítio B da perovskita) corresponde a 0,73 Å, enquanto Co³⁺, na mesma posição, a 0,61 Å (SHANNON, 1976). Essa observação está em acordo ao obtido por PORTA *et al.* (1999) e TIEN-THAO *et al.* (2006).

Os catalisadores contendo cério apresentaram segregação de fases. Para La_{0,9}Ce_{0,1}CoO₃, a segregação de cério foi praticamente total na forma de CeO₂,

conforme sugerem os picos indicados no difratograma da Figura A.2. Desde que Ce não substitui La na formação da perovskita, cobalto fica em excesso em relação à lantânio e segrega parcialmente como Co_3O_4 . No entanto, os parâmetros de célula de CeO_2 correspondem à formação de uma solução sólida $\text{Ce}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{O}_{1,95}$. Nesse tipo de solução sólida, a célula unitária (no caso CeO_2) sofre uma expansão com a mudança de composição (inserção de La), de forma que a variação do tamanho da célula unitária com o teor do dopante obedece, muitas vezes, a uma relação linear conhecida como lei de Vegard.

Essa lei é uma generalização aplicada a soluções sólidas formadas pela distribuição aleatória de íons e assume que a variação nos parâmetros de rede da célula unitária com a composição é governada somente pelos tamanhos dos átomos ou íons ativos (REY e MUCCILLO, 2002). A relação linear obtida entre parâmetro de célula e composição da solução sólida $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ é ilustrada na Figura A.4 abaixo.

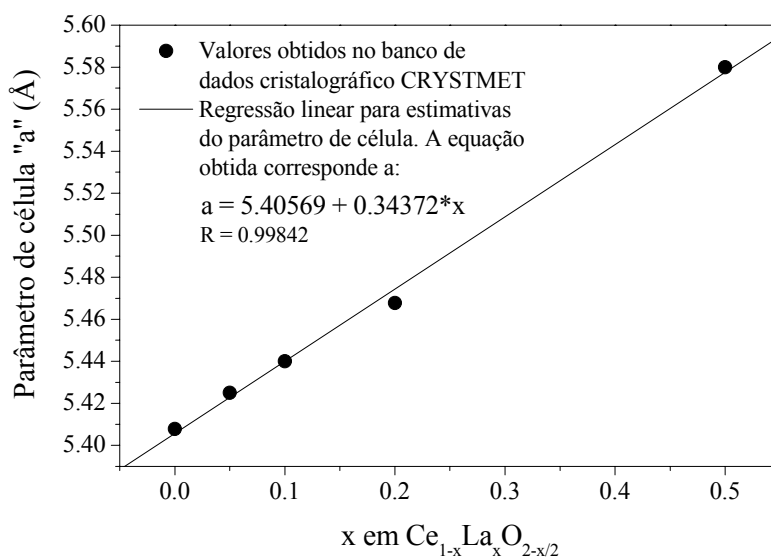


Figura A.4 – Variação do parâmetro da célula unitária com o teor do dopante lantânio para a solução sólida $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$. Linearidade conhecida como lei de Vegard. Os valores dos parâmetros de célula indicados por pontos no gráfico e utilizados para se obter a relação linear “ $a = 5,40569 + 0,34372 * x$ ”, foram obtidos do banco de dados CRYSTMET[®] (*), acessado por meio do “Portal da Pesquisa” em <http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>, em julho de 2010.

OBS: (*) CRYSTMET[®] é uma base de dados com informações cristalográficas criticamente avaliadas de metais, ligas, compostos intermetálicos e minerais. Criado em 1960 por Cromer e Larson em Los Alamos, seu desenvolvimento foi continuado pelo *National Research Council of Canada*. Em 1996 a produção e disseminação do CRYSTMET[®] foram transferidas para *Toth Information Systems* (<http://www.tothcanada.com/databases.htm>, acessado em 10/09/2010 às 14h15).

A partir desta informação e de um balanço de massa para os teores encontrados com o tratamento de dados é possível inferir que o catalisador $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$ é composto pelas seguintes fases: $\text{La}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{CoO}_3 + \text{Ce}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{O}_{1,95} + \text{Co}_3\text{O}_4$, cujas teores para cada metal estão em bom acordo com os resultados de FRX (diferença relativa de no máximo 3%). Essas fases são listadas na Tabela A.2.

Por fim, o difratograma de $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ sugere a segregação de cério e cobre como CeO_2 e CuO , respectivamente, conforme indicado na Figura A.2. Porém, os parâmetros de célula “a” e “b” da fase CeO_2 tiveram um aumento significativo em relação àqueles de CeO_2 (na realidade $\text{Ce}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{O}_{1,95}$) no catalisador $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$. Dado o maior raio iônico de La^{3+} em relação a Ce^{4+} , *i.e.*, 1,36 e 1,14 Å (SHANNON, 1976), esse fato sugere a formação de uma solução sólida $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$, que para parâmetros de célula unitária iguais $a = 5,50007$ Å corresponderia a $\text{Ce}_{0,73}\text{La}_{0,27}\text{O}_{1,86}$. Com a segregação de cério e cobre, o metal lantânio fica em excesso em relação ao cobalto e segrega parcialmente como La_2O_3 . Um balanço de massa para os teores obtidos com o tratamento de dados se mostra em bom acordo com os resultados de FRX (diferenças inferiores a 3,7%) e sugere a formação das fases com a seguinte estequiometria: $\text{La}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{CoO}_3 + \text{Ce}_{0,73}\text{La}_{0,27}\text{O}_{1,86} + \text{CuO} + \text{La}_2\text{O}_3$.

Em relação ao tamanho médio de cristalito, a fase perovskita de todos os precursores catalíticos apresentaram a mesma ordem de grandeza, com incerteza menor do que 12%. As fases segregadas Co_3O_4 em $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$ e La_2O_3 em $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ resultaram nos maiores tamanhos de cristalito ($L_{hkl} > 100$ nm), porém a incerteza associada ao cálculo é estimada ser desta mesma ordem de grandeza, justificada pelo fato do teor de tais fases e o pico de difração serem muito pequenos.

Portanto, prevaleceu a segregação de fases nos catalisadores contendo cério, havendo baixa inserção deste elemento na rede da perovskita. O limite de solubilidade de cério em $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ é um assunto controverso na literatura, desde que alguns autores apontam para um limite máximo de $x = 0,05$ e outros para $x = 0,10$. WEN *et al.* (2007) obtiveram como limite de solubilidade de Ce em $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ o valor de $x \leq 0,1$ para amostras preparadas pelo método do citrato e calcinadas a $700\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$. OLIVA *et al.* (2006) compararam diferentes métodos de síntese de $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$ e obtiveram fase perovskita única para a pirólise da solução contendo os precursores metálicos, mas formação de CeO_2 ao empregar o método sol-gel tradicional com $T_{\text{calc.}} = 800\text{ }^\circ\text{C}/8\text{ h}$. Outros autores também verificaram a segregação de CeO_2 para amostras de $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$ sintetizadas pelo método do citrato amorfo e calcinadas a 580 e $800\text{ }^\circ\text{C}$ (FERRI *et al.*, 1998).

Para menores teores de cério, KIRCHNEROVA *et al.* (2002) conseguiram a formação de perovskita com fase única em $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{CoO}_3$ calcinada a $700\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ h}$. De acordo com FERRI *et al.* (1998) e FORNI *et al.* (1996), a solubilidade de Ce em $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ é limitada a $x \leq 0,05$, tendo influência do método de preparação e das temperaturas de calcinação empregadas.

Por outro lado, a solubilidade de cobre em $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ é maior e relatada com sucesso na literatura. PORTA *et al.* (1999) obtiveram a formação de fase única para este sistema, com $x = 0,2$, sintetizado pelo método do citrato e calcinado tanto a 650 quanto a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas. No entanto, esses autores obtiveram tamanho de cristalito para LaCoO_3 e $\text{LaCo}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ após calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$ de $99,0\text{ nm}$, que é um valor maior do que o obtido no presente trabalho. Isso sugere que o emprego de etileno glicol como agente polimerizante permitiu a imobilização dos complexos metálicos e quelatos, evitando a sinterização das partículas formadas durante a calcinação.

Outras metodologias como a síntese mecânica conhecida por mistura reativa, empregada no preparo de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1$ e $0,2$) levou à formação de óxidos parcialmente substituídos, com presença de CuO e até Co_3O_4 (TIEN-THAO *et al.*, 2006). Portanto, a rota do complexo polimerizável empregada aqui, mostrou-se adequada para a obtenção da perovskita $\text{LaCo}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$, ao promover a substituição metálica desejada sem a formação de fases extras de cobre.

Entretanto, esperava-se que todas as perovskitas tivessem formação de fase única ao se adotar a rota do complexo polimerizável como metodologia de síntese, pois de acordo com POPA e KAKIHANA (2002) este método é menos suscetível à segregação de partículas, desde que há a formação de uma rede polimérica rígida comportando os complexos “metal-ácido cítrico”, fato que não ocorre para o método do citrato amorfo.

No entanto, outros fatores podem ter influenciado a obtenção de óxidos segregados, como a elevada temperatura de calcinação usada, tempo de calcinação ou inadequadas quantidades de ácido cítrico e etileno glicol. Possivelmente as condições de síntese não foram as mais apropriadas para proporcionar a criação de vacâncias ou efeitos de compensação de carga nos cátions, que permitissem a acomodação de cério na estrutura de $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{CoO}_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{Co}_{0,80}\text{Cu}_{0,20}\text{O}_3$ e cobre na rede deste último.

A.1.3. Proposta de alteração do método de síntese

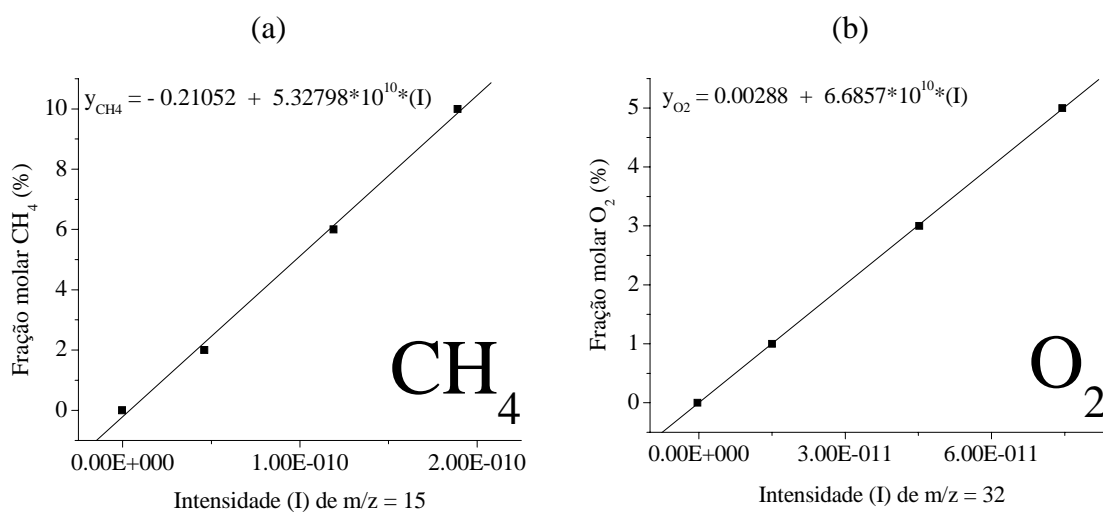
Propôs-se, então, algumas alterações na metodologia de síntese tais como a redução na quantidade de ácido-cítrico (AC) para satisfazer a relação molar AC:Metais = 1:1 (antes 2:1), conforme sugerido por PREDANOVA *et al.* (2007) e NATILE *et al.* (2007). As calcinações tiveram o tempo reduzido a fim de minimizar a exposição do material às elevadas temperaturas; a pré-calcinação passou a 2 horas e a ser realizada sob fluxo de ar sintético (não mais em mufla) e a calcinação a 900 °C, 3 horas e não mais 6 (KUMAR *et al.*, 2009). Além disso, o teor de cério em $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ foi reduzido para $x = 0,05$ com o intuito de se alcançar a solubilidade deste metal na rede da perovskita, conforme obtido por KIRCHNEROVA *et al.* (2002).

Catalisadores foram sintetizados adotando-se as modificações acima propostas e suas caracterizações são discutidas no decorrer do Capítulo 4 – Resultados e Discussões.

Calibração por Concentração:

Esta calibração consiste em correlacionar os sinais individuais de cada componente envolvido nas reações (CH_4 , O_2 , H_2 , CO , CO_2 e H_2O) com a sua concentração, dada a direta proporcionalidade do sinal à fração molar do composto quando a mistura está diluída. Para tal fim, varia-se a concentração de cada componente diluindo-o em He. É importante salientar que esta metodologia não leva a uma quantificação exata, pois existe um erro associado à interferência de um composto no outro quando se tem a mistura reacional com a presença dos vários compostos (dada que a calibração é individualmente realizada para os diferentes elementos). Além disso, o sinal gerado para cada composto pode variar diariamente em função da corrente elétrica no detector e abertura da *leak valve*. Por isso, os perfis são tidos como semi quantitativos e representam uma aproximação à condição quantitativa real.

A medição de cada concentração no espectrômetro de massa (mede-se diferentes concentrações conhecidas) gera uma equação na forma $y_i = a + b \cdot I$, permitindo, então, a determinação da fração molar y do composto i em uma mistura reacional, dentro de uma escala de intensidade I averiguada, sendo a e b os parâmetros da equação obtida a partir dos dados experimentais da calibração. As figuras abaixo mostram os resultados obtidos nas calibrações dos componentes de interesse.



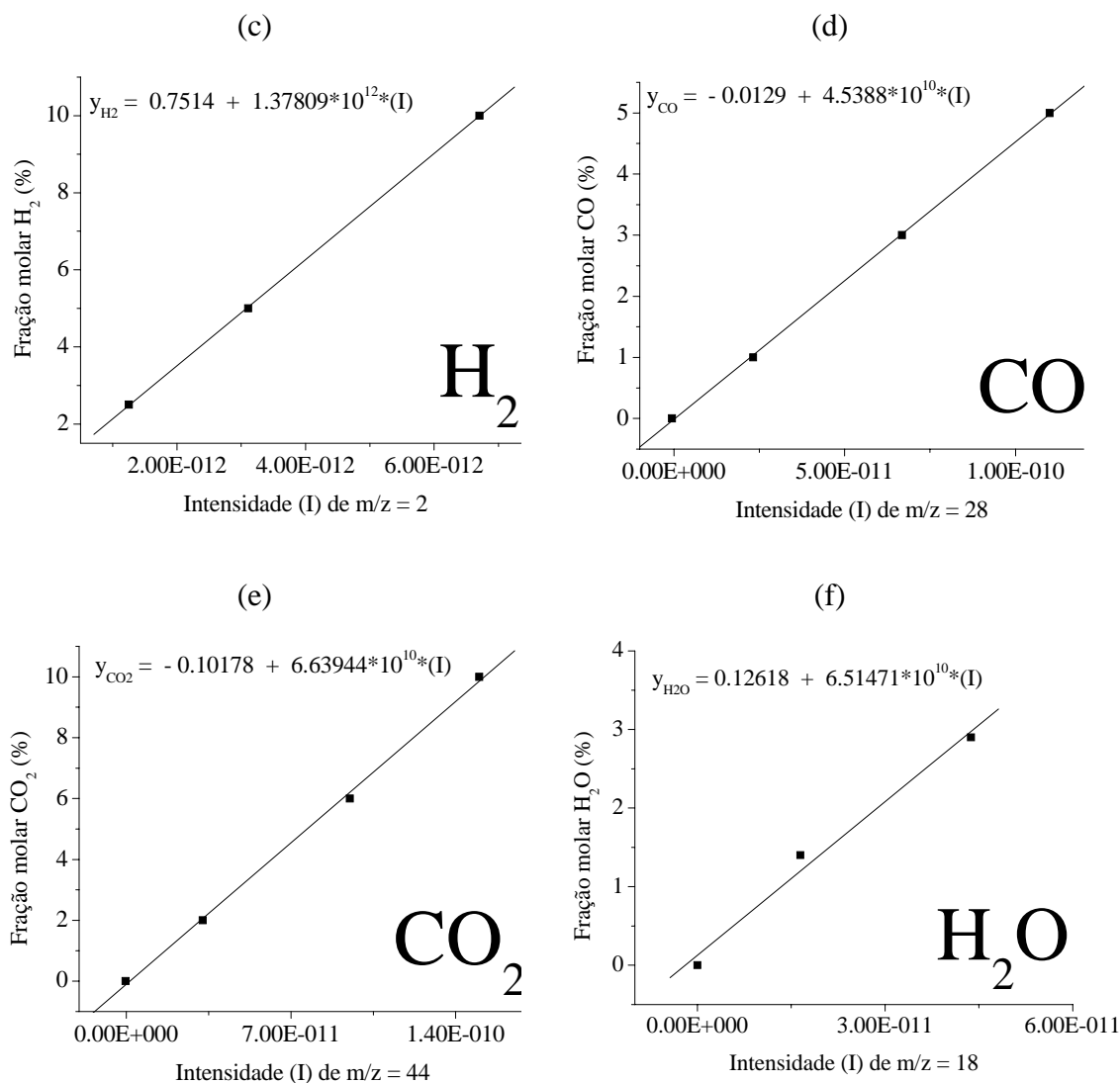


Figura A1 – Calibração dos compostos CH₄ (a), O₂ (b), H₂ (c), CO (d), CO₂ (e), H₂O (f) na espectrometria de massa (calibração por concentração).

Diariamente eram verificadas algumas concentrações para diferentes compostos com o intuito de constatar a correspondência do sinal com a calibração prévia realizada. O que se constatou foi uma boa reprodutibilidade e estabilidade do equipamento, que levou à variação muito baixa nos sinais ao decorrer dos dias em que os experimentos de TPSR foram realizados. Esse fato confere à análise uma boa confiança nos resultados obtidos, mas vale destacar o caráter semiquantitativo dos experimentos, devido às limitações da metodologia para uma real quantificação dos compostos.

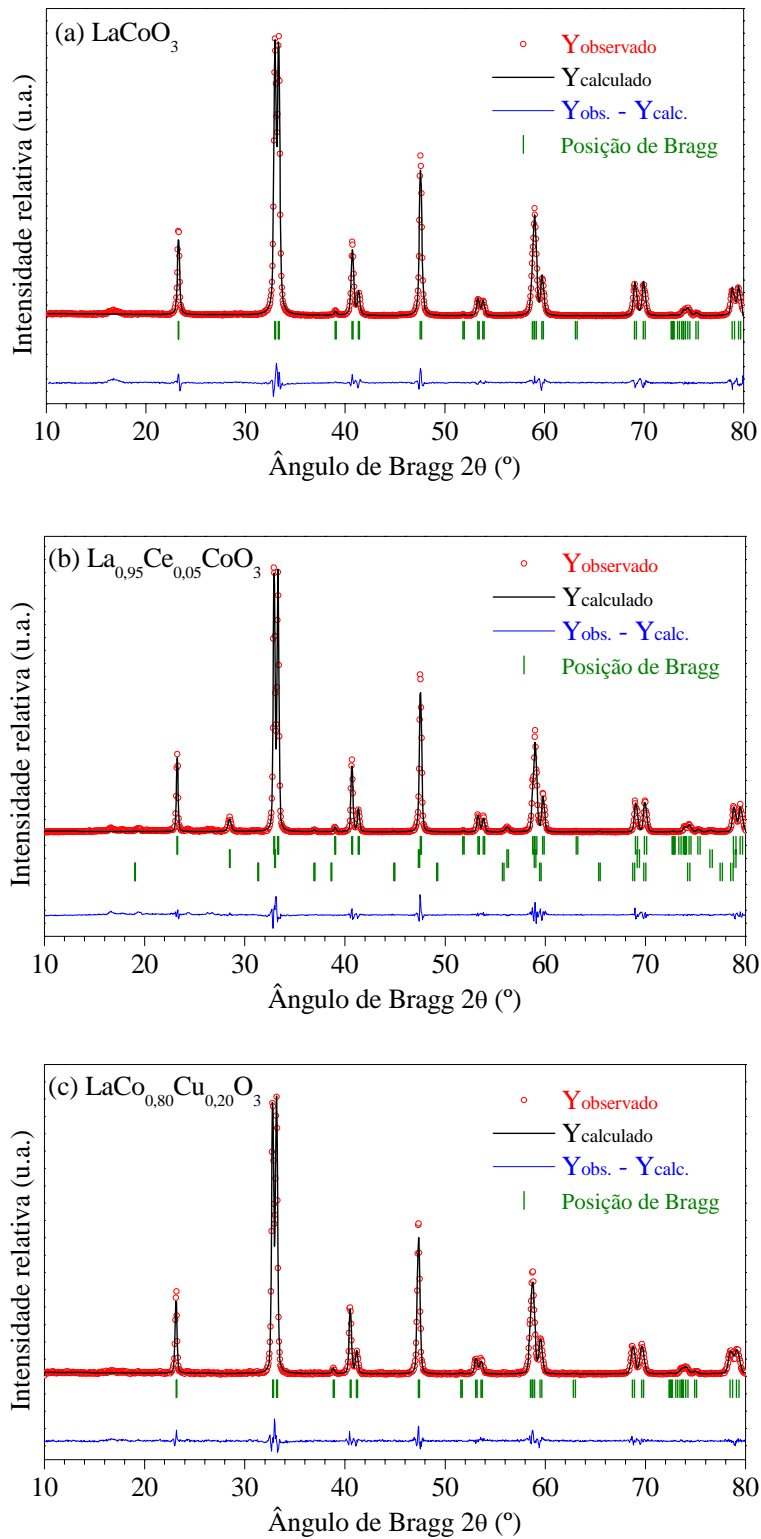


Figura C.1 – Tratamento de dados pelo método de Rietveld para os catalisadores (a) LC, (b) LCeC e (c) LCCu, referentes à Seção 4.1.3.

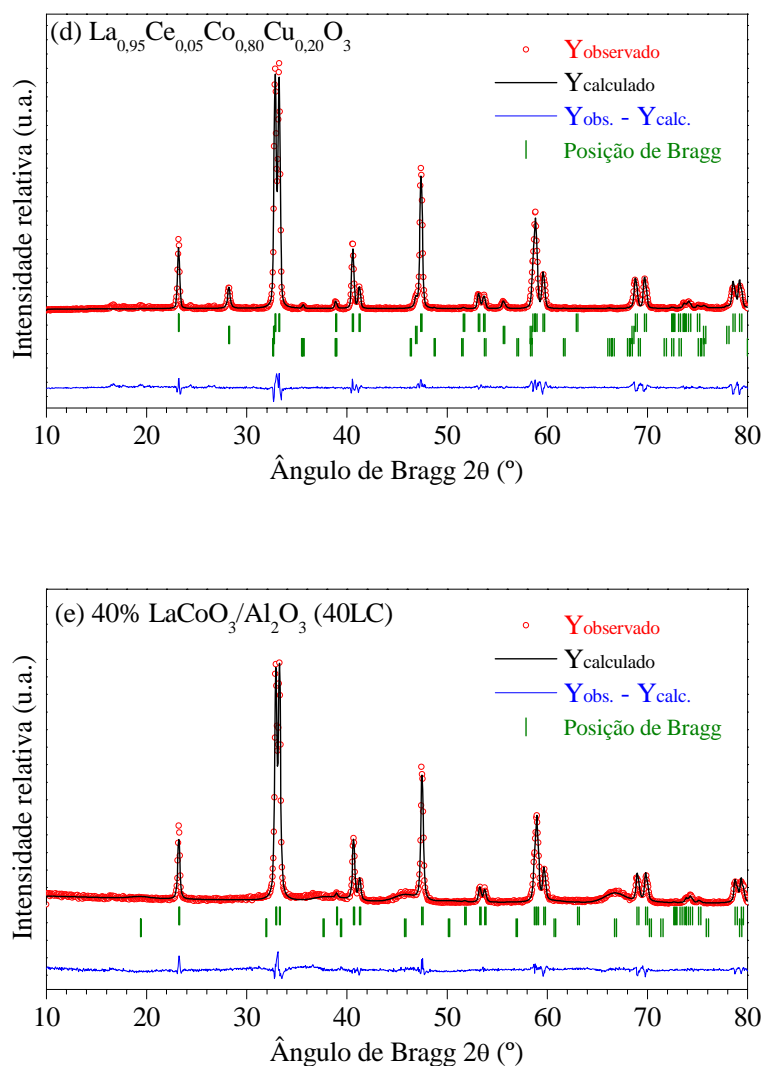


Figura C.2 – Tratamento de dados pelo método de Rietveld para os catalisadores (d) LCeCCu e 40LC (segunda síntese), referentes à Seção 4.1.3.

Apêndice C – Segunda síntese dos catalisadores: refinamento de Rietveld.

Tabela C.1 – Resultados obtidos por tratamento de dados para os catalisadores LC, LCeC, LCCu, LCeCCu e 40LC sintetizados pela rota do complexo polimerizável (**segunda síntese**) e calcinados a 900 °C.

Amostra	Fases presentes	Teor mássico (%)	Estrutura	Grupo espacial	Parâmetros de célula unitária (Å)			Volume de célula (Å ³)
					a	b	c	
LaCoO ₃ (LC)	LaCoO ₃	100,00±0,60	Romboédrica	R-3c	5,43681 (36)	5,43681 (36)	13,10126 (33)	335,376 (39)
La _{0,95} Ce _{0,05} CoO ₃ (LCeC)	La _{0,996} Ce _{0,004} CoO ₃	95,41±1,50	Romboédrica	R-3c	5,44018 (42)	5,44018 (42)	13,09947 (117)	335,746 (48)
	Ce _{0,94} La _{0,06} O _{1,97}	3,57±0,17	Cúbica	Fm-3m	5,42698 (168)	5,42698 (168)	5,42698 (168)	159,836 (84)
	Co ₃ O ₄	1,02±0,17	Cúbica	Fd-3m	8,07462 (570)	8,07462 (570)	8,07462 (570)	526,461 (645)
LaCo _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ (LCCu)	LaCo _{0,8} Cu _{0,2} O ₃	100,00±1,17	Romboédrica	R-3c	5,45960 (42)	5,45960 (42)	13,14941 (42)	339,436 (48)
La _{0,95} Ce _{0,05} Co _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ (LCeCCu)	La _{0,99} Ce _{0,01} Co _{0,81} Cu _{0,19} O ₃	94,15±1,44	Romboédrica	R-3c	5,45531 (45)	5,45531 (45)	13,13526 (126)	338,539 (51)
	Ce _{0,79} La _{0,21} O _{1,89}	4,64±0,18	Cúbica	Fm-3m	5,47833 (129)	5,47833 (129)	5,47833 (129)	164,416 (66)
	CuO	1,21±0,25	Monoclínica	C 2/c	4,69179 (804)	3,40908 (450)	5,12792 (780)	80,881 (213)
LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ (40LC)	LaCoO ₃	33,45±0,70	Romboédrica	R-3c	5,44230 (54)	5,44230 (54)	13,11820 (150)	336,488 (60)
	Al ₂ O ₃	66,55±2,09	Cúbica	Fd-3m	7,92543 (516)	7,92543 (516)	7,92543 (516)	497,815 (561)

Os erros envolvidos nos cálculos de parâmetros são apresentados entre parênteses e se referem aos algarismos sublinhados.

Amostra	Fases identificadas	(h k l)	2θ (°)	FWHM	L _{hkl} (nm)	Indicadores Estatísticos do Refinamento				
						R _p (%)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	R _{Bragg} (%)	χ ²
LaCoO ₃ (LC)	LaCoO ₃	0 1 2	23,246	0,254902	45,0	8,29	12,0	7,41	2,72	2,60
La _{0,95} Ce _{0,05} CoO ₃ (LCeC)	La _{0,996} Ce _{0,004} CoO ₃	0 1 2	23,238	0,182896	75,3	11,5	18,5	9,01	3,97	4,20
	Ce _{0,94} La _{0,06} O _{1,97}	1 1 1	28,463	0,348324	29,9	11,5	18,5	9,01	10,5	4,20
	Co ₃ O ₄	3 1 1	36,890	0,167472	91,9	11,5	18,5	9,01	42,9	4,20
LaCo _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ (LCCu)	LaCo _{0,8} Cu _{0,2} O ₃	0 1 2	23,152	0,223781	55,6	8,48	11,8	8,54	3,13	1,90
La _{0,95} Ce _{0,05} Co _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ (LCeCCu)	La _{0,99} Ce _{0,01} Co _{0,81} Cu _{0,19} O ₃	0 1 2	23,173	0,246130	47,3	10,9	15,6	8,18	4,99	3,63
	Ce _{0,79} La _{0,21} O _{1,89}	1 1 1	28,191	0,260716	44,0	10,9	15,6	8,18	10,1	3,63
	CuO	-1 1 1	35,620	0,120840	189,0	10,9	15,6	8,18	17,2	3,63
LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ (40LC)	LaCoO ₃	0 1 2	23,220	0,218003	56,7	10,5	14,5	7,98	4,27	3,31
	Al ₂ O ₃	4 4 0	66,708	2,476159	3,94	10,5	14,5	7,98	20,0	3,31

L_{hkl} = tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer para o plano cristalográfico (h k l) cujo pico se localiza em 2θ e tem largura a meia altura representada por FWHM; R_{Bragg} = fator de Bragg; R_p = fator de perfil; R_{wp} = fator ponderado, R_{exp} = fator esperado.

Redutibilidade de LC e LCCu acompanhada por Espectroscopia de Absorção de Raios-x (XAS)

Nos experimentos *in situ* conduzidos na linha D04B – XAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas/SP, os precursores LC e LCCu foram contemplados com a realização de absorção nas bordas de todos os metais presentes nas amostras, ou seja, lantânio, cobalto e cobre, este último evidentemente apenas para o precursor LCCu. Com isso, esperava-se obter informações a respeito da vizinhança de cada metal que auxiliassem na interpretação das estruturas atômicas formadas.

Os conceitos teóricos envolvidos na XAS, a qual compreende as técnicas XANES (*X-ray absorption near edge structure*) e EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*), envolvem princípios físicos e tratamentos matemáticos distintos, além de fornecerem diferentes informações. O espectro XANES trabalha na região onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor (MAZALI, 1998).

Por outro lado, no espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, o absorvedor e o retro-espalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a respeito da distância interatômica e do número de vizinhos ao redor do átomo central (MAZALI, 1998). Portanto, como XANES e EXAFS são técnicas que possuem seletividade atômica, testando apenas a vizinhança em torno do átomo excitado, *i.e.*, o ordenamento a curto alcance, essas técnicas se apresentam como uma ferramenta fundamental para obter evidências da interação Co-Cu, permitindo determinar a localização do cobre na estrutura formada a partir do precursor perovskita.

A Figura D.1 apresenta o conjunto de espectros de absorção na borda K do cobalto para os precursores LC e LCCu obtidos enquanto cada amostra era aquecida a

10 °C/min sob atmosfera redutora de 5% H₂/He. Ao atingir 650 °C, este patamar era mantido isotérmico por 30 min a fim de atingir redução completa. Em ambos os experimentos é possível observar perfeitamente a modificação nos espectros com o aumento de temperatura; a borda de absorção característica de Co³⁺ hexacoordenado (em torno de 50 °C quando se tem a fase perovskita), se transforma completamente para uma borda suave, característica de cobalto metálico.

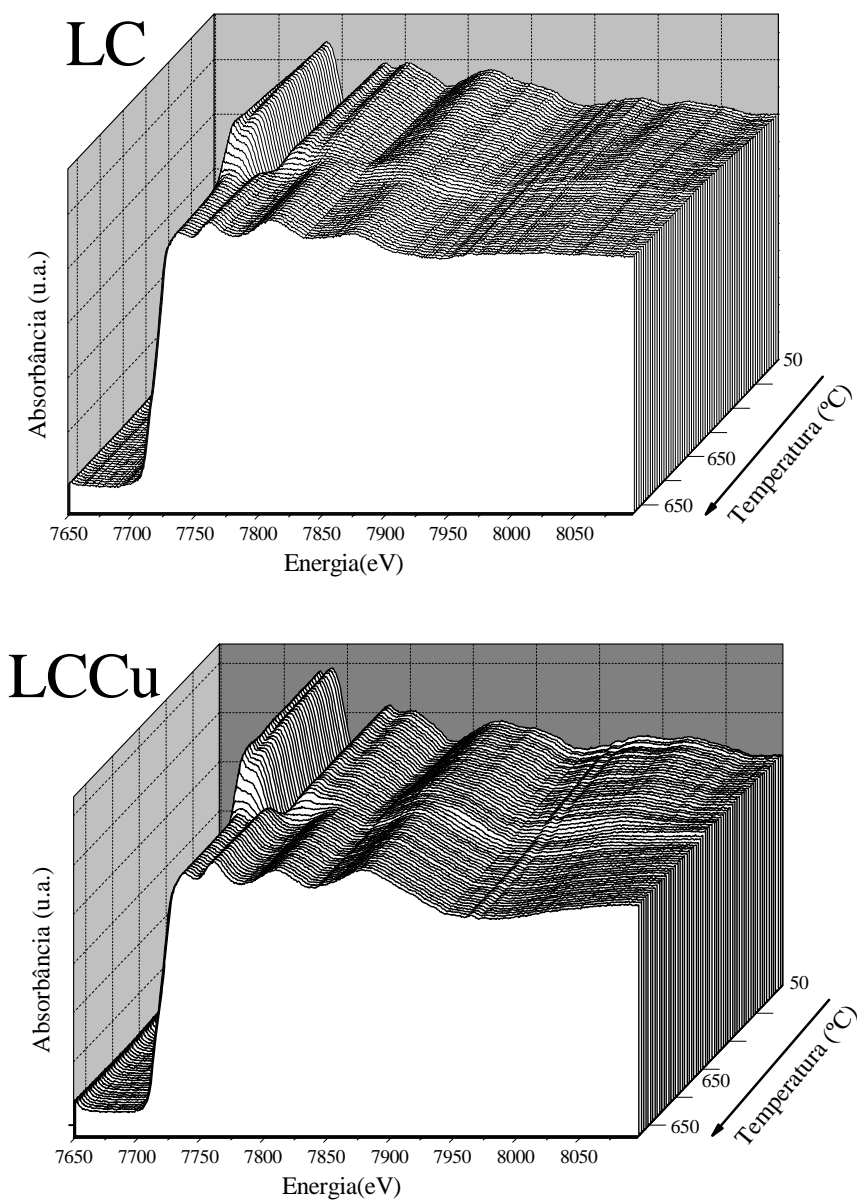


Figura D.1 – Espectros obtidos por espectroscopia de absorção de raios-x dispersivo sob tratamento *in situ* de redução com 5% H₂/He a 10 °C/min, borda K do cobalto.