

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PATRÍCIA BRÍGIDA FAUSTINO

**CATALISADORES DERIVADOS DE ÓXIDOS DO TIPO
PEROVSKITA LaMO_3 , LaMFeO_3 E $\text{LaMO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (M = Co,
Ni ou Fe) APLICADOS À REFORMA A VAPOR DE ETANOL**

SÃO CARLOS – SP

2014

PATRÍCIA BRÍGIDA FAUSTINO

**CATALISADORES DERIVADOS DE ÓXIDOS DO TIPO
PEROVSKITA LaMO_3 , LaMFeO_3 E $\text{LaMO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (M = Co,
Ni ou Fe) APLICADOS À REFORMA A VAPOR DE ETANOL**

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DE SÃO CARLOS, COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

ORIENTADOR: PROF. Dr. JOSÉ MANSUR ASSAF

SÃO CARLOS – SP

2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

F268cd Faustino, Patrícia Brígida.
Catalisadores derivados de óxidos do tipo perovskita
LaMO₃, LaMFeO₃ e LaMO₃/γ-Al₂O₃ (M = Co, Ni ou Fe)
aplicados à reforma a vapor de etanol / Patrícia Brígida
Faustino. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
179 f.

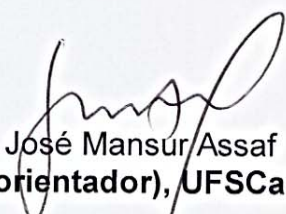
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2014.

1. Catálise. 2. Etanol. 3. Energia. 4. Hidrogênio. I. Título.

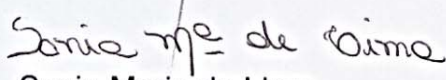
CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE PATRÍCIA BRÍGIDA FAUSTINO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 30 DE JULHO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



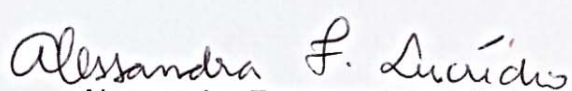
José Mansur Assaf
(orientador), UFSCar



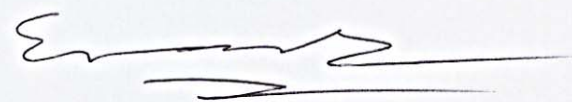
Sania Maria de Lima
UNIFESP



Elisabete Moreira Assaf
USP



Alessandra Fonseca Lucrédio
USP



Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez
UFSCar

Aos meus pais Jussiley e Ailton, que não mediram esforços pela
minha educação e por meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço...

Primeiramente a Deus, que colocou em minha vida tantas pessoas boas que me apoiaram e ajudaram a passar por todas as fases até agora.

Aos meus pais, Jussiley e Ailton, que são as pessoas mais importantes da minha vida, que sempre fizeram tudo pelo meu bem antes do bem próprio deles. Espero algum dia poder retribuir tudo o que fazem por mim, não por obrigação, mas pela imensa gratidão que tenho.

Aos meus irmãos, Nasley e Wesley, que mesmo de longe estiveram na torcida por mim.

Às minhas avós, Maria de Deus (que agora está ao lado de Deus) e Maria Joana, pelas orações e carinho.

Ao Gil, pelas inúmeras madrugadas me acompanhando em experimentos, pelas longas horas dedicadas a me ajudar a entender a química dentro do meu trabalho, por comprar minha pizza preferida só para me animar após um dia difícil e por todo carinho e dedicação no dia a dia.

Ao meu orientador Mansur, por aceitar me orientar, pela paciência e ajuda durante o doutorado.

Ao meu grande amigo Alexandre, sempre bem disposto comigo, rindo de mim e me chamando de dramática, rss, sempre companheiro para todas as horas, horas essas que contribuíram para que a vida em São Carlos ser mais divertida.

Aos amigos do laboratório, que não vou citar nomes para não correr o risco de faltar algum e ser injusta, mas cada um sabe o quanto me ajudou, dedicando seu tempo a fazer análises de caracterizações, me ensinando a tratar algum dado, me acalmando por experimentos que não davam certo, pelos momentos de descontração na hora dos cafés, ou nas comemorações.

À Hérica, pelas boas conversas, amizade, atenção e boa vontade em ouvir e ajudar.

Ao professor Dilson, pela boa vontade com as festinhas de aniversariantes e por me emprestar seu livro autografado, rss.

À minha querida amiga irmã Cristiane de Oliveira, pela grande amizade por todos esses anos, desde os tempos de colégio e que esteve sempre presente mesmo distante, disponível para tentar me ajudar em qualquer situação.

Aos amigos desde o mestrado Cecília, João Vítor e Gui (Tuti), pela amizade e apoio, em alguns momentos ouvir as palavras de um amigo é confortante.

Aos técnicos, em especial o Oscar e à Alexandra, pela prontidão, boa vontade e esforço em ajudar sempre.

Enfim, obrigada a todos que de alguma forma direta ou indireta participaram dessa etapa da minha vida, fazendo a caminhada ser mais agradável e o caminho mais colorido.

RESUMO

Palavras chave: *Etanol, Reforma, Catalisadores, Perovskitas, Hidrogênio*

A produção de hidrogênio tem sido bastante estudada como fonte de energia não poluente e potente, indicando que futuramente este será componente fundamental para a produção mundial de energia, já que a queima de combustíveis fósseis, utilizada nos dias atuais, emite uma preocupante quantidade de gases causadores do efeito estufa e aquecimento global, que precisam urgentemente ser reduzidos. Assim, tem sido estudada a utilização de hidrogênio na geração de energia elétrica e como combustível veicular, a partir, por exemplo, da célula a combustível, que converte a energia química proveniente da reação entre H_2 e O_2 em energia elétrica, energia térmica e água, sem causar impactos ambientais já que não apresenta ruídos, vibrações, não ocorre combustão e não são emitidos particulados. Uma forma de produção do hidrogênio viável é a reação de reforma a vapor do etanol, pelo fato deste álcool ser um composto renovável proveniente principalmente da cana de açúcar e também devido à reação de reforma oferecer um baixo custo operacional. A partir destes fatos, as reações de reforma a vapor do etanol (RVE) têm sido extensivamente estudadas nos últimos anos e vários estudos mostram que esta possibilita uma elevada produção de hidrogênio. No entanto, podem ocorrer algumas reações paralelas com formação de subprodutos, provocando a diminuição da quantidade de H_2 produzido. Assim torna-se necessário o desenvolvimento de catalisadores apropriados para estas reações, que favoreçam a conversão ao produto principal e suprimam a formação de subprodutos indesejados. Tem sido reportada em diversos estudos a boa eficiência de óxidos do tipo perovskita como catalisadores para a RVE. Estes são óxidos mistos com estrutura química ABO_3 , sendo A um cátion grande tal como os metais alcalinos, os alcalinos terrosos e os elementos terras raras e B um cátion menor, tal como um metal de transição. A substituição parcial de cátions do sítio B por outros de número de oxidação semelhante pode promover mudanças nas propriedades redox dos íons, provocando alterações na estabilidade da estrutura cristalina. Deste modo, neste trabalho, óxidos tipo perovskita $LaNiO_3$, $LaCoO_3$ e $LaFeO_3$, foram sintetizados através dos métodos citrato e de precipitação. Em uma segunda etapa do trabalho adicionou-se Fe na estrutura dos óxidos $LaNiO_3$ e $LaCoO_3$ e em uma nova etapa sintetizou-se, por precipitação-deposição, óxidos do tipo perovskita $LaNiO_3$, $LaCoO_3$ e $LaFeO_3$ suportados em gama-alumina. Após as sínteses, os catalisadores foram caracterizados e foram realizados estudos da influência dos métodos de preparação, do efeito da adição de ferro e da presença do suporte, na atividade dos catalisadores nas reações

de reforma a vapor de etanol para produção de hidrogênio. Os resultados experimentais mostraram que o catalisador LaCoO_3 sintetizado pelo método de precipitação se apresentou mais ativo e estável que os demais, embora os catalisadores LaNiO_3 (citrato e precipitação) e LaCoO_3 (citrato) também tenham sido ativos na RVE. Já o composto LaFeO_3 não mostrou atividade na reação. A inserção de Fe na constituição dos catalisadores LaNiO_3 e LaCoO_3 não alterou significativamente suas eficiências, sugerindo uma característica economicamente vantajosa, já que o ferro é um componente de menor custo que cobalto e níquel, podendo substituir parcialmente estes elementos na formulação do catalisador, diminuindo seu custo de síntese sem comprometer o rendimento a hidrogênio. O estudo do suporte na RVE mostrou que a utilização de gama-alumina resultou em aumento da área específica mas não levou a uma maior atividade ou estabilidade dos catalisadores, no entanto manteve sua atividade.

ABSTRACT

Key Words: *Ethanol, Steam Reforming, Catalysts, Perovskites, Hydrogen.*

The hydrogen production has been extensively studied as a clean and powerful energy source, indicating that in the future hydrogen will become a key component for the global energy production, since burning fossil fuels, used nowadays, emits disturbing amounts of gases that cause the greenhouse effect and the global warming, which urgently needs to be reduced. Thus, hydrogen use has been studied as electric power generation and as a fuel derived from, for example, fuel cells that are able to convert chemical energy from the reaction between H_2 and O_2 into electrical energy, thermal energy and water, without causing environmental impacts, since it has no noises or vibrations and there is neither combustion or emission of particulates. A feasible way to produce hydrogen is the Steam Reforming Reaction of ethanol, since ethanol is a renewable source obtained mainly from sugar cane and also due to the low costs of operation in the Steam Reforming Reaction. Due to these facts, the reactions of Steam Reforming of Ethanol (SRE) have been extensively studied in previous years, and several studies have shown that this reaction provides a high hydrogen production; however, some parallel reactions may occur, forming side products, leading to reduced amounts of produced H_2 . Thus, the development of appropriate catalysts in these reactions becomes necessary, in a way that it enhances the conversion favoring the major product and suppressing the conversion to side products. A good efficiency of perovskite type oxides as catalysts in the SRE has been reported in several studies. These materials are mixed oxides with an ABO_3 chemical structure, A being the largest cation such as alkali metals, alkaline earth metals and rare earth elements, and B representing the smallest cation such as transition metals. The partial substitution of cations located in the B site by others with similar oxidation state can promote changes in the redox properties of these ions, causing changes in the stability of the crystal structure. Therefore, the perovskite type oxides $LaNiO_3$, $LaCoO_3$ and $LaFeO_3$ were synthesized through the citrate and precipitation methods. In a second stage Fe was added into the structure of the oxides $LaNiO_3$ and $LaCoO_3$, and in a new stage $LaNiO_3$, $LaCoO_3$ and $LaFeO_3$ was synthesized with perovskite type oxides supported on gamma alumina by precipitation-deposition. After the syntheses, the catalysts were characterized and the influence of the preparation method was studied, specifically the effect of Fe addition and of the support presence, in relation to the activity of the catalysts in the reactions of steam reforming of ethanol for hydrogen production. The experimental results showed that the

LaCoO₃ catalyst synthesized by precipitation method was more active and stable than the others, although the LaNiO₃ (citrate and precipitation) and LaCoO₃ (citrate) catalysts had also been active in SRE. The material LaFeO₃ showed to be inactive in the reaction. The Fe addition in the catalysts LaNiO₃ and LaCoO₃ structure did not significantly alter their catalytic performance, indicating an economically advantageous feature, since iron is a cheaper metal than cobalt and nickel, and may partially replace these elements in the catalyst formulation, thus decreasing the synthesis cost without compromising the hydrogen yields. The use of gamma alumina as support in the SRE favored materials with higher specific surface area, whereas it did not favor a higher activity or stability of these catalysts, however the activity was maintained.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esboço tridimensional da estrutura de uma perovskita cúbica ideal.	17
Figura 2. Distorção de uma cela unitária perovskita ortorrômbica. A: esferas azuis; B: esferas laranjas e Oxigênio: esferas vermelhas.	18
Figura 3. Distorção de uma cela unitária perovskita romboédrica. A: esferas azuis; B: esferas laranjas e Oxigênio: esferas vermelhas.	19
Figura 4. Distorção de uma estrutura de perovskita de (a) cúbica para (b) ortorrômbica.	20
Figura 5. Transformações da alumina com a temperatura.	22
Figura 6. Amostra antes da calcinação.....	27
Figura 7. Fluxograma do preparo das perovskitas pelo método citrato.	27
Figura 8. Fluxograma do preparo das perovskitas pelo método de precipitação.	29
Figura 9. Fluxograma do preparo da alumina.	30
Figura 10. Fluxograma do preparo da alumina.	31
Figura 11. Esquema do reator montado	40
Figura 12. Esquema da linha de reação.....	41
Figura 13. Difratoograma da amostra LaFeO_3 sintetizada pelo método citrato.	45
Figura 14. Difratoograma da amostra LaNiO_3 sintetizada pelo método citrato.....	46
Figura 15. Difratoograma da amostra LaCoO_3 sintetizada pelo método citrato.	46
Figura 16. Difratoogramas das amostras (a) LaFeO_3 e (b) e (c) LaFeO_3 da literatura, sintetizadas pelo método precipitação.....	47
Figura 17. Difratoograma da amostra (a)- LaNiO_3 sintetizada pelo método de precipitação, com o padrão de DRX referente a este composto e (b)- LaNiO_3 obtido da literatura.....	49
Figura 18. Difratoogramas de raios X de (a)- LaCoO_3 ; (b) e (c)- LaCoO_3 da literatura sintetizadas pelo método de precipitação.....	50
Figura 19. Perfis de TPR do composto (a) LaFeO_3 sintetizado pelo método Citrato e (b) LaFeO_3 obtido na literatura	55
Figura 20. Perfis de TPR do composto LaNiO_3 sintetizada pelo método Citrato.	56
Figura 21. Perfis de TPR do composto LaCoO_3 sintetizado pelo método Citrato.....	59
Figura 22. Perfis de TPR do composto LaFeO_3 sintetizado pelo método de precipitação	61
Figura 23. Perfis de TPR do composto (a) LaNiO_3 sintetizado pelo método de precipitação e (b) LaNiO_3 obtido na literatura.....	62
Figura 24. Perfis de TPR do composto (a) LaCoO_3 sintetizado pelo método de precipitação e (b) LaCoO_3 obtido na literatura	65

Figura 25. DRX do composto LaCoO_3 obtido <i>in situ</i> na linha de luz Síncrotron.	68
Figura 26. DRX do composto LaFeO_3 obtido <i>in situ</i> na linha de luz Síncrotron.	68
Figura 27. MEV do LaCoO_3	69
Figura 28. Análise química EDS do LaCoO_3	70
Figura 29. MEV do LaNiO_3	70
Figura 30. Análise química EDS do LaNiO_3	71
Figura 31. Atividade e estabilidade catalíticas do LaNiO_3 obtido pelo método citrato, na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.	74
Figura 32. Atividade e estabilidade catalíticas do LaCoO_3 obtido pelo método citrato, na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.	74
Figura 33. MEV do catalisador LaCoO_3 após a reação de reforma a vapor do etanol mostrando o carbono filamentosso formado a partir dos sítios ativos.	76
Figura 34. MEV do catalisador LaNiO_3 após a reação de reforma a vapor do etanol mostrando o carbono filamentosso formado a partir dos sítios ativos.	76
Figura 35. Atividade e estabilidade catalítica do LaNiO_3 obtido pelo método de precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.	78
Figura 36. Atividade e estabilidade catalítica do LaCoO_3 obtido método de precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.	78
Figura 37. Razão CO_2/CO para LaNiO_3 e LaCoO_3 obtidos pelos métodos (a) citrato e (b) precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.	80
Figura 38. ATG do composto LaNiO_3 obtido pelo método citrato, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.	82
Figura 39. ATG do composto LaCoO_3 obtido pelo método citrato , nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.	82
Figura 40. ATG do composto LaNiO_3 obtido pelo método de precipitação , nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.	83
Figura 41. ATG do composto LaCoO_3 obtido pelo método de precipitação , nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.	83

Figura 42. Difratoogramas de raios x das amostras $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x= 0,02; 0,07$ e $0,20$) preparadas pelo método citrato, nas condições: T(reação) de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.....	87
Figura 43. Difratoogramas de raios x das amostras $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x= 0,02; 0,07$ e $0,20$) preparadas pelo método citrato, nas condições: T(reação) de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.....	87
Figura 44. Difratoogramas de raios x das amostras $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x= 0,02; 0,07$ e $0,20$) preparadas pelo método de precipitação, nas condições: T(reação) de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.	88
Figura 45. Difratoogramas de raios x das amostras $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x= 0,02; 0,07$ e $0,20$) preparadas pelo método de precipitação, nas condições: T(reação) de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.	89
Figura 46. Perfil de TPR da amostra $\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ sintetizada pelo método citrato.....	93
Figura 47. Perfil de TPR da amostra $\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ sintetizada pelo método citrato.....	94
Figura 48. Perfil de TPR da amostra $\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ sintetizada pelo método citrato.....	94
Figura 49. Perfil de TPR da amostra $\text{LaCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ sintetizada pelo método citrato.	96
Figura 50. Perfis de TPR das amostras $\text{LaCo}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ sintetizadas pelo método citrato.	97
Figura 51. Perfis de TPR das amostras $\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ sintetizadas pelo método citrato.	97
Figura 52. Perfil de TPR da amostra $\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ sintetizada pelo método de precipitação.	99
Figura 53. Perfil de TPR da amostra $\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ sintetizada pelo método de precipitação.	100
Figura 54. Perfil de TPR da amostra $\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ sintetizada pelo método de precipitação.	101
Figura 55. Perfil de TPR da amostra $\text{LaCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ sintetizada pelo método de precipitação.	102
Figura 56. Perfis de TPR das amostras $\text{LaCo}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ sintetizadas pelo método de precipitação.....	102
Figura 57. Perfis de TPR das amostras $\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ sintetizadas pelo método de precipitação.....	103
Figura 58. Atividade e estabilidade catalíticas do composto $\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.	107

Figura 59. Atividade e estabilidade catalíticas do composto $\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.	108
Figura 60. Atividade e estabilidade catalíticas do composto $\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.	108
Figura 61. Atividade e estabilidade catalítica do composto $\text{LaCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.	109
Figura 62. Atividade e estabilidade catalíticas do composto $\text{LaCo}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.	110
Figura 63. Atividade e estabilidade catalítica do composto $\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.	110
Figura 64. Atividade e estabilidade catalítica do composto $\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ obtido método de precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.	111
Figura 65. Atividade e estabilidade catalítica do composto $\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ obtido pelo método de precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.....	111
Figura 66. Atividade e estabilidade catalítica do composto $\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ obtido pelo método de precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.....	112
Figura 67. Atividade e estabilidade catalíticas do composto $\text{LaCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ obtido pelo método de precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.....	113
Figura 68. Atividade e estabilidade catalíticas do composto $\text{LaCo}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ obtido pelo método de precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.....	113
Figura 69. Atividade e estabilidade catalíticas do composto $\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ obtidos pelo método de precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.....	114

Figura 70. Razão CO_2/CO do $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (a) $x=0,02$; (b) $x=0,07$ e (c) $x=0,20$, método citrato na reforma a vapor do etanol, nas condições: $T(\text{reação})$ de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; $t(\text{reação})$ 24 horas.....	116
Figura 71. Razão CO_2/CO do $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (a) $x=0,02$; (b) $x=0,07$ e (c) $x=0,20$, método precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: $T(\text{reação})$ de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; $t(\text{reação})$ 24 horas.....	117
Figura 72. ATG do composto $\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato e calcinado a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Reforma a vapor nas condições: $T(\text{reação})$ de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; $t(\text{reação})$ 24 horas.....	119
Figura 73. ATG do composto $\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato e calcinado a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Reforma a vapor, nas condições: $T(\text{reação})$ de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; $t(\text{reação})$ 24 horas.....	119
Figura 74. ATG do composto $\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato e calcinado a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Reforma a vapor, nas condições: $T(\text{reação})$ de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; $t(\text{reação})$ 24 horas.....	120
Figura 75. ATG do composto $\text{LaCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato e calcinado a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Reforma a vapor, nas condições: $T(\text{reação})$ de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; $t(\text{reação})$ 24 horas.....	121
Figura 76. ATG do composto $\text{LaCo}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato e calcinado a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Reforma a vapor, nas condições: $T(\text{reação})$ de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; $t(\text{reação})$ 24 horas.....	121
Figura 77. ATG do composto $\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato e calcinado a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Reforma a vapor, nas condições: $T(\text{reação})$ de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; $t(\text{reação})$ 24 horas.....	122
Figura 78. ATG do composto $\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ obtido método de precipitação e calcinado a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Reforma a vapor, nas condições: $T(\text{reação})$ de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; $t(\text{reação})$ 24 horas.....	122
Figura 79. ATG do composto $\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ obtido método de precipitação e calcinado a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Reforma a vapor, nas condições: $T(\text{reação})$ de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; $t(\text{reação})$ 24 horas.....	123
Figura 80. ATG do composto $\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ obtido pelo método de precipitação e calcinado a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Reforma a vapor, nas condições: $T(\text{reação})$ de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; $t(\text{reação})$ 24 horas.....	123

Figura 81. ATG do composto $\text{LaCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ obtido pelo método de precipitação e calcinado a 650 °C. Reforma a vapor , nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.	124
Figura 82. ATG do composto $\text{LaCo}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ obtido pelo método de precipitação e calcinado a 650 °C. Reforma a vapor , nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.	124
Figura 83. ATG do composto $\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ obtido pelo método de precipitação e calcinado a 650 °C. Reforma a vapor , nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.	125
Figura 84. Difratoograma de Raios x da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	127
Figura 85. Difratoograma de Raios x do composto $\text{LaFeO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	128
Figura 86. Difratoograma de Raios x do composto $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	128
Figura 87. Difratoograma de Raios x da $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	129
Figura 88. Perfis de TPR das amostras $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	131
Figura 89. Perfis de TPR das amostras $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	133
Figura 90. DRX in situ na linha de luz Síncrotron do $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	136
Figura 91. Atividade e estabilidade catalítica do composto $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtido pelo método citrato, na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.	139
Figura 92. Atividade e estabilidade catalítica do composto $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtido método citrato, na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.....	140
Figura 93. Razão CO_2/CO obtidas com catalisadores $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.....	141
Figura 94. ATG do composto $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Reforma a vapor a 500 °C.....	143
Figura 95. ATG do composto $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Reforma a vapor a 500 °C.	143
Figura 96. Difratoogramas das amostras (a)- $\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$; (b)- $\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$; e (c)- $\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$, sintetizadas pelo método citrato.	168
Figura 97. Difratoogramas das amostras (a)- $\text{LaCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$; (b)- $\text{LaCo}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$; e (c)- $\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$, sintetizadas pelo método citrato.	169
Figura 98. Difratoogramas das amostras (a)- $\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$; (b)- $\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$; e (c)- $\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$, sintetizadas pelo método de precipitação.	171

Figura 99. Difractogramas das amostras (a)- $\text{LaCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$; (b)- $\text{LaCo}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$; e (c)-
 $\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$, sintetizadas pelo método de precipitação..... 172

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Descrição dos reagentes utilizados no preparo dos catalisadores.	25
Tabela 2. Nomenclatura adotada para os catalisadores.....	32
Tabela 3. Composições mássicas nominais e experimentais dos metais presentes nas perovskitas.....	51
Tabela 4. Resultados de grau de redução do metal, área superficial específica (S_{BET}), área metálica (A_M), diâmetro de partícula (d) e dispersão (D).	53
Tabela 5. Dados obtidos das análises de TPR para o catalisador $LaNiO_3$	57
Tabela 6. Dados de valores teóricos e experimentais de consumo de hidrogênio obtidos das análises de TPR para o catalisador $LaNiO_3$	58
Tabela 7. Teor das espécies níquel na perovskita $LaNiO_{2,9}$, com $\delta = 0,1$	58
Tabela 8. Dados obtidos das análises de TPR para o catalisador $LaCoO_3$	59
Tabela 9. Dados de valores teóricos e experimentais de consumo de hidrogênio obtidos das análises de TPR para o catalisador $LaCoO_3$	60
Tabela 10. Teor das espécies níquel na perovskita $LaCoO_{2,8}$, com $\delta = 0,2$	60
Tabela 11. Dados obtidos das análises de TPR para o catalisador $LaNiO_3$	63
Tabela 12. Dados de valores teóricos e experimentais de consumo de hidrogênio obtidos das análises de TPR para o catalisador $LaNiO_3$	63
Tabela 13. Teor das espécies níquel na perovskita $LaNiO_{2,9}$, com $\delta = 0,12$	64
Tabela 14. Dados obtidos das análises de TPR para o catalisador $LaCoO_3$	66
Tabela 15. Dados de valores teóricos e experimentais de consumo de hidrogênio obtidos das análises de TPR para o catalisador $LaCoO_3$	66
Tabela 16. Teor das espécies níquel na perovskita $LaCoO_{2,8}$, com $\delta = 0,23$	67
Tabela 17. Conversão do etanol e produtos líquidos formados durante as reações catalíticas de reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.....	72
Tabela 18. Composições mássicas nominais e experimentais dos metais presentes nas perovskitas sintetizadas pelo método citrato.	90
Tabela 19. Composições mássicas nominais e experimentais dos metais presentes nas perovskitas sintetizadas pelo método de precipitação.	91
Tabela 20. Resultados de grau de redução do metal, área superficial específica (S_{BET}), área metálica (A_M), diâmetro de partícula (d) e dispersão (D).	92

Tabela 21. Conversão do etanol e Produtos líquidos formados durante as reações catalíticas de reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.....	106
Tabela 22. Média da razão CO ₂ /CO para cada catalisador	118
Tabela 23. Composições mássicas nominais e experimentais dos metais presentes nas perovskitas.....	129
Tabela 24. Dados obtidos das análises de TPR para o catalisador LaCoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	131
Tabela 25. Dados de valores teóricos e experimentais de consumo de hidrogênio obtidos das análises de TPR para o catalisador LaCoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	132
Tabela 26. Teor das espécies níquel na perovskita LaCoO _{2,7}	132
Tabela 27. Dados obtidos das análises de TPR para o catalisador LaNiO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	134
Tabela 28. Dados de valores teóricos e experimentais de consumo de hidrogênio obtidos das análises de TPR para o catalisador LaNiO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	134
Tabela 29. Teor das espécies níquel na perovskita LaNiO _{2,6} /γ-Al ₂ O ₃	135
Tabela 30. Resultados de grau de redução do metal, área superficial específica (S _{BET}), área metálica (A _M), diâmetro de partícula (d) e dispersão (D).	137
Tabela 31. Produtos líquidos formados durante as reações catalíticas de reforma a vapor do etanol.	138
Tabela 32. Proporção de carbono formado	142

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Hidrogênio	4
2.2 Reforma a Vapor do Etanol (RVE).....	5
2.2.1 Mecanismos de Reações de Reforma a Vapor do Etanol (RVE).....	7
2.3 Sistemas catalíticos	11
2.3.1 Perovskitas	16
2.3.2 Alumina.....	21
3 OBJETIVOS	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1 Reagentes e gases.....	25
4.2 Métodos para a preparação dos sólidos.....	26
4.2.1 Preparação dos óxidos mistos do tipo perovskita.....	26
4.2.1.1 Método Citrato	26
4.2.1.2 Método de precipitação	28
4.2.2 Preparação da Alumina (γ -Al ₂ O ₃) pelo método de precipitação	29
4.2.3 Catalisadores suportados em alumina pelo método de precipitação-deposição.....	30
4.2.4 Nomenclatura adotada para os catalisadores	32
4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES.....	32
4.3.1 Difração de Raios x (DRX).....	33
4.3.2 Fisissorção de Nitrogênio	33
4.3.3 Redução em temperatura programada (TPR – H ₂).....	34
4.3.4 DRX <i>in situ</i>	35
4.3.5 Fluorescência de Raios X (FRX).....	36
4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
4.3.7 Medida da Dispersão e da Área Metálica por Dessorção de Hidrogênio em	

Temperatura Programada	37
4.3.8 Análise Termogravimétrica – (ATG)	39
4.4 ENSAIOS CATALÍTICOS – ESTUDO DO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO ETANOL	39
4.5 ANÁLISES DOS EFLUENTES	41
4.6 CÁLCULOS DE CONVERSÃO E RENDIMENTO	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 Estudo da influência do método de preparação no desempenho de catalisadores aplicados à reforma a vapor de etanol	44
5.1.1 Caracterização	44
5.1.1.1 Difração de raios X (DRX)	44
5.1.1.2 Composição dos catalisadores determinadas por Fluorescência de raios X (FRX)	51
5.1.1.3 Propriedades texturais	52
5.1.1.4 Redução em temperatura programada (TPR)	54
5.1.1.5 DRX <i>in situ</i>	67
5.1.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	69
5.1.2 Ensaio catalítico	71
5.1.2.1 Produtos Líquidos Formados nas Reações de Reforma a Vapor do Etanol e valores das conversões dos catalisadores	71
5.1.2.2 Testes de atividade e estabilidade catalíticas	73
5.1.2.3 Razão CO ₂ /CO	79
5.1.2.4 Análises Termogravimétricas	80
5.1.3 Conclusões	85
5.2 Estudo da inserção de Fe na estrutura de catalisadores LaNiO ₃ e LaCoO ₃	86
5.2.1 Caracterização	86
5.2.1.1 Difração de Raios x (DRX)	86

5.2.1.2 Resultados de determinação de composição química por Fluorescência de raios X (FRX).....	89
5.2.1.3 Propriedades Texturais.....	91
5.2.1.4 Redução em temperatura programada (TPR).....	93
5.2.2 Testes catalíticos.....	105
5.2.2.1 Produtos Líquidos Formados nas Reações de Reforma a Vapor do Etanol e valores das conversões dos catalisadores com adição de ferro.....	106
5.2.2.2 Testes de atividade e estabilidade catalítica.....	107
5.2.2.3 Razão CO ₂ /CO.....	115
5.2.2.4 Determinação de carbono por Análises Termogravimétricas.....	118
5.2.3 Conclusões.....	125
5.3 Estudo da influência do suporte no desempenho de catalisadores aplicados à reforma a vapor de etanol.....	126
5.3.1 Caracterização.....	126
5.3.1.1 Difração de raios X (DRX).....	126
5.3.1.2 Teor de metais por Fluorescência de raios X (FRX).....	129
5.3.1.3 Redução em temperatura programada (TPR).....	130
5.3.1.4 DRX <i>in situ</i>	135
5.3.1.5 Propriedades texturais.....	136
5.3.2 Testes catalíticos.....	138
5.3.2.1 Produtos Líquidos Formados nas Reações de Reforma a Vapor do Etanol e Valores das Conversões dos Catalisadores suportados.....	138
5.3.2.2 Testes de atividade e estabilidade catalíticas.....	139
5.3.2.3 Razão CO ₂ /CO.....	141
5.3.2.4 De terminação de carbono por Análises Termogravimétricas.....	142
5.3.3 Conclusões.....	144
6 CONCLUSÕES FINAIS.....	145

7 SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DO TRABALHO	147
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148
APÊNDICE A.....	158
APÊNDICE B.....	168
DRX das perovskitas substituídas por ferro sintetizadas pelo método citrato.....	168
DRX das perovskitas substituídas por ferro sintetizadas pelo método de precipitação .	171
ANEXO A	174

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tem-se observado um aumento no rigor das legislações ambientais devido à necessidade de uma atmosfera menos poluída. Para atender a essas legislações, tornam-se necessários estudos de fontes e formas de produção de energia limpa e economicamente viáveis. Assim, reações envolvendo etanol despertaram a atenção de pesquisadores, pelo fato deste poder ser facilmente transportado e armazenado, não ser tóxico e ser obtido a partir da fermentação de biomassa. Um produto de interesse obtido de reações com o etanol é o hidrogênio, devido ao seu elevado teor energético e por não emitir gases tóxicos ou prejudiciais ao meio ambiente.

Vários estudos mostraram que a reação de reforma a vapor do etanol (RVE) é viável do ponto de vista termodinâmico (Wang e Wang, 2008; Fishtik et al., 2000). Estudos indicam que estas reações possibilitam uma elevada produção de hidrogênio, no entanto podem ocorrer algumas reações paralelas, formando subprodutos e, assim, provocando a diminuição da quantidade de H_2 produzido. A utilização de um catalisador adequado na RVE pode otimizar o processo, favorecendo a conversão ao produto principal e suprimindo a conversão aos subprodutos indesejados, assim como a deposição de carbono residual. Para levar a resultados satisfatórios este catalisador deve ser estável nas condições reacionais e ser seletivo ao produto principal.

O catalisador pode ser constituído de um suporte e um material ativo. Em geral, o suporte não apresenta atividade catalítica, mas serve para aumentar a área exposta e dispersar a fase ativa, a qual pode ser um metal ou óxido que interagem com as moléculas durante a reação química. A fase ativa pode ainda estar altamente dispersa em todo o sistema e não só na superfície. (SCHMAL, 2011)

Entre os métodos mais comuns de preparação de catalisadores, destacam-se a impregnação, a precipitação e a deposição-precipitação. Na impregnação, parte-se de uma solução do metal com concentração suficiente para atingir determinado teor sobre o suporte, sendo que após a secagem e calcinação o metal deve permanecer fixo e estável. Na precipitação pode-se partir de dois precursores diferentes e um agente precipitante, todos em solução obtendo-se um precipitado que, após calcinação resulta na fase óxida do catalisador.

Em algumas situações, uma etapa suplementar de redução é necessária para ativar o catalisador. O método de precipitação-deposição permite a obtenção de fases ativas superficiais homogêneas e altamente dispersas, utilizando-se suportes em pó que podem ser adicionados à solução precipitante. O suporte fica em suspensão, sobre o qual ocorrerá a precipitação do precursor da fase ativa. (SCHMAL, 2011)

Diversos compostos têm sido estudados como fase ativa nas reações de reforma, sendo considerados promissores, por exemplo, os metais nobres platina e paládio ou óxidos tipo perovskita contendo níquel e cobalto. Estes compostos normalmente aparecem na forma do metal suportado em óxidos, como La_2O_3 ou Al_2O_3 .

Os metais nobres apresentam ótima atividade e estabilidade durante as reações de reforma, mas seu alto custo representa uma dificuldade para aplicações em escala industrial. No entanto, como o níquel e o cobalto possuem menores preços e uma atividade bastante significativa, podem ser considerados bastante vantajosos para uso nesta reação (SUN et al., 2005; BATISTA et al., 2003).

As perovskitas são óxidos mistos com estrutura química ABX_3 , sendo A um cátion grande, tal como os metais alcalinos, os alcalinos terrosos e os elementos terras raras; B um cátion menor, tal como um metal de transição e X o oxigênio ou outros íons grandes, tais como F^- e Cl^- . As perovskitas mais comuns são aquelas em que A é um cátion de um elemento terra rara com estado de oxidação +3 e B um metal de transição no mesmo estado de valência. Esses materiais apresentam uma estrutura bem definida, sendo a perovskita ideal a do tipo cúbica, podendo existir outras estruturas como, por exemplo, a ortorrômbica e tetragonal. Os óxidos tipo perovskita podem ser facilmente sintetizados, podendo apresentar baixo custo e alta estabilidade térmica. As perovskitas contendo lantânio em sua estrutura apresentam boa estabilidade em altas temperaturas e comprovada atividade catalítica, sendo assim mais utilizadas (PETER et al., 2001).

As aluminas (Al_2O_3) são sólidos porosos, bastante utilizados em processos catalíticos, como catalisadores e suporte de catalisadores. Em virtude de sua alta área específica, superfície ácida e defeitos em sua estrutura cristalina, as aluminas de transição, como a gama alumina, são importantes ferramentas no campo da catálise (ROCHA, 2006).

Com base no que foi exposto, visando o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos que sejam capazes de produzir elevados teores de H_2 e, ao mesmo tempo, inibir a formação de coque, que pode levar à sua desativação, este trabalho teve como finalidades sintetizar óxidos tipo perovskita $LaNiO_3$, $LaCoO_3$ e $LaFeO_3$, através dos métodos citrato e de precipitação e estudar a influência destes métodos de preparação na atividade destes óxidos quando aplicados à reação de reforma a vapor de etanol; adicionar Fe na estrutura dos óxidos $LaNiO_3$ e $LaCoO_3$ e verificar o efeito na atividade destes compostos na RVE e sintetizar, por precipitação-deposição, óxidos tipo perovskita $LaNiO_3$, $LaCoO_3$ e $LaFeO_3$ suportados em gama-alumina e estudar a influência do suporte, para promover atividade catalítica e estabilidade em reações de reforma a vapor de etanol para produção de hidrogênio.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Hidrogênio

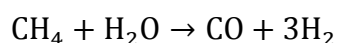
Por um longo tempo utilizaram-se combustíveis fósseis de forma incessante, levando a diversos problemas como, por exemplo, a poluição ambiental e a escassez dos recursos. Isso despertou a atenção de órgãos governamentais e da comunidade científica, em busca de energias alternativas mais limpas.

Dentre as alternativas para contornar tais problemas destaca-se a utilização de hidrogênio, que é considerado muito promissor por ser uma fonte de energia limpa, um combustível de alto teor energético, não poluente e portador de energia primária do futuro, atraindo uma atenção significativa por causa da sua baixa toxicidade e facilidade de manuseio. Além disso, o H₂ pode ser produzido a partir de fontes renováveis como o etanol e ainda fornecer benefícios ambientais, já que sua combustão gera apenas vapor d'água como subproduto, não emitindo compostos de carbono que provocam o aumento do efeito estufa (BSHISH et al., 2011; BANACH et al., 2011; BAYRAM et al., 2011; ÁVILA-NETO et al., 2013).

Com a crescente necessidade de tecnologias para produção de energia renovável que originem o mínimo de carbono, estudos sobre a produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis têm ganhado força, como a produção do hidrogênio a partir da reforma do gás natural ou de etanol (BAYRAM et al., 2011; SUN et al., 2004).

A reforma é uma conversão catalítica e endotérmica de um combustível para hidrogênio. Aproximadamente 48% da produção mundial de hidrogênio é realizado por esse processo.

Para fins industriais, que tem como principal mercado a fabricação de amônia, a produção de hidrogênio é bastante conhecida e obtida da reforma de gás natural, rico em metano, como mostrado pela equação 1.



1

2.2 Reforma a Vapor do Etanol (RVE)

Diesel, etanol e hidrocarbonetos como metano, propano, podem ser utilizados para a produção de hidrogênio. Dentre estes, um dos mais atrativos é o etanol, que produzido através da fermentação açúcares, é um biocombustível não tóxico e renovável, já que sua matéria-prima é obtida através de plantas cultivadas, como cana-de-açúcar, milho, beterraba, mandioca, batata, sendo a cana a mais utilizada no Brasil, por apresentar maior produtividade. O etanol também contém um elevado teor de hidrogênio (CHEN et al.,2010; BREEN et al., 2002) e uma molécula deste álcool contém mais hidrogênio se comparada com o metanol.

O etanol pode ser convertido a hidrogênio através de reações de reforma a vapor de etanol (RVE), oxidação parcial (OP) e reforma a vapor autotérmica (RVA). A oxidação parcial e a reforma a vapor autotérmica são mais rápidas devido à natureza exotérmica da reação de oxidação. No entanto, a reforma a vapor apresenta alta eficiência e qualidade de reforma, elevada produção de hidrogênio e menos subprodutos. Esta reação é fortemente endotérmica requerendo uma temperatura de reação de 1073 K para atingir alta conversão (WANG; WANG, 2008).

A RVE envolve um sistema descrito por várias reações. A reação 3 produz somente dióxido de carbono e o máximo de hidrogênio. A reação de metanação também pode ocorrer e influenciar na distribuição de produtos, como mostra a equação 5 (WANG; WANG, 2008; TRANE-RESTRUP, DAHL AND JENSEN, 2014).



Temperaturas elevadas favorecem a reação de reforma e produzem H_2 e CO , deslocando a reação 2 para a direita, enquanto que a reação 3 será deslocada para a direita. A reação 4, será deslocada para o sentido de produção de CO e H_2O com temperaturas acima de 800°C e, por conseguinte, a produção máxima de H_2 é conseguida a temperaturas entre 600 e

800 °C. As reações secundárias observadas em RVE são a de desidratação, representada pela equação 6, ou de desidrogenação, equação 7, obtendo-se etileno e acetaldeído, respectivamente (TRANE-RESTRUP; DAHL; JENSEN, 2014; ÁVILA; HORI; ASSIS, 2011).



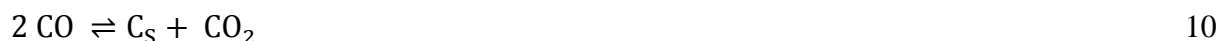
A formação de etileno tem um elevado potencial para a formação de carbono que poderia ocorrer por meio da decomposição seguida da acumulação e da polimerização de átomos de carbono, como apresentado na equação 8.



Os depósitos de carbono também podem ser formados por meio da polimerização direta de eteno, equação 9.



Outras rotas para a deposição de carbono inclui a reação de Boudouard equação 10, decomposição do CO, equação 11 e decomposição do metano equação 12.



O etanol na forma de vapor é adsorvido sobre a superfície do catalisador ocorrendo desidrogenação e ruptura da ligação C-C. Esta ruptura gera dois radicais adsorvidos (CHx e CHO) que reagem com a água para produzir hidrogênio e monóxido de carbono (RIBEIRO et al., 2009). Termodinamicamente, a seletividade para o hidrogênio é favorecida quando a reação ocorre em elevadas temperaturas (> 600 °C), no entanto, as condições rigorosas podem conduzir à desativação do catalisador por sinterização ou deposição de carbono. O excesso de água na alimentação do reator pode aumentar a seletividade para o

hidrogênio e reduzir a deposição de carbono (GALLUCCI; TOSTI; BASILE, 2008).

Como foi descrito pelas equações anteriormente apresentadas, os vários caminhos reacionais no processo de reforma a vapor pode provocar uma variação significativa na produção de hidrogênio. Esta pode ser maximizada garantindo-se o fornecimento suficiente de calor e minimizando-se a decomposição e desidratação do etanol.

A produção de hidrogênio depende de variáveis como pressão, temperatura, razão dos reagentes, etc., e torna-se necessário conhecer o efeito dessas variáveis na composição dos produtos.

Vários trabalhos encontrados na literatura utilizaram variáveis com valores diferentes em reações de reforma a vapor de etanol, como Wang e Wang (2008) que sugeriram para a reação de reforma a vapor do etanol temperatura de aproximadamente 400 °C, pressão atmosférica e razão molar água:etanol até 10 para maximizar a produção de hidrogênio e minimizar a formação de CO e CH₄.

2.2.1 Mecanismos de Reações de Reforma a Vapor do Etanol (RVE)

O mecanismo de reações catalíticas que ocorrem nas superfícies dos catalisadores é extremamente importante nas reações de reforma para a produção de hidrogênio. Assim, é necessária a compreensão sobre os caminhos de reação, bem como os intermediários envolvidos na catálise por metais e óxidos metálicos (MATTOS, L. V et al., 2012).

Em acréscimo à reação de reforma, outras reações podem ocorrer simultaneamente levando à formação de produtos secundários. A reação indesejável pode, por exemplo, incluir:

Decomposição do etanol a CH₄, CO, e H₂:



Hidrogenólise do etanol a CH₄ and H₂O:



Desidratação do etanol a etileno:



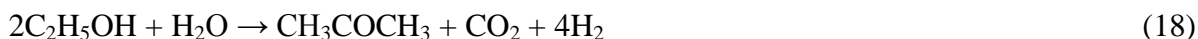
Desidratação do etanol a acetaldeído:



Decomposição do acetaldeído a CH₄ e CO:



Formação de acetona via condensação aldólica, seguida de desidrogenação:



Deslocamento gás-água:



Reforma a vapor do metano:



Reforma a seco do metano:



Metanação:



A importância de cada passo depende tanto das condições de reação, como temperatura, composição da alimentação e tempo de residência e quanto à escolha do

catalisador.

A temperatura de reação afeta significativamente atividade e a distribuição de produtos reações RVE. O cálculo da composição de equilíbrio termodinâmico para esta reação revela que o H_2 , CO, CO_2 e CH_4 são os principais produtos. À medida que a temperatura é elevada, as concentrações de CO_2 e de metano diminuem, enquanto há o aumento de hidrogênio e CO, ou seja, aumentando-se a temperatura de reação leva-se a um aumento na conversão de etanol, e isto é acompanhado por uma diminuição concomitante nas seletividades de acetaldeído, acetona, e etileno e aumentos de H_2 , CO, CO_2 , CH_4 .

Em baixas temperaturas de reação, uma vasta gama de subprodutos indesejáveis, tais como acetaldeído, acetona e etileno também são detectados. Isto sugere que, sob estas condições, reações de reforma são cineticamente controladas. Na verdade, reações de desidrogenação e de desidratação etanol são mais rápidos do que a reação de reforma a vapor, assim, o acetaldeído e o etileno podem estar presentes em concentrações significativas na distribuição do produto.

O intervalo de temperatura em que são observadas alterações na atividade e seletividade catalíticas depende da natureza do catalisador, suporte e metal, e as condições de reação usadas, como a razão molar etanol/água.

A influência da razão molar H_2O /etanol sobre o desempenho de diferentes catalisadores para a RVE tem sido investigada usando razões molares que variam de 1 a 15. A adição de água promove RVE, deslocando o equilíbrio da reação de desidratação para favorecer os reagentes e promovendo a reação de decomposição acetaldeído. Além disso, o aumento da razão molar H_2O /etanol leva à diminuição das taxas de formação do subproduto, tais como etileno e acetaldeído. No entanto, a adição de grandes quantidades de água implica maiores custos operacionais para a vaporização de etanol, o que deve ser levado em conta.

A diminuição do tempo de residência diminui a conversão de etanol, bem como as seletividades a H_2 e CO e aumenta a produção de subprodutos o acetaldeído. O fato de a reação de reforma de acetaldeído não ocorrer com baixo tempo de residência, implica na probabilidade do acetaldeído ser um importante intermediário na via SR.

A natureza do metal e o suporte afetam significativamente a distribuição do

produto. Diferentes catalisadores, incluindo óxidos metálicos, óxidos metálicos mistos, metais básicos suportados (Ni, Co, Cu) e metais nobres suportados (Pd, Pt, Rh, Ru, Ir), têm sido estudados na RVE.

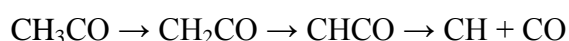
Auprêtre et al., 2002 estudaram o efeito da natureza do metal na RVE. Diferentes catalisadores foram testados, como Rh/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃ e Fe/Al₂O₃, verificando-se que catalisadores à base de Rh e Ni apresentaram as maiores seletividades de H₂ e CO₂. Frusteri et al., 2004 estudaram o desempenho de catalisadores Rh/MgO, Pd/MgO, Ni/MgO, e Co/MgO na RVE. Os catalisadores à base de Rh, Ni, e Co apresentaram distribuições de produtos semelhantes, caracterizadas principalmente pela presença de H₂, CO₂ e CO. Ni/MgO apresentou a maior seletividade a H₂. Além disso, o uso de Rh apresentou a formação significativa de metano.

Apesar de todos os estudos realizados até o momento, a natureza do metal e a sua influência sobre as diferentes vias de reação ainda não está bem estabelecida, devido, principalmente, às dificuldades em distinguir entre os efeitos aparentes e reais. Na realidade, existem diversos fatores que podem afetar também a distribuição do produto como a conversão de etanol, a dispersão do metal e a natureza do suporte. Por exemplo, o acetaldeído é um importante intermediário formado durante a reação de desidrogenação de etanol e pode ainda reagir, produzindo H₂, CO, e metano. Portanto, dependendo do nível de conversão de etanol, diferentes produtos podem ser formados.

Assim, a RVE de etanol é composta por um mecanismo bifuncional. As reações de desidrogenação e desidratação são promovidas na interface metal e metal-suporte. No entanto, as reações de decomposição ocorrem na superfície das partículas de metal. A Figura mostra possíveis caminhos de reação para a adsorção de etanol sobre superfícies de metal de transição.

O primeiro passo envolve a formação de uma espécie etoxi através da adsorção dissociativa de etanol. Isto envolve a doação de um par de elétrons de oxigênio para a superfície, seguido da clivagem da ligação O-H. A segunda etapa consiste em eliminar um hidrogênio do intermediário etoxi. Isto produz um aldeído intermediário que pode ser ligado à superfície do metal através do átomo de oxigênio ou através do carbono do grupo carbonila.

Acetaldeído adsorvido pode reagir, resultando em produtos diferentes, por meio de três vias de reação: dessorção de acetaldeído produzindo acetaldeído gasoso; clivagem da ligação C-O do acetaldeído e adição de hidrogênio para formar água e etano; formação de espécies acetil, o que requer a remoção de hidrogênio adicional a partir de acetaldeído. As espécies acetil podem sofrer decomposição adicional através da clivagem de ligações C-C de para produzir espécies CH_3 e CO adsorvidas. A espécie CH_3 pode sofrer desidrogenação adicional para formar espécies CH_x , como CH_2 , CH e C . Assim, foi proposto que a quebra da ligação C-C ocorre através da seguinte série de passos:



Em resumo, um mecanismo de reação em geral pode ser postulado por reações de conversão de etanol. Quanto aos óxidos metálicos e catalisadores metálicos suportados por óxido, o etanol adsorve de forma dissociativa para produzir espécies etoxi. Dependendo das características ácido-básicas do óxido de metal, espécies etoxi desidratam produzindo etileno ou a desidrogenam formando acetaldeído. Acetaldeído pode contribuir para a formação de acetona pela condensação de espécies etila ou acetila. Estas reações ocorrem principalmente sobre o suporte, e a via de reação preferida depende da natureza do óxido de metal e das condições de reação utilizadas. Como exemplo, os autores citaram que, por exemplo, em óxidos básicos, a desidrogenação do etanol a acetaldeído é mais rápida do que a sua desidratação a etileno. Já o aumento da temperatura de reação ou da razão molar água/etanol favorece a formação de espécies etila. As espécies etoxi, as desidrogenadas e as espécies de acetato podem decompor-se em CO , CH_x , e H_2 . Isto ocorre na superfície do metal ou na interface metal-suporte.

2.3 Sistemas catalíticos

A escolha do catalisador adequado tem um papel importante na RVE para a produção de hidrogênio, já que este pode aumentar a taxa de reação e direcionar a seletividade para a direção desejada. Os catalisadores considerados bons são caracterizados por serem eficientes na reação, apresentarem uma seletividade elevada a H_2 (produto principal) e baixa a subprodutos, além de serem duráveis, resistentes, não sofrerem nenhuma degradação após exposição ao ar, inibirem a formação de coque e apresentarem baixo custo de produção. O desempenho dos catalisadores é fortemente influenciado pela natureza do suporte, que pode

adsorver etanol e conduzir à formação de subprodutos indesejáveis, como as superfícies ácidas que favorecem a desidratação de etanol formando etileno outros subprodutos da condensação de acetaldeído (LIBERATORI, et al., 2007; MACHOCKI et al., 2010).

Contudo, diferentes catalisadores podem alterar a produção de H₂ por diversas vias tornando a escolha do catalisador um papel fundamental no processo de reforma e criando assim o desafio de desenvolver catalisadores ativos e estáveis. Dentre os catalisadores relatados na literatura para as RVE, têm-se os catalisadores óxidos, os metais destacando-se Ni e Co e os metais nobres.

Bshish et al. (2010) estudaram vários sistemas catalíticos para a produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol e concluíram que a atividade de um catalisador depende de vários fatores, como o metal ativo, o suporte, o precursor, o método de preparação, a presença de promotores e condições reacionais como razão água : etanol e temperaturas de redução e reacional.

Em reações de reforma a vapor do etanol, a maior parte dos catalisadores utilizados são metálicos, no entanto, sozinhos os metais nem sempre são suficientemente ativos para a produção de hidrogênio. Daí surge a necessidade de se utilizarem suportes, com o intuito de melhorar o desempenho catalítico. A interação entre o metal e o suporte promove uma maior dispersão do metal catalisador, aumentando assim a atividade catalítica do mesmo. Bshish et al. (2011) citaram que a γ -Al₂O₃ tem sido preferida como suporte catalítico por causa da sua alta superfície específica e da sua habilidade em resistir às condições reacionais. Contudo, a γ -Al₂O₃, por ser ácida, possui a desvantagem de favorecer a desidratação do etanol para etileno, que é considerado uma fonte de carbono na reação, que leva à formação de coque no catalisador.

O método de preparação, em especial, afeta as características estruturais e, conseqüentemente, a atividade dos catalisadores. A maioria dos catalisadores usados na produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol é preparada por métodos tradicionais, como impregnação e precipitação com diferentes precursores e metais suportados.

Kaddouri; Mazzocchia, (2004) estudaram o efeito dos métodos de preparação impregnação e sol-gel e combinação dos dois, na eficiência dos catalisadores Co/SiO₂ e Co/ γ -

Al_2O_3 , e concluíram que ao se combinarem os dois métodos é obtido um melhor resultado de eficiência catalítica para o composto Co/SiO_2 . Conclusão semelhante obtiveram Bshish et al. (2010), que observaram que a maior parte dos catalisadores que podem fornecer alta conversão e seletividade a H_2 foram preparados por uma combinação do método de impregnação com o método sol-gel.

Os metais níquel e cobalto são considerados bastante vantajosos para o uso nas reações de reforma a vapor do etanol e são amplamente usados como catalisadores não nobres, ou seja, metais de baixo custo em processos industriais que envolvem reações químicas. Na reforma do etanol, favorecem a quebra da ligação C-C. Alguns estudos mostram que catalisadores metálicos como os contendo níquel (SUN et al, 2005) e cobalto (BATISTA et al., 2003 ; PROFETI et al., 2008) apresentam uma boa atividade catalítica, tornando-os promissores para a aplicação na RVE. Benito et al. (2007) estudaram catalisadores de níquel, em temperaturas acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$ e observaram que os compostos apresentaram-se eficientes na reação de reforma a vapor do etanol gerando os produtos H_2 , CO , CO_2 e CH_4 .

Em seus estudos, Liberatori et al. (2007), investigaram o comportamento catalítico dos catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificados com La e Ag na reforma a vapor do etanol. Eles observaram que a atividade do catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ era fortemente dependente da presença de La. Comparando-se os catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$, os resultados apontaram que o Ni se tornou mais suscetível à modificação pela água no sistema catalítico contendo La. Os catalisadores $\text{Ni}/\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$ tornaram-se inativos a baixas temperaturas e a atividade podia ser regenerada com redução de NiO por etanol aumentando-se a temperatura de reação.

As atividades dos catalisadores $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram investigadas por Sun et al. (2005) nas reações de RVE nas condições de pressão atmosférica e temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$. Os autores verificaram que os catalisadores $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ exibiram atividade relativamente alta para a reforma a vapor etanol a uma temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$ com uma conversão de 81,9% de etanol e 80,7% e uma seletividade a hidrogênio de 43,1% e 49,5%, respectivamente. Aumentando-se a temperatura até $320\text{ }^\circ\text{C}$, a conversão de etanol aumentou para 93,1% e 99,5% e a seletividade a hidrogênio foi de 53,2% e 48,5%, respectivamente. A alta atividade e estabilidade de $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ foi atribuída à formação de uma espécie oxicarbonato de lantânio ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), que podia reagir com o carbono depositado

durante a reação, evitando a desativação do catalisador. Os três catalisadores apresentaram estabilidade de longo prazo para a reforma a vapor do etanol.

Llorca et al. (2003), estudaram a aplicação do composto Co/ZnO, encontrando conversão de etanol de 92%, com produção de H₂ acima de 5 mols por mol de etanol convertido e seletividade a este produto de 80%. No entanto, Co/ZnO apresentou uma considerável quantidade de carbono após a reação, que causou a desativação dos catalisadores de cobalto (LLORCA et al., 2002).

Estudos com o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ mostram resultados indicando valores de 5,2 mol H₂ e 91% de seletividade a H₂ (THERDTHIANWONG; SAKULKOAKIET; THERDTHIANWONG, 2001; COMAS et al., 2004). Já para o Ni/Al₂O₃ foi reportada desativação devido à formação de coque, ao contrário do Ni/(La₂O₃-Al₂O₃) que apresentou boa atividade e estabilidade em temperatura acima de 600 °C, com conversão de C₂H₅OH de 100% e seletividade a H₂ de 95%, formando como único produto indesejável CH₄, mas ainda assim observou-se uma pequena desativação. (FATSIKOSTAS; KONARIDES; VERYKIOS, 2002).

Catalisadores com metais nobres em sua estrutura, como Ru, Rh, Pd, Pt, Ir e Au, apresentam excelente atividade catalítica para a aplicação na RVE. Breen et al. (2002) utilizaram Rh, Pd e Pt em suportes de alumina, céria e zircônia e obtiveram melhores resultados com Rh suportado em alumina. Os autores observaram ainda que quando suportados em ceria/zircônia a atividade dos catalisadores nas reações de reforma a vapor do etanol, diminuiu na seguinte ordem: Pt, Rh e Pd.

Auprete et al. (2005) observaram variações no desempenho catalítico dependendo do sal de metal precursor utilizado e do modo de preparo do catalisador. Em um método, magnésio, níquel, alumínio na forma de nitratos foram co-impregnados em γ -alumina e ainda calcinados a 1000 °C para obtenção de Mg_xNi_{1-x}Al₂O₄/Al₂O₃, onde x variava de 0 a 1. Estes suportes foram impregnados com soluções aquosas de nitrato de Rh obtendo catalisadores com 0,1-0,2% em peso de Rh. No segundo método, alumina foi revestida com acetato de magnésio. O suporte foi seco e calcinado a 1000 °C. Este MgAl₂O₄ foi formado por reação sólido-sólido entre a alumina e magnésia. MgAl₂O₄ foi impregnado com vários sais de Rh para obter 0,2 - 0,8% em peso de Rh. Os autores concluíram que a morfologia do suporte,

com uma camada de Mg cobrindo toda a alumina, pode explicar a neutralização da maioria dos sítios ácidos.

Liguras et al. (2003) compararam o desempenho catalítico de Rh, Ru, Pd e Pt em temperatura de 600-850 °C. Rh apresentou o melhor desempenho em termos de conversão de etanol e produção de hidrogênio.

A atividade de um catalisador também é determinada por um importante fator, o grau de dispersão de um metal como fase ativa no suporte, já que alta dispersão de catalisador na superfície do suporte melhora sua atividade. Song et al. (2007) suportaram cobalto em γ -Al₂O₃, TiO₂ e ZrO₂ e observaram que houve uma maior dispersão quando utilizaram ZrO₂, seguido do γ -Al₂O₃ e TiO₂ e que um aumento na dispersão do cobalto provocava também um aumento na conversão de etanol e na produção de hidrogênio.

Sistemas catalíticos combinando dois ou mais metais também foram testados comprovando um melhoramento na atividade dos catalisadores, como por exemplo, os sistemas baseados em cobre e níquel em suportes de SiO₂ (FIERRO ET AL., 2002). Os autores observaram ainda, que o aumento da razão molar água:etanol proporcionava um aumento da seletividade para hidrogênio e que a introdução de oxigênio na alimentação, durante a reação, limitou a formação de metano e a deposição de carbono.

Galetti et al. (2008) estudaram catalisadores óxidos de Cu, Co, Zn, Al com adição de potássio na reforma a vapor de etanol em temperaturas de 400 a 600°C e reportaram uma grande atividade dos catalisadores, com completa conversão do etanol e uma alta seletividade a hidrogênio, da ordem de 87%.

Catalisadores ZnO também se mostraram efetivos na produção de hidrogênio por RVE, sendo obtidos valores em torno de 5 mols de H₂ por mol de etanol reagido, com a conversão total do álcool e suprimindo totalmente a geração de CO (DELUGA et al., 2004; FATSIKOSTAS; VERYKIOS, 2004; LLORCA; PISCINA; SALES; HOMS, 2001).

Óxidos tipo perovskita LaNi_{1-x}Fe_xO₃ com partículas de NiO suportadas, altamente dispersas, preparados pelo método citrato, foram estudados por Chen; Liu (2009). Os autores reportaram uma alta atividade destes catalisadores, atribuída às partículas de níquel metálico altamente dispersas. Os catalisadores exibiram também boa resistência à deposição

de carbono, isso atribuído à presença de partículas de Ni altamente dispersas e à formação de vacâncias de oxigênio devido à substituição parcial do Ni por íons Fe.

A maior parte dos estudos revisados na literatura mostra que a maioria das reações ocorre em pressão atmosférica e que para conseguir uma conversão completa, o número de moles de água deve ser maior do que o de etanol, sendo rotineiramente encontrada razão molar H₂O: C₂H₅OH de 3:1. Destacam também que a quantidade de catalisador também é importante, sendo frequentemente utilizadas cargas entre 50 e 100 mg.

Em trabalhos mais antigos, Vasudeva et al. (1996), observaram que temperaturas de reação na ordem de 525 a 925 °C e uma razão molar água:etanol de 20:1 proporcionava uma completa conversão de etanol na reação de reforma a vapor, com a produção de 5,56 mols de hidrogênio por mol de etanol. Aumentando-se a temperatura de 525 até 625 °C, a razão molar hidrogênio: etanol aumentava de 5,56 para 5,72, enquanto que um aumento ainda maior até 925 °C resultava na diminuição deste valor para 5,17.

García; Laborde (1991) constataram que altos valores de temperatura e da razão molar água : etanol associados a uma baixa pressão de reação são importantes fatores no aumento da conversão de etanol e da seletividade a hidrogênio. Os autores encontraram que as melhores condições para obtenção de máximos índices de hidrogênio e o mínimo de monóxido de carbono e metano e evitar a deposição de carbono, foram uma temperatura de 650°C, em pressão atmosférica e uma razão molar água:etanol de 10:1.

2.3.1 Perovskitas

O mineral perovskita foi descoberto e nomeado por Gustav Rose em 1839 a partir de amostras encontradas nos Montes Urais. A perovskite recebeu esse nome em virtude dos trabalhos realizados pelo mineralogista russo, Conde Lev Aleksevich von Perovski (1792-1856) com minerais naturais, com uma particular estrutura atômica, principalmente, o titanato de cálcio (CaTiO₃).

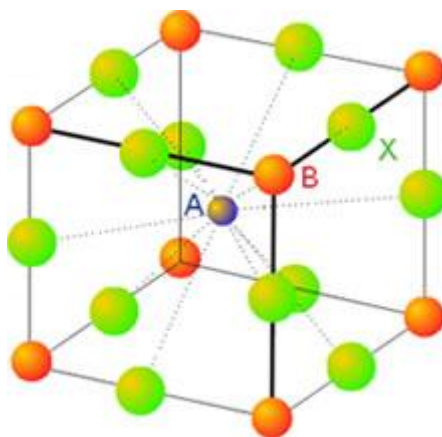
A perovskita é um material cerâmico de engenharia, com aplicações que abrangem desde a produção de energia não poluente por células a combustível de óxidos sólidos – CCOS até as reações de reforma.

Em geral, um óxido tipo perovskita tem uma estrutura cristalina, ou seja, os íons estão em um arranjo ordenado, chamado de retículo. Os sólidos cristalinos tem ordem de longo alcance, com superfícies planas bem definidas, chamadas de faces do cristal, em ângulos bem definidos uns em relação aos outros. O arranjo destes íons de um cristal pode ser determinado experimentalmente por difração de raios X.

A estrutura cristalina da perovskita é do tipo ABX_3 , em que A e B são cátions, A é geralmente um metal de terras raras ou um metal alcalino terroso, B é normalmente um metal de transição da família 3d; 4d ou 5d e X é um ânion que pode ser o oxigênio, mas também são possíveis outros íons grandes, tais como F^- e Cl^- .

Uma perovskita ideal possui um cátion com raio iônico grande no centro de um cubo, denominado sítio A, coordenado a 12 ânions. Cada ânion é denominado de X. Os vértices do cubo, sítio B, estão ocupados pelos cátions menores que formam octaedros com os ânions e estão interconectados através dos vértices. Os cátions maiores ocupam o interstício destes octaedros. A Figura 1 mostra o esboço de uma estrutura cúbica ideal de uma perovskita.

Figura 1. Esboço tridimensional da estrutura de uma perovskita cúbica ideal.



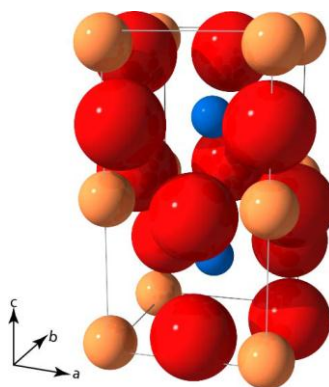
Fonte: <http://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/enlace-ionico/solidos-ionicos>

O interesse nos compostos pertencentes a esta família de estruturas cristalinas surge da grande variedade de propriedades exibidas e flexibilidade para acomodar muitos elementos da tabela periódica. A estrutura de perovskita é conhecida por ser muito flexível e os íons A e B serem variáveis, levando a um grande número de compostos conhecidos como

estruturas de perovskita ou afins. A maioria das perovskitas é distorcida e não apresenta a estrutura cúbica ideal, sendo que tal efeito pode ser provocado por variações de parâmetros termodinâmicos como temperatura e pressão. (Crystallography and chemistry of perovskites Autores: Mats Johansson, Peter Lemmens)

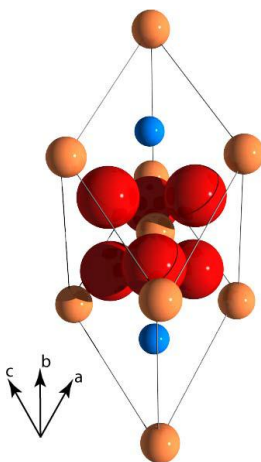
As primeiras observações sobre estruturas perovskita foram realizadas por Victor Moritz Goldschmidt em 1926, permitindo a formulação de princípios fundamentais para a síntese dos materiais, como o raio iônico ser fundamental para a estrutura e a razão entre os raios do cátion e do ânion determinar a coordenação do cátion. Essas idéias serviram de base para que Goldschmidt definisse o fator de tolerância da perovskita. O Fator de tolerância de Goldschmidt é um indicador de estabilidade e distorções de estruturas perovskita a partir da estrutura cúbica ideal, estimando o quanto os raios envolvidos podem diferir do ideal sem destruir a estrutura perovskita. Essas distorções ocorrem para aliviar as tensões nas ligações A-X e B-X. Na Figura 2 pode-se observar uma distorção estrutural em que a cela é maior do que a cela cúbica. Outra distorção também é possível, como visto na Figura 3, resultando em uma estrutura romboédrica.

Figura 2. Distorção de uma cela unitária perovskita ortorrômbica. A: esferas azuis; B: esferas laranjas e Oxigênio: esferas vermelhas.



Fonte: Perovskite Perfect Lattice (<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/publications/theses/levy/Chapter3.pdf>)

Figura 3. Distorção de uma cela unitária perovskita romboédrica. A: esferas azuis; B: esferas laranjas e Oxigênio: esferas vermelhas.



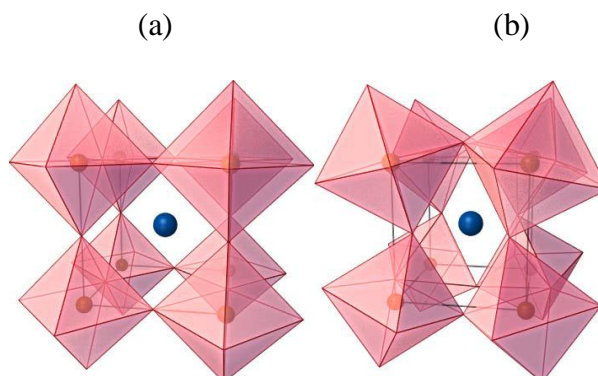
Fonte: Perovskite Perfect Lattice (<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/publications/theses/levy/Chapter3.pdf>)

Normalmente, a estrutura perovskita é formada quando o fator de tolerância encontra-se entre 0,8 e 1,0, e ortorrômbica entre 0,75 e 0,9, como definido na equação 24.

$$(t) = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad 24$$

em que r_A , r_B e r_X são os raios iônicos relativos aos cátions A e B e do elemento X, respectivamente, formando uma estrutura cristalina perovskita. Quanto mais próximo de um cubo, mais próximo o fator de tolerância é de 1. Quanto maior o raio de A e/ou menor o raio de B, menor é o fator de tolerância. A Figura 4 mostra como fica a estrutura de perovskita, após uma distorção da estrutura cúbica para ortorrômbica. As distorções que mantêm as coordenações dos sítios A, B e oxigênio provocam a inclinação do octaedro associado a um deslocamento do sítio A. Estas inclinações estão relacionadas com o tamanho dos sítios A e B.

Figura 4. Distorção de uma estrutura de perovskita de (a) cúbica para (b) ortorrômbica.



Fonte: *Perovskite Perfect Lattice* (<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/publications/theses/levy/Chapter3.pdf>)

Um grande número de elementos podem formar perovskitas ideais ou modificadas, dependendo do fator de tolerância. Essa gama variada de famílias perovskita se tornam interessantes em aplicações práticas como materiais eletrônicos, e por isso informações químicas no estado sólido tem sido acumuladas extensivamente.

Perovskitas são ainda interessantes materiais para estudos e aplicações catalíticas, sendo que algumas vantagens podem ser listadas como:

- Ampla variedade de composição e elementos constituintes mantendo a estrutura básica inalterada.
- A superfície pode ser muito bem estimada, favorecendo uma boa definição da estrutura.
- Valência, estequiometria e vacância podem ser variadas.
- Enorme quantidade de informações sobre propriedades físicas e químicas no estado sólido têm sido acumuladas.

Na catálise, as perovskitas podem ser usadas na forma suportada, a fim de aumentar a área de contato entre a perovskita e o fluxo a ser tratado, por exemplo um gás. O suporte pode ser em particular alumina, sílica ou céria. Preferencialmente, o suporte deve exibir uma superfície específica elevada e estável, ou seja, uma superfície específica que se mantém em valor satisfatório, mesmo após a exposição a uma temperatura elevada.

Para uma perovskita suportada é importante que ela seja tão finamente dispersa

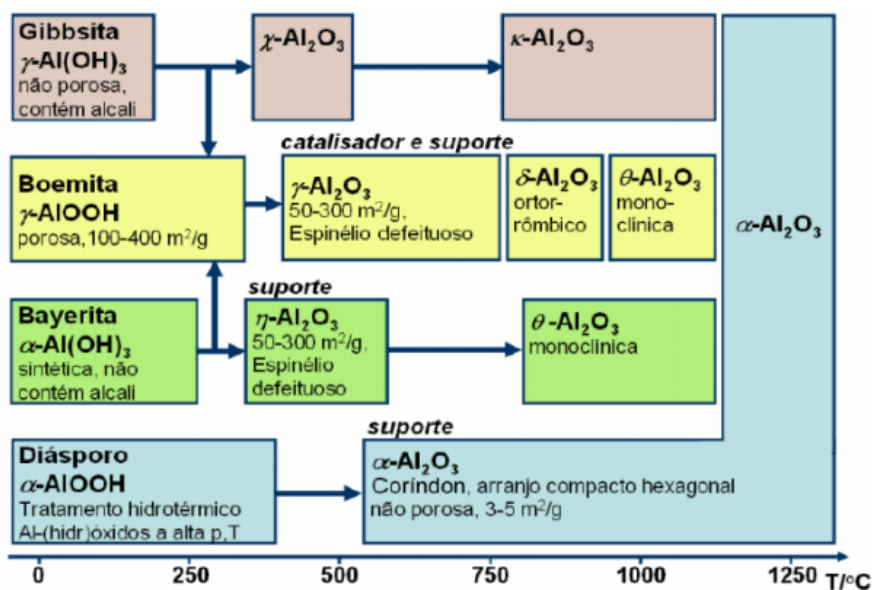
quanto possível, ou seja, partículas finas ou nanométricas depositadas sobre o suporte. Sabe-se ainda durante o processo de síntese pode ocorrer o aparecimento de outras fases além da perovskita e que a formação dessas fases pode diminuir a atividade catalítica da perovskita suportada.

Sabe-se também, que a estrutura perovskita possibilita a substituição parcial dos cátions A e B por cátions com valências idênticas ou diferentes e que os sólidos apresentam uma área superficial muito baixa, pelo fato de sofrerem sinterização durante sua síntese, já que o processo envolve elevadas temperaturas, de até 1000 °C.

2.3.2 Alumina

A alumina ou óxido de alumínio é o principal componente da bauxita, sendo obtido da purificação deste mineral através do processo Bayer. O minério é moído nos moinhos de bola, onde se adiciona soda cáustica, cal e água. Essa mistura é levada para autoclaves, onde ocorre a formação do aluminato de sódio. Realiza-se a filtração, decantação e diminuição da temperatura do aluminato de sódio, ocasionando a separação da soda cáustica e formando hidróxido de alumínio, ou hidrato de alta pureza. A soda pode ser então reaproveitada, e o hidróxido é calcinado transformando-se em óxido de alumínio, a alumina.

O termo alumina abrange um grande número de produtos que apresentam propriedades e aplicações variadas. Se refere a uma série de óxidos e hidróxidos de alumínio, de fórmula geral $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $0 < n \leq 3$, em que o aquecimento provoca desidratação e rearranjo, gerando uma série de aluminas até a obtenção da α -alumina. A Figura 5 apresenta a sequência de transformação da alumina de acordo com a temperatura.

Figura 5. Transformações da alumina com a temperatura.

Fonte: CHORKENDORFF, NIEMANTSVERDRIET, 2003.

A α -alumina é fracamente ácida, e ao dissolver-se em bases formam-se soluções que contêm aluminato. Já a δ -alumina tem caráter anfótero, que ao dissolver-se em ácidos, formam sais de alumínio, e em bases, originam aluminatos. A natureza química, assim como as propriedades físicas e a área superficial das aluminas, obtidas de processos de desidratação do hidróxido de alumínio de partida são fatores importantes para a definição das áreas de aplicação de tais produtos. Como exemplo, tem-se as aluminas obtidas a partir da calcinação, em altas temperaturas, do hidróxido de alumínio, as quais são usadas em indústrias de cerâmicas, refratários e abrasivos.

Na catálise, a alumina, principalmente a δ -alumina, é largamente usada como suporte inerte, por apresentar um baixo custo, ser estável e promover uma grande área superficial a muitos catalisadores.

Dos catalisadores convencionais mais geralmente utilizados para a reação de reforma do vapor de etanol destacam-se os de níquel suportado sobre alumina. Uma etapa importante na preparação dos catalisadores Ni/ Al_2O_3 é o processo de redução de NiO suportado em alumina para espécies metálicas Ni suportado em alumina. Verificou-se a necessidade de uma temperatura substancialmente elevada (600 - 650 °C) para que ocorra a redução das espécies de óxido de níquel, com formação de partículas de níquel metálico

suportadas sobre a alumina de elevada área superficial. No entanto, o tamanho de partícula, a dispersão e a morfologia do Ni metálico estão diretamente relacionados com a interação metal-suporte e tem um efeito considerável na sensibilidade do sistema catalítico, considerando a desativação devido à deposição de carbono (DENIS et al., 2008; . VERYKIOS, 2003).

3 OBJETIVOS

Considerando a grande demanda de energética mundial atual e sabendo que essa demanda gera uma enorme quantidade de impactos ambientais das mais diversas formas, torna-se necessário a criação de novos meios de gerar energia, minimizando os impactos. Isso desperta um grande interesse pelo hidrogênio combustível, utilizado como fonte de energia limpa e renovável e possuidor de uma grande capacidade energética. No entanto, são necessários estudos de sistemas reacionais que viabilizem sua produção. Diante disto este estudo tem como objetivos

- Sintetizar óxidos do tipo perovskita LaNiO_3 , LaCoO_3 e LaFeO_3 , através dos métodos citrato e de precipitação;
- Aplicar variadas técnicas para a caracterização destes materiais;
- A partir dos resultados de caracterizações, comparar as propriedades dos materiais;
- Estudar a influência destes métodos de preparação nas características e na atividade catalítica destes óxidos em reações de reforma a vapor de etanol;
- Adicionar Fe na estrutura dos óxidos LaNiO_3 , LaCoO_3 e caracterizá-los;
- Verificar o efeito da adição de Fe nestes catalisadores, na atividade destes compostos na RVE;
- Sintetizar, por precipitação-deposição, óxidos tipo perovskitas LaNiO_3 , LaCoO_3 e LaFeO_3 suportados em gama alumina e caracterizá-los;
- Estudar a influência do suporte sobre a atividade catalítica em reações de reforma a vapor de etanol para produção de hidrogênio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e gases

Para a preparação e caracterização dos catalisadores e realização dos testes catalíticos foram utilizados os seguintes reagentes e gases descritos na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1. Descrição dos reagentes utilizados no preparo dos catalisadores.

Reagente/Gases	Pureza (%)	Marca
Nitrato de lantânio (III) hexahidratado	99,0	MERCK
Nitrato de níquel (II) hexahidratado	99,0	FLUKA
Nitrato de cobalto hexahidratado	98,0	SYNTH
Nitrato de ferro (III) hexahidratado	99,0	FLUKA
Ácido Cítrico Monohidratado	99,5	MERCK
Carbonato de sódio	99,0	DINÂMICA
Nitrato de Alumínio nonahidratado	98,0	MERCK
Polietilenoglicol	-	MERCK
Carbonato de amônio	99,0	ALDRICH
Etilenoglicol	99,8	J. T. BAKER
Uréia – CH ₄ N ₂ O	-	SYNTH
Etanol	99,9	-
Água deionizada	-	-
Nitrogênio líquido	-	WHITE MARTINS
Mistura 10% H ₂ /N ₂	-	WHITE MARTINS
Ar sintético	-	-
Hélio	-	-
Hidrogênio	-	-
Nitrogênio	-	-

Fonte: Acervo pessoal

4.2 Métodos para a preparação dos sólidos

Os métodos utilizados no preparo dos catalisadores estão descritos abaixo. Inicialmente foram preparados óxidos mistos do tipo perovskita, com um ou dois metais no sítio B e depois foi preparada a alumina, utilizada como suporte, sobre as quais foram sintetizadas as perovskitas suportadas.

4.2.1 Preparação dos óxidos mistos do tipo perovskita

Os óxidos mistos tipo perovskita contendo cobalto e/ou ferro ou níquel e/ou ferro, denominados LaNiO_3 , LaCoO_3 , LaFeO_3 , $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, em que x (0,02; 0,07 e 0,20) é o valor em mol do composto adicionado à estrutura, foram obtidos por dois métodos diferentes, o Método Citrato e o Método Precipitação.

4.2.1.1 Método Citrato

O método citrato, também conhecido como método de Pechini, utiliza quantidades apropriadas de nitratos dos metais que são dissolvidas em uma solução de ácido cítrico. Para esta síntese foram utilizados sais de nitratos de lantânio, de níquel, de cobalto e de ferro. A sequência de etapas encontra-se descrita a seguir:

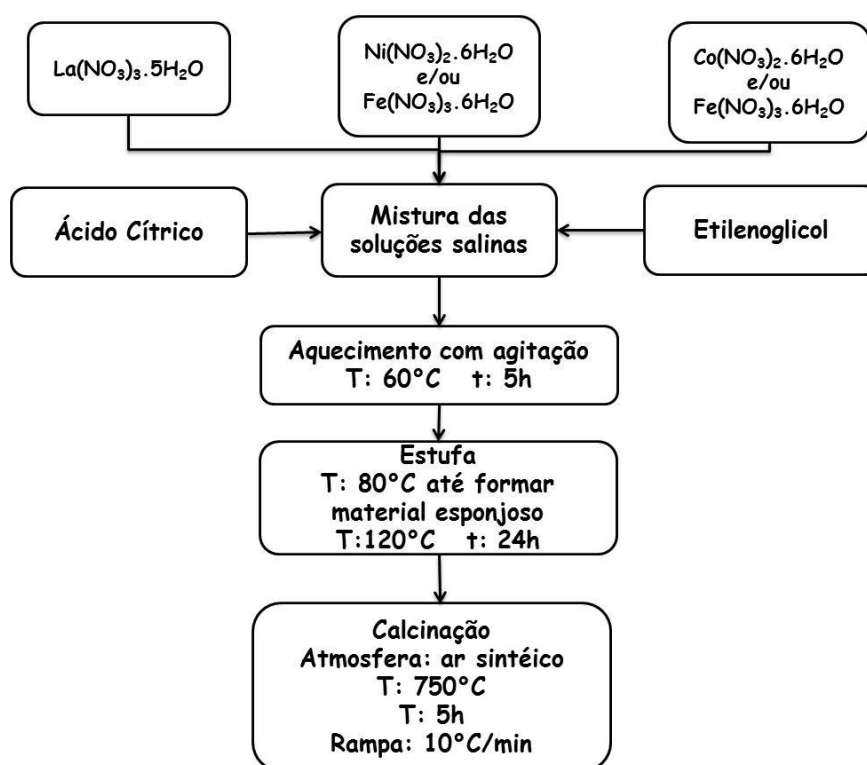
- Soluções aquosas equimolares contendo $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foram preparadas separadamente;
- Mistura das soluções dos sais de La e Co e/ou Fe; La e Ni e/ou Fe;
- Adição, em temperatura ambiente, de quantidades equimolares de ácido cítrico e etilenoglicol formando-se uma resina polimérica;
- Aquecimento da resina por 5 horas a 60 °C;
- Secagem em estufa a 80 °C até a formação de um sólido com aparência esponjosa, como mostrado na Figura 6;

Figura 6. Amostra antes da calcinação

Fonte: Acervo pessoal

- Secagem em estufa a 120 °C por aproximadamente 24 horas, para completa secagem;
- Maceração e peneiramento;
- Calcinação em temperatura de 750 °C, com fluxo ar sintético, por 5 horas a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Abaixo, na Figura 7, segue a representação em fluxograma do preparo das perovskitas pelo método citrato:

Figura 7. Fluxograma do preparo das perovskitas pelo método citrato.

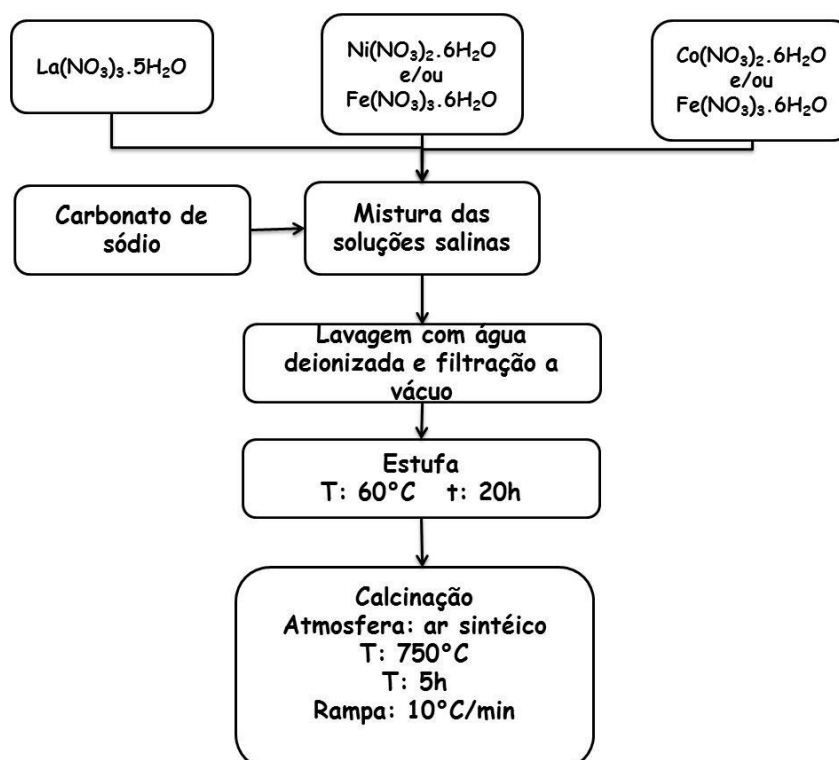
4.2.1.2 Método de precipitação

Os precursores foram preparados a partir de soluções de sais de nitratos metálicos e de um agente precipitante de caráter básico. Para a ocorrência da precipitação faz-se necessária uma supersaturação da solução.

Para esta síntese foram utilizados sais de nitratos de lantânio, de níquel, de cobalto e de ferro e o carbonato de sódio foi o agente precipitante.

- Soluções aquosas equimolares contendo $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e uma solução de carbonato de sódio foram preparadas separadamente;
- Mistura das soluções dos sais de La e Co e/ou Fe; La e Ni e/ou Fe;
- Adição lenta da solução de carbonato de sódio em excesso para uma supersaturação, em agitação constante e aquecimento a $60\text{ }^\circ\text{C}$;
- Formação do precipitado;
- Lavagem cuidadosa com água deionizada, com filtração a vácuo com a finalidade de retirar o excesso de carbonato de cálcio remanescente e separar o sólido da solução;
- Secagem em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 horas;
- Calcinação em temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$, com fluxo ar sintético, por 5 horas a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Na Figura 8, segue a representação em fluxograma do preparo das perovskitas pelo método de precipitação:

Figura 8. Fluxograma do preparo das perovskitas pelo método de precipitação.

4.2.2 Preparação da Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) pelo método de precipitação

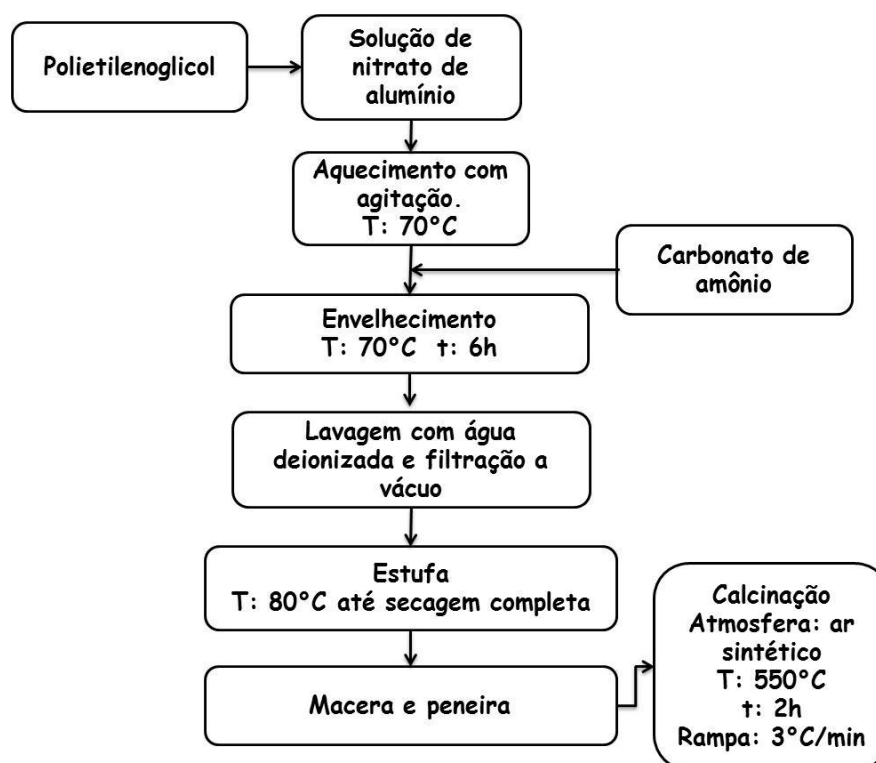
A alumina foi sintetizada pelo método de precipitação para utilização como suporte para os óxidos perovskita.

- Uma solução de nitrato de alumínio foi preparada;
- Adição de polietilenoglicol à solução de nitrato de alumínio, em agitação constante e aquecimento a uma temperatura de 70°C . O polietilenoglicol é um surfactante, que tem um papel de agente gerador de porosidade, o qual fica ocluído nas cavidades do material, sendo eliminado durante a calcinação dando lugar ao poro.
- Adição de carbonato de amônio (agente precipitante) ao sistema até a precipitação;
- Envelhecimento da mistura em temperatura de 70°C por 6 horas;
- Lavagem do precipitado com água deionizada e filtração a vácuo;
- Secagem do sólido em estufa em temperatura de 80°C até sua completa secagem;
- Maceração e peneiramento do sólido seco;

- Calcinação em atmosfera de ar sintético com vazão de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, em temperatura de $550 \text{ }^\circ\text{C}$, por 2 horas com uma taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abaixo, na Figura 9, segue a representação em fluxograma do preparo da alumina:

Figura 9. Fluxograma do preparo da alumina.



4.2.3 Catalisadores suportados em alumina pelo método de precipitação-deposição

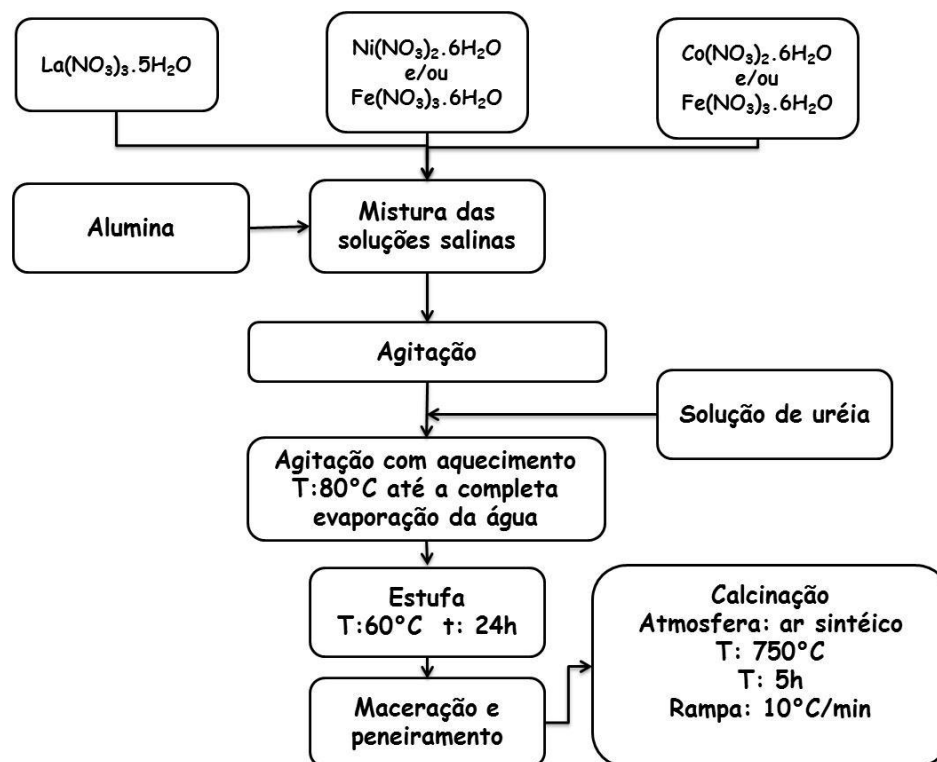
Este método permite obter fases ativas superficiais homogêneas e altamente dispersas, utilizando suportes em pó que podem ser adicionados à solução precipitante. As soluções iniciais são geralmente sais de nitratos com alta solubilidade e o agente precipitante é a ureia.

- Soluções equimolares $0,5 \text{ M}$ dos nitratos de lantânio e cobalto ou níquel ou ferro foram preparadas;

- As soluções foram misturadas;
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi adicionada à solução;
- Agitação por alguns instantes;
- Solução de ureia foi preparada;
- Adição da ureia à solução contendo os sais e alumina;
- Agitação constante com aquecimento em temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ até a completa evaporação da água;
- Estufa em temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas;
- Maceração e peneiramento;
- Calcinação em temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$, com fluxo ar sintético, por 5 horas a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Abaixo, na Figura 10, segue a representação em fluxograma do preparo das perovskitas suportadas em alumina:

Figura 10. Fluxograma do preparo da alumina.



4.2.4 Nomenclatura adotada para os catalisadores

Foram preparados 21 catalisadores e a nomenclatura adotada um encontra-se descrita na Tabela 2:

Tabela 2. Nomenclatura adotada para os catalisadores

Catalisador	Método de preparo
LaNiO ₃	Citrato
LaCoO ₃	Citrato
LaFeO ₃	Citrato
LaNi _{0,98} Fe _{0,02} O ₃	Citrato
LaNi _{0,93} Fe _{0,07} O ₃	Citrato
LaNi _{0,80} Fe _{0,20} O ₃	Citrato
LaCo _{0,98} Fe _{0,02} O ₃	Citrato
LaCo _{0,93} Fe _{0,07} O ₃	Citrato
LaCo _{0,80} Fe _{0,20} O ₃	Citrato
LaNiO ₃	Precipitação
LaCoO ₃	Precipitação
LaFeO ₃	Precipitação
LaNi _{0,98} Fe _{0,02} O ₃	Precipitação
LaNi _{0,93} Fe _{0,07} O ₃	Precipitação
LaNi _{0,80} Fe _{0,20} O ₃	Precipitação
LaCo _{0,98} Fe _{0,02} O ₃	Precipitação
LaCo _{0,93} Fe _{0,07} O ₃	Precipitação
LaCo _{0,80} Fe _{0,20} O ₃	Precipitação
LaNiO ₃ / γ -Al ₂ O ₃	Precipitação-deposição
LaCoO ₃ / γ -Al ₂ O ₃	Precipitação-deposição
LaFeO ₃ / γ -Al ₂ O ₃	Precipitação-deposição

Fonte: Acervo pessoal

4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES

Após a etapa de síntese dos catalisadores iniciou-se a etapa de caracterização

destes materiais, necessárias e de fundamental importância para compreensão dos comportamentos catalíticos. Foram aplicadas as seguintes técnicas:

4.3.1 Difração de Raios x (DRX)

As análises por difração de raios x foram utilizadas para verificar as fases formadas após a síntese dos catalisadores e foram realizadas em um difratômetro Philips, no Laboratório de Catálise (LabCat) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de São Carlos, com as seguintes condições:

- Radiação: $\text{CuK}\alpha$;
- Velocidade de varredura: $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$;
- Ângulo 2θ de varredura: 20 e 80° .

4.3.2 Fisissorção de Nitrogênio

Pela técnica de fisissorção de nitrogênio, através do método B.E.T., foi possível determinar a área superficial específica dos compostos. Com este método determina-se o volume da monocamada a partir da medida do volume de nitrogênio adsorvido fisicamente sobre o catalisador por adsorções e dessorções em diferentes pressões relativas. A energia liberada ao se formar a primeira ligação é específica para cada sistema, já a energia liberada ao se formar a segunda e as demais camadas são iguais. A equação 25 descreve o fenômeno de adsorção descrito por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) em condição de baixos valores de pressão parcial:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)}{CV_m} * \frac{P}{P_0} \quad 25$$

em que:

V = volume de N_2 adsorvido na pressão relativa;

P/P_0 = pressão relativa;

V_m = volume de N_2 adsorvido que cobre o adsorbato com uma monocamada;

P_0 = pressão de saturação do N_2 líquido;

C = constante do sistema gás-sólido.

Depois de obtido o V_m , é possível obter a área específica (S_{BET}) do sólido através da Equação 26:

$$S_{BET} = \frac{n}{V} \cdot \sigma \cdot \frac{V_m}{Ma} \quad 26$$

em que: n = número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$);

V = volume molar do N_2 (22,41 L);

Ma = massa(g) da amostra;

σ = área de cobertura de uma molécula de N_2 adsorvido (16\AA^2)

As medidas foram realizadas em um equipamento Micrometrics (ASAP 2020) no Laboratório de Catálise do DEQ - UFSCar, a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de ebulição do nitrogênio líquido. Primeiramente a amostra foi tratada em um porta amostra, sob vácuo e a uma temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, para a eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos. Os cálculos de área foram realizados utilizando-se o método BET nas pressões relativas entre 0.05 a 0.3, segundo recomendação da IUPAC. (BET - BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1983).

4.3.3 Redução em temperatura programada (TPR – H_2)

A técnica de TPR – H_2 foi utilizada para obter informações sobre o grau de redução das espécies, possibilitando assim a identificação das espécies metálicas presentes nos catalisadores.

As análises de redução a temperatura programada foram realizadas em um equipamento Micromeritics Auto Chem II, no Laboratório de Catálise (LabCat) do DEQ - UFSCar, com uma mistura de 10 % H_2/N_2 fluindo através de um leito de 50 mg do catalisador mássico ou suportado, depositado em um reator de quartzo em formato de U, a uma vazão controlada de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Para cada teste, o catalisador foi aquecido na mistura de gás, a partir da temperatura ambiente até $1000\text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. No processo, o hidrogênio é consumido na redução das espécies, sendo a variação do gás redutor na corrente, medida por um detector de condutividade térmica. Ao fim da análise é fornecido

um conjunto de picos definidos como perfil de TPR-H₂, que tem como resultado o número de espécies reduzidas e possibilita descrever o mecanismo de redução.

O cálculo do grau de redução foi determinado a partir das áreas sob os picos de TPR, utilizando-se uma curva de calibração obtida pela redução de CuO a Cu⁰, considerando-se a estequiometria da reação representada pela equação 27:



Calculou-se então a quantidade de hidrogênio consumida no processo de redução pela equação 28:

$$N_{\text{H}_2} = \frac{A_T \times n}{A_R} \quad 28$$

Onde:

N_{H_2} = quantidade de (H₂) consumida para a redução

A_T = área total obtida

A_R = área total obtida na redução do padrão de CuO

n = número de mols de H₂ consumido na redução de CuO

Após o cálculo de consumo de hidrogênio na redução, determinou-se o grau de redução das espécies metálicas dos catalisadores, através dos resultados de composição química obtidos previamente por fluorescência de raios X.

Para a obtenção das áreas sob os picos de TPR foram feitas deconvoluções das curvas utilizando-se o programa Origin 7.5.

4.3.4 DRX *in situ*

Os experimentos de DRX realizados *in situ* utilizando linha de luz do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron forneceram informações sobre transformações estruturais e químicas decorrentes dos tratamentos térmicos, sendo que a alta intensidade da radiação disponibilizada nas linhas de luz do LNLS auxiliam na confirmação das fases identificadas por DRX convencional.

Nessa análise foram escolhidas as amostras preparadas pelo método citrato e

precipitação-deposição para monitoramento das condições de ativação e reação. Os difratogramas foram registrados *in situ* na linha de luz Síncrotron XPD-D10B do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron-LNLS (Campinas, Brasil). As medidas foram realizadas no modo de reflexão, em 2θ de 20° a 80° , com velocidade angular igual a $0,02$ grau/s e comprimento de onda de raios X igual a $1,54987$ Å.

As amostras oxidadas foram reduzidas, *in situ*, sob fluxo de 5% H_2/N_2 e a reação foi ajustada utilizando uma razão molar de alimentação H_2O : Etanol igual a $3:1$, com vazão molar de etanol e água igual a $0,01$ e a $0,10$ mol.L⁻¹ respectivamente e uma vazão volumétrica de 25 mL.min⁻¹ de N_2 como gás de arraste.

4.3.5 Fluorescência de Raios X (FRX)

Esta é uma técnica não destrutiva que fornece uma análise qualitativa e quantitativa na identificação de elementos presentes em uma amostra, possibilitando assim, estabelecer a proporção em que cada elemento encontra-se em um determinado composto. A partir dos valores nominais em porcentagem mássica obtidos através dessa técnica é possível saber se o compostos sintetizados apresentaram similaridade com o composto nominal, em que assumindo-se uma perovskita do tipo ABO_3 com proporções molares: $1A: 1B: 3O$, o cálculo do teor nominal desta perovskitas é calculado pela equação 29:

$$\% \text{ massa de } (A, B \text{ ou } O)_t = \frac{\text{massa de } (A, B \text{ ou } O_3)_t}{\text{massa da perovskita}} \cdot 100 \quad 29$$

onde:

$\% \text{ massa de } (A, B \text{ ou } O)_i$: valor teórico para a porcentagem mássica de cada elemento.

A técnica de FRX é baseada na medida de intensidades das radiações fluorescentes emitidas pelos elementos presentes na amostra analisada, ao ser submetida a um feixe primário de raios X. Para a execução das análises, foi utilizado um espectrômetro de energia dispersiva de raio X Shimadzu, modelo EDX-720 Rayny, no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica foi utilizada para confirmar ou não a formação de carbono na superfície dos catalisadores suportados e não suportados. As análises foram realizadas em microscópio eletrônico FEG no Laboratório de Caracterização Estrutural DEMa/UFSCar. Os catalisadores, após os testes de estabilidade catalítica na reação de reforma a vapor do etanol, foram submetidos a ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

Para as análises, os sólidos foram dispersos em etanol, submetida a ultrassom durante 10 minutos para desaglomeração das partículas e com o auxílio de um conta-gotas, o material foi depositado sobre um porta amostras de alumínio, previamente polido. Após a evaporação do etanol, o porta amostras foi recoberto com uma fina camada de ouro para garantir condutividade elétrica à amostra.

4.3.7 Medida da Dispersão e da Área Metálica por Dessorção de Hidrogênio em Temperatura Programada

Para o cálculo da área metálica dos catalisadores foram feitos ensaios de dessorção de hidrogênio em temperatura programada. Os testes foram realizados no mesmo equipamento utilizado para os ensaios de TPR-H₂. Nas análises, o catalisador era reduzido por 2h a 650 °C em mistura de 10 % H₂/N₂ e depois resfriado em fluxo de nitrogênio até 30 °C. Após esta etapa, era submetido ao fluxo de 25 mL.min⁻¹ de hidrogênio puro por 1h para adsorção. Em seguida, a corrente de hidrogênio foi substituída por fluxo de 30 mL.min⁻¹ de nitrogênio por 5 horas para a purga de hidrogênio acumulado nos poros, permitindo assim que somente o hidrogênio quimissorvido permanecesse no catalisador. Após a purga, iniciou-se o ensaio de dessorção do hidrogênio, em fluxo de 30 mL.min⁻¹ de nitrogênio, com velocidade de aquecimento 10 °C.min⁻¹ até 700 °C e permanência nessa temperatura até o fim do processo.

A partir dos resultados de quimissorção de H₂ foram calculadas as áreas metálicas, a % Dispersão e o tamanho médio das partículas metálicas, conforme descrito por Silva (1992). O cálculo da quantidade de hidrogênio adsorvido no catalisador foi possível a partir da integração da curva de TPD-H₂, com uma calibração semelhante à das análises de

TPR-H₂.

Por uma relação entre os sítios de metal expostos e a quantidade de metal reduzida (TPR-H₂), determinou-se o grau de dispersão do catalisador. Para os cálculos foi utilizado o equacionamento proposto por Lima, (2008). Com a finalidade de determinar a dispersão metálica (D%) em percentagem, assumiu-se a estequiometria de adsorção de um átomo de hidrogênio por átomo superficial de metal (H/Cos = 1) conforme a equação 30.

$$D\% = \frac{\left(\frac{V_m \cdot n}{22400}\right)}{\left(\frac{m \cdot C_m}{100}\right)} \quad 30$$

em que:

V_m = quantidade de H₂ adsorvido (cm³);

n = estequiometria (átomos de metal = átomos de hidrogênio);

m = massa de catalisador (g);

C_m = carga metálica do catalisador (mol.g_{cat}⁻¹);

22400 é o volume para um mol (cm³);

A área metálica - A_m (m²/g_{cat}) e o tamanho médio de partícula - d (nm) foram calculados pelas equações 31 e 32, respectivamente.

$$A_m = \frac{V_{ads}}{22400} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2 \cdot \frac{1}{1,51 \cdot 10^{19}} \cdot \frac{1}{m_{cat}} \quad 31$$

onde:

v_{ads} é a quantidade de H₂ adsorvido em mols;

6,02x10²³ átomos por mol é o número de Avogadro;

2 é o fator de estequiometria de adsorção, no presente caso;

1,51x10¹⁹ átomos/m² é a densidade de sítios metálicos utilizadas para o Co;

m_{cat} é a massa de catalisador

$$d = \frac{100}{D\%} \quad 32$$

4.3.8 Análise Termogravimétrica – (ATG)

A ATG é um método que verifica a variação da massa da amostra quando submetida a um aquecimento com temperaturas controladas. A curva fornecida pela análise fornece informação da variação de massa em função da temperatura, possibilitando que se avalie características como estabilidade térmica, composição inicial, compostos intermediários e composição de resíduos. Na termogravimetria (TG), a massa da amostra é registrada como função da temperatura ou tempo, portanto nas curvas TG, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas. Na DTG, a derivada da variação de massa em relação ao tempo é registrada em função da temperatura ou tempo, assim são obtidas curvas correspondentes à primeira derivada da curva TG, e então os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra. As áreas dos picos DTG correspondem exatamente à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas (IONASHIRO, 2004).

As amostras após testes catalíticos foram submetidas à TGA em um equipamento SHIMADZU DTG - 60H no DEQ- UFSCar a fim de se verificar e quantificar a deposição de carbono nos catalisadores.

4.4 ENSAIOS CATALÍTICOS – ESTUDO DO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO ETANOL

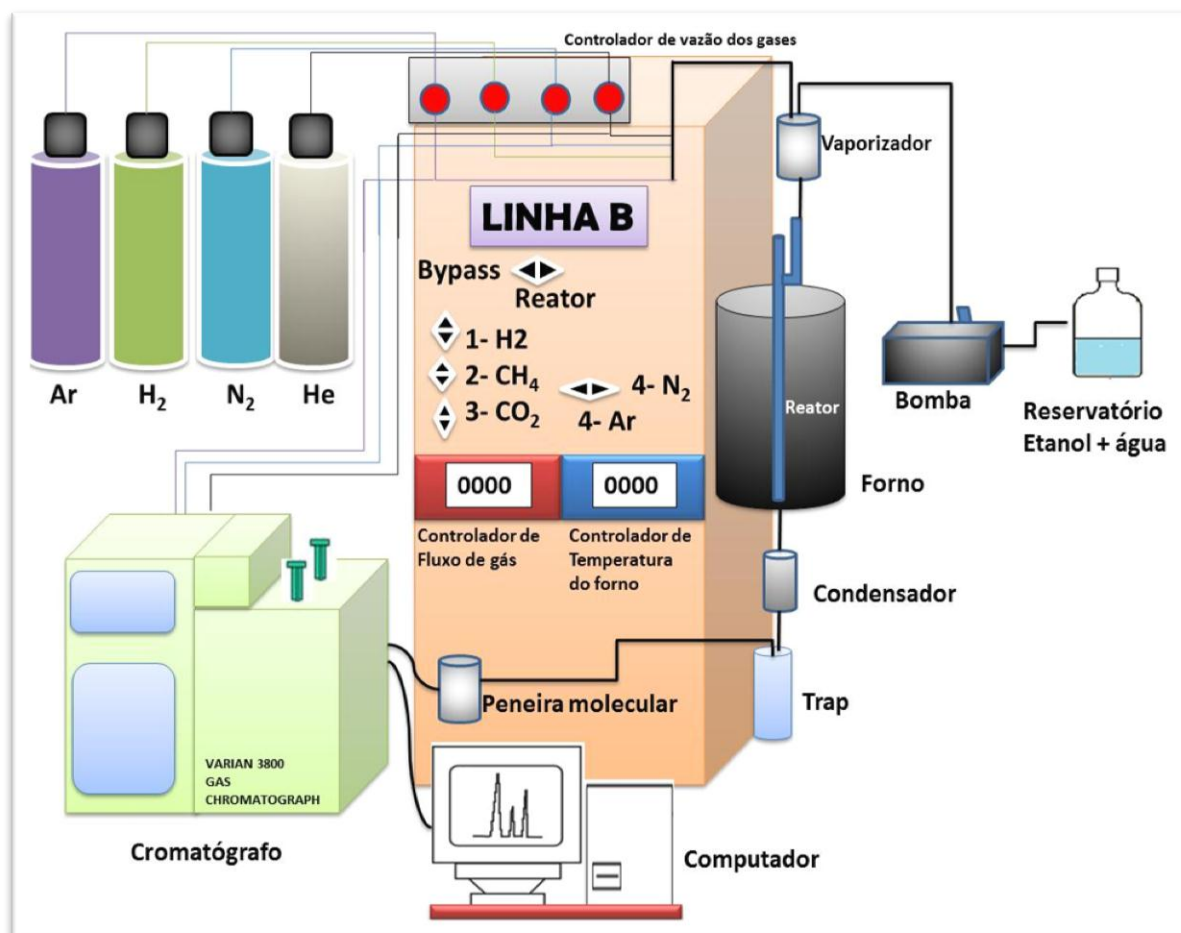
Testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo de quartzo, representado pela Figura 11, no qual foi colocada lã de quartzo em uma determinada posição dentro do reator e sobre esta foram depositados 100 mg do catalisador em estudo.

Figura 11. Esquema do reator montado

Fonte: Acervo pessoal

O reator foi instalado numa linha de reação, representada esquematicamente pela Figura 12, onde os ensaios catalíticos foram realizados, em pressão atmosférica e com alimentação dos gases, hélio, ar sintético, hidrogênio, nitrogênio e de etanol e água previamente vaporizados.

Figura 12. Esquema da linha de reação



Fonte: Acervo pessoal

Antes de cada reação, o catalisador foi reduzido em fluxo de hidrogênio, com temperaturas variando entre 650 a 900 °C de acordo com a necessidade para cada composto. Após foi estabelecida temperatura reacional de 500 °C. Para a reação, uma solução previamente preparada de água com etanol numa razão molar de 3:1 foi introduzida no reator por bombeamento e vaporizada a 200 °C.

4.5 ANÁLISES DOS EFLUENTES

A análise dos efluentes da reação de reforma a vapor do etanol foi realizada em duas etapas. Primeiramente, para os efluentes gasosos, utilizou-se o método de cromatografia em fase gasosa, realizado em cromatógrafo Varian 3800, equipado com dois detectores de

condutividade térmica, operando online ao sistema de reação.

As análises cromatográficas foram feitas com a injeção direta dos gases de saída do reator através de uma válvula de 10 vias e outra de 6 vias que alternavam o caminho dos gases a serem analisados, onde os mesmos eram adsorvidos e separados pelas colunas empacotadas, através de duas peneiras moleculares, 13x para retenção de CO, H₂ e N₂, e da PORAPAK-N para retenção do CO₂ e eteno. Os efluentes eram encaminhados aos dois detectores de condutividade térmica, um com hélio como gás de arraste, a uma vazão de 25 mL.min⁻¹, e outro usando nitrogênio como gás de arraste, a 25 mL.min⁻¹. Utilizou-se um software para calcular as áreas referentes a cada gás no cromatograma.

Condições operacionais do cromatógrafo:

- Gás de arraste (Detector 1): Hélio;
- Gás de arraste (Detector 2): Nitrogênio;
- Vazão dos gases de arraste: 25 mL.min⁻¹;
- Temperatura das colunas: 45 °C;
- Temperatura dos injetores: 140 °C;
- Temperatura dos detectores: 150 °C;
- Temperatura dos filamentos dos detectores: 250 °C.

Os efluentes líquidos contendo os reagentes não convertidos foram condensados num *trap* e posteriormente analisados em um cromatógrafo para gases com detector FID, equipado com coluna capilar RTX1. Os líquidos eram injetados no cromatógrafo utilizando-se uma seringa HAMILTON de 10 µL.

Condições operacionais do cromatógrafo:

- Coluna RTX1 - T: 40 °C isotérmica
- FID detector – T: 170 °C
- Gás de arraste - Hélio
- Injetor - T: 150 °C
- Pressão – 83,5
- Fluxo Total – 31,1 mL.min⁻¹

- Fluxo da coluna – 2,63 mL.min⁻¹

4.6 CÁLCULOS DE CONVERSÃO E RENDIMENTO

A conversão do etanol foi calculada a partir da equação 33:

$$X = \frac{n_{\text{total}} - n_{\text{residual}}}{n_{\text{total}}} \cdot 100 \quad 33$$

Onde :

nTotal = número de mol de etanol alimentado

nResidual = número de mol de etanol não reagido

O rendimento para os produtos gasosos foi determinado considerando-se a razão entre mols de produtos formados e mols de etanol alimentado, como indica a equação 34:

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{mol produzido}}{\text{mol de etanol alimentado}} \quad 34$$

O número de mols de cada produto líquido formado foi obtido através de cromatografia em fase gasosa, em que foram preparadas várias soluções de concentrações conhecidas, obtendo-se então as curvas analíticas para cada produto do efluente líquido e a partir das curvas determinou-se a concentração dos produtos contidos nas amostras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo apresenta o estudo da influência dos métodos de síntese, Citrato e Precipitação, na atividade dos catalisadores obtidos dos precursores óxidos tipo perovskita contendo cobalto e níquel em sua composição e estudados na reação de reforma a vapor de etanol. O estudo da influência da inserção do componente ferro, em variados teores molares, na estrutura do composto catalítico também será apresentado, e ainda a influência do suporte na atividade do catalisador será mostrada através dos dados obtidos da síntese do

catalisador suportado em alumina pelo método de deposição-precipitação.

5.1 Estudo da influência do método de preparação no desempenho de catalisadores aplicados à reforma a vapor de etanol

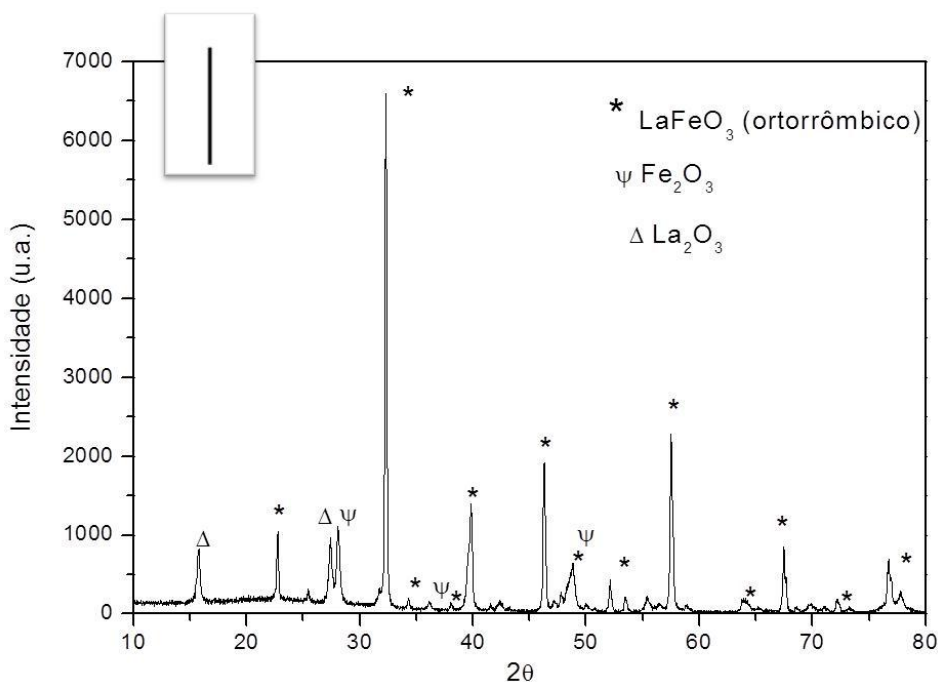
Catalisadores à base de ferro, níquel e cobalto têm sido largamente empregados em reações de reforma a vapor de etanol. O desempenho destes materiais depende do método de preparação dos quais são originados, já que este exerce influência sobre as características físico-químicas dos catalisadores, podendo favorecer uma melhor dispersão do material e, como consequência, influenciar na atividade do catalisador. Assim, neste trabalho estudou-se a influência dos métodos de preparação citrato e precipitação na atividade de óxidos mistos perovskita contendo os metais Fe, Ni e Co.

5.1.1 Caracterização

5.1.1.1 Difração de raios X (DRX)

As fases cristalinas formadas foram identificadas com utilização da base de dados JCPDS (International Centre for Diffraction Data - ICDD). Os padrões das fases encontradas encontram-se disponíveis no Anexo A.

As análises de DRX das amostras LaFeO_3 , LaNiO_3 e LaCoO_3 , sintetizadas pelo método citrato e calcinadas a $750\text{ }^\circ\text{C}$, estão apresentadas, nas Figuras 13 a 15, respectivamente.

Figura 13. Difratoograma da amostra LaFeO_3 sintetizada pelo método citrato.

Nota-se que o método citrato, aplicado à síntese do composto LaFeO_3 , Figura 13, se mostrou eficiente levando à obtenção da estrutura desejada. No entanto, ainda é possível observar a formação de Fe_2O_4 (Ψ) e La_2O_3 (Δ) como compostos segregados.

Segundo Merino et al. (2005) o pico de difração de maior intensidade, em aproximadamente $32,5^\circ$ (2θ), identifica a simetria da estrutura da perovskita, sendo que para as estruturas ortorrômbicas o pico mais intenso é um singlete e o para as romboédricas é um dubleto. Assim, considera-se que a amostra LaFeO_3 sintetizada pelos métodos citrato tem estrutura com simetria ortorrômbica, pois seu pico principal é um singlete.

O composto LaNiO_3 , Figura 14, sintetizado pelo método citrato apresentou uma estrutura pouco organizada, encontrando-se além da perovskita LaNiO_3 (*), fases correspondentes a La_2O_3 (Δ) e NiO (Ψ). O difratograma da amostra apresentou o pico principal da fase perovskita LaNiO_3 , com a posição em 2θ em aproximadamente $32,0^\circ$, como um dubleto, indicando uma simetria romboédrica para a estrutura do composto.

Figura 14. Difratoograma da amostra LaNiO_3 sintetizada pelo método citrato.

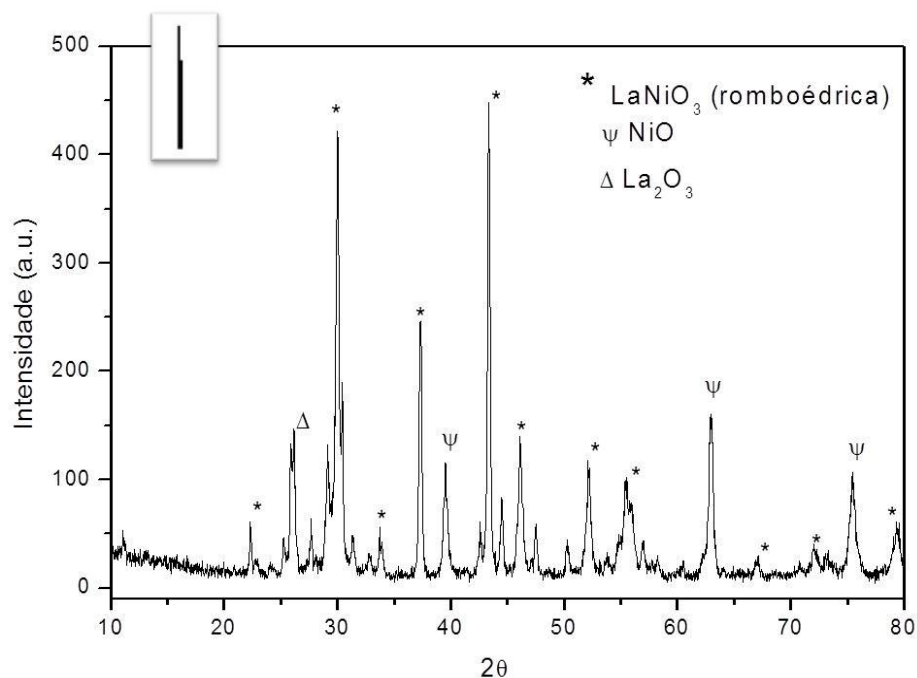
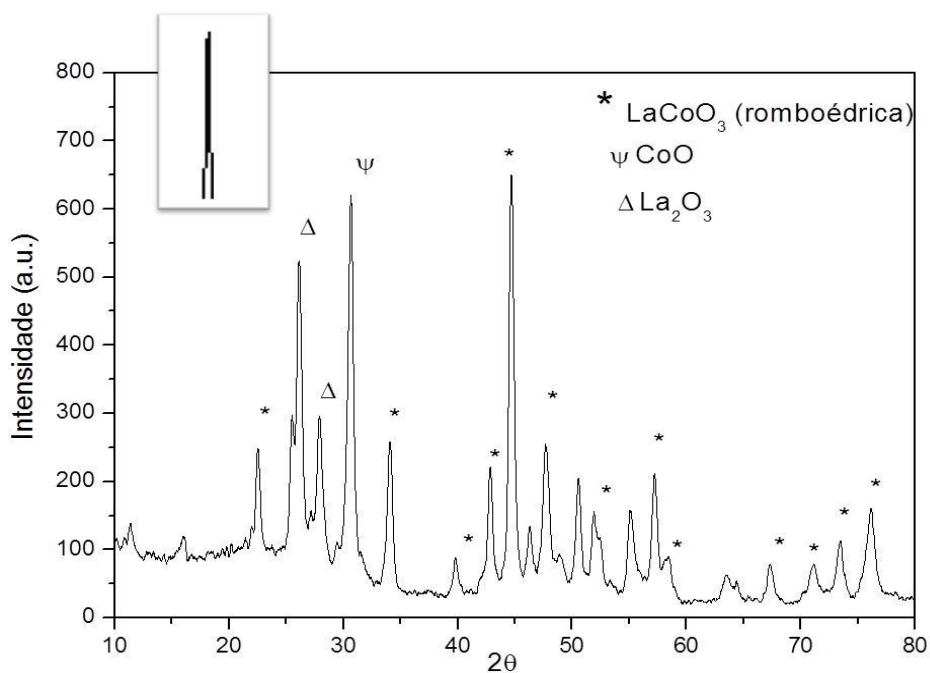


Figura 15. Difratoograma da amostra LaCoO_3 sintetizada pelo método citrato.

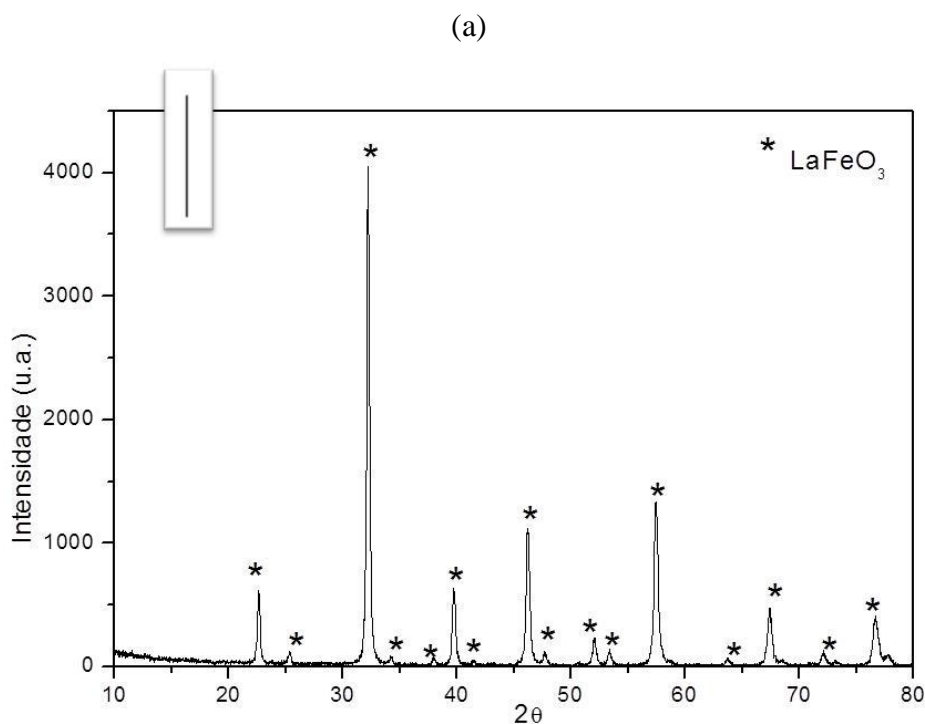


Pelo difratograma do composto LaCoO_3 , Figura 15, é possível observar que as condições de calcinação foram suficientes para a formação da fase perovskita e que o método citrato, assim como observado nos compostos anteriores, originou uma estrutura pouco organizada, encontrando-se além da perovskita desejada (*) LaCoO_3 , fases correspondentes a (Ψ) CoO e (Δ) La_2O_3 . O difratograma da amostra apresentou o pico principal, com 2θ

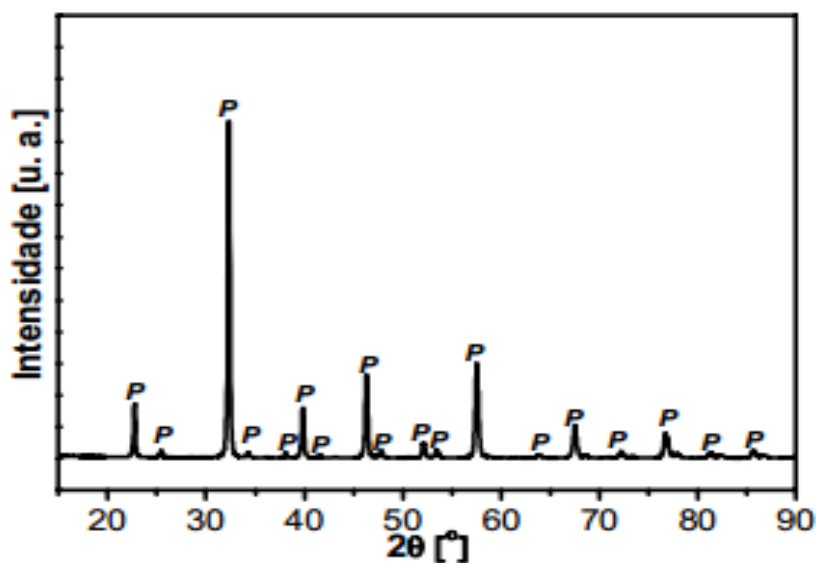
próximo a $30,0$, como um duplete, indicando uma simetria romboédrica para a estrutura do composto.

As análises de DRX das amostras LaFeO_3 , LaNiO_3 e LaCoO_3 , sintetizadas pelo método de precipitação e calcinadas a $750\text{ }^\circ\text{C}$ estão apresentadas nas Figuras 16 (a), 17 (a) e 18 (a), respectivamente. As Figuras 16 (b) e (c), 17 (b) e 18 (b) e (c) são referentes a dados de LaFeO_3 , LaNiO_3 e LaCoO_3 encontrados na literatura. Todos os sólidos apresentaram estrutura típica de uma perovskita, com alta cristalinidade e simetria bem definida. No entanto, não se pode descartar uma pequena quantidade de fases óxidas segregadas, já que a técnica de difração de raios X possui limites mínimos de detecção.

Figura 16. Difratogramas das amostras (a) LaFeO_3 e (b) e (c) LaFeO_3 da literatura, sintetizadas pelo método precipitação.

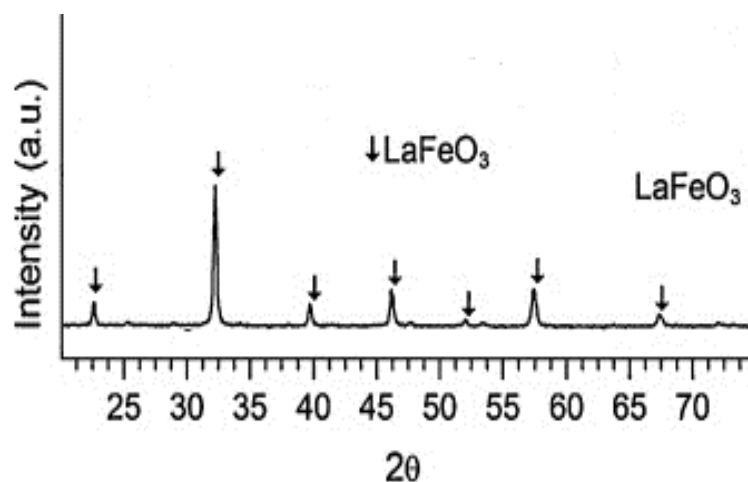


(b)



Fonte: LIMA, R. K.C. (2008) - Tese de doutorado.

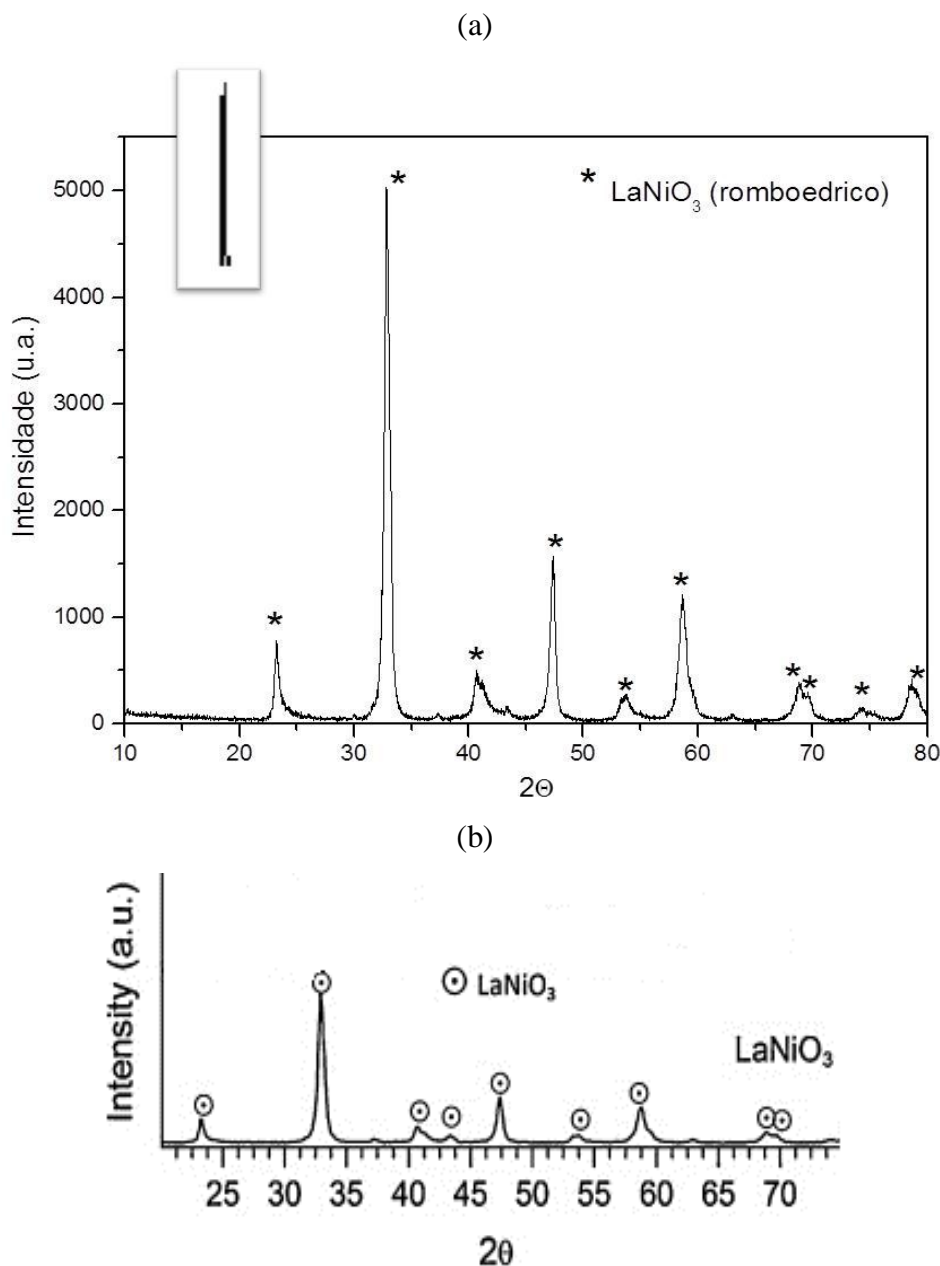
(c)



Fonte: GALLEGO et al. (2013)

O método de precipitação levou à formação da fase cristalina pura LaFeO_3 , Figura 16 (a), com simetria romboédrica, comprovado pelo pico principal em 2θ , sendo um dubleto em aproximadamente 32,5. Os perfis de DRX obtidos podem ser comparados aos resultados apresentados por Gallego et al. (2013) e Lima, R. K.C. (2008), vistos nas Figuras 16 (b) e (c).

Figura 17. Difratograma da amostra (a)-LaNiO₃ sintetizada pelo método de precipitação, com o padrão de DRX referente a este composto e (b)-LaNiO₃ obtido da literatura.



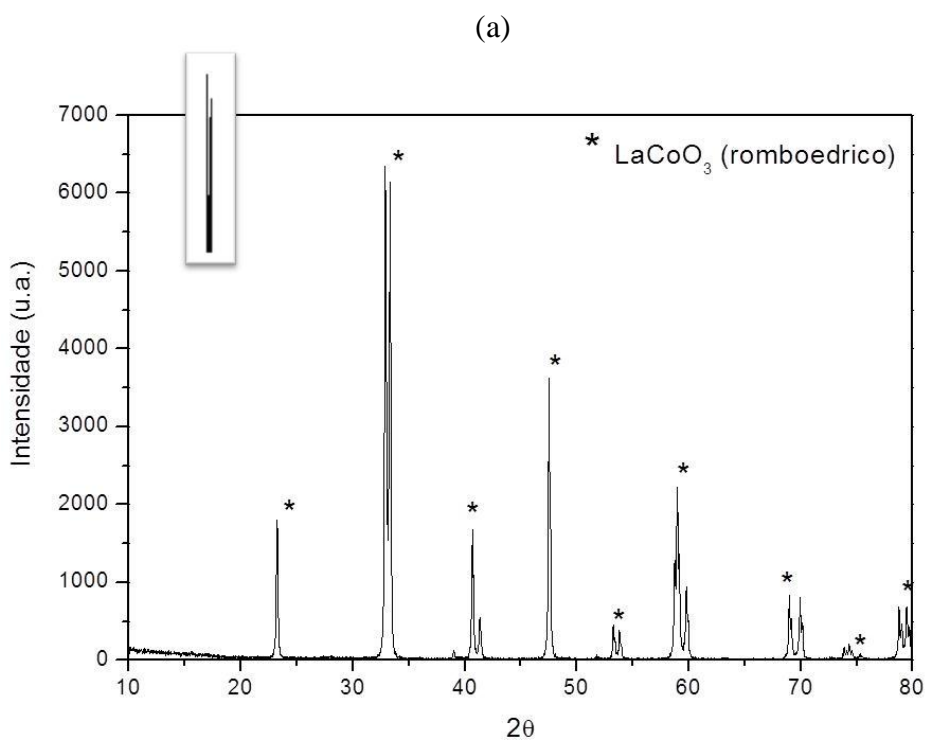
Fonte: GALLEGO et al., (2013).

A Figura 17 (a) mostra que o método de precipitação originou a formação da fase pura LaNiO₃. Como visto na Figura 17 (b), Gallego et al. (2013) obtiveram perfis de DRX semelhantes ao sintetizado pelo método de precipitação deste trabalho. O difratograma da amostra apresentou o pico principal da fase perovskita LaNiO₃, em aproximadamente 32,5°(2θ), como um dubleto, indicando uma simetria romboédrica para a estrutura do

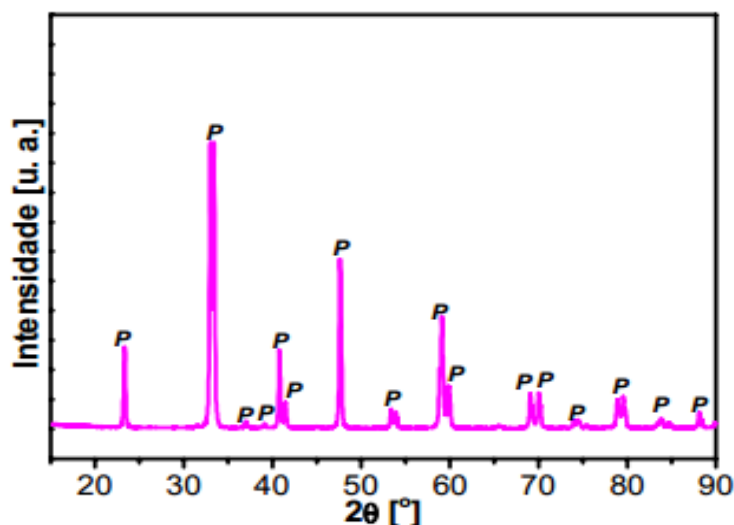
composto.

No difratograma da Figura 18 (a) verifica-se que, assim como os anteriores, o método de precipitação originou um composto com estrutura cristalina, apresentando boa organização, picos estreitos e bem definidos e formação da fase pura LaCoO_3 . Perfil de DRX semelhante ao da Figura 18 (a), com a formação de LaCoO_3 , foi encontrado por Lima, R. K.C. (2008) e Chen et al. (2010), como mostram as Figuras 18 (b) e (c). Considera-se que a amostra LaCoO_3 sintetizada pelo método de precipitação também apresenta estrutura com simetria romboédrica, já que seu pico principal em aproximadamente $32,5^\circ$ (2θ) é um dubleto, como afirmado por Merino et al. (2005).

Figura 18. Difratogramas de raios X de (a)- LaCoO_3 ; (b) e (c)- LaCoO_3 da literatura sintetizadas pelo método de precipitação.

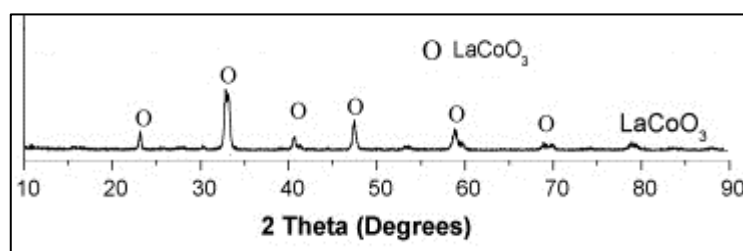


(b)



Fonte: LIMA, R. K.C. (2008) - Tese de doutorado

(c)



Fonte: CHEN et al. (2010).

A partir de tais observações pôde-se verificar que o método de precipitação, comparado ao citrato, apresentou melhor eficiência no preparo de compostos com estruturas mais organizada.

5.1.1.2 Composição dos catalisadores determinadas por Fluorescência de raios X (FRX)

Os valores experimentais em porcentagens mássicas de lantânio, ferro, níquel e cobalto contidos nas perovskitas sintetizadas pelos métodos citrato e de precipitação, foram determinados por análise química por fluorescência de raios X (FRX) e estão apresentados na Tabela 3. Os valores nominais foram calculados pela equação 29, assumindo-se uma perovskita do tipo ABO_3 com proporções molares: 1A: 1B: 3O e também encontram-se apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Composições mássicas nominais e experimentais dos metais presentes nas

perovskitas.

	Catalisador	Nominal (%)			Experimental (%)		
		La	Fe ou Ni ou Co	O	La	Fe ou Ni ou Co	O
Método citrato	LaFeO ₃	58,0	23,0	19,0	62,0	23,0	15,0
	LaNiO ₃	56,0	24,0	20,0	58,0	29,0	13,0
	LaCoO ₃	56,0	24,0	20,0	58,0	28,0	14,0
Método de precipitação	LaFeO ₃	58,0	23,0	19,0	59,0	23,0	18,0
	LaNiO ₃	56,0	24,0	20,0	59,0	24,0	17,0
	LaCoO ₃	56,5	24,0	20,0	58,0	24,0	18,0

Fonte: Acervo pessoal

Os resultados mostram que as quantidades reais de metais presentes em todas as perovskitas sintetizadas apresentaram boa concordância com os valores nominais. Os métodos de síntese citrato e precipitação promoveram a incorporação dos cátions metálicos ao precursor, evitando perdas consideráveis destes compostos (ARAÚJO et al. 2005). Toniolo (2010) sintetizou perovskitas contendo cobalto, conseguindo um teor deste metal na estrutura do óxido de 24,1% em massa.

5.1.1.3 Propriedades texturais

A Tabela 4 apresenta os resultados de análise textural e de composição dos catalisadores sintetizados pelos métodos citrato e de precipitação.

Para o cálculo do grau de redução foi utilizada uma amostra padrão de CuO, não suportada e de alta pureza. O óxido de cobre se reduz completamente durante a TPR, sendo que, como a estequiometria é conhecida, pode-se relacionar quantitativamente as áreas sob os picos com as quantidades de hidrogênio consumidas. Os cálculos foram realizados utilizando-se as composições elementares de Co, Ni e Fe determinadas por Fluorescência de raios X.

Os valores de áreas específicas foram calculados pelo método BET através dos

resultados obtidos nas análises de fisissorção de nitrogênio. Como pode ser observado, as áreas superficiais obtidas são baixas para os catalisadores sintetizados pelos dois métodos, citrato e precipitação. No entanto, estes valores são condizentes com os encontrados na literatura. Garcia et. al. (2003) encontraram para os compostos LaCoO_3 e LaNiO_3 , sintetizados pelo método citrato, áreas nos valores de 1,32 e 1,38 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente. Esses baixos valores de área são devidos à alta temperatura de calcinação utilizada no processo de síntese, necessária à formação da perovskita. A alta temperatura favorece a sinterização, que aumenta o tamanho das partículas e conseqüentemente decresce a área superficial.

O método de precipitação, pelo que foi visto nas análises de DRX nas Figuras 16 a 18, proporcionou aos compostos um arranjo cristalino mais definido, tornando sua estrutura mais compacta e reduzindo a porosidade do sólido e, como consequência, diminuindo os valores de área superficial específica.

Tabela 4. Resultados de grau de redução do metal, área superficial específica (S_{BET}), área metálica (A_{M}), diâmetro de partícula (d) e dispersão (D).

	Catalisador	Espécie reduzida	Grau de redução	S_{BET} (m^2/g)	A_{M} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	d (nm)	D (%)
Método Citrato	LaFeO_3	Fe	4,0%	5,9	0,6	58,8	1,7
	LaNiO_3	Ni	12,0%	6,9	6,9	4,8	21,0
	LaCoO_3	Co	45,0%	8,2	14,2	2,3	44,2
Método de Precipitação	LaFeO_3	Fe	4,0%	3,4	0,8	83,3	1,2
	LaNiO_3	Ni	59,7%	6,8	13,0	2,4	40,4
	LaCoO_3	Co	87,0%	7,9	22,4	1,4	71,4

Fonte: Acervo pessoal

A Tabela 4 indica que os valores calculados de área metálica foram maiores para os compostos sintetizados pelo método de precipitação quando comparado aos obtidos pelo método citrato. Neste trabalho foram obtidos valores de área metálica para o LaCoO_3 superiores ao encontrado por Lago et al. (1997) que obtiveram um valor de 1,26 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Alguns autores propuseram que os átomos de metais do *bulk* não migram para

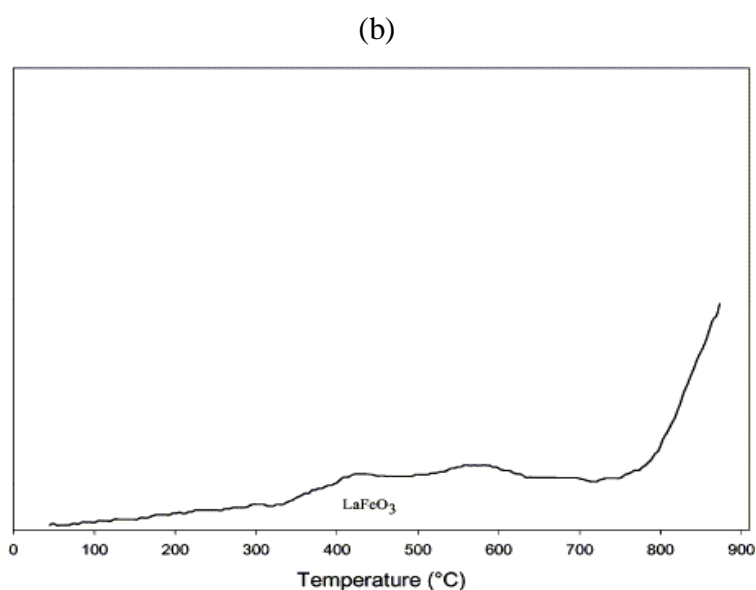
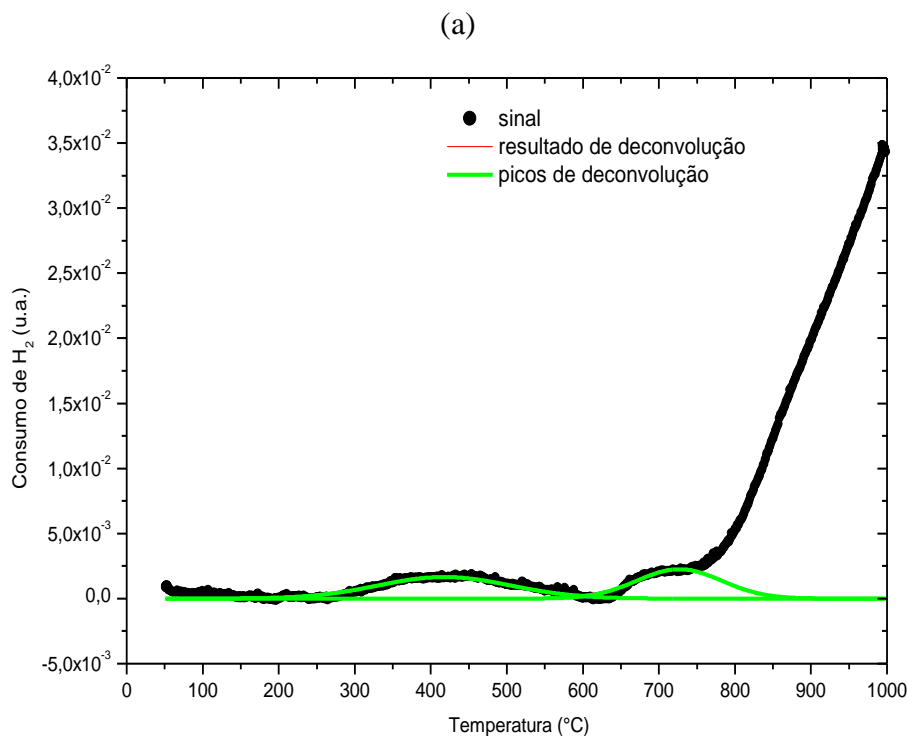
a superfície, assim os átomos superficiais são significativamente mais redutíveis e responsáveis pela alta dispersão metálica. Em experimentos de TPR com LaCoO_3 , incluindo apenas o primeiro estágio de redução, estes autores observaram a geração de $\text{Co}^0/\text{LaCo}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ em que a fase perovskita torna-se deficiente em cobalto e é compensada por vacâncias de oxigênio, afirmando que os átomos de Co da superfície são reduzidos pelo H_2 e os átomos de Co do *bulk* reduzidos pela migração de O^{2-} para a superfície, obtendo uma dispersão metálica de 21% e área metálica de $32 \text{ m}^2/\text{g}$ (ECHCHAHED et al., 2006). Assim, supõe-se que pelo método de precipitação o qual deu origem ao composto com a fase perovskita pura, foi possível obter sólidos com maior dispersão e área metálica.

5.1.1.4 Redução em temperatura programada (TPR)

Na literatura é reportado que óxidos do tipo perovskita apresentam dois passos de redução, sendo o primeiro referente à redução do íon B, originando uma estrutura de número de oxidação menor que o da estrutura inicial, seguido de uma segunda etapa, em que o íon B é reduzido à fase metálica (DUPEYRAT et al., 2003). Nakamura et al. (1997) indicaram cinco etapas de redução, sendo a primeira relacionada à formação de óxidos referentes ao íon B, juntamente com a formação da estrutura de espinélio, em seguida as reduções dos íons B e, finalmente, as formações de La_2O_3 e do íon B metálico.

As Figuras 19 (a), 20 e 21 apresentam os perfis de TPR das amostras LaFeO_3 , LaNiO_3 e LaCoO_3 , respectivamente, sintetizadas pelo método citrato. As linhas pretas representam os resultados experimentais, as verdes são as curvas resultantes de deconvolução e referentes à redução de cada fase presente e as linhas vermelhas representam a soma das verdes. Observa-se que estas se ajustam adequadamente às linhas pretas e vermelhas, e que as linhas vermelhas praticamente não aparecem nas figuras, indicando que o processo de deconvolução foi adequado.

Figura 19. Perfis de TPR do composto (a) LaFeO_3 sintetizado pelo método Citrato e (b) LaFeO_3 obtido na literatura.

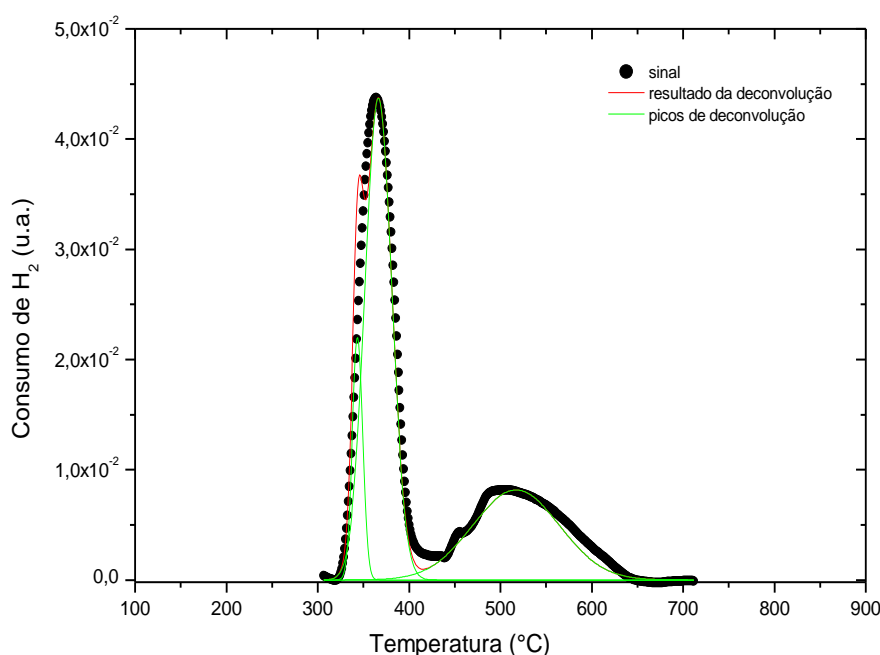


Fonte: SPINICCI et al. (2002)

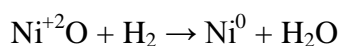
O composto contendo Fe sintetizado pelo método citrato só apresentou um início de redução por volta de 900 °C, havendo formação de dois ligeiros picos, sendo o primeiro por volta de 400 °C e o segundo próximo a 700 °C, como se pode observar na Figura 19 (a). Segundo Ciambelli et. al. (2001) e Barbero et. al. (2006) isso acontece devido ao fato de as espécies Fe^{+3} na perovskita não se reduzirem completamente nas temperaturas de

redução usuais de até 1000 °C, sendo que nessas temperaturas apenas espécies Fe^{+4} se reduzem a Fe^{+3} em temperaturas no intervalo de 355 a 385 °C. Spinicci et al. (2002) evidenciaram a pequena formação de dois picos, em 300-350 °C e a 500-550 °C, respectivamente, como pode ser visto na Figura 19 (b), e indicaram que o metal Fe no sítio B da perovskita pode apresentar o estado de oxidação Fe^{+3} estável.

Figura 20. Perfis de TPR do composto LaNiO_3 sintetizada pelo método Citrato.



No processo de redução do composto LaNiO_3 sintetizado pelo método citrato, Figura 20, ocorrem três eventos referentes ao consumo de hidrogênio. O primeiro pico, em aproximadamente 350 °C, é referente à redução de pequenos cristais de óxido de níquel (NiO), formados durante a preparação e agregados à estrutura da perovskita LaNiO_3 , identificados no composto por difração de raios X, Figura 14. A equação 35 mostra a redução do Ni^{2+} presente no NiO , a Ni^0 . Essa transformação também foi observada por Lima e Assaf (2003) e Tanabe (2006). O segundo apresenta-se em aproximadamente 440 °C e pode corresponder à formação da espécie $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ resultante da redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} , como mostra a equação 36. O terceiro pico próximo a 520 °C corresponde à redução de Ni^{2+} a Ni^0 , como representado na equação 37.



35



As quantidades em mols de H₂ obtidos pelo TPR do composto LaNiO₃ estão apresentadas na Tabela 5:

Tabela 5. Dados obtidos das análises de TPR para o catalisador LaNiO₃

Temperatura de redução (°C)	Redução	Quantidade de H ₂ consumido (mol)
350	NiO → Ni ⁰	6,13 x 10 ⁻⁶
	LaNiO ₃ → Ni ⁰	3,16 x 10 ⁻⁵
440	LaNiO ₃ → La ₂ Ni ₂ O ₅	7,65 x 10 ⁻⁶
520	La ₂ Ni ₂ O ₅ → La ₂ O ₃ + Ni ⁰	1,53 x 10 ⁻⁵

A partir dos dados obtidos pelo TPR, obteve-se as quantidades totais de NiO e LaNiO₃ reduzidas de 0,46 e 9,54 mg, respectivamente. Os cálculos adotados encontram-se no Apêndice A.

Verificou-se que a quantidade de hidrogênio consumida na TPR para a redução do LaNiO₃ foi menor que a quantidade teórica, sendo que esta diferença ($0,4 \cdot 10^{-4}$) é devido à deficiência de oxigênio na estrutura do composto. A Tabela 6 apresenta a comparação entre as quantidades em mols teóricas e experimentais de hidrogênio consumido no TPR. O cálculo do valor teórico foi feito considerando a estequiometria da equação 38:

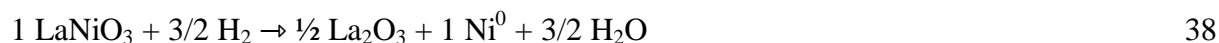


Tabela 6. Dados de valores teóricos e experimentais de consumo de hidrogênio obtidos das análises de TPR para o catalisador LaNiO₃

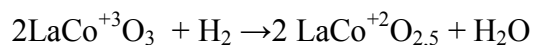
Massa (mg)	Massa Molar (mg.mol ⁻¹)	Valor teórico de mols do catalisador	Valor teórico de mols de H ₂	Valor de mols obtidos no TPR-H ₂
9,54	245,6 . 10 ³	3,88 . 10 ⁻⁵	5,83 . 10 ⁻⁵	5,46 . 10 ⁻⁵

A partir dos cálculos encontrados no Apêndice A, determinou-se a deficiência (δ) de oxigênio na perovskita, cujo valor foi $\delta = 0,1$. Assim, a perovskita LaNiO₃ obtida neste trabalho pode ser representada por LaNiO_{2,9}, e os teores de Ni⁺³ e Ni⁺² estão apresentados na Tabela 7:

Tabela 7. Teor das espécies níquel na perovskita LaNiO_{2,9}, com $\delta = 0,1$.

Espécie	Teor (%)
Ni ⁺³ / (Ni ⁺³ + Ni ⁺²)	86
Ni ⁺² / (Ni ⁺³ + Ni ⁺²)	14

Na Figura 21 observam-se três eventos de consumo de hidrogênio, indicando a redução de cobalto em três etapas. O segundo pico em aproximadamente 360, indica a redução de Co⁺³ para Co⁺², enquanto o terceiro, próximo a 600 °C é proveniente da redução do Co⁺² para Co⁰. Huang et al. (2005) observaram este mesmo processo de redução em uma perovskita do tipo LaCoO₃, com os eventos de consumo de hidrogênio localizados próximos a 400 e 600 °C referentes à redução das espécies Co⁺³ para Co⁺² e Co⁺² para Co⁰. Pode estar havendo ainda a redução de CoO encontrado no difratograma de raios X, na temperatura aproximada de 340 °C (ARNOLDY, MOULIJN, 1985). As equações 39 e 40 representam a redução das espécies Co⁺³ presentes nas perovskitas LaCoO₃, de acordo com Crespin; Hall (1981).



39

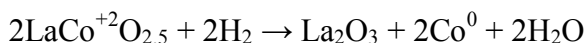
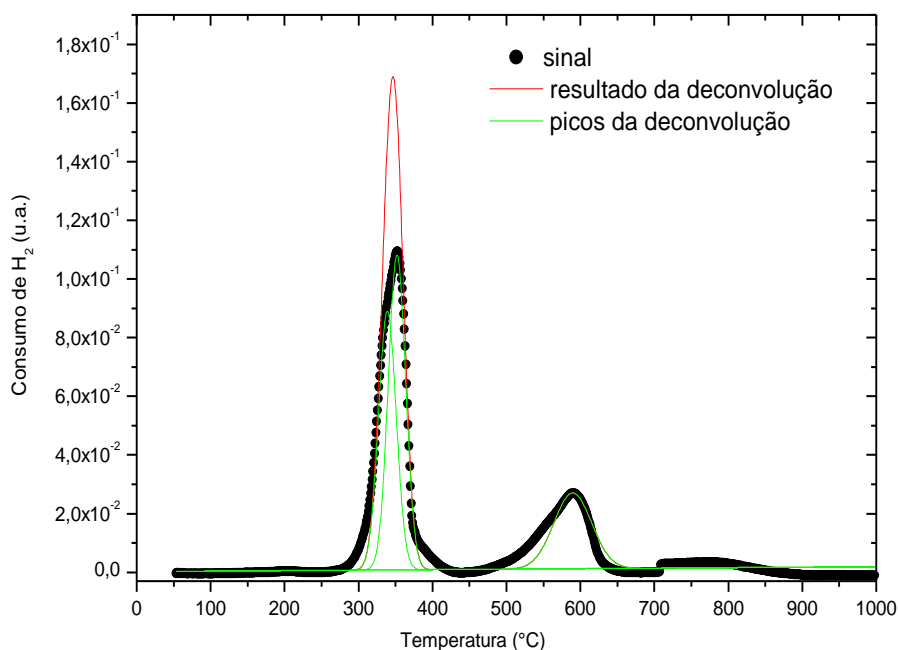


Figura 21. Perfi de TPR do composto LaCoO_3 sintetizado pelo método Citrato.



As quantidades em mols de H_2 obtidos das áreas sob as curvas do TPR do composto LaCoO_3 estão apresentadas na Tabela 8:

Tabela 8. Dados obtidos das análises de TPR para o catalisador LaCoO_3

Temperatura de redução (°C)	Redução	Quantidade de H_2 consumido (mol)
340	$\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$	$5,56 \times 10^{-5}$
	$\text{LaCo}^{+3}\text{O}_3 \rightarrow \text{Co}^0$	$4,77 \times 10^{-5}$
360	$\text{LaCo}^{+3}\text{O}_3 \rightarrow \text{LaCo}^{+2}\text{O}_{2,5}$	$1,8 \times 10^{-5}$
600	$\text{LaCo}^{+2}\text{O}_{2,5} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Co}^0$	$3,6 \times 10^{-5}$

A partir dos dados obtidos pelo TPR, obteve-se quantidades totais de CoO e LaCoO_3 reduzidas de 4,2 e 18,8 mg, respectivamente. Os cálculos adotados encontram-se no Apêndice A.

Verificou-se que a quantidade de hidrogênio consumida na TPR para a redução do LaCoO_3 foi menor que a quantidade teórica, sendo que esta diferença ($0,38 \cdot 10^{-4}$) é devido à deficiência de oxigênio na estrutura do composto. A Tabela 9 apresenta a comparação entre as quantidades em mols teóricas e experimentais de hidrogênio consumido no TPR. O cálculo do valor teórico foi feito considerando a estequiometria da equação 41:

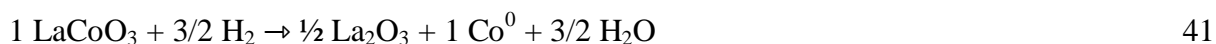


Tabela 9. Dados de valores teóricos e experimentais de consumo de hidrogênio obtidos das análises de TPR para o catalisador LaCoO_3

Massa de amostra utilizada no TPR (mg)	Massa Molar ($\text{mg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Valor teórico de mols do catalisador	Valor teórico de mols de H_2	Valor de mols obtidos na TPR- H_2
23,0	$245,8 \cdot 10^3$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$

A partir dos cálculos encontrados no Apêndice A, determinou-se a deficiência (δ) de oxigênio na perovskita, cujo valor foi $\delta = 0,2$. Assim, a perovskita LaCoO_3 obtida neste trabalho pode ser descrita como $\text{LaCoO}_{2,8}$. Os teores de Co^{+3} e Co^{+2} estão apresentados na Tabela 10:

Tabela 10. Teor das espécies níquel na perovskita $\text{LaCoO}_{2,8}$, com $\delta = 0,2$.

Espécie	Teor (%)
$\text{Co}^{+3} / (\text{Co}^{+3} + \text{Co}^{+2})$	84
$\text{Co}^{+2} / (\text{Co}^{+3} + \text{Co}^{+2})$	16

As Figuras 22, 23 (a) e 24 apresentam os perfis de TPR das amostras LaFeO_3 , LaNiO_3 e LaCoO_3 , respectivamente, sintetizadas pelo método de precipitação.

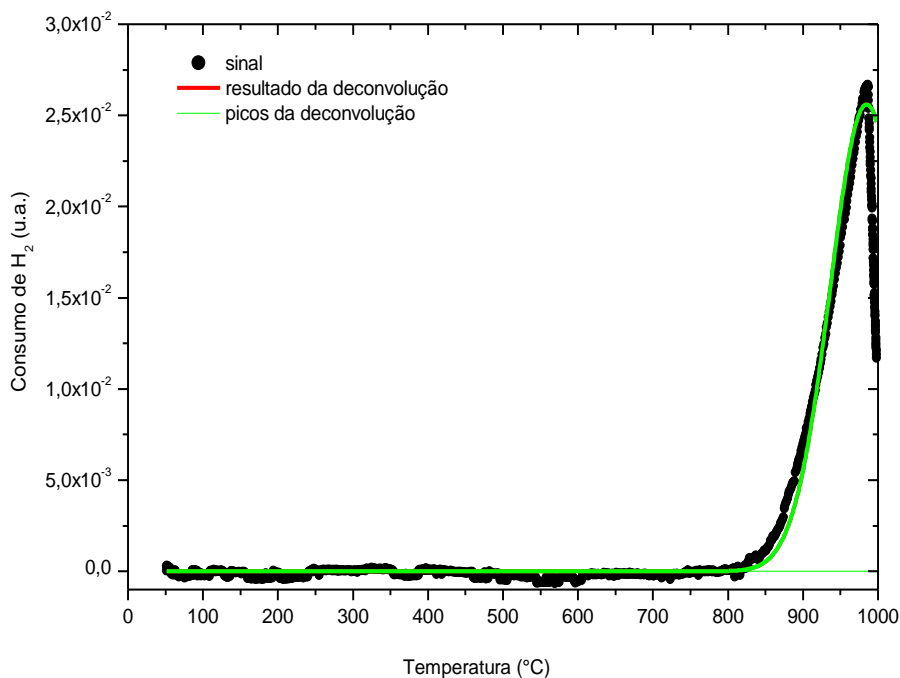
A Figura 22, mostra que o LaFeO_3 sintetizado pelo método precipitação apresentou apenas um pico iniciado em $900 \text{ }^\circ\text{C}$, indicando a redução de Fe^{+3} para Fe^0 . Não

foram observados picos referentes à redução de Fe^{+4} . Tejuca e colaboradores, 1989, observaram apenas um passo na redução do LaFeO_3 , levando à formação de Fe^0 e La_2O_3 , conforme a equação 42.



42

Figura 22. Perfis de TPR do composto LaFeO_3 sintetizado pelo método de precipitação

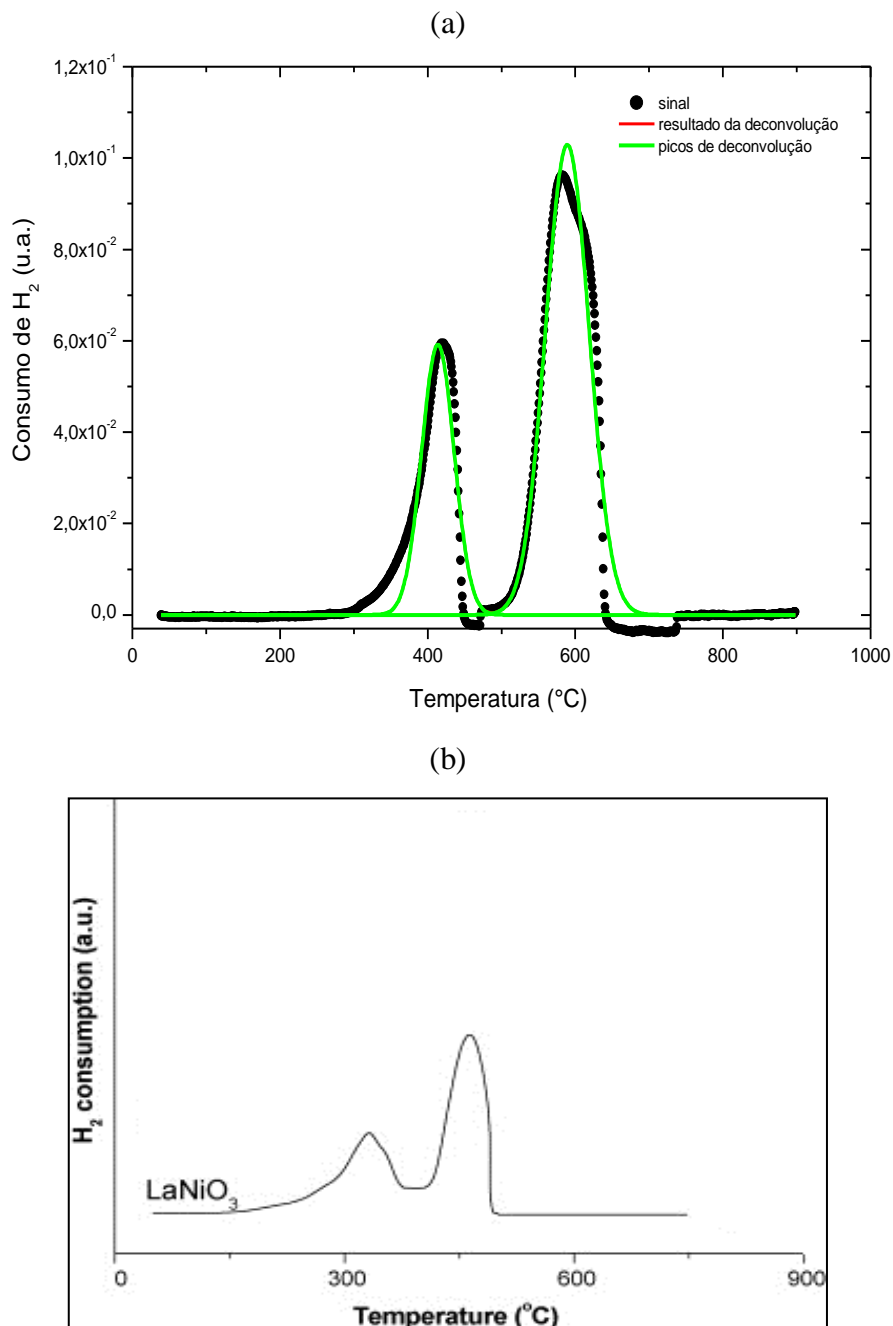


A Figura 23, mostra que na redução do composto LaNiO_3 sintetizado pelo método de precipitação, em contradição ao catalisador sintetizado pelo método citrato, foram observados dois picos, em aproximadamente 400 e 600 °C. O primeiro pico seria resultante da redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} , formando a espécie $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ e o segundo é devido à redução do Ni^{2+} presente no $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ a Ni^0 . Como não se observou a presença de NiO segregado, considera-se apenas a redução do composto LaNiO_3 , representado pela equação 38.

Estes resultados sugerem que o método citrato influenciou na formação da espécie NiO , cuja presença não foi observada no composto obtido pelo método de precipitação. Huang et al. (2005) comprovaram a influência do método de preparação de perovskitas no processo de redução do precursor óxido e verificaram que o número e a natureza das diferentes espécies redutoras estariam relacionados às vacâncias de oxigênio, as

quais dependem diretamente das condições de síntese.

Figura 23. Perfis de TPR do composto (a) LaNiO_3 sintetizado pelo método de precipitação e (b) LaNiO_3 obtido na literatura



Fonte: Chen et.al., 2010

As quantidades em mols de H_2 consumidas nos ensaios de TPR do composto LaNiO_3 estão apresentadas na Tabela 11:

Tabela 11. Dados obtidos das análises de TPR para o catalisador LaNiO₃

Temperatura de redução (°C)	Redução	Quantidade de H ₂ consumido (mol)
400	LaNiO ₃ → La ₂ Ni ₂ O ₅	6,71 x 10 ⁻⁵
600	La ₂ Ni ₂ O ₅ → La ₂ O ₃ + Ni ⁰	1,56 x 10 ⁻⁴

A quantidade total de LaNiO₃ reduzido foi de 40 mg. Os cálculos adotados encontram-se no Apêndice A.

Nota-se na Figura 23(a) que o pico em 400 °C a quantidade de H₂ consumido é bem próxima à metade do que foi consumido no pico em 600 °C. Isso se deve ao fato de que a quantidade de hidrogênio necessária para reduzir a espécie Ni⁺² para Ni⁰, onde são consumidos dois elétrons, ser o dobro quando se compara à redução dos cátions Ni⁺³ para Ni⁺², em que se consome apenas um elétron. A Tabela 12 apresenta a comparação entre as quantidades em mols teóricas e experimentais de hidrogênio consumido no TPR. No cálculo do valor teórico foi considerando a estequiometria da equação 38, repetida a seguir:

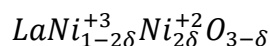


Verificou-se que a quantidade de hidrogênio consumida na TPR para a redução do LaNiO₃ foi menor que a quantidade teórica, sendo que esta diferença (0,09 . 10⁻⁴) é devido à deficiência de oxigênio na estrutura do composto.

Tabela 12. Dados de valores teóricos e experimentais de consumo de hidrogênio obtidos das análises de TPR para o catalisador LaNiO₃

Massa (mg)	Massa Molar (mg.mol ⁻¹)	Valor teórico de mols do catalisador	Valor teórico de mols de H ₂	Valor de mols obtidos na TPR-H ₂
40,0	245,6 . 10 ³	1,63 . 10 ⁻⁴	2,44 . 10 ⁻⁴	2,23 . 10 ⁻⁴

Para o cálculo da deficiência de oxigênio, foi utilizada a seguinte fórmula:



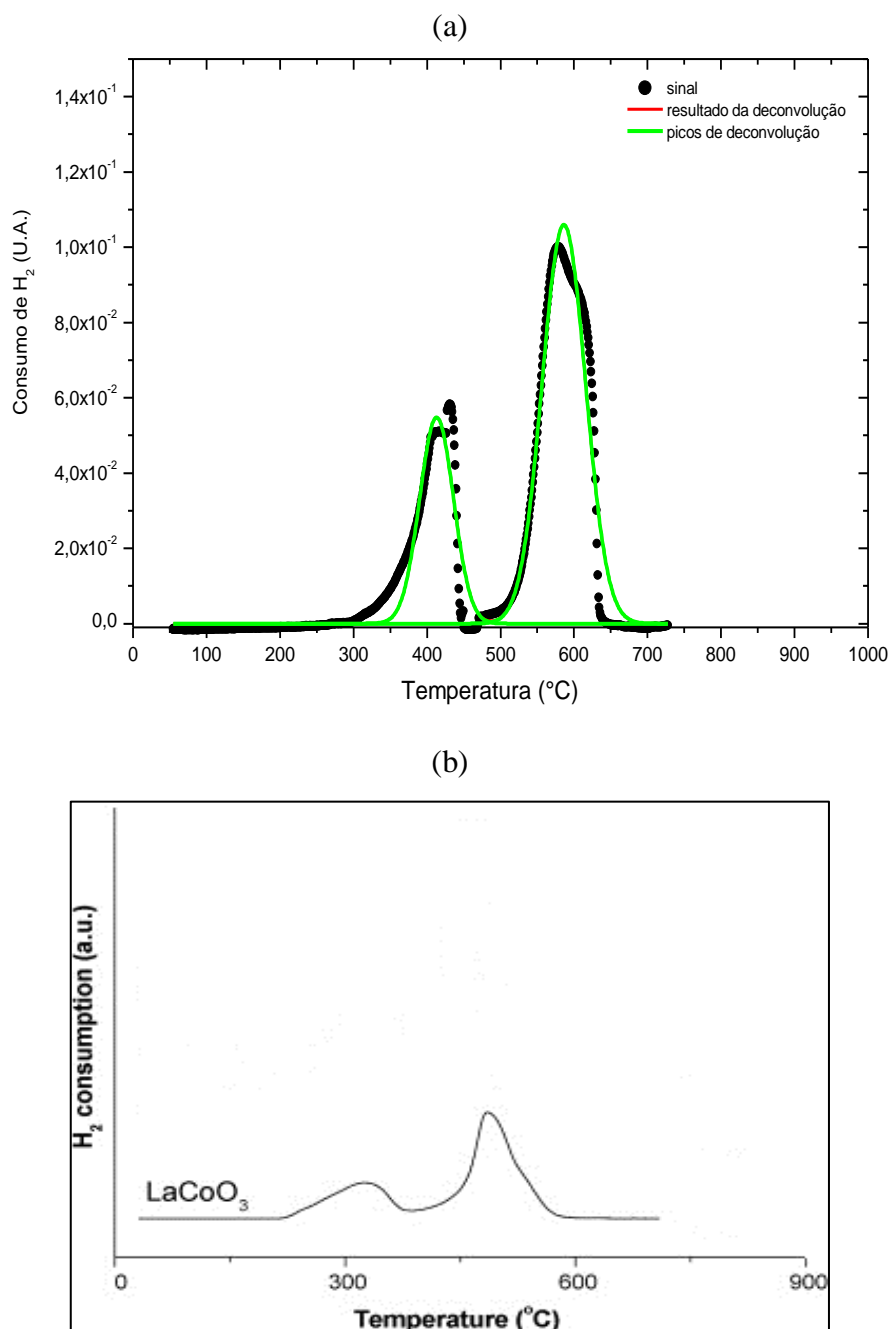
A partir dos cálculos encontrados no Apêndice A, determinou-se a deficiência (δ) de oxigênio na perovskita, cujo valor foi $\delta = 0,12$. Assim, a perovskita LaNiO_3 obtida neste trabalho pode ser representada por $\text{LaNiO}_{2,9}$. Os teores de Ni^{+3} e Ni^{+2} estão apresentados na Tabela 13:

Tabela 13. Teor das espécies níquel na perovskita $\text{LaNiO}_{2,9}$, com $\delta = 0,12$.

Espécie	Teor (%)
$\text{Ni}^{+3} / (\text{Ni}^{+3} + \text{Ni}^{+2})$	76
$\text{Ni}^{+2} / (\text{Ni}^{+3} + \text{Ni}^{+2})$	24

Na Figura 24 (a), que apresenta o gráfico de TPR da amostra LaCoO_3 obtida pelo método de precipitação, observa-se uma inversão na intensidade dos picos principais quando comparado ao da amostra sintetizada pelo método citrato. Supõe-se que nos compostos sintetizados pelo método de precipitação, além do processo de redução apresentado nas equações 39 e 40, ocorra também a redução direta de Co^{+3} para Co^0 como mostra a equação 41, tornando o segundo pico mais intenso. Chen et al., 2010, obtiveram perfil de TPR semelhante ao da Figura 24 (b).

Figura 24. Perfis de TPR do composto (a) LaCoO_3 sintetizado pelo método de precipitação e (b) LaCoO_3 obtido na literatura



Fonte: Chen et al., 2010

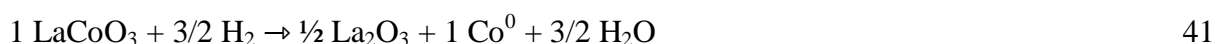
As quantidades em mols de H_2 determinadas pelas áreas sob as curvas de TPR do composto LaCoO_3 estão apresentadas na Tabela 14:

Tabela 14. Dados obtidos das análises de TPR para o catalisador LaCoO₃

Temperatura de redução (°C)	Redução	Quantidade de H ₂ consumido (mol)
380	LaCo ⁺³ O ₃ → LaCo ⁺² O _{2,5}	6,63 x 10 ⁻⁵
600	LaCo ⁺² O _{2,5} → La ₂ O ₃ + Co ⁰	1,40 x 10 ⁻⁴

A quantidade LaCoO₃ reduzida foi de 40 mg. Os cálculos adotados encontram-se no Apêndice A.

A Tabela 15 apresenta a comparação entre as quantidades em mols teóricas e experimentais de hidrogênio consumido no TPR. O cálculo do valor teórico foi feito considerando a estequiometria da equação 41, repetida a seguir:

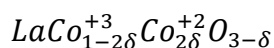


Verificou-se que a quantidade de hidrogênio consumida na TPR para a redução do LaNiO₃ foi menor que a quantidade teórica, sendo que esta diferença (0,38 . 10⁻⁴) é devido à deficiência de oxigênio na estrutura do composto.

Tabela 15. Dados de valores teóricos e experimentais de consumo de hidrogênio obtidos das análises de TPR para o catalisador LaCoO₃

Massa (mg)	Massa Molar (mg.mol ⁻¹)	Valor teórico de mols do catalisador	Valor teórico de mols de H ₂	Valor de mols obtidos no TPR-H ₂
40,0	245,8 . 10 ³	1,63 . 10 ⁻⁴	2,44 . 10 ⁻⁴	2,06 . 10 ⁻⁴

Para o cálculo da deficiência de oxigênio, foi utilizada a seguinte fórmula:



A partir dos cálculos encontrados no Apêndice A, determinou-se a deficiência (δ) de oxigênio na perovskita, cujo valor foi $\delta = 0,23$. Assim, a perovskita LaCoO_3 obtida neste trabalho pode ser descrita como $\text{LaCoO}_{2,8}$. Os teores de Co^{+3} e Co^{+2} estão apresentados na Tabela 16:

Tabela 16. Teor das espécies níquel na perovskita $\text{LaCoO}_{2,8}$, com $\delta = 0,23$.

Espécie	Teor (%)
$\text{Co}^{+3} / (\text{Co}^{+3} + \text{Co}^{+2})$	54
$\text{Co}^{+2} / (\text{Co}^{+3} + \text{Co}^{+2})$	46

Com o propósito de verificar a eficiência da temperatura de redução utilizada anteriormente à reação de reforma, foram escolhidos dois catalisadores, LaCoO_3 e LaFeO_3 sintetizados pelo método de precipitação, os quais foram submetidos ao experimento de DRX *in situ* na linha de luz Síncrotron XPD-D10B do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron-LNLS (Campinas, Brasil). Os resultados das análises estão apresentados no item 5.1.1.5.

5.1.1.5 DRX *in situ*

As Figuras 25 e 26 apresentam os difratogramas dos catalisadores LaCoO_3 e LaFeO_3 sintetizados pelo método de precipitação, registrados *in situ* na linha de luz Síncrotron.

Primeiramente nota-se na Figura 25 que o difratograma obtido na temperatura ambiente encontra-se em concordância com o obtido *ex situ* durante os experimentos deste trabalho e apresentado na Figura 18 (a). Nota-se também, pelos resultados de difração de raios X após redução, que as condições de redução foram suficiente para obtenção da fase metálica do catalisador, a qual é a responsável pela atividade na reação de reforma a vapor. Observa-se também que os picos mais intensos referentes ao Co^0 ainda estão presentes após a reação, indicando que este se apresentou na forma reduzida durante todo o processo reacional.

Figura 25. DRX do composto LaCoO_3 obtido *in situ* na linha de luz Síncrotron.

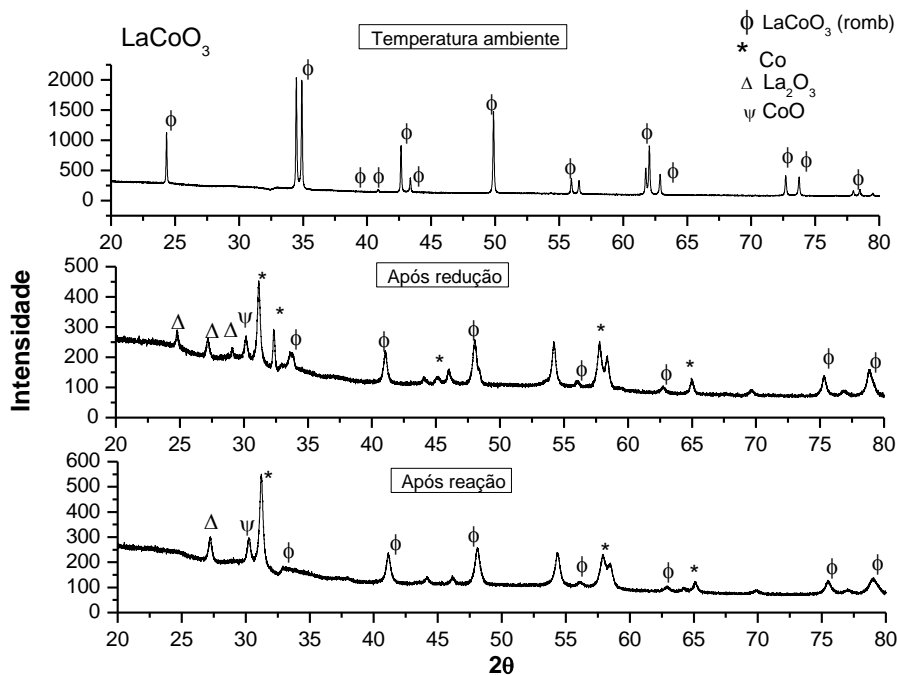
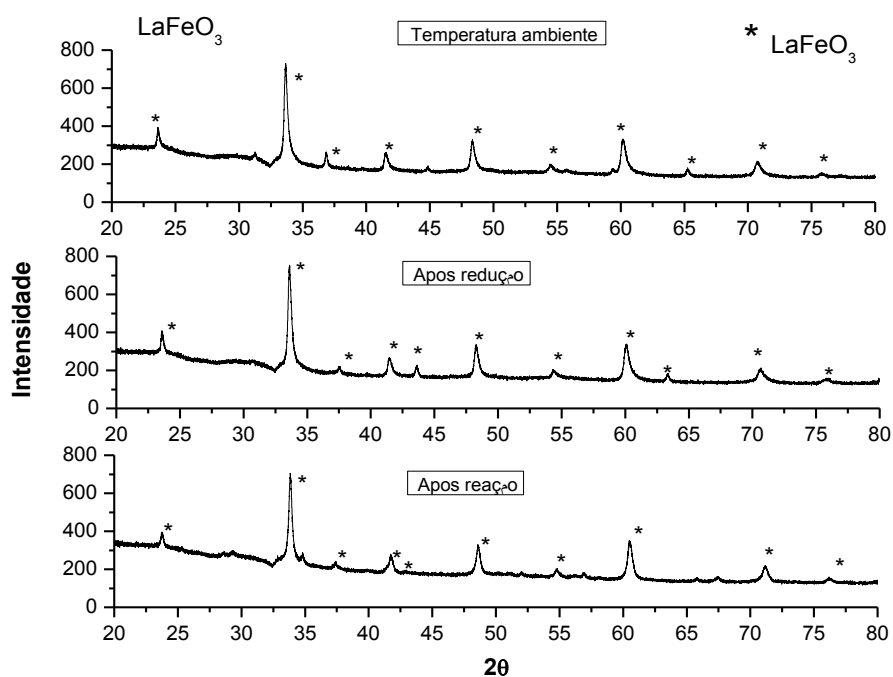


Figura 26. DRX do composto LaFeO_3 obtido *in situ* na linha de luz Síncrotron.



Pela Figura 26 é possível confirmar que as condições de redução utilizadas nas reações não foi suficiente para obter a fase metálica do catalisador LaFeO_3 , como discutido e mostrado na Figura 22.

5.1.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 27 e 29 mostram imagens dos catalisadores LaCoO_3 e LaNiO_3 obtidas através da análise de microscopia eletrônica de varredura – Inspect. As imagens são referentes aos catalisadores após redução e ensaios catalíticos com duração de 10 horas. Nelas podem ser vistos pontos brilhantes os quais são referentes à fase metálica ativa, indicando que as condições utilizadas, com temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$ e $5\% \text{ H}_2/\text{N}_2$, foram eficientes no processo de redução das espécies Co e Ni.

Nas mesmas condições do MEV também foram adquiridos espectros de EDS, Figuras 28 e 30, mostradas a seguir, que confirmam a presença de Co e Ni metálicos nas amostras.

Figura 27. MEV do LaCoO_3

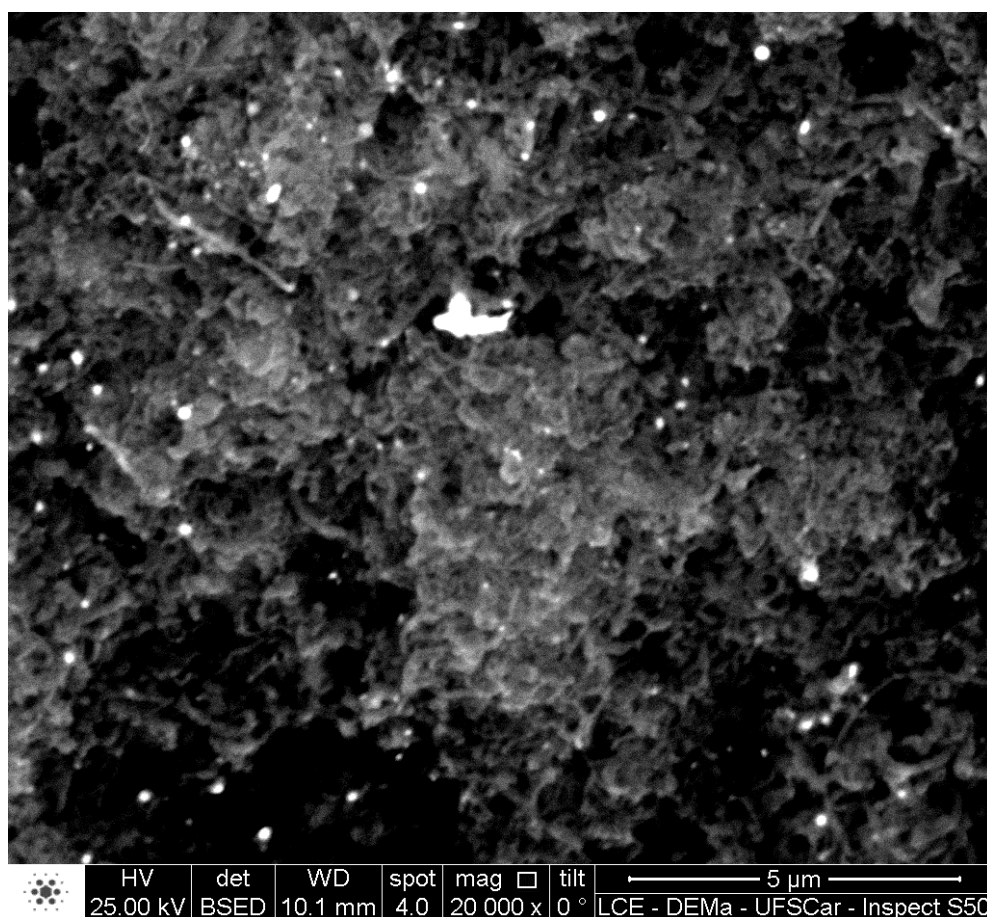


Figura 28. Análise química EDS do LaCoO_3

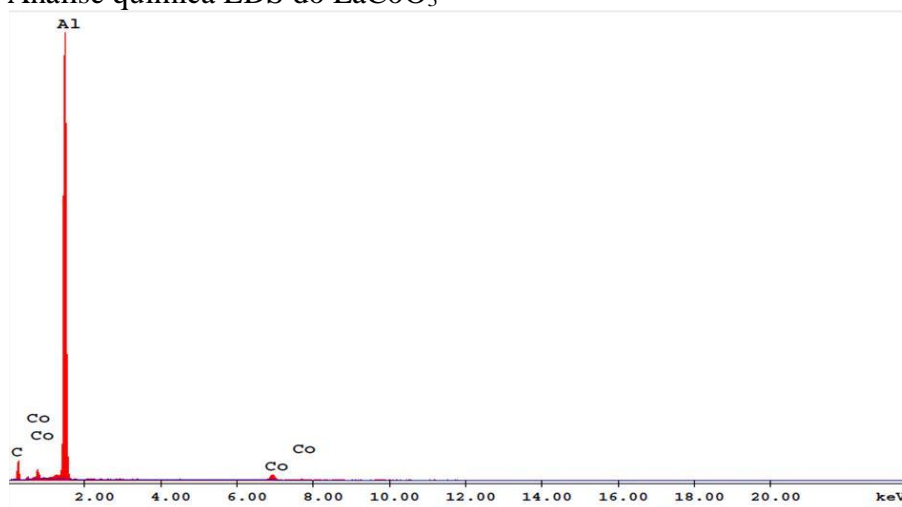


Figura 29. MEV do LaNiO_3

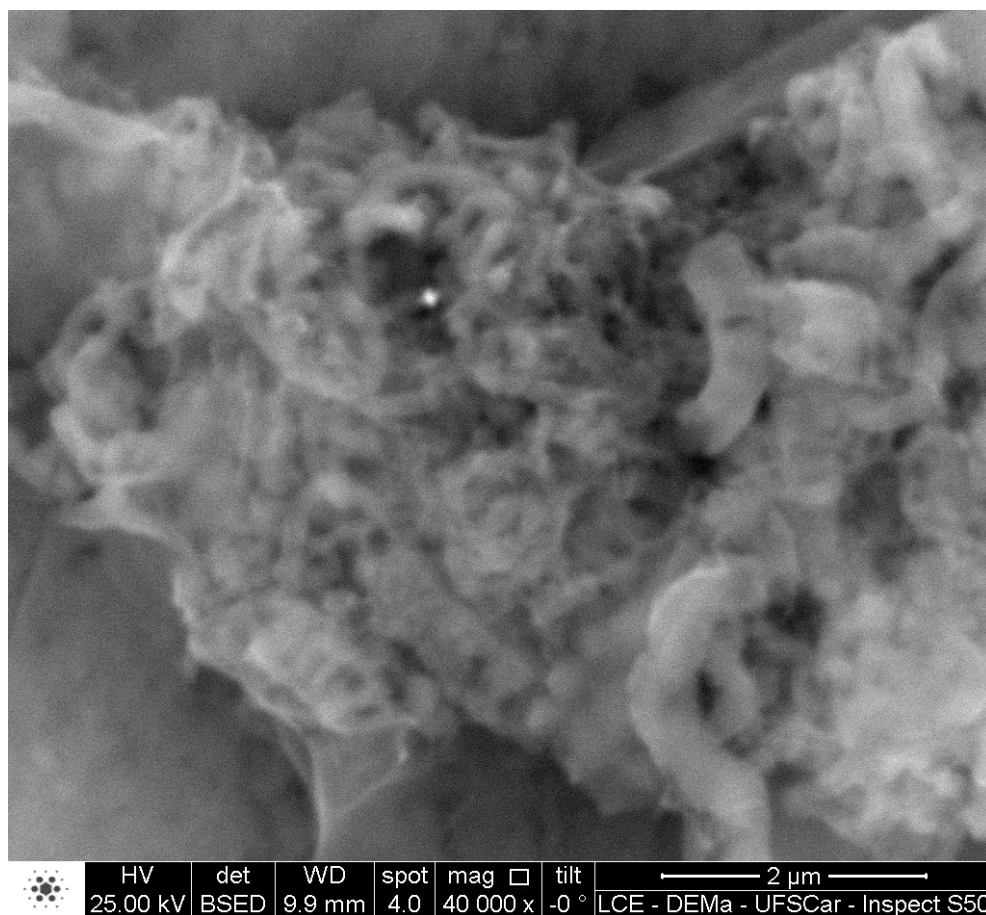
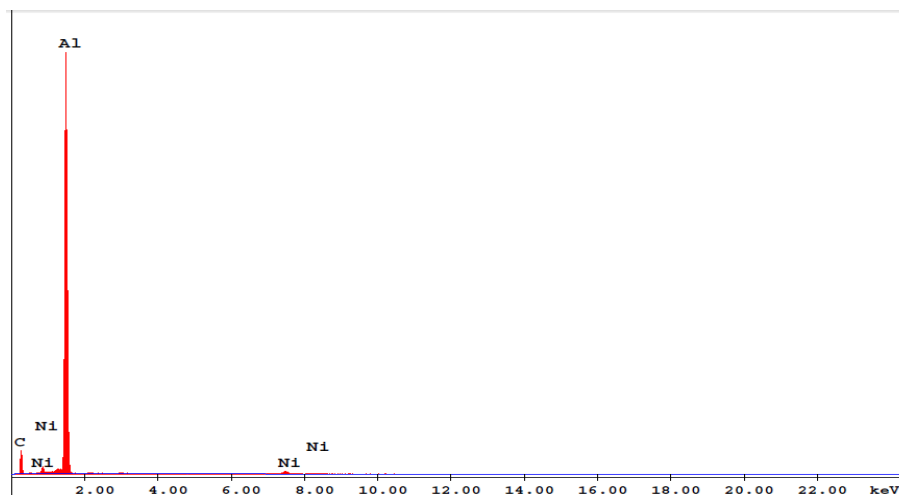


Figura 30. Análise química EDS do LaNiO_3 

Os picos relacionados a alumínio e a carbono são devido à grade utilizada como suporte da amostra para a realização das análises. A intensidade dos picos dos metais Co e Ni são representativas apenas para a região analisada da partícula.

5.1.2 Ensaio catalíticos

Os ensaios catalíticos foram realizados com o objetivo de verificar a estabilidade dos catalisadores sintetizados pelos métodos citrato e precipitação, juntamente com as condições utilizadas nas sínteses.

Pretendia-se que os testes de estabilidade tivessem duração de 24 horas, uma vez que testes de atividade com duração de 4 horas já haviam sido feitos, demonstrando um bom desempenho dos catalisadores nas reações neste período. Partindo-se do pré-suposto de que a redução gera o fornecimento de espécies oxigênio da estrutura do catalisador proporcionando um excesso de oxigênio o qual pode contribuir para a remoção do coque formado, prolongando a vida útil do catalisador, espera-se que os catalisadores que apresentaram maior grau de redução sejam mais estáveis em comparação aos que apresentaram menor grau de redução.

5.1.2.1 Produtos Líquidos Formados nas Reações de Reforma a Vapor do Etanol e valores das conversões dos catalisadores

Após as reações de reforma a vapor do etanol, os produtos que eram líquidos à

temperatura ambiente eram separados dos gases em uma câmara de expansão e condensação, antes do envio destes à análise cromatográfica. Ao final de cada ciclo de ensaios reacionais, o líquido era recolhido para posterior análise para identificação e quantificação.

Pelas análises dos efluentes líquidos foi possível identificar além de etanol não reagido, outros produtos derivados do etanol como o acetaldeído, que podem ser gerado da desidrogenação do etanol, como mostrado na equação 32, e ácido acético e partir destes valores foi possível finalmente obter a taxa de conversão do etanol na reação de reforma a vapor. Na tabela 17, estão apresentados os rendimentos destes produtos líquidos assim como a conversão do etanol.



Todos os catalisadores apresentaram altas taxas de conversão nas reações. As quantidades de acetaldeído encontradas foram mínimas, sugerindo uma alta conversão ao hidrogênio, o que aumenta a seletividade a este composto. Alguns autores indicam que oxigênio oxidado na superfície de partículas de Co ou óxido de Co ou de CuO favorece a desidrogenação de etanol a acetaldeído (LIN et al., 2009).

Tabela 17. Conversão do etanol e produtos líquidos formados durante as reações catalíticas de reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.

Método de preparação	Catalisador	Conversão (%)	Acetaldeído (mol produzido/mol etanol alimentado)	Ácido acético (mol produzido/mol etanol alimentado)
Método Citrato	LaFeO ₃	-	-	-
	LaNiO ₃	98,78	0,57	0,41
	LaCoO ₃	95,68	0,74	0,76
Método de Precipitação	LaFeO ₃	-	-	-
	LaNiO ₃	95,96	0,83	0,81
	LaCoO ₃	94,00	0,64	0,87

Fonte: Acervo pessoal

5.1.2.2 Testes de atividade e estabilidade catalíticas

A atividade catalítica dos óxidos do tipo perovskita mássicos LaNiO_3 e LaCoO_3 , sintetizados pelo método citrato, na reação de reforma a vapor de etanol foi estudada e os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 31 a 34. Os catalisadores LaFeO_3 , obtidos pelos dois métodos não apresentaram nenhuma atividade RVE, confirmando o que foi discutido no item 5.1.1.4, onde foi mostrado que não há possibilidade de ativação do catalisador em temperaturas menores que $1000\text{ }^\circ\text{C}$ para o caso específico deste catalisador e comprovado pelo valor do grau de redução deste composto apresentado na Tabela 4. Sendo assim, não havia fase metálica ativa neste catalisador, nas condições reacionais adotadas, para que houvesse a possibilidade da ocorrência da reação.

As reações com os catalisadores de LaNiO_3 e LaCoO_3 sintetizados pelo método citrato necessitaram ser abortadas em 10 horas de testes, devido ao aumento de pressão no reator. Diversos autores como Song (2007) e Alberton et al. (2007) reportaram a formação de carbono sobre catalisadores de Ni na reforma a vapor do etanol. A instabilidade nos efeitos da reforma a vapor de etanol pode ser causada por sinterização da fase de níquel e/ou de seu suporte, bem como por depósito carbonífero sobre a superfície dos catalisadores (DENIS et al., 2008).

Os dois catalisadores sintetizados pelo método citrato, Figuras 31 e 32, se mostraram ativos e estáveis no período de 10 horas de reação. No entanto, é observado que o LaCoO_3 apresentou um comportamento mais próximo ao desejado para a reação quando comparado ao LaNiO_3 , já que proporcionou a conversão de etanol a altos valores em mols do produto principal, o hidrogênio, suprimindo os produtos indesejados, como CO e CH_4 . O LaNiO_3 proporcionou a conversão a H_2 em valores bem abaixo aos da estequiometria desejada em que, de acordo com a equação ideal de reação de reforma do etanol, são produzidos 6 mols de H_2 e 2 mols de CO_2 para cada mol de etanol alimentado, e com isto obteve-se uma conversão a produtos secundários acima dos que se esperava.

Figura 31. Atividade e estabilidade catalíticas do LaNiO_3 obtido pelo método citrato, na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.

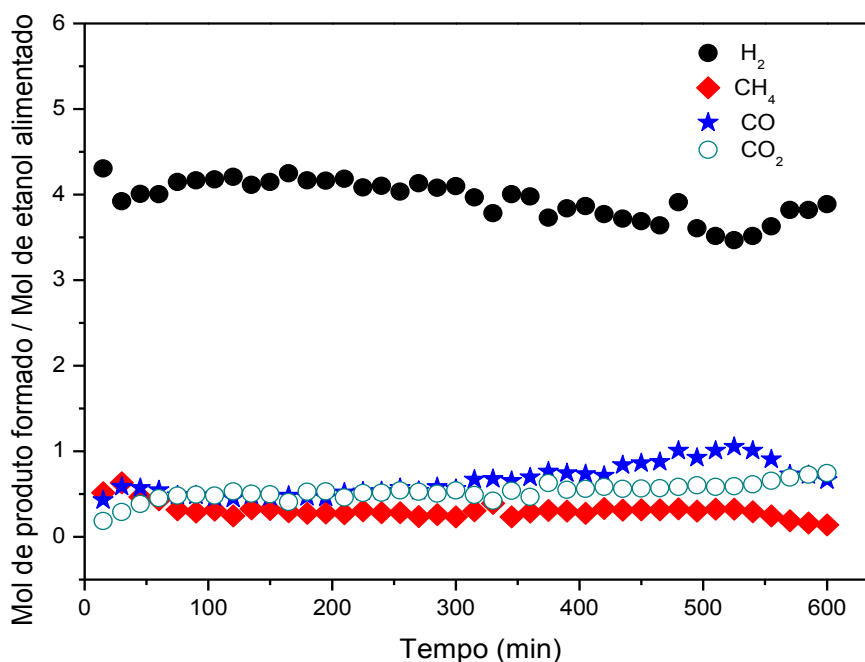
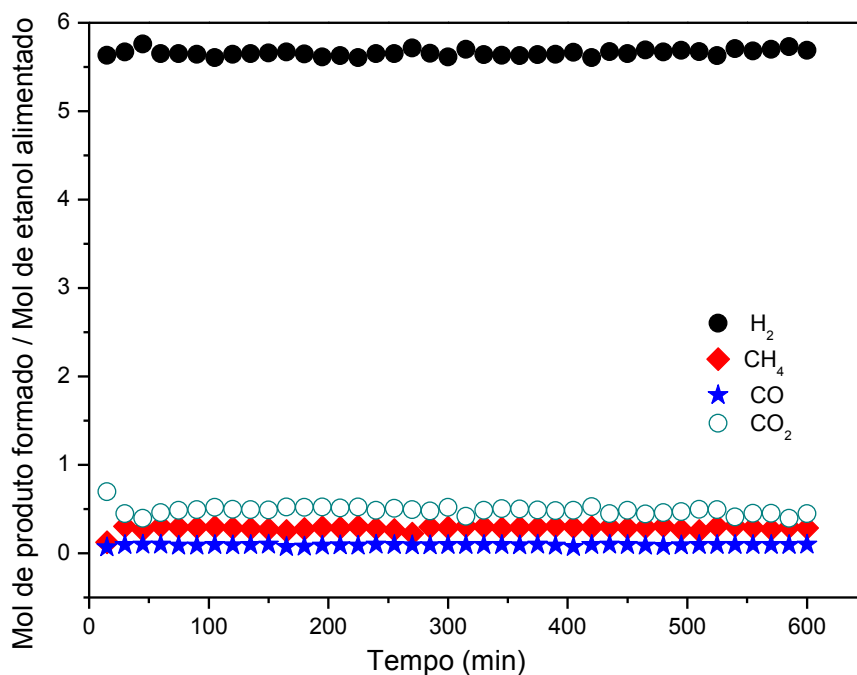


Figura 32. Atividade e estabilidade catalíticas do LaCoO_3 obtido pelo método citrato, na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.



O aumento de pressão no interior do reator foi provocado por um acúmulo de carbono depositado sobre o catalisador, visível a olho nu, que como consequência provocou a

compactação no interior do reator. Mesmo com a finalização da reação no tempo de 10 horas, o catalisador continuava ativo, como se comprova pelas Figuras 31 e 32. Isso indica que o carbono formado não impediu o acesso dos reagentes aos centros ativos, sugerindo que o metal ativo pode ter sido arrastado devido formação de estruturas filamentosas contendo a partícula metálica na sua extremidade, conforme descrito na literatura e indicado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, apresentadas nas Figuras 33 e 34.

A formação de carbono em catalisadores metálicos se origina pela quebra térmica do metano em temperaturas superiores a 600 °C e este pode se acumular na superfície do metal ou difundir-se, precipitando-se na interface metal-suporte (FIGUEIREDO et al., 1989). A decomposição de metano próxima de uma partícula metálica forma uma solução sólida metal-carbono que se torna supersaturada ocorrendo a supersaturação do carbono (PAN et al., 2004). A continuação deste processo desencadeia a formação de filamentos de carbono, que podem deslocar o metal da superfície do suporte, o que inicialmente causa uma maior exposição do sítio catalítico ativo, no entanto este crescimento contínuo do filamento provoca sua fragmentação, causando a perda da fase ativa e entupimento do leito reacional. (FIGUEIREDO et al., 1989). Dupuis (2005) afirmou que interações fracas entre o metal e o suporte causam crescimento de filamentos de carbono pela ponta do metal, já fortes interações desencadeiam o crescimento pela base.

Em outros estudos foi indicado que os átomos de carbono pirolisados em catalisadores metálicos podem se depositar sobre a partícula metálica, como Ni e Co e se mover mais rapidamente ao longo da superfície formando um tubo oco pela precipitação do carbono. No caso de partículas compostas de ferro como catalisadores, os átomos de carbono pirolisados depositados sobre a partícula podem ser facilmente difundidos através dela, em função da afinidade, e a precipitação no lado oposto forma camadas sobrepostas originando nanofibras de carbono (PAN et al., 2004).

As imagens de MEV, Figuras 33 e 34, foram obtidas de catalisadores ao final do período e mostram claramente a formação de filamentos de carbono (setas verdes) a partir dos sítios metálicos ativos (círculos verdes), indicando, que os filamentos de carbono apenas desativam o catalisador se o recobrirem de tal forma a deixa-lo sem contato com os reagentes. O acúmulo de carbono é uma característica bastante comum em catalisadores de metais de

transição, tais como Ni e Co.

Figura 33. MEV do catalisador LaCoO_3 após a reação de reforma a vapor do etanol mostrando o carbono filamentosso formado a partir dos sítios ativos.

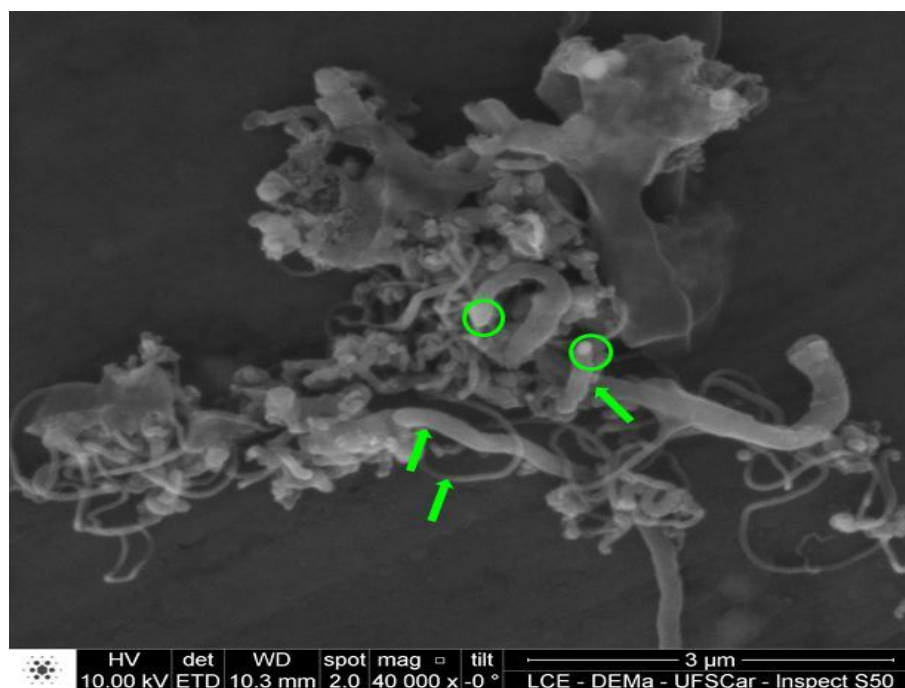
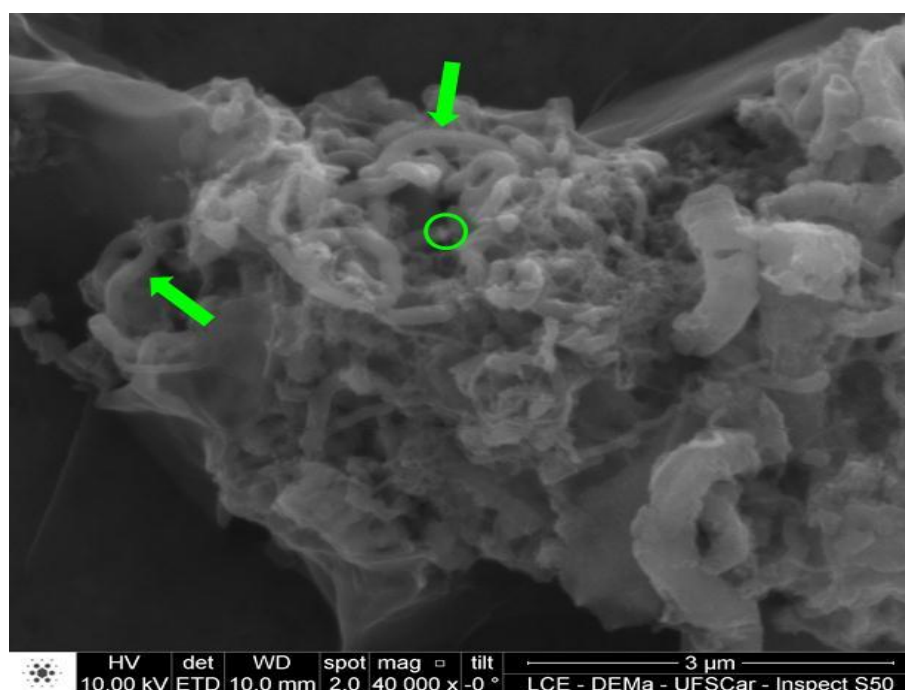


Figura 34. MEV do catalisador LaNiO_3 após a reação de reforma a vapor do etanol mostrando o carbono filamentosso formado a partir dos sítios ativos.



O melhor rendimento dentre os produtos gasosos formados nas reações utilizando os catalisadores sintetizados pelo método citrato foi obtido para o hidrogênio e CO₂, com menor formação de CO e CH₄, não se observando formação de C₂H₄. Diante disso é sugerido que durante o processo reacional a reação paralela de deslocamento gás-água é favorecida, como mostra a equação 44.



Os catalisadores LaNiO₃ e LaCoO₃, obtidos pelo método de precipitação, se apresentaram ativos e estáveis no período de 10 e 24 horas de reação, respectivamente, como mostram as Figuras 35 e 36.

O catalisador LaNiO₃ obtido por precipitação, Figura 35, ao se comparar com o sintetizado pelo método citrato, Figura 31, mostrou um comportamento diferente, apresentando uma tendência ao aumento da conversão a hidrogênio com o decorrer do tempo de reação. Isso pode ser devido à disposição dos sítios catalíticos que, provavelmente, não foram encobertos pelos filamentos de carbono.

O catalisador LaCoO₃, Figura 36, apresentou um comportamento constante por todo o período de 24 horas de reação, mantendo elevada a conversão ao produto principal hidrogênio e mínima a conversão aos produtos indesejados. O composto foi estável e não apresentou carbono depositado, que seria responsável por provocar a desativação do catalisador ou forçar a finalização da reação antes do tempo previsto devido ao acúmulo de carbono dentro do reator com consequente aumento da pressão. A reação foi abortada ao completar 24 horas sem nenhum vestígio de desativação do catalisador, indicando que o método de precipitação foi mais eficiente para a síntese do catalisador de cobalto quando comparado ao catalisador de níquel sintetizado pelo mesmo método e quando comparado ao composto de cobalto sintetizado pelo método citrato, Figura 32.

Figura 35. Atividade e estabilidade catalítica do LaNiO_3 obtido pelo método de precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: $T(\text{reação})$ de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; $t(\text{reação})$ 10 horas.

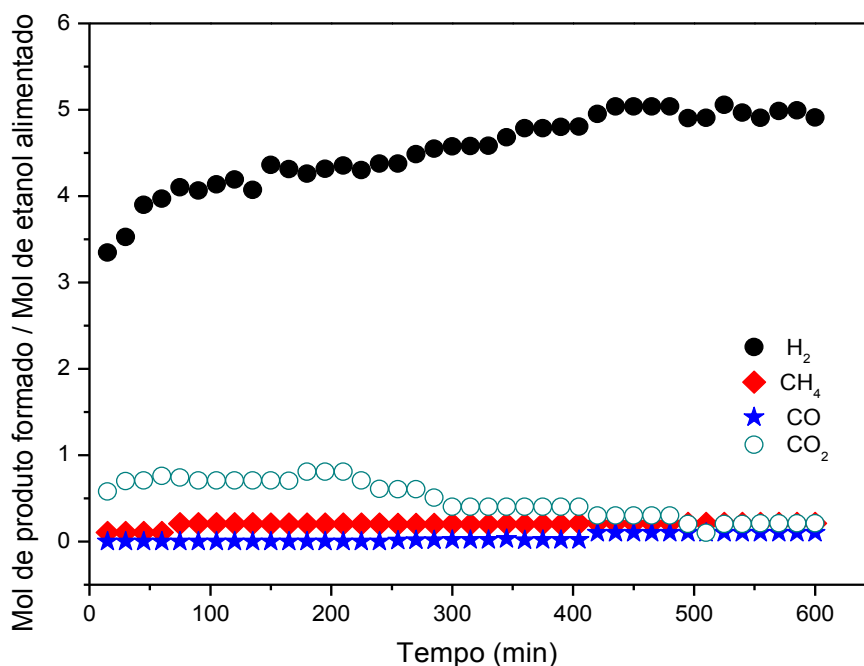
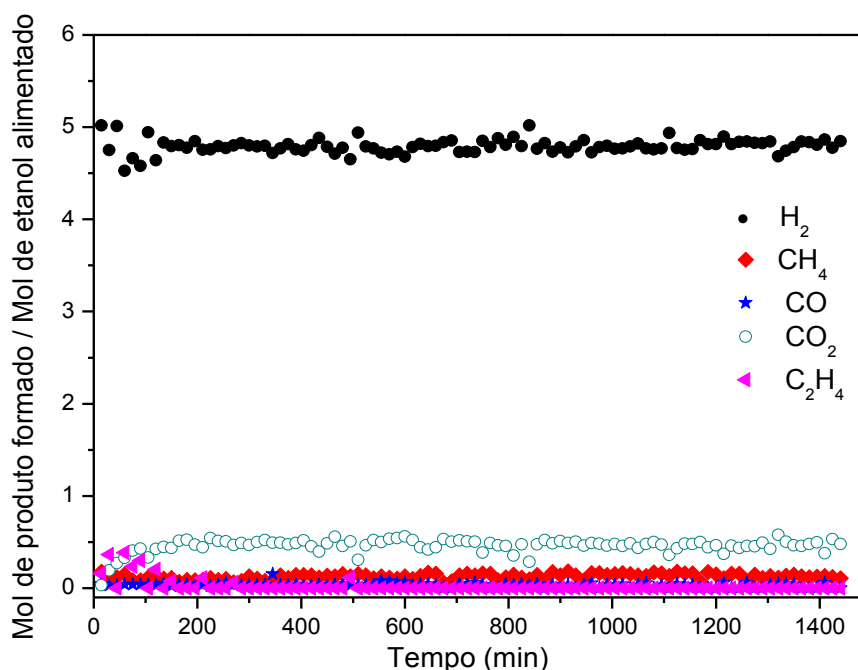


Figura 36. Atividade e estabilidade catalítica do LaCoO_3 obtido método de precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: $T(\text{reação})$ de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; $t(\text{reação})$ 24 horas.



Através dos resultados observados com catalisadores obtidos pelos métodos

citrato e de precipitação nas reações de reforma a vapor do etanol foi possível perceber a importância da dispersão do metal. Os compostos sintetizados pelo método de precipitação, principalmente LaCoO_3 , os quais foram menos susceptíveis à deposição, apresentaram valores de dispersão metálica, apresentados na Tabela 4, superiores aos obtidos pelo método citrato, indicando que uma maior dispersão inibe a deposição de carbono sobre o catalisador.

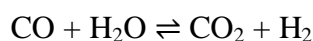
Moura et al. (2008) investigaram a formação de depósitos de carbono em perovskitas suportadas e observaram que quanto menores os tamanhos das partículas metálicas, menores são os diâmetros dos carbono formados a partir delas. Assim a partir dos valores de partículas, apresentados na Tabela 4, é possível associar o menor tamanho de partícula obtido pelo composto LaCoO_3 sintetizado pelo método de precipitação à menor deposição de carbono sobre o catalisador. Toniolo (2010) obteve imagens microscópicas de seus experimentos com compostos de cobalto, observando a formação de nanotubos de carbono em seus catalisadores e sugeriu que o carbono seria formado em partículas grandes de cobalto. No entanto, considerando-se que os filamentos de carbono têm o mesmo sistema de formação que os nanotubos, é sugerido que a formação destes filamentos é orientada pelo tamanho do cristal do metal ativo.

5.1.2.3 Razão CO_2/CO

As Figuras 37 (a) e (b) apresentam gráficos de razão CO_2/CO . Um alto valor desta razão indica um favorecimento na produção de CO_2 .

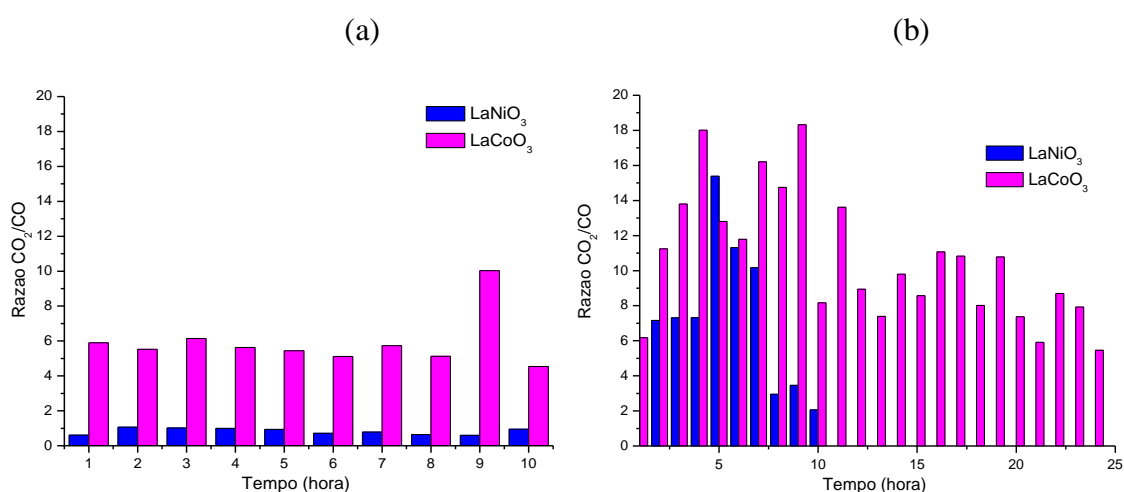
Ao se compararem os valores de razão CO_2/CO das reações com os catalisadores sintetizados pelos dois métodos em discussão, observa-se que pelo método de precipitação as razões foram maiores que pelo método citrato. Isto indica um favorecimento da formação de CO_2 em relação ao CO e assim uma maior seletividade ao primeiro produto em relação ao segundo nas reações das quais participam os catalisadores de Ni e Co sintetizados pelo método de precipitação. Observa-se ainda que, nos dois métodos, os catalisadores de cobalto apresentaram razões CO_2/CO maiores que os catalisadores de níquel por todo o período de reação, indicando que o catalisador contendo cobalto apresenta maior seletividade ao CO_2 em comparação com o níquel. Considerando-se a ocorrência da reação de deslocamento gás-água como uma etapa na RVE, metais altamente ativos para a RVE e menos ativos para a shift são mais eficientes para a reação de reforma a vapor do etanol, e os

mais ativos para a shift são considerados pouco seletivos para a formação de CO₂ pela RVE. Profetti et al. (2008) afirmou que a presença de cobalto aumenta a reação de deslocamento gás-água, equação 44, tanto no sentido direto ou inverso, sendo esta reação reversível dependendo das condições de reação. Assim, em determinada temperatura o catalisador ativo na shift pode fazer com que o CO₂ seja transformado em CO pela reação reversa da shift como mostra a equação 44 (AUPRÊTRE et al. 2002) e isto não seria vantajoso se ocorresse na RVE. No caso deste trabalho, com condições reacionais específicas, torna-se evidente que o catalisador contendo cobalto favorece as reações de reforma do etanol, sendo mais ativo nesta reação que na de deslocamento gás água. Quando sintetizado pelo método de precipitação, onde os valores de razão CO₂/CO são ainda maiores, como apresentado na Figura 37 (b), há evidência ainda maior que este catalisador se destaca como mais seletivo na RVE.



44

Figura 37. Razão CO₂/CO para LaNiO₃ e LaCoO₃ obtidos pelos métodos (a) citrato e (b) precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.



5.1.2.4 Análises Termogravimétricas

A análise termogravimétrica mede a variação de massa de um composto em função do tempo ou da temperatura, quando submetida a um aumento de temperatura controlado, indicando fenômenos químicos e físicos ocorrentes.

É previsto que um dos fatores que pode comprometer a estabilidade de um

catalisador na reação de reforma a vapor, resultando na diminuição de sua atividade é a formação de carbono em sua superfície, pois este pode provocar um impedimento estérico, chegando a impedir que o etanol alimentado durante a reação atinja os sítios ativos. Assim, para aumentar a estabilidade do catalisador torna-se necessário suprimir a produção de carbono.

O carbono, quando formado, pode ser identificado e quantificado através de análises termogravimétricas, as quais irão medir a variação de massa do composto. A quantificação ocorre através do aquecimento em atmosfera oxidante do catalisador após o uso, possibilitando mensurar a perda de massa pela gaseificação, em forma de CO e CO₂, do carbono depositado no decorrer dos testes catalíticos.

As Figuras 38 e 39 e as Figuras 40 e 41 expressam os resultados de perda de massa para os compostos LaNiO₃ e LaCoO₃ sintetizados pelos métodos citrato e precipitação, respectivamente. Não serão apresentados resultados de perda de massa para a perovskita LaFeO₃, pois este catalisador não apresentou atividade nas condições de ativação e reação aplicadas neste trabalho.

Nos gráficos, as curvas em vermelho são referentes à variação de massa ocorrida no decorrer da análise e as curvas em rosa representam sua derivada em relação à temperatura. Os eventos de perda de massa ocorrem em temperaturas próximas a 300-400 °C e 500-600 °C, com algumas variações entre as amostras. A perda de massa nos ensaios sugere a oxidação do carbono nas amostras seguida da liberação dos gases.

Os dados do ATG relacionam a perda de massa devido à remoção de carbono com a massa de catalisador utilizado e o tempo do experimento. A perda de massa está relacionada com a área do pico da curva DTG. Observa-se que a temperatura de combustão se desloca para valores inferiores quando o catalisador é constituído de Co, levando à conclusão de que o carbono pode ser mais facilmente removido.

Figura 38. ATG do composto LaNiO_3 obtido pelo método citrato, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.

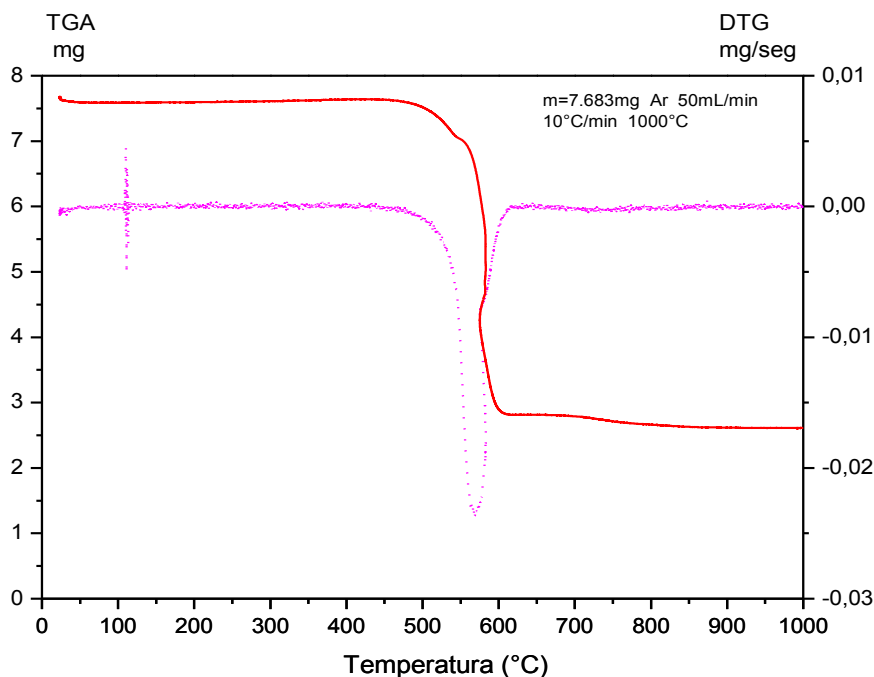


Figura 39. ATG do composto LaCoO_3 obtido pelo método citrato, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.

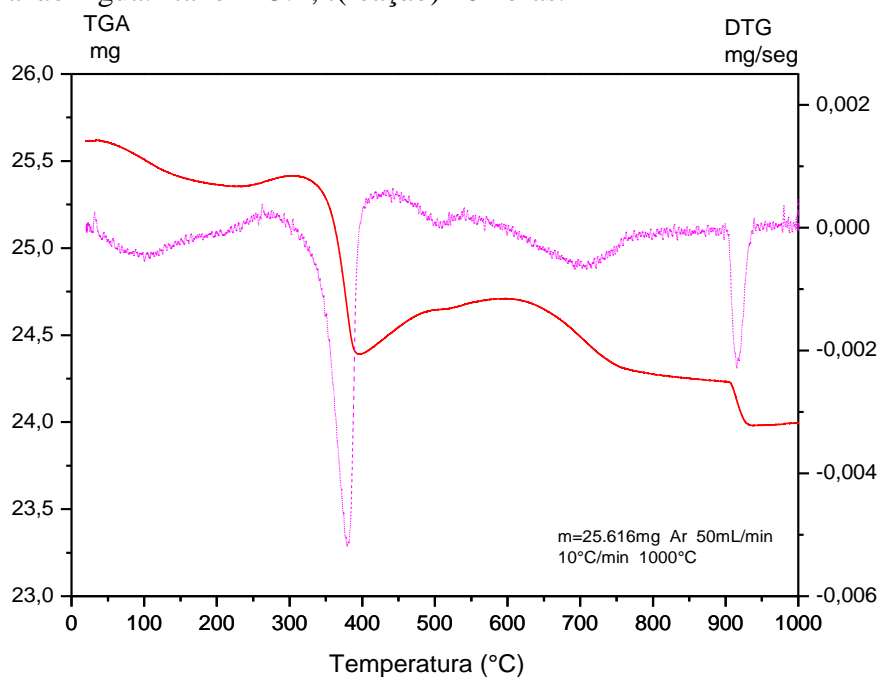


Figura 40. ATG do composto LaNiO_3 obtido pelo método de precipitação, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.

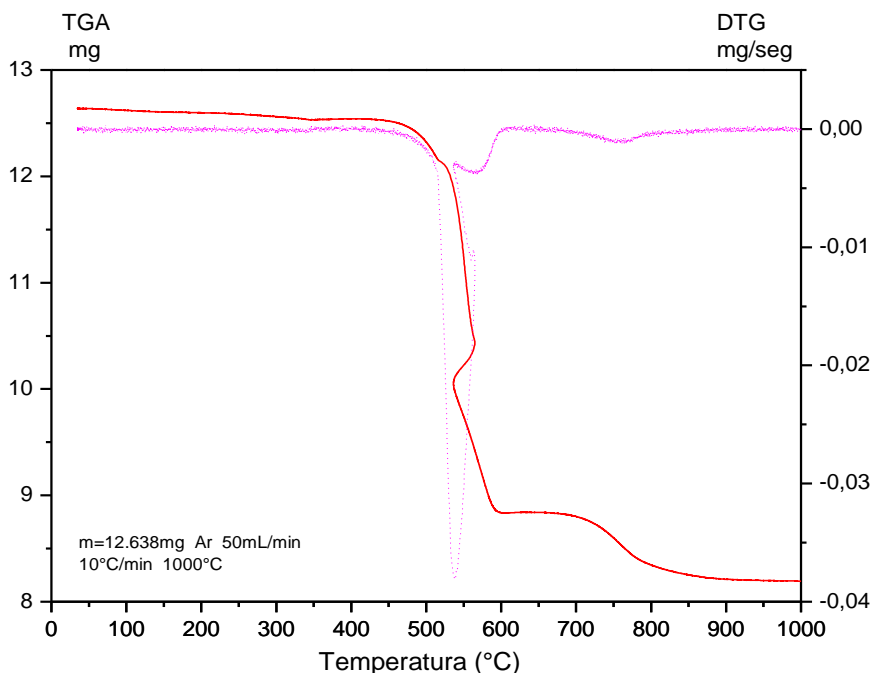
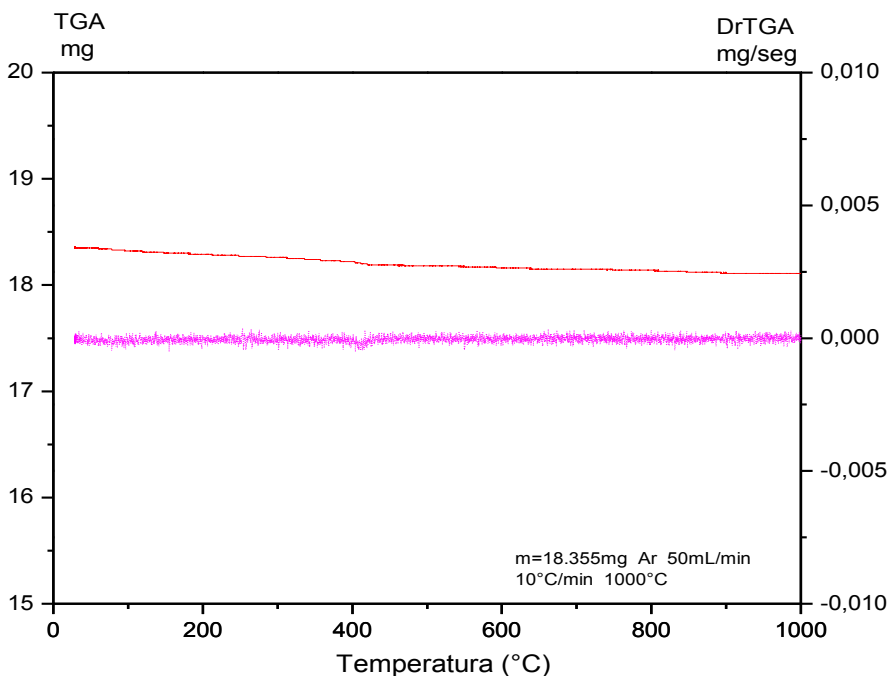


Figura 41. ATG do composto LaCoO_3 obtido pelo método de precipitação, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.



A formação de carbono se apresentou menor para as reações com os catalisadores de cobalto, dando destaque para o catalisador sintetizado pelo método de

precipitação, em que não foi verificada a formação de carbono.

O processo de reforma a vapor é conduzido em altas temperaturas, sendo esta a razão principal da ocorrência de formação de carbono, levando ao decréscimo da atividade ou até mesmo à desativação do catalisador. A formação de depósitos de carbono pode ocorrer também da decomposição do metano e do eteno, que podem ser formados como intermediários ou até mesmo da decomposição do etanol.(FIGUEIREDO et al., 1989; BELLIDO et al., 2008). O processo de decomposição do etanol inicia-se em temperatura em torno de 500 °C, em que além de H₂ são formados outros produtos como C e CO, como mostra a equação 46. Araújo (2010) estudou reações de decomposição catalítica de etanol, em temperatura de 700 °C e observou que o catalisador de cobalto produziu menos carbono quando comparado ao de níquel. O metano é decomposto em temperaturas acima de 350 °C, formando carbono e H₂, como mostra a equação 47. O eteno se decompõe em temperaturas acima de 300 °C e a reação está apresentada nas equações 48 e 49. Assim, nas condições experimentais deste trabalho, em que utilizou temperatura reacional de 500 °C, pode-se atribuir a formação de carbono a todos esses processos, já que além da reação de reforma é possível a ocorrência de reações paralelas com formação dos subprodutos acima citados.



A formação de carbono pode ocorrer, ainda, através da decomposição do CO, como está representado na reação de Boudouard, equação 50, a qual acontece até em temperaturas próximas a 1200 °C, no entanto em baixas temperaturas o equilíbrio é deslocado para a reação exotérmica de formação de carbono, e em altas temperaturas, o monóxido de carbono é o produto dominante.



A utilização de catalisadores de Ni e Co sintetizados pelo método citrato

resultou em uma maior quantidade de carbono formado ao final do processo quando comparada à reação com os catalisadores Ni e Co sintetizados pelo método de precipitação. Sabe-se que na catálise heterogênea as reações ocorrem sobre as superfícies, entre as espécies adsorvidas ou pelas colisões das moléculas em fase gasosa com as espécies adsorvidas, considera-se que espécies do bulk do catalisador também podem se envolver nas reações catalíticas, como um catalisador óxido, o qual pode fornecer espécies oxigênio de sua estrutura suprindo sua falta na superfície e suprimindo a formação de coque, prolongando dessa maneira a vida útil do catalisador (TONIOLO, 2010). Assim o método de precipitação parece ter proporcionado a obtenção de compostos com maior grau de redução que, como consequência, liberam maior quantidade de oxigênio da estrutura para a superfície, suprimindo a formação de carbono.

5.1.3 Conclusões

Tanto o método citrato quanto o método de precipitação levaram à formação de estruturas do tipo perovskita LaFeO_3 , LaNiO_3 e LaCoO_3 ; no entanto, pela rota do citrato obtiveram-se compostos mais amorfos além de formação de fases segregadas. Já a de precipitação proporcionou a síntese de compostos mais cristalinos e puros.

Constatou-se que o composto LaFeO_3 não apresentou atividade catalítica na reação de reforma a vapor do etanol e que este fato não está relacionado ao método de síntese do material, e sim às condições de redução utilizadas para o processo reacional, já que em temperaturas inferiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ não ocorre redução de íons Fe presentes na estrutura desta perovskita.

Todos os catalisadores sintetizados pelos dois métodos foram ativos na RVE, no entanto apenas o catalisador LaCoO_3 sintetizado por precipitação apresentou estabilidade no período de 24 horas de reação e não mostrou vestígios de formação de carbono sobre o catalisador. Os catalisadores sintetizados pelo método citrato apresentaram atividade constante no período de 10 horas de reação, havendo, porém formação de depósitos de carbono, constatados por observação visual, análise termogravimétrica e por microscopia eletrônica. Todos os catalisadores foram seletivos a hidrogênio.

5.2 Estudo da inserção de Fe na estrutura de catalisadores LaNiO_3 e LaCoO_3

Uma característica apresentada por óxidos do tipo perovskita é a possibilidade de substituição parcial dos cátions A e B levando a uma variedade de materiais cuja fórmula geral pode ser expressa como $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3\pm\delta}$, em que δ representa o excesso ou a deficiência de oxigênio dentro da estrutura provocada pela não estequiometria do composto. A substituição parcial, também chamada de dopagem, pode ocorrer por íons de número de oxidação diferente ao que está sendo substituído, criando ânions livres no cristal e dando origem a vacâncias (“buracos” iônicos ou lacunas). No caso da perovskitas há a formação de vacâncias de oxigênio, causado pela deficiência deste devido à diferença de cargas causada pela substituição de cátions. As vacâncias de oxigênio favorecem o transporte de íons na estrutura do material e provoca modificações no comportamento catalítico do composto.

Sabendo-se que nas perovskitas contendo um metal de transição da primeira série como constituinte do sítio B, como Co, Ni, Fe Cu, entre outros, segundo Nitadori et al. (1988) *apud* Toniolo (2010), a substituição parcial deste cátion pode modificar a atividade catalítica, alterando o estado eletrônico do orbital d, a energia de estabilização do campo cristalino e a energia de ligação cátion B – Oxigênio, este item estuda os efeitos da adição de ferro nas estruturas dos compostos LaCoO_3 e LaNiO_3 com o intuito de obter materiais mais estáveis e seletivos nas reações de RVE.

5.2.1 Caracterização

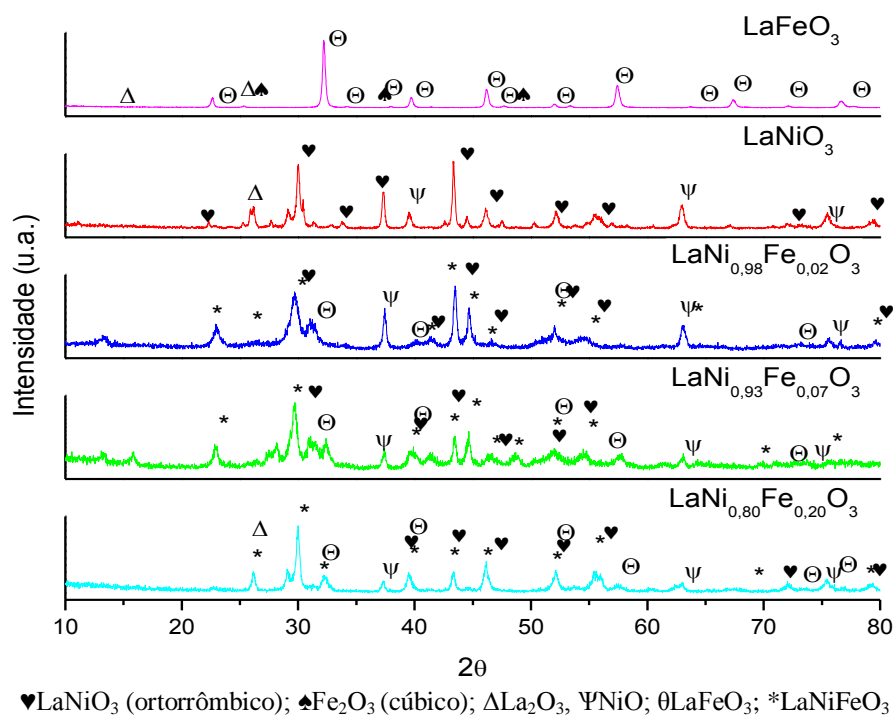
5.2.1.1 Difração de Raios x (DRX)

As Figuras 42 a 45 apresentam os difratogramas de raios X das amostras com composição nominal $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x= 0,02; 0,07$ e $0,20$), obtidas pelos métodos citrato e de precipitação, respectivamente. Os padrões das fases encontradas encontram-se disponíveis no Anexo A.

Como se pode observar, todos os sólidos apresentaram a estrutura típica de perovskitas, em que o pico principal situa-se no intervalo de 30 a 35° (2θ), no entanto os sintetizados pelo método de precipitação apresentaram maior cristalinidade e estrutura mais

definida quando comparados aos obtidos pelo método de precipitação. Observa-se ainda, nas Figuras 42 a 45, que aparecem ligeiras modificações com relação à estrutura de partida, em que os valores 2θ para os picos de difração das composições ternárias, contendo lantânio, cobalto e ferro ou níquel e ferro, são intermediárias aos das perovskitas não substituídas LaCoO_3 , LaNiO_3 e LaFeO_3 , sendo observadas ainda, leves alterações nestas posições à medida em que ferro é adicionado à estrutura. À medida que aumenta o teor de Fe nos sólidos ternários, os difratogramas de raios X se assemelham mais à perovskita binária LaFeO_3 . Possivelmente, esses deslocamentos dos picos de difração se devam ao fato da adição de ferro estar causando modificações nos raios iônicos das espécies Ni^{+3} , Co^{+3} e Fe^{+3} , provocando alterações como a retração no volume da célula unitária (SHANNON, 1976 apud LIMA, 2008).

Figura 42. Difratogramas de raios x das amostras $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,02; 0,07$ e $0,20$) preparadas pelo método citrato, nas condições: T(reação) de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.



Os difratogramas de cada composto separadamente podem ser encontrados no Apêndice B.

Figura 43. Difratogramas de raios x das amostras $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,02; 0,07$ e $0,20$) preparadas pelo método citrato, nas condições: T(reação) de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol –

3:1; t(reação) 24 horas.

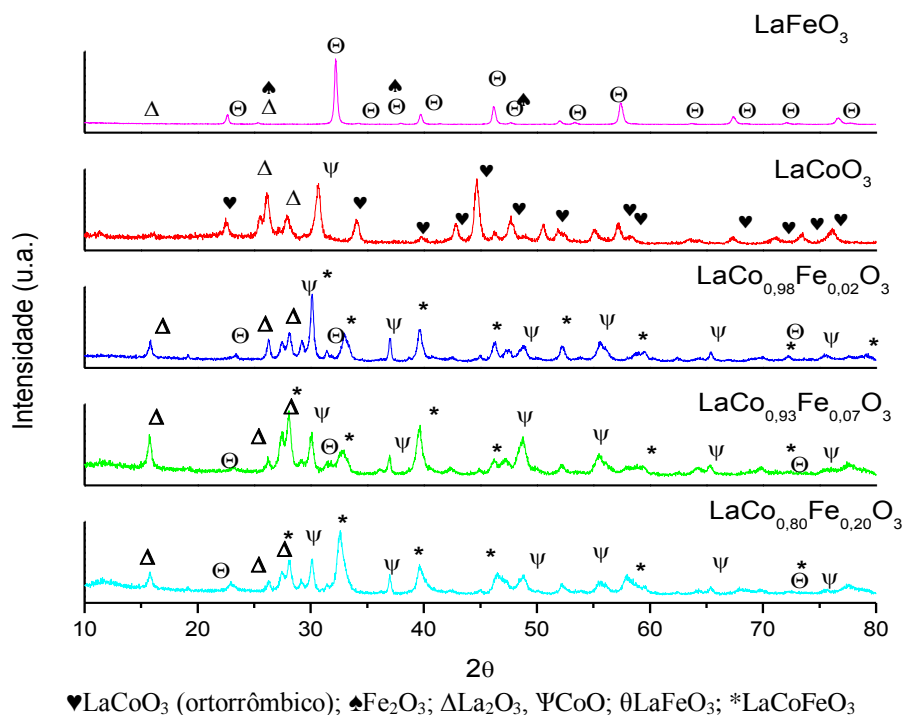


Figura 44. Difratogramas de raios x das amostras LaNi_{1-x}Fe_xO₃ (x= 0,02; 0,07 e 0,20) preparadas pelo método de precipitação, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.

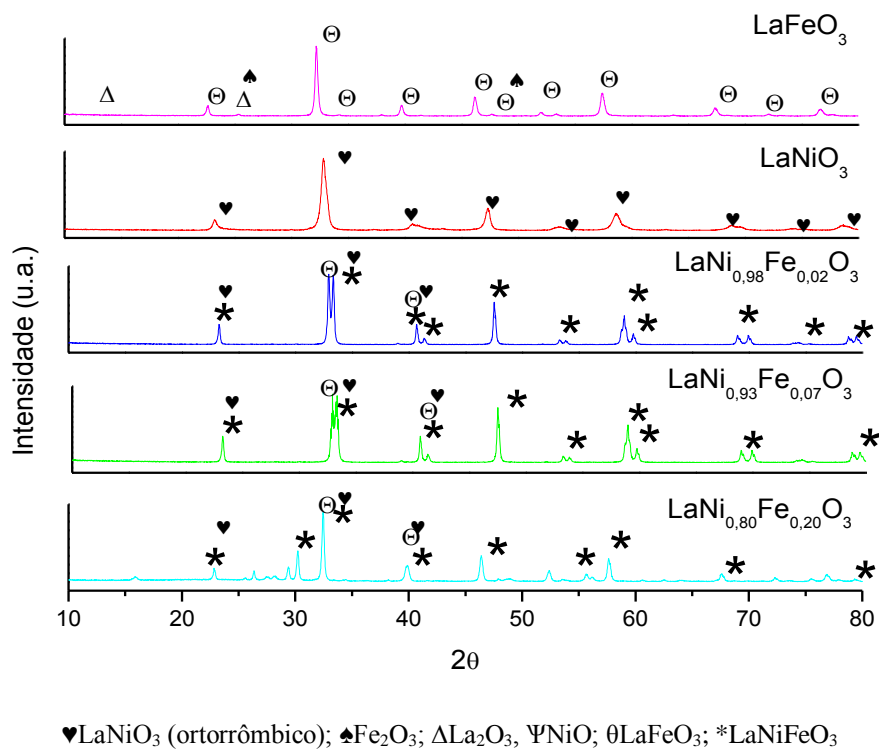
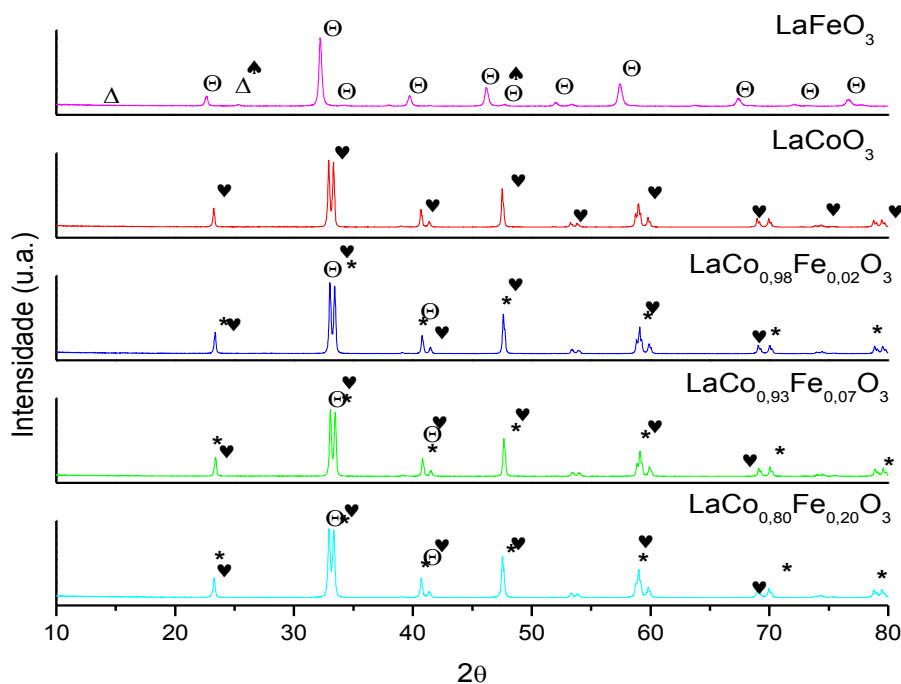


Figura 45. Difratogramas de raios x das amostras $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x= 0,02; 0,07$ e $0,20$) preparadas pelo método de precipitação, nas condições: T(reação) de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.



♥ LaCoO_3 (ortorrômbico); ♠ Fe_2O_3 ; $\Delta\text{La}_2\text{O}_3$; ΨCoO ; θLaFeO_3 ; $*\text{LaCoFeO}_3$

Os difratogramas de cada composto separadamente podem ser encontrados no Apêndice B.

5.2.1.2 Resultados de determinação de composição química por Fluorescência de raios X (FRX)

Os valores de composição nominais e os experimentais obtidos pela análise química quantitativa estão apresentados nas Tabelas 18 e 19. Estes valores são representados como porcentagens mássicas do La, Ni, Fe e Co, considerando-se um mol do óxido. Os cálculos foram feitos através da equação 29:

Tabela 18. Composições mássicas nominais e experimentais dos metais presentes nas perovskitas sintetizadas pelo método citrato.

		Massa (%)				
	Catalisador	La	Co	Ni	Fe	O
Nominal	$\text{LaCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$	56,5	23,5	-	0,4	19,6
	$\text{LaCo}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$	56,5	22,3	-	1,6	19,6
	$\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$	56,6	19,2	-	4,5	19,7
	$\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$	56,0	-	23,4	0,4	20,2
	$\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$	56,0	-	22,2	1,6	20,2
	$\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$	56,0	-	19,2	4,5	20,2
Experimental	$\text{LaCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$	52,6	34,0	-	0,2	13,2
	$\text{LaCo}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$	57,8	24,4	-	1,7	16,1
	$\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$	58,0	22,9	-	1,9	17,2
	$\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$	56,2	-	17,1	0,4	26,3
	$\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$	55,0	-	17,7	1,7	24,4
	$\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$	52,0	-	18,2	4,0	25,8

Fonte: Acervo pessoal

Os resultados mostram que as quantidades mássicas experimentais dos metais presentes nos compostos apresentaram boa concordância com os valores nominais, indicando que os métodos de síntese foram eficientes para formação de perovskitas contendo um segundo metal, o ferro, no sítio B, sem provocar alterações significativas nestes valores, visto que isto poderia ocorrer devido a uma alteração nas proporções elementares durante a síntese devido à inserção do Fe. Assim, considera-se que não houve perdas consideráveis nos processos de síntese para incorporação dos cátions metálicos aos precursores.

Tabela 19. Composições mássicas nominais e experimentais dos metais presentes nas perovskitas sintetizadas pelo método de precipitação.

		Massa (%)				
	Catalisador	La	Co	Ni	Fe	O
Nominal	$\text{LaCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$	56,5	23,5	-	0,4	19,6
	$\text{LaCo}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$	56,5	22,3	-	1,6	19,6
	$\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$	56,6	19,2	-	4,5	19,7
	$\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$	56,0	-	23,4	0,4	20,2
	$\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$	56,0	-	22,2	1,6	20,2
	$\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$	56,0	-	19,2	4,5	20,2
Experimental	$\text{LaCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$	59,0	24,0	-	0,3	16,7
	$\text{LaCo}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$	59,0	23,0	-	1,2	16,8
	$\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$	58,0	21,0	-	4,2	16,8
	$\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$	54,0	-	24,0	0,4	21,6
	$\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$	50,0	-	21,1	1,3	27,6
	$\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$	56,0	-	18,3	4,4	21,3

Fonte: Acervo pessoal

5.2.1.3 Propriedades Texturais

A Tabela 20 apresenta os resultados de análise textural e de composição dos catalisadores sintetizados pelos métodos citrato e de precipitação.

Pela coluna 5 da Tabela 20 percebe-se que a inserção do elemento ferro na estrutura das perovskitas apresentou um ligeiro aumento no que se refere ao valor de área superficial específica comparado aos das estruturas de partida, sintetizadas pelo método citrato e contendo cobalto como elemento principal do sítio B. Para os demais compostos, sintetizados pelo método de precipitação ou contendo níquel, os valores de área mantiveram-se os mesmos ou sofreram leve decréscimo.

Tabela 20. Resultados de grau de redução do metal, área superficial específica (S_{BET}), área metálica (A_M), diâmetro de partícula (d) e dispersão (D).

Método de preparação	Catalisador	Espécie reduzida	Grau de redução	S_{BET} (m^2/g)	A_M ($m^2 \cdot g_{cat}^{-1}$)	d (nm)	D (%)
Citrato	LaFeO ₃	Fe	4,0%	5,9	0,6	58,8	1,7
	LaCoO ₃	Co	45,0%	8,2	14,2	2,3	44,2
	LaCo _{0,98} Fe _{0,02} O ₃	CoFe	31,0%	5,3	7,8	4,0	25,0
	LaCo _{0,93} Fe _{0,07} O ₃	CoFe	37,0%	6,5	10,4	2,8	35,3
	LaCo _{0,80} Fe _{0,20} O ₃	CoFe	33,0%	9,2	9,25	3,3	30,0
	LaNiO ₃	Ni	12,0 %	6,9	6,8	4,8	21,0
	LaNi _{0,98} Fe _{0,02} O ₃	NiFe	17,0 %	9,6	6,8	3,5	28,1
	LaNi _{0,93} Fe _{0,07} O ₃	NiFe	18,0 %	12,8	7,1	3,4	29,3
	LaNi _{0,80} Fe _{0,20} O ₃	NiFe	9,0 %	16,8	1,4	5,5	18,0
Precipitação	LaFeO ₃	Fe	4,0 %	3,4	0,4	83,3	1,2
	LaCoO ₃	Co	87,0 %	7,9	22,8	1,4	71,4
	LaCo _{0,98} Fe _{0,02} O ₃	CoFe	86,0 %	7,8	21,4	1,5	66,3
	LaCo _{0,93} Fe _{0,07} O ₃	CoFe	43,0 %	6,5	12,3	1,4	47,5
	LaCo _{0,80} Fe _{0,20} O ₃	CoFe	34,0 %	7,5	12,2	1,6	44,0
	LaNiO ₃	Ni	59,7 %	6,8	13,0	2,4	40,4
	LaNi _{0,98} Fe _{0,02} O ₃	NiFe	51,0 %	6,8	12,8	2,5	40,0
	LaNi _{0,93} Fe _{0,07} O ₃	NiFe	46,0 %	6,1	9,2	3,5	28,6
	LaNi _{0,80} Fe _{0,20} O ₃	NiFe	35,0 %	2,4	10,2	3,1	31,7

Fonte: Acervo pessoal

A adição de ferro provocou diminuição no grau de redução, como apresentado na coluna 6, em todas as perovskitas sintetizadas pelo método citrato e pelo método de precipitação. Sugere-se que isso ocorra, em parte, devido o fato de os íons ferro não se reduzirem totalmente na estrutura perovskita, em temperaturas inferiores a 1000 °C, como foi

observado por Ciambelli et. al. (2001) e Barbero et. al. (2006), e que foi a condição máxima de temperatura utilizada neste estudo para a redução dos catalisadores.

5.2.1.4 Redução em temperatura programada (TPR)

As Figuras 46, 47 e 48 apresentam os perfis de TPR dos compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x= 0,02; 0,07$ e $0,20$) preparados pelo método citrato. Os graus de redução das amostras estão apresentados no subitem 5.2.1.6.

Sabe-se que um composto mais eletronegativo que outro apresenta maior força em capturar elétrons e assim se reduz com maior facilidade e, como consequência, provoca um desbalanceamento de cargas na estrutura do composto com posterior migração de espécies oxigênio do bulk para a superfície do material, levando à formação de vacâncias catiônicas e aniônicas, facilitando então a redução do composto com maior resistência à redução. Assim através dos testes de TPR foi possível verificar esse efeito promotor nos composto com adição de ferro. Os valores de eletronegatividade do Ni, Co e Fe são 1,91, 1,88 e 1,83 respectivamente.

Figura 46. Perfil de TPR da amostra $\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ sintetizada pelo método citrato.

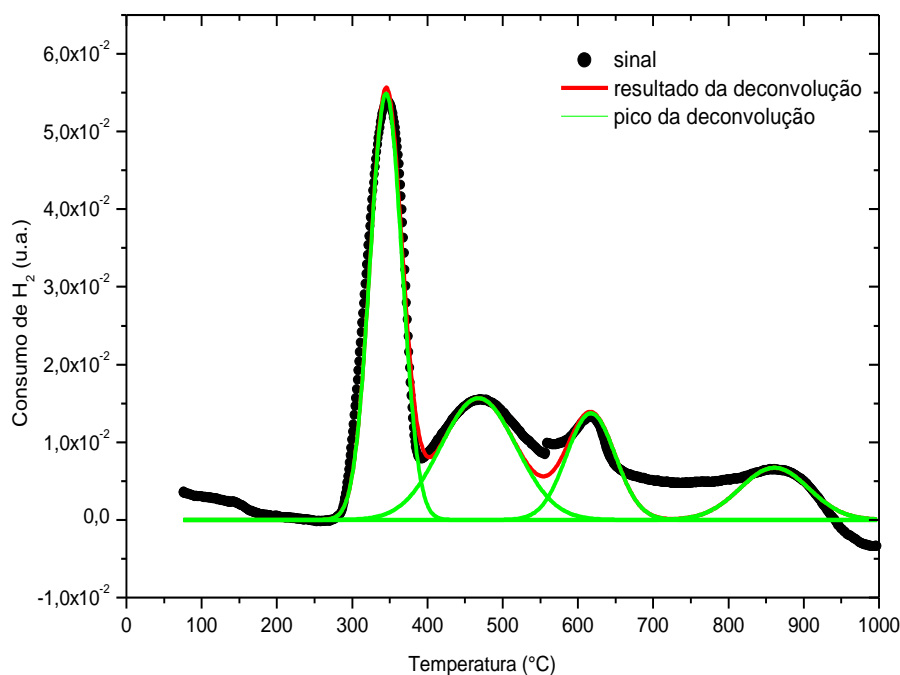
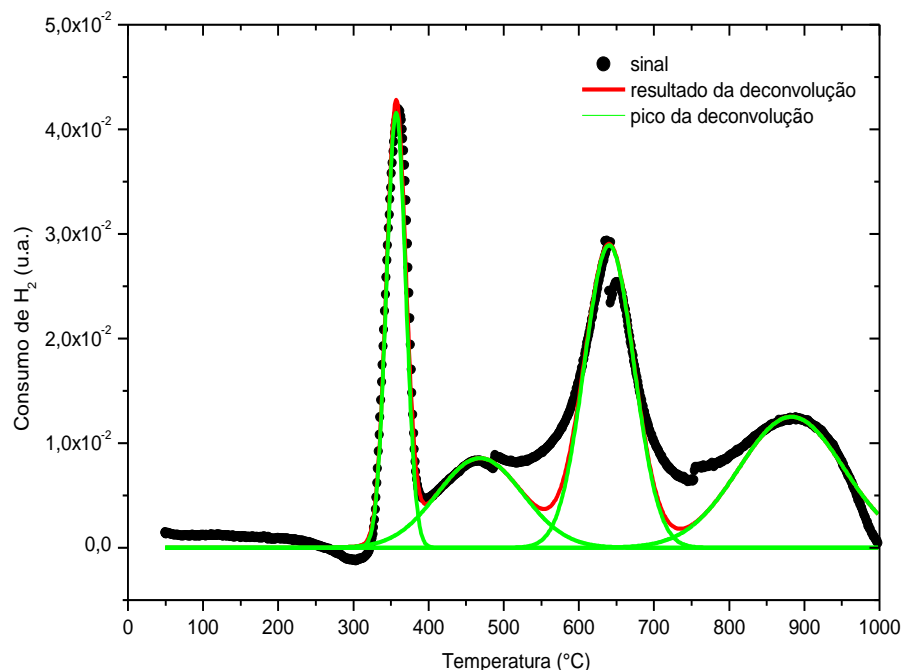
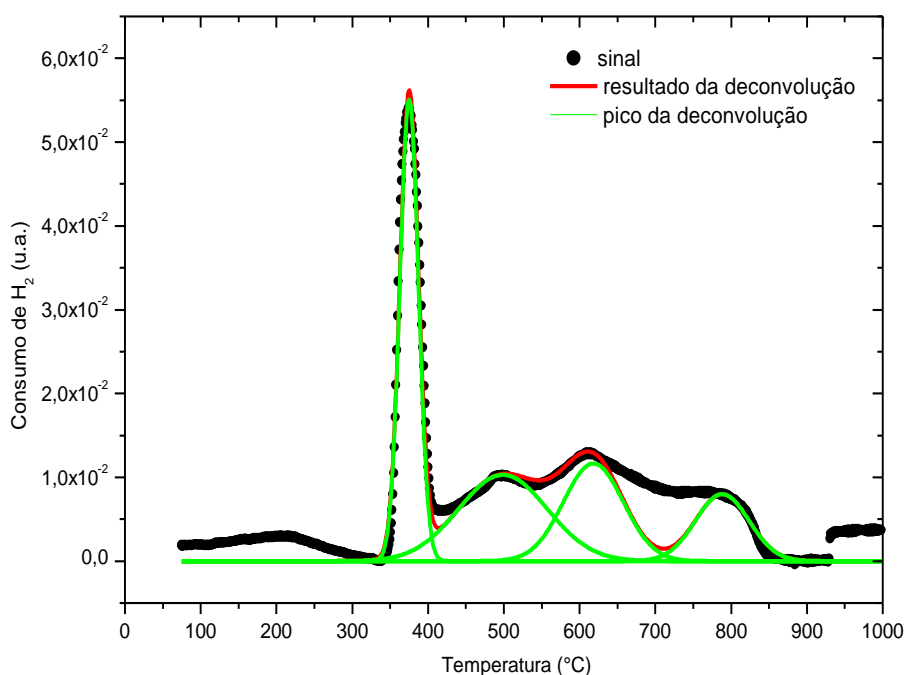


Figura 47. Perfil de TPR da amostra $\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ sintetizada pelo método citrato.**Figura 48.** Perfil de TPR da amostra $\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ sintetizada pelo método citrato.

Os dois primeiros eventos de consumo de hidrogênio em aproximadamente 350 e 500 °C, como aparecem nas Figuras 46 a 48, são referentes à redução dos íons níquel, sendo o primeiro correspondente à redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} e Ni^0 , anteriormente discutido no item 5.1.1.3 e representado pelas equações 47 e 49. O segundo pico é referente à redução do Ni^{2+} a

Ni^0 , como mostrado nas equações 46 e 47. Pode-se perceber pelas equações 46 a 49 que no processo de redução das espécies níquel nos catalisadores são necessários 2 mols de H_2 para reduzir um mol de Ni^{2+} para Ni^0 e 3 mols de H_2 para a redução de um mol de Ni^{3+} para Ni^0 . Através da deconvolução dos picos encontraram-se os valores de hidrogênio consumidos para cada pico, sendo que no primeiro e no segundo foram consumidos 35,6 e 14,4 μmol de H_2 , respectivamente. Como o pico de redução de espécies Ni^{3+} foi maior em comparação ao de Ni^{2+} , considera-se que há uma maior quantidade de Ni^{3+} sendo reduzida em relação a Ni^{2+} , reafirmando os processos de redução descritos. Neste caso, pode-se considerar ainda que há espécies Fe^{+4} sofrendo redução, no entanto pelo fato de a redução de espécies Fe^{+4} para Fe^{+3} ocorrer em temperaturas na faixa de 350 - 385 °C, coincidindo com a faixa de temperatura de redução das espécies Ni^{+3} para Ni^{+2} , não foi possível afirmar se tanto Fe^{+4} quanto Ni^{+3} estão sofrendo redução nesta temperatura, já que pode estar havendo sobreposição dos picos. Assim, torna-se necessária a utilização de outras técnicas, por exemplo XPS e XANES *in situ* nas condições de ativação, que permite monitorar a redução de espécies de Ni e Fe acompanhando as propriedades eletrônicas destes átomos.

No item 5.1.1.3 foi discutida a não ocorrência de redução de espécies Fe^{+3} em temperaturas inferiores a 900 °C, citando que a temperatura de redução do ferro na perovskita, quando este se encontra sozinho na estrutura, é muito elevada, sendo que as condições de redução utilizadas com temperaturas de até 1000 °C não são suficientes para que ele sofra redução. No entanto, nas Figuras 46, 47 e 48 observa-se o aparecimento de dois novos eventos de consumo de hidrogênio, que supõe-se que sejam referentes à redução de Fe^{+3} , provenientes de perovskitas com estrutura LaFeO_3 , cuja ocorrência pode ser devido ao abaixamento da sua temperatura de redução, para valores abaixo de 1000 °C, assim como da redução de cátions Fe^{+4} das perovskitas ternárias. Partindo-se do fato de que o Ni é mais eletronegativo que o Fe, os quais possuem valores de eletronegatividade de 1,91 e 1,83 respectivamente, e que assim o primeiro apresenta maior força em capturar elétrons que o segundo, sabe-se que ele se reduz com maior facilidade e como consequência provoca um desbalanceamento de cargas na estrutura do composto. Então ocorre migração de espécies oxigênio do bulk para a superfície do material, formando vacâncias catiônicas e aniônicas, facilitando a redução do íon ferro. Assim, o abaixamento da temperatura de redução do Fe^{+3} pode ser atribuído à ativação de H_2 em sítios Ni^0 havendo ganho de redutibilidade associada ao efeito de promoção do Ni. Lima (2008) observou esse fenômeno, afirmando que em

perovskitas ternárias à base de La, as estruturas eletrônicas de metais de transição podem se complementar, facilitando o processo de óxido-redução que ocorre durante o experimento de TPR-H₂.

Dias; Assaf (2004) estudaram o efeito da adição dos metais nobres Pt, Pd e Ir em catalisadores e constataram a diminuição da temperatura de redução do Ni devido ao fato de um metal nobre ser reduzido em uma temperatura menor do que o níquel, como a platina que pode ser reduzida em temperaturas inferiores a 300 °C e assim, uma vez na fase de redução, estes metais nobres adsorverem hidrogênio e, por meio de transbordamento de hidrogênio, acelerarem a redução de níquel. No caso deste trabalho considera-se que o Ni⁺³, com menor temperatura de redução adsorve hidrogênio e por transbordamento (*spillover*) de H₂ promove a redução de Fe⁺³.

Nas Figuras 49, 50 e 51 são apresentados os perfis de TPR dos compostos LaCo_{1-x}Fe_xO₃ (x= 0,02; 0,07 e 0,20) preparados pelo método citrato.

Figura 49. Perfil de TPR da amostra LaCo_{0,98}Fe_{0,02}O₃ sintetizada pelo método citrato.

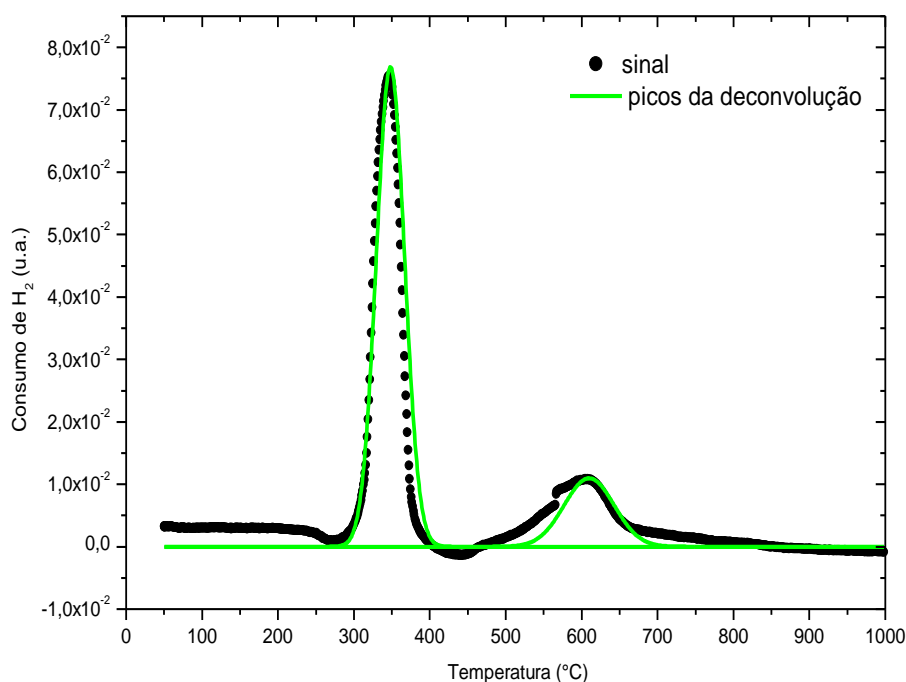
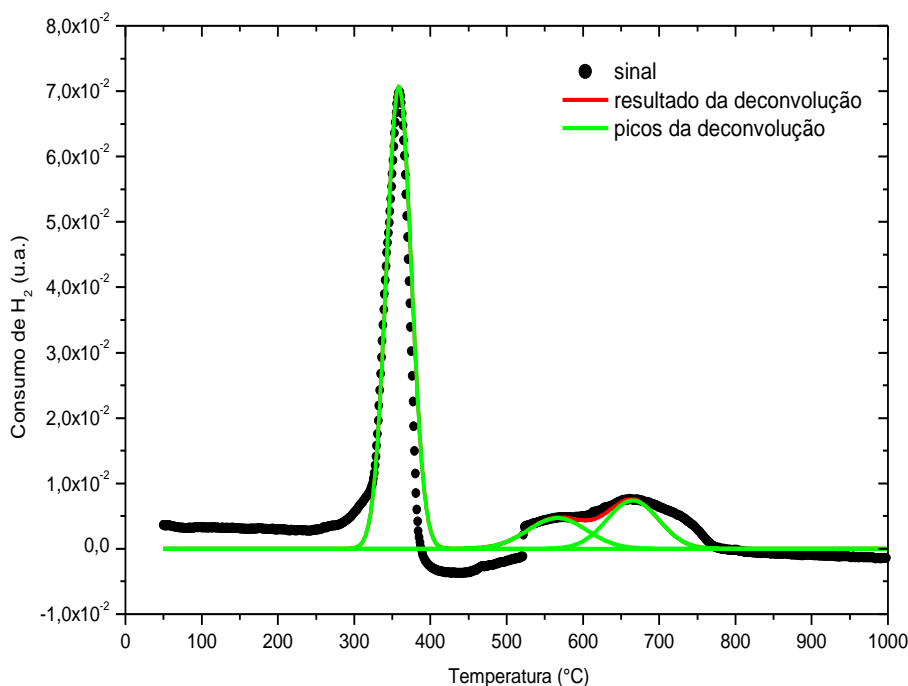
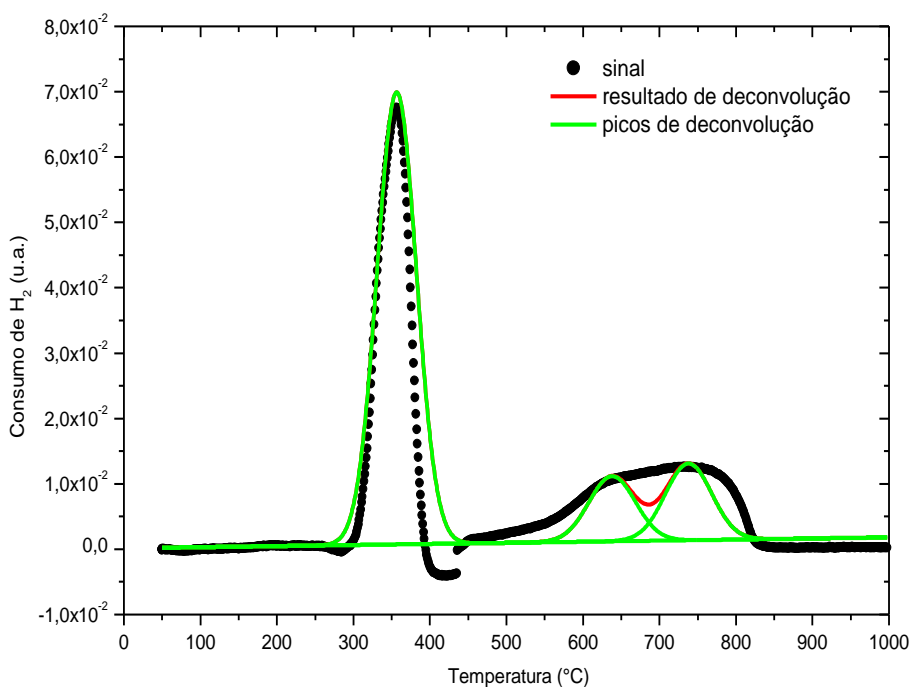


Figura 50. Perfis de TPR das amostras $\text{LaCo}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ sintetizadas pelo método citrato.**Figura 51.** Perfis de TPR das amostras $\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ sintetizadas pelo método citrato.

Para os compostos contendo Co e Fe na estrutura, observam-se três eventos de consumo de hidrogênio, com exceção do composto $\text{LaCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$, Figura 49, em que apenas dois picos de redução foram observados, sendo o primeiro em aproximadamente

350 °C e o segundo em torno de 600 °C, referentes à redução do Co^{+3} para Co^{+2} e do Co^{+2} para Co^0 , respectivamente. Considera-se que as espécies Fe^{+4} sofrem redução para Fe^{+3} na mesma faixa de temperatura das espécies Co^{+3} para Co^{+2} , em 350 – 385 °C, no entanto não há informações experimentais suficientes para confirmar a ocorrência da co-redução de Fe^{+4} e Co^{+3} nesta temperatura. Contudo pela Tabela 20 observa-se que com a adição de ferro nas estruturas das perovskitas ocorreu uma ligeira diminuição nos graus de redução, sendo que o composto com a maior quantidade de Fe apresentou o menor grau de redução. Isso pode ser observado pela intensidade do primeiro pico de redução de cada composto. Merino et al. (2006) através de análises de DRX *in situ* após TPR, verificaram que perovskitas ternárias constituídas de cobalto e com elevado teor de ferro apresentaram preservação quase total da estrutura, mesmo em atmosfera fortemente redutora.

As mesmas evidências observadas para os compostos contendo Ni e Fe, nas Figuras 46 a 48, são também encontradas nos espectros de TPR dos compostos contendo Co e Fe representados pelas Figuras 50 e 51. Assim, a adição de ferro em combinação com um outro metal de maior eletronegatividade, neste caso o Co^{+3} , provoca um desbalanceamento de cargas na estrutura do composto, com migração de espécies oxigênio do bulk para a superfície do material, formando vacâncias catiônicas e aniônicas, facilitando então a redução do Fe^{+3} . Ávila-Neto et al., (2012) estudaram o efeito da adição de Pt em compostos óxidos de cobalto, constatando o abaixamento da temperatura de redução do Co.

Os picos encontrados na faixa de temperatura de 600 °C a 780 °C podem ainda ser referentes à redução, equações 52 e 54, de possíveis outras espécies formadas ($\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ e La_2CoO_4) na primeira etapa de redução do La_2CoO_3 , representadas nas equações 51, 53, 56 e 57. Essas espécies podem não ter sido identificadas nos DRX devido a natureza amorfa dos materiais, fazendo com que houvesse sobreposição de picos de espécies diferentes:





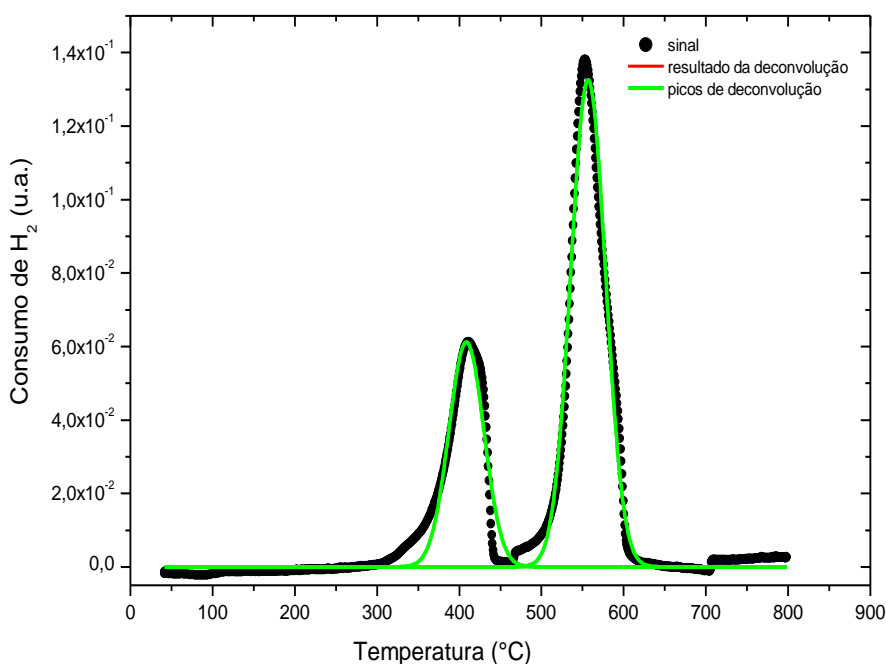
Intermediário: $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$



Os perfis de TPR dos compostos com adição de ferro, sintetizados pelo método de precipitação são apresentados nas Figuras 52 a 57.

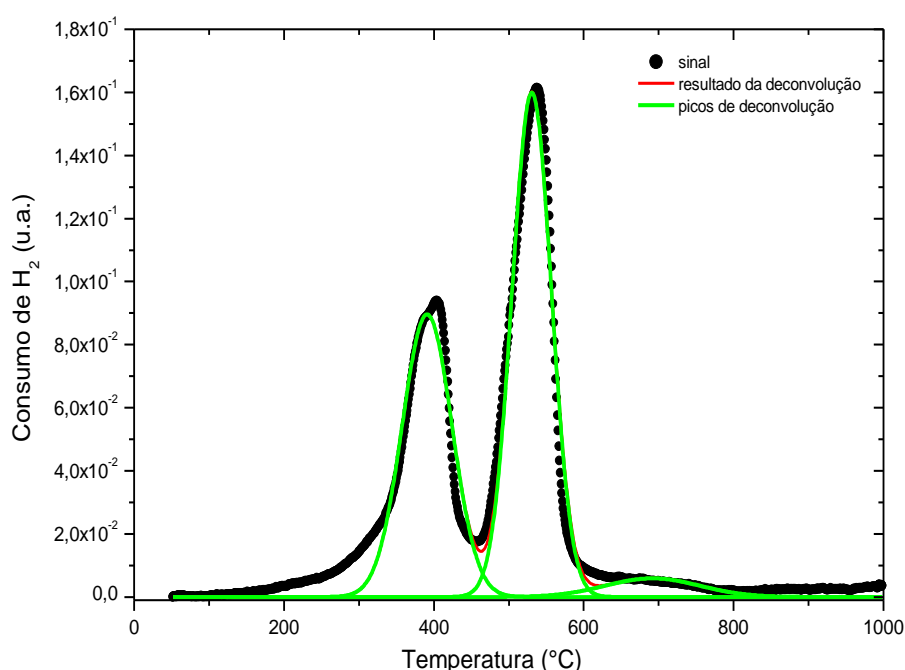
Na redução do composto $\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ sintetizado pelo método de precipitação, Figura 52, foram observados os mesmos dois picos encontrados com o composto sem adição de ferro, Figura 54, em 400 e 550 °C, relativos à redução do Ni^{+3} e do Ni^{+2} , respectivamente. Isso indica que a pequena quantidade de ferro adicionado à estrutura parece não ter sido suficiente para que um pico de consumo de H_2 fosse expresso, já que não houve indício de redução em temperatura acima de 600 °C, assim como também não se pode afirmar que ocorreu redução de Fe^{+4} , em temperatura entre 355 e 385 °C, já que o primeiro pico indicador de consumo de hidrogênio para essas espécies encontra-se muito próximo à temperatura de 400 °C coincidindo a redução de Ni^{+3} .

Figura 52. Perfil de TPR da amostra $\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ sintetizada pelo método de precipitação.

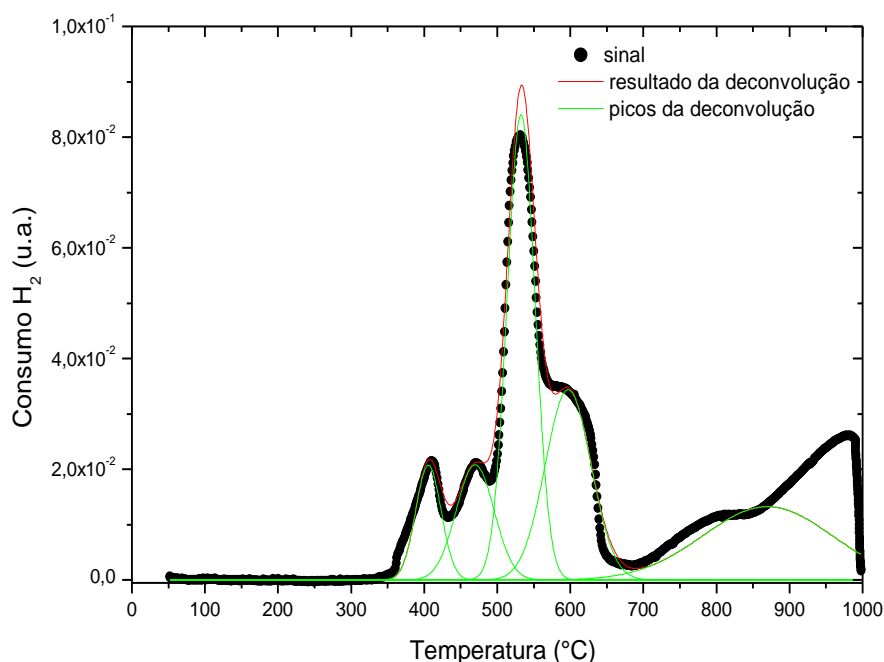


Ao aumentar ligeiramente o teor de ferro na amostra, agora com composição nominal $\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$, Figura 53, percebe-se o surgimento do terceiro evento de consumo de hidrogênio e ao aumentar ainda mais o teor deste metal no composto $\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$, Figura 54, torna-se visível a mudança no perfil de TPR, com o aparecimento de novos picos reforçando a hipótese já discutida para os compostos com substituição de ferro preparados pelo método citrato, sobre o efeito da adição deste metal na estrutura da perovskita contendo outro metal de maior eletronegatividade.

Figura 53. Perfil de TPR da amostra $\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ sintetizada pelo método de precipitação.



Aos eventos de consumo de hidrogênio em aproximadamente 400 e 500 °C, como observados nas Figuras 53 e 54, sugere-se a redução do Ni^{3+} para Ni^{2+} e Ni^0 , representado pela equações 36 e 37 e do Ni^{2+} a Ni^0 , como mostrado nas equações 35 e 37. Há a possibilidade da redução das espécies Fe^{4+} na faixa de temperatura de 355 – 385 °C, cujo pico referente ao consumo de hidrogênio neste processo de redução pode estar sobreposto pelo de redução de Ni^{3+} .

Figura 54. Perfil de TPR da amostra $\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ sintetizada pelo método de precipitação.

Observa-se que o níquel, assim como anteriormente descrito, exerce influência sobre o processo de redução do ferro proporcionando a redução de espécies Fe^{+3} , em temperaturas inferiores a 1000 °C.

As Figuras 55 a 57 apresentam os perfis de TPR obtidos com os compostos $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x= 0,02; 0,07$ e $0,20$) preparadas pelo método de precipitação. Nestes resultados observa-se o mesmo comportamento já discutido anteriormente a respeito da possibilidade de redução do íon ferro ao ser adicionado a outro metal, de menor temperatura de redução, na mesma estrutura perovskita.

Observam-se três eventos de consumo de hidrogênio, sendo que os dois primeiros picos, em torno de 350 - 400 °C e 500 - 600 °C, referentes à redução do Co^{+3} para Co^{+2} e do Co^{+2} para Co^0 respectivamente, e ainda no primeiro pico pode haver a co-redução das espécies Fe^{+4} e Co^{+3} . Pelos gráficos pode-se ainda observar um grande decréscimo na altura do primeiro pico de redução com o aumento do teor de ferro na perovskita, o que também é destacado na Tabela 20, e que apresenta a diminuição no grau de redução dos compostos de acordo com o aumento da quantidade de ferro. Supõe-se que os cátions Fe^{+4} não estejam se reduzindo em sua totalidade e que o aumento do teor de ferro nas perovskitas, causou a deficiência de espécies Co^{+3} na estrutura, o que pode ter provocado uma diminuição

no grau de redução.

Figura 55. Perfil de TPR da amostra $\text{LaCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ sintetizada pelo método de precipitação.

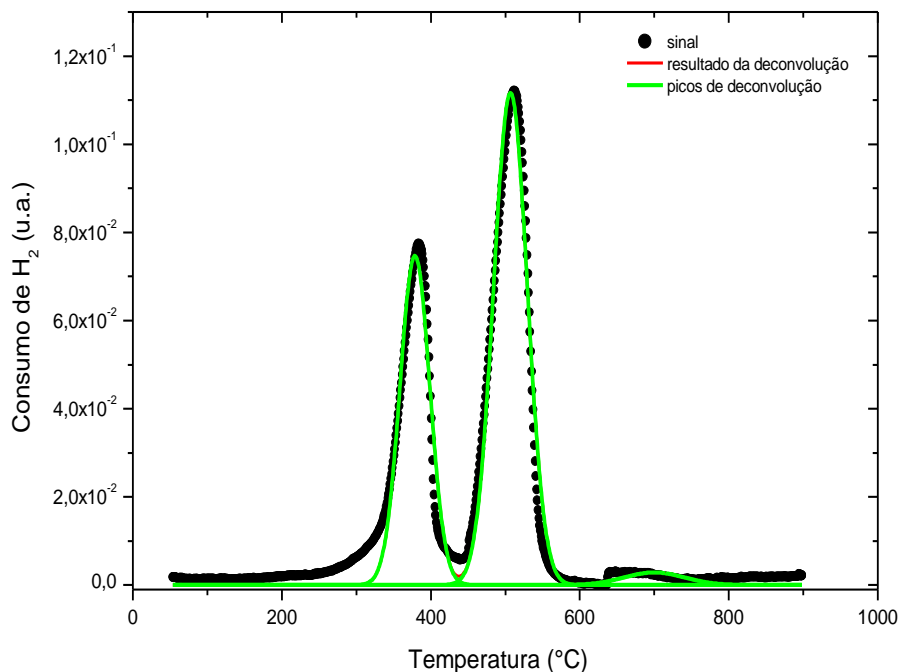


Figura 56. Perfis de TPR das amostras $\text{LaCo}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ sintetizadas pelo método de precipitação.

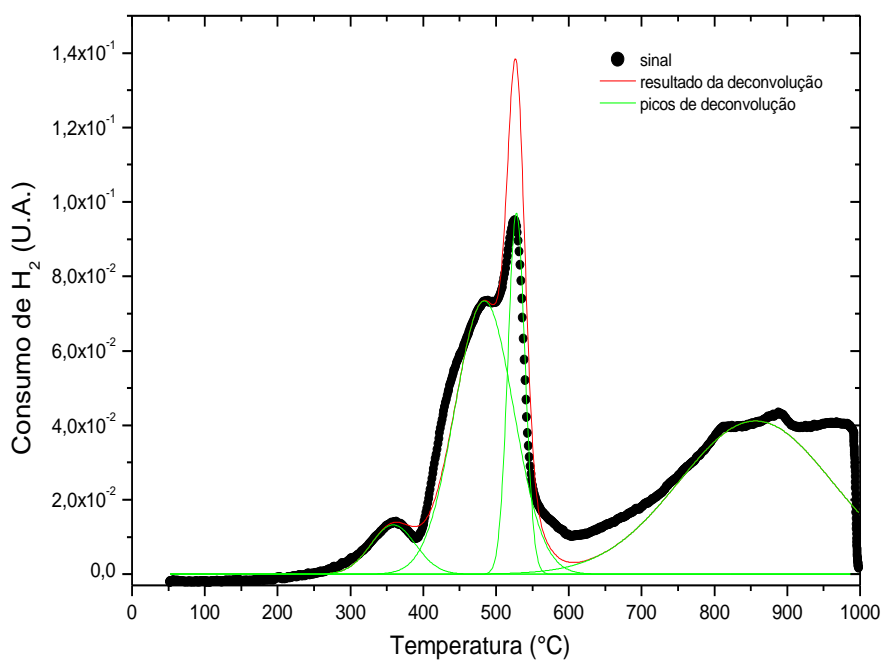
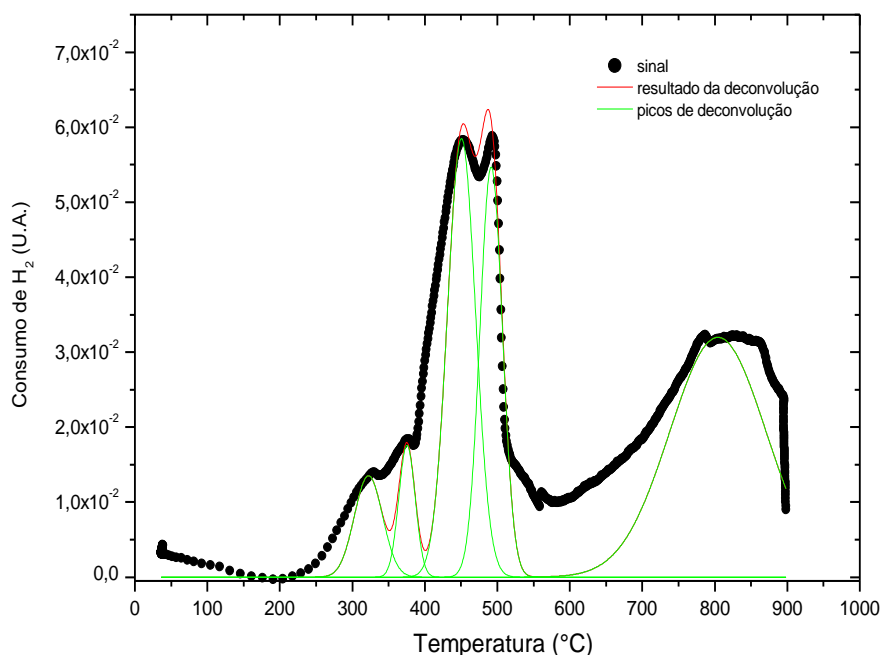


Figura 57. Perfis de TPR das amostras $\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ sintetizadas pelo método de precipitação.



Os picos encontrados em temperaturas acima de 600 °C podem ser referentes à redução das espécies $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ e La_2CoO_4 possivelmente formadas na primeira etapa de redução do LaCoO_3 .

Devido ao maior número de variáveis envolvidas no processo de redução dos catalisadores com adição de ferro, com espécies sofrendo redução em mesmas faixas de temperatura, torna-se necessária a utilização de outra técnica de caracterização, além de TPR para identificar cada espécie envolvida e seus respectivos estados de oxidação, como o XPS. Neste trabalho não foi possível a aplicação desta técnica. Assim, tornou-se inviável, para estes compostos, efetivar os cálculos envolvendo a deficiência de oxigênio, como feito para os demais compostos não substituídos, sendo que sem as informações experimentais necessárias, haveria a necessidade de diversas considerações que resultariam em erros consideráveis ao final do processo. No entanto, será expresso adiante o processo global de redução para estes compostos.

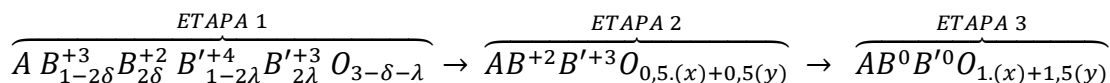
Considerando uma perovskita: $\text{AB}_x\text{B}'_y\text{O}$

Onde:

A: Lantânio; B: Cobalto ou Níquel; B': Ferro

x: teor de cobalto ou níquel; y: teor de ferro

Determinando a deficiência de oxigênio:



Onde:

δ : deficiência de oxigênio relacionada ao íon B

λ : deficiência de oxigênio relacionada ao íon B'

A redução ocorre segundo as etapas descritas nas equações 58 a 61:



Quantidade de oxigênio que migra do bulk:

ETAPA 1 → ETAPA2:

✚ Primeira redução de B: redução da espécie B^{+3} para B^{+2}



Para cada 1 mol de B^{+3} reduzido a B^{+2} é consumido $1e^-$, como mostra a equação 62. Sabendo que a valência do oxigênio é -2, então cada 1 mol de B^{+3} que reduz para B^{+2} equivale a $\frac{1}{2}$ mol de oxigênio que migra do bulk ($\delta = 0,5$), isso porque 1δ oxigênio oxida $1 B^{+2}$.

✚ Primeira redução do ferro: redução da espécie Fe^{+4} para Fe^{+3}



Para cada 1 mol de Fe^{+4} reduzido a Fe^{+3} é consumido $1e^{-}$, como mostra a equação 63. Assim, cada 1 mol de Fe^{+4} que reduz equivale a $\frac{1}{2}$ mol de oxigênio que migra do bulk.

ETAPA 2 → ETAPA3:

✚ Segunda redução de B: redução da espécie B^{+2} para B^0



Para cada 1 mol de B^{+2} reduzido a B^0 são consumidos $2e^{-}$, como mostra a equação 64. Assim, cada 1 mol de B^{+2} que reduz equivale a 1 mol de oxigênio que migra do bulk.

✚ Segunda redução do ferro: redução da espécie Fe^{+3} para Fe^0



Para cada 1 mol de Fe^{+3} reduzido a Fe^0 são consumidos $3e^{-}$, como mostra a equação 65. Assim, cada 1 mol de Fe^{+3} que reduz equivale a $1\frac{1}{2}$ mol de oxigênio que migra do bulk.

5.2.2 Testes catalíticos

Os catalisadores contendo Ni e Fe e Co e Fe (método citrato) e os com Ni e Fe e Co e Fe (método de precipitação) se mostraram ativos e estáveis no período de 10 ou 24 horas de reação, respectivamente, proporcionando alta conversão de etanol no produto principal, o hidrogênio, suprimindo a produção dos produtos indesejados.

As reações utilizando os catalisadores de Ni e Fe e Co e Fe sintetizados pelo método citrato foram abortadas após um período de 10 horas de reação, devido ao aumento da pressão dentro reator pelo acúmulo de carbono. Isto já era um fato previsto, de acordo com o discutido no item 5.1.

5.2.2.1 Produtos Líquidos Formados nas Reações de Reforma a Vapor do Etanol e valores das conversões dos catalisadores com adição de ferro

Após cada sequência de testes catalíticos, os efluentes que são líquidos à temperatura ambiente foram condensados, recolhidos e levados à análise cromatográfica para identificar e quantificar os compostos constituintes. Nestas análises, identificou-se etanol não reagido e outros produtos derivados, como acetaldeído e ácido acético. Na tabela 21, estão apresentados os rendimentos destes produtos líquidos e a conversão do etanol.

Tabela 21. Conversão do etanol e Produtos líquidos formados durante as reações catalíticas de reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.

Método de preparação	Catalisador	Conversão (%)	Acetaldeído (mol produzido/mol etanol alimentado)	Ácido acético (mol produzido/mol etanol alimentado)
Método Citrato	LaCo _{0,98} Fe _{0,02} O ₃	94,40	0,81	0,71
	LaCo _{0,93} Fe _{0,07} O ₃	95,33	0,65	0,53
	LaCo _{0,80} Fe _{0,20} O ₃	98,78	0,80	0,48
	LaNi _{0,98} Fe _{0,02} O ₃	96,16	0,59	0,69
	LaNi _{0,93} Fe _{0,07} O ₃	96,16	0,59	0,47
	LaNi _{0,80} Fe _{0,20} O ₃	98,60	0,65	0,43
Método de Precipitação	LaCo _{0,98} Fe _{0,02} O ₃	88,25	0,60	0,86
	LaCo _{0,93} Fe _{0,07} O ₃	88,56	0,65	0,52
	LaCo _{0,80} Fe _{0,20} O ₃	90,67	0,61	0,58
	LaNi _{0,98} Fe _{0,02} O ₃	96,55	0,59	0,69
	LaNi _{0,93} Fe _{0,07} O ₃	96,59	0,57	0,29
	LaNi _{0,80} Fe _{0,20} O ₃	96,80	0,58	0,79

Fonte: Acervo pessoal

Nos testes catalíticos, observou-se um aumento nos valores de conversão de etanol ao se aumentar o teor de Fe adicionado ao catalisador. Sekine et al., 2014, verificaram que o aumento do teor de Fe na estrutura de um catalisador aumenta a conversão de etanol, mas diminui o rendimento a H_2 .

5.2.2.2 Testes de atividade e estabilidade catalítica

Os resultados dos testes catalíticos estão apresentados nas Figuras 58 a 69. Ao lado de cada figura encontra-se o gráfico do composto de partida, sem o ferro substituindo o outro metal na estrutura, a fim de facilitar a visualização das modificações ocorridas nos compostos substituídos, lembrando que cada catalisador foi sintetizado contendo 0,47; 1,67 e 4,54 % em massa de ferro, respectivamente, adicionado ao composto.

Observa-se nas Figuras 58 a 60, que os três catalisadores que sofreram substituições de níquel por ferro, apresentam comportamento semelhante com relação à conversão proporcionada pelo catalisador sem a presença de ferro, não havendo aumento ou decréscimo significativo na conversão do etanol ao produto principal, o hidrogênio.

Figura 58. Atividade e estabilidade catalíticas do composto $LaNi_{0,98}Fe_{0,02}O_3$ obtido pelo método citrato na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.

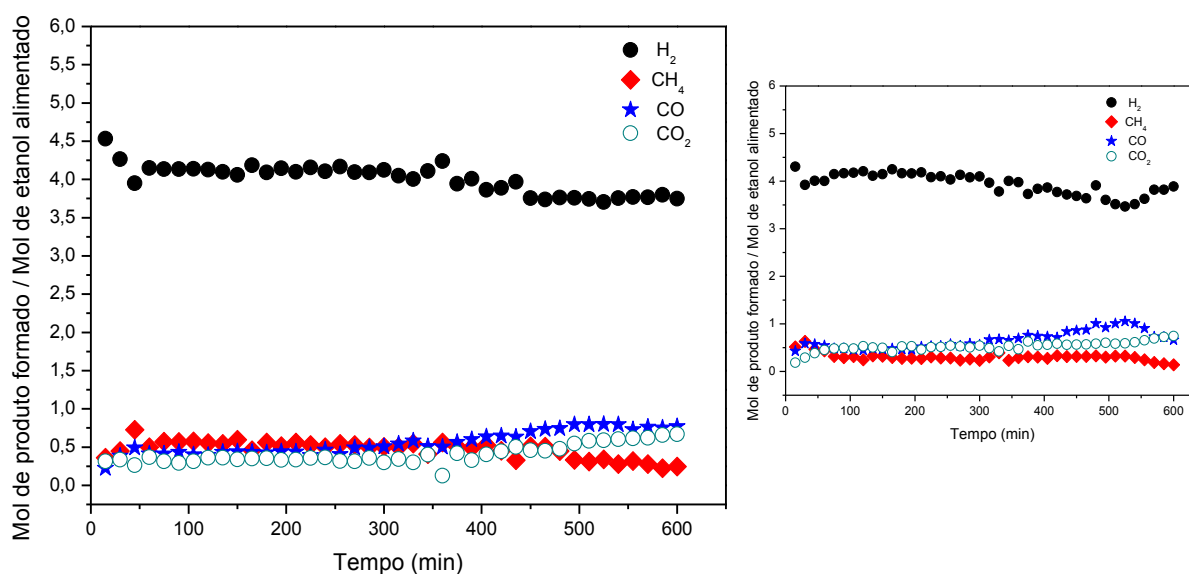


Figura 59. Atividade e estabilidade catalíticas do composto $\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.

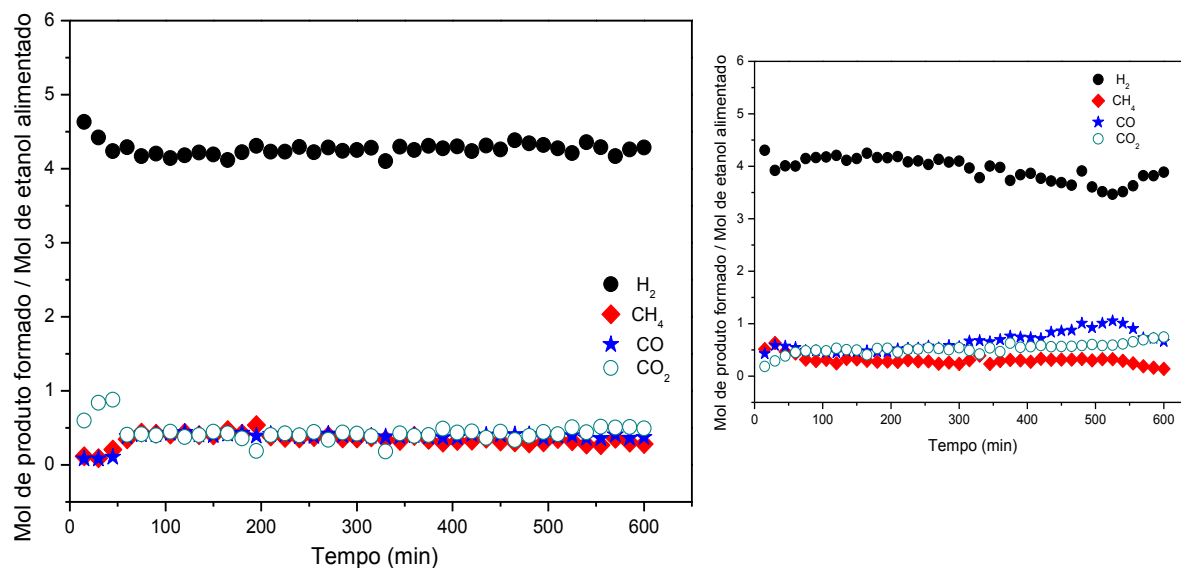
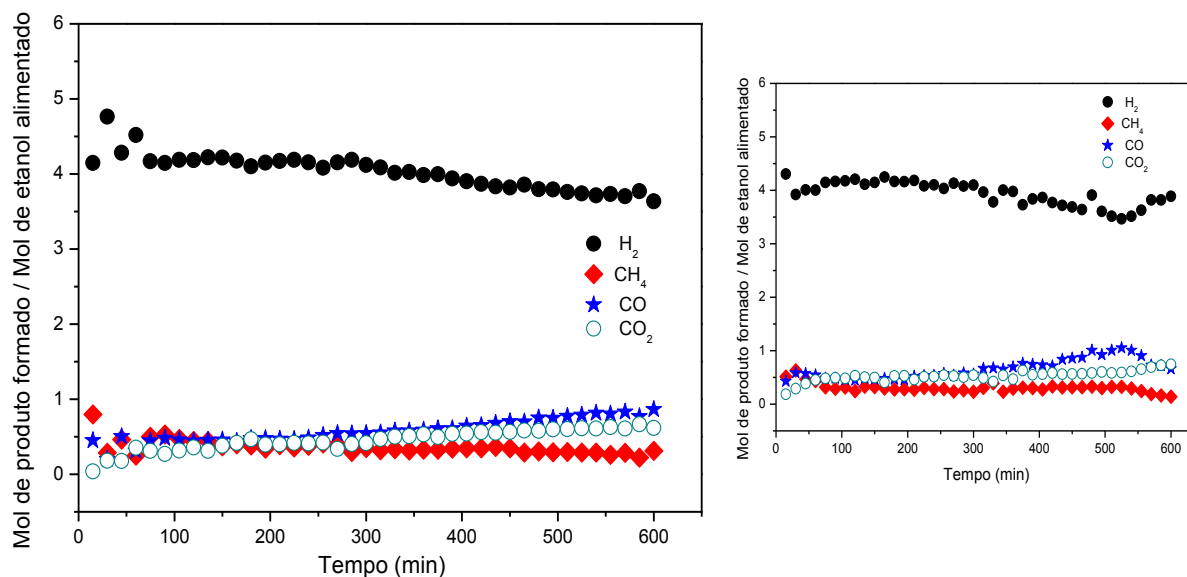


Figura 60. Atividade e estabilidade catalíticas do composto $\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.



Nas Figuras 61, 62 e 63 podemos observar um leve decréscimo nas conversões do etanol a hidrogênio se comparadas à reação em que foi utilizado o catalisador sem a adição de ferro. No entanto, as conversões ainda são bastante altas, sempre acima de 4 mols produzidos por mol de etanol alimentado. O decréscimo observado pode estar relacionado à menor quantidade de Co presente no catalisador devido à adição de Fe, e é resultante da

substituição parcial de um metal pelo outro na estrutura do composto. Essa possibilidade é reforçada pelos dados apresentados na Tabela 20, onde pode ser observado que ao adicionar ferro na estrutura da perovskita ocorre decréscimo no grau de redução dos compostos e isso pode resultar em diminuição na quantidade de sítios ativos. Este processo não provocou decréscimo na conversão total do etanol na RVE, como apresentado na Tabela 21, no entanto causou diminuição na seletividade ao hidrogênio quando comparada à reação utilizando o catalisador sem adição de ferro.

Figura 61. Atividade e estabilidade catalítica do composto $\text{LaCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.

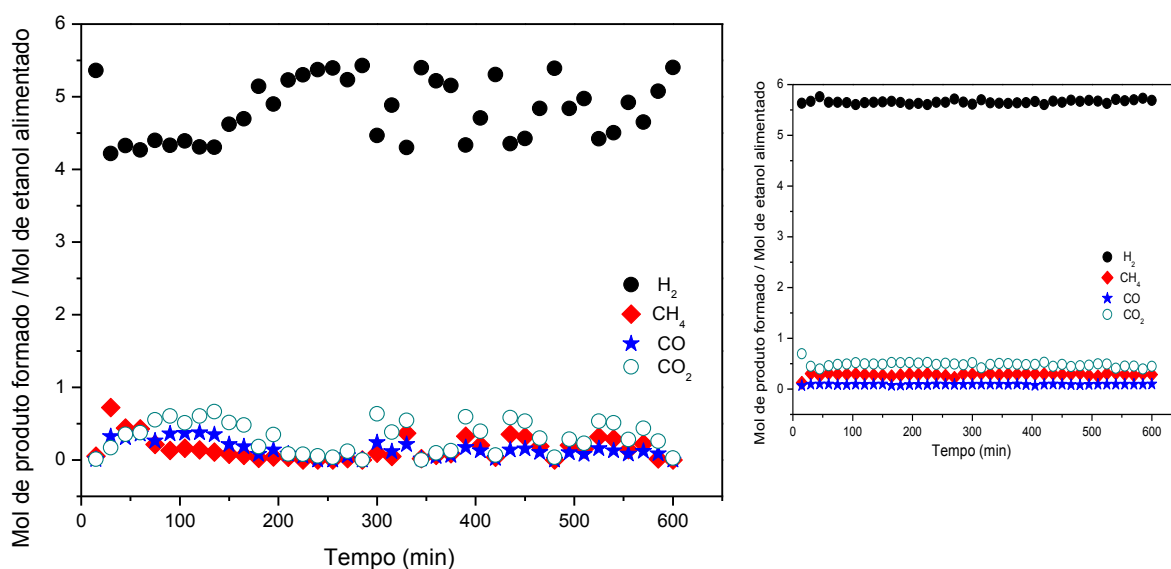


Figura 62. Atividade e estabilidade catalíticas do composto $\text{LaCo}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.

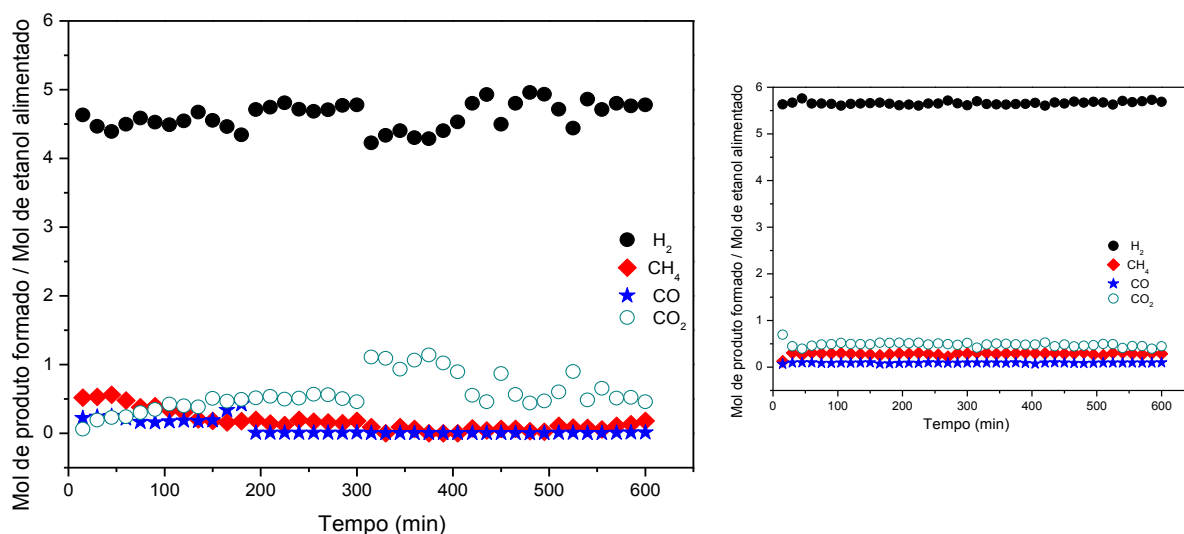
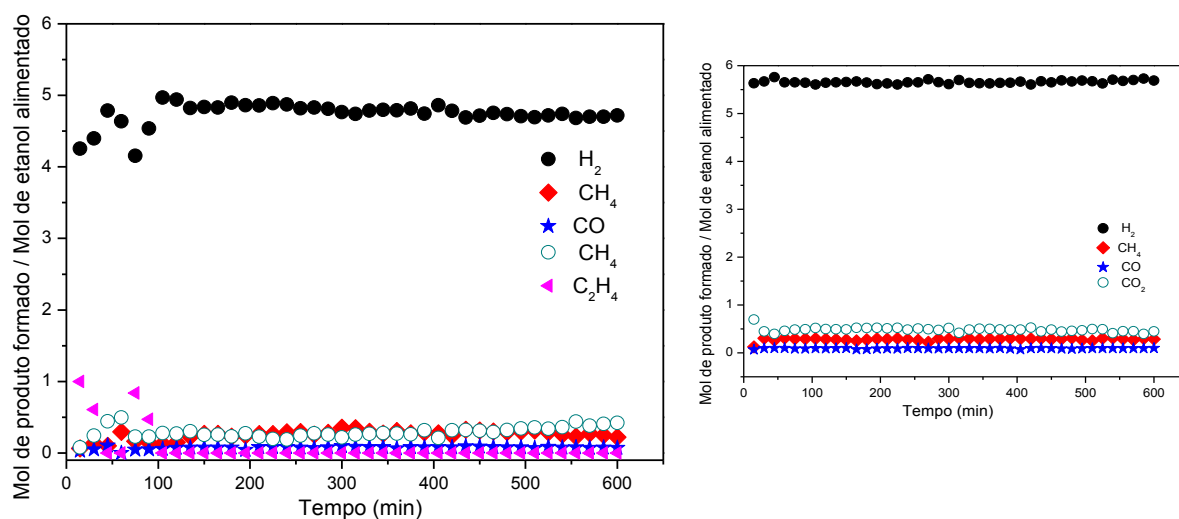


Figura 63. Atividade e estabilidade catalítica do composto $\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.



Os catalisadores de Ni e Fe sintetizados pelo método de precipitação, Figuras 64 a 66, possibilitaram às reações RVE comportamentos muito semelhantes às reações com os catalisadores contendo Ni e Fe sintetizados pelo método citrato, Figuras 58 a 60. As reações foram abortadas em dez horas e a conversão média foi muito próxima à obtida com os catalisadores de partida, sem a adição de por ferro.

Figura 64. Atividade e estabilidade catalítica do composto $\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ obtido método de precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.

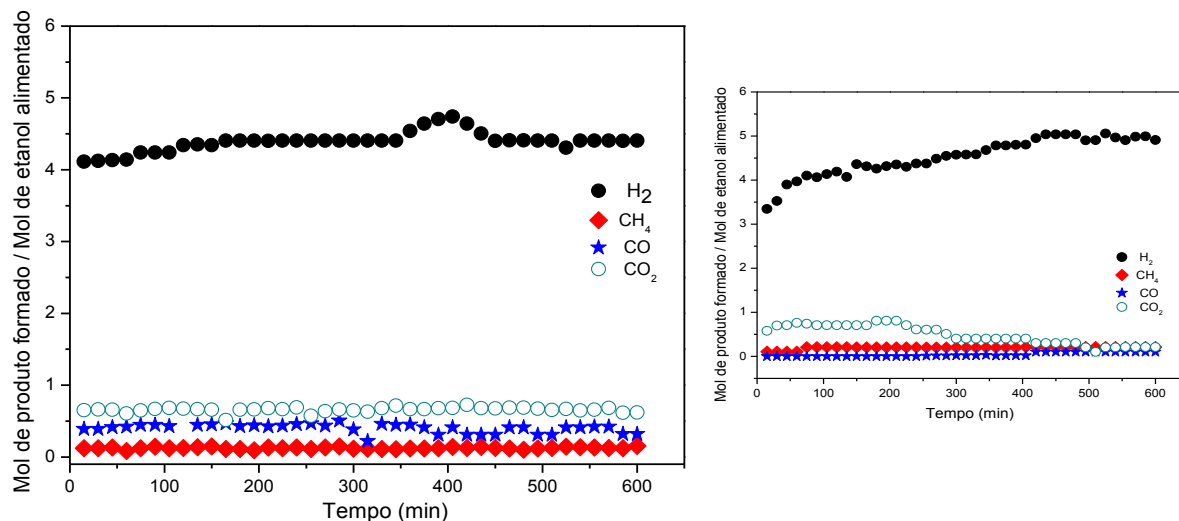


Figura 65. Atividade e estabilidade catalítica do composto $\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ obtido pelo método de precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.

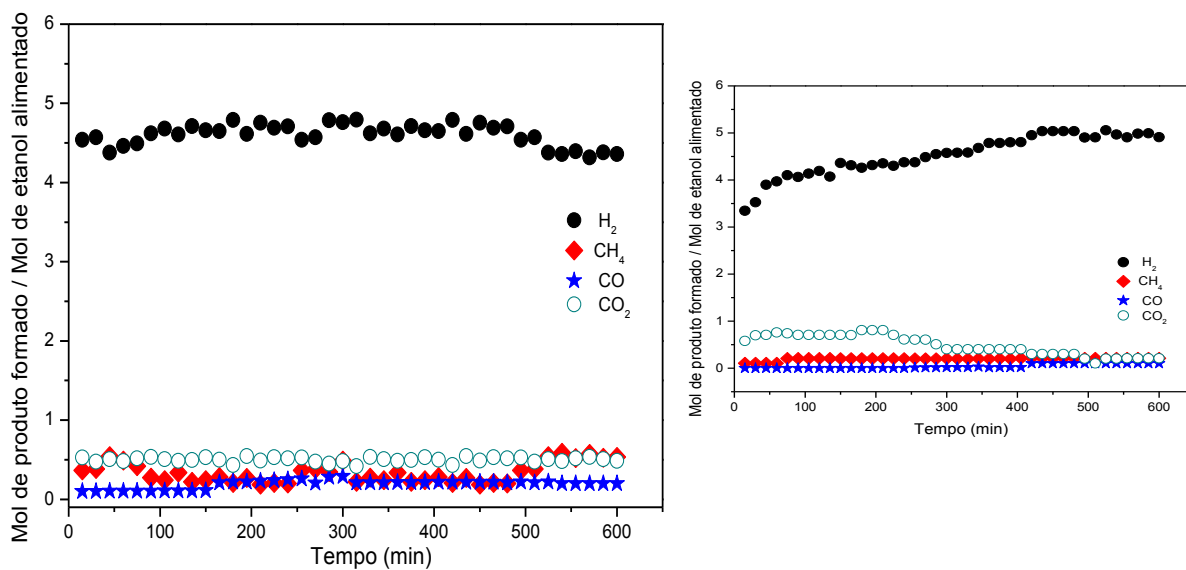
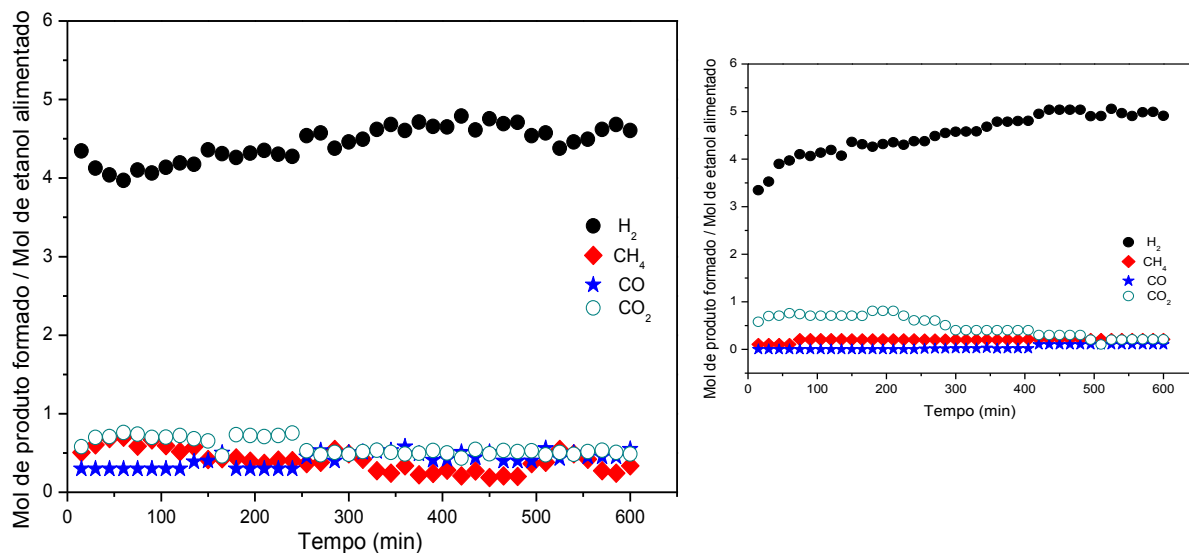


Figura 66. Atividade e estabilidade catalítica do composto $\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ obtido pelo método de precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: $T(\text{reação})$ de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; $t(\text{reação})$ 10 horas.



A partir dos resultados obtidos nas análises de redução em temperatura programada, apresentadas no subitem 5.1.1.4, pretendia-se favorecer a redução do ferro na temperatura proposta inicialmente de $650\text{ }^\circ\text{C}$, e assim testar sua atividade na reação de reforma a vapor do etanol através da substituição parcial dos cátions B, já existentes nos compostos, pelo ferro, com a melhoria da estabilidade e seletividade. No entanto, após a etapa reacional, não se observou influência do ferro em evitar ou diminuir a deposição de carbono sobre os catalisadores de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$; $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (citrato) e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (precipitação), o que seria um indicativo de melhoria na estabilidade e seletividade, supondo-se então que as condições de redução utilizadas para estes catalisadores não foram suficientes para reduzir completamente os compostos de Fe, para geração dos sítios ativos necessários para a melhor estabilidade do composto.

Os catalisadores contendo $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizados pelo método de precipitação, Figuras 67 a 69, foram os que apresentaram desempenho catalítico mais próximos aos dos compostos de partida, que contêm apenas cobalto na estrutura. Os compostos foram ativos e estáveis por todo o período de 24 horas de reação, sem indícios de deposição de carbono. Os valores de conversão de etanol a hidrogênio se mantiveram praticamente iguais aos obtidos com o catalisador de cobalto. Alguns autores consideram

haver um efeito sinérgico entre Fe e Co em estruturas perovskitas, fazendo com que esse catalisador mostre alta atividade seletividade a hidrogênio (GOLDWASSER et al. 2005).

Figura 67. Atividade e estabilidade catalíticas do composto $\text{LaCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ obtido pelo método de precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.

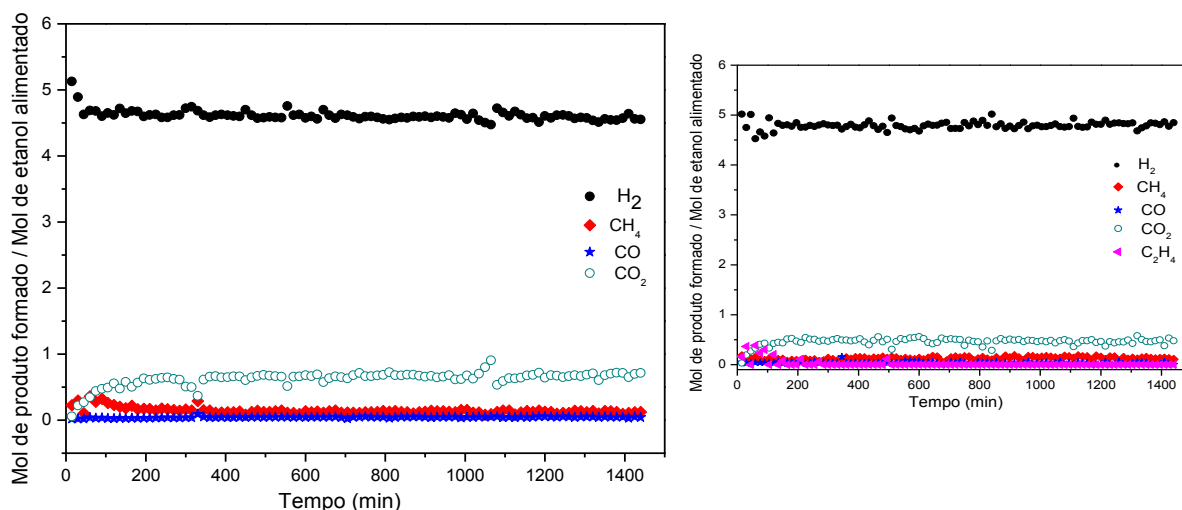


Figura 68. Atividade e estabilidade catalíticas do composto $\text{LaCo}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ obtido pelo método de precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.

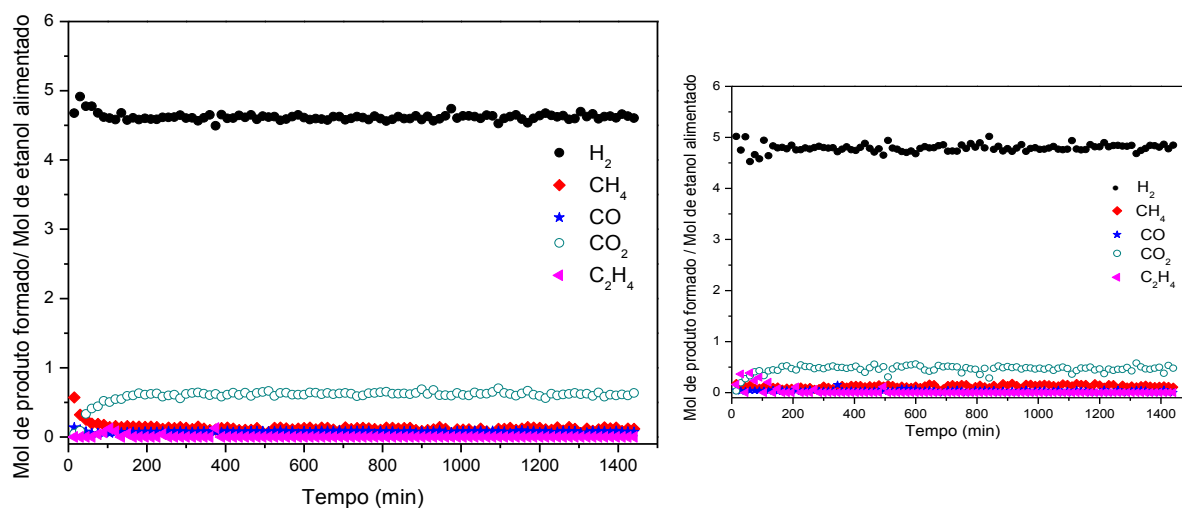
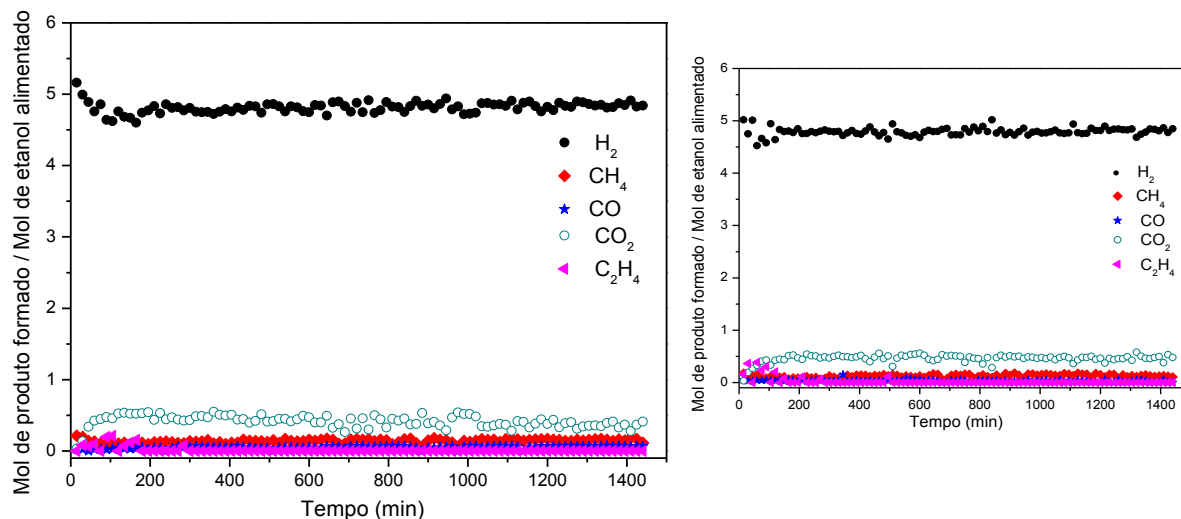


Figura 69. Atividade e estabilidade catalíticas do composto $\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ obtidos pelo método de precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: $T(\text{reação})$ de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; $t(\text{reação})$ 24 horas.



Não se observa influência negativa da presença do ferro na estrutura de nenhum dos catalisadores sobre os resultados catalíticos, pois os valores de conversão ao produto desejado são muito próximos aos obtidos utilizando-se o catalisador com a estrutura simples, surgindo a possibilidade de abaixamento nos custos de síntese do catalisador, considerando-se o menor preço dos produtos contendo ferro, em comparação ao níquel e cobalto.

A partir dos resultados descritos a respeito da presença de ferro na composição dos catalisadores, considera-se mais promissora a inserção de ferro em catalisadores de cobalto sintetizados pelo método de precipitação, já que os compostos $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0,02$; $x=0,07$ e $x=0,20$) foram os que forneceram os resultados mais próximos aos desejados em uma reação de reforma a vapor de etanol. Considera-se ainda, que o catalisador $\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ seja o mais vantajoso, já que apresenta um maior teor de ferro na estrutura, sendo assim o composto de menor custo para síntese e com resultados muito próximo aos outros, favorecendo a conversão a altos teores de hidrogênio, suprimindo os produtos indesejados, inibindo a deposição de carbono e, como consequência, evitando a desativação do catalisador.

Sekine et al. (2014) adicionaram Fe na constituição de catalisadores de Co utilizados na reforma a vapor de etanol e observaram que quando a carga de Fe foi aumentada

para além de 0,22% em massa, ocorreu o aumento da conversão do etanol, mas a conversão a H_2 diminuiu. Assim, concluíram que a conversão a H_2 apresentou valores máximos com carregamento de 0,22% de Fe sobre catalisador de Co. Os autores compararam os demais produtos e verificaram que os rendimentos a CO e CO_2 foram maiores em baixos carregamentos de Fe, enquanto o rendimento a acetaldeído foi maior nestas condições, indicando um aumento na reação de desidrogenação do etanol.

No caso deste trabalho, nos resultados obtidos com os catalisadores $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ (citrato) observa-se comportamento semelhante ao descrito por Sekine et al. (2014), pois houve um aumento nos valores de conversão de reagente, que foram de 94,4; 95,3 e 98,8%, respectivamente, para teores de Fe de 0,02; 0,07 e 0,2 mols. No entanto, ocorreu uma ligeira queda na conversão a hidrogênio, como visto nas Figuras 61, 62 e 63.

5.2.2.3 Razão CO_2/CO

As Figuras 70 e 71 apresentam as razões CO_2/CO obtidas na RVE com os catalisadores contendo $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ e $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ sintetizados pelos métodos citrato e de precipitação, respectivamente.

Seguindo a mesma tendência dos seus compostos de partida, ou seja, sem o substituinte ferro, como relatado no subitem 5.1.2.2, os catalisadores $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ apresentam razões CO_2/CO maiores que os obtidos com o $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$, principalmente quando sintetizados pelo método de precipitação.

Ao se adicionar ferro aos compostos contendo níquel e cobalto sintetizados pelo método citrato, observou-se diferenças no valor médio da razão CO_2/CO . Nos compostos obtidos pelo método de precipitação, foram observadas as mesmas tendências nos catalisadores contendo cobalto e ferro; já nos compostos contendo níquel houve uma maior redução de CO_2/CO quando comparado ao composto de partida. De forma geral, a partir da afirmação de Profetti et al. (2008) e Auprêtre et al. (2002) de que a reação de deslocamento gás-água depende das condições reacionais e que os catalisadores mais ativos para a shift são considerados pouco seletivos para a formação de CO_2 pela RVE, considera-se que nas condições reacionais adotadas nesse trabalho o elemento Fe favoreça a reação de shift em relação à RVE. O aumento do teor de ferro nos compostos não apresentou relação bem

definida entre a quantidade aumentada do elemento e a variação da razão CO_2/CO , dificultando uma conclusão a respeito desta relação.

Figura 70. Razão CO_2/CO do $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (a) $x=0,02$; (b) $x=0,07$ e (c) $x=0,20$, método citrato na reforma a vapor do etanol, nas condições: $T(\text{reação})$ de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; $t(\text{reação})$ 24 horas.

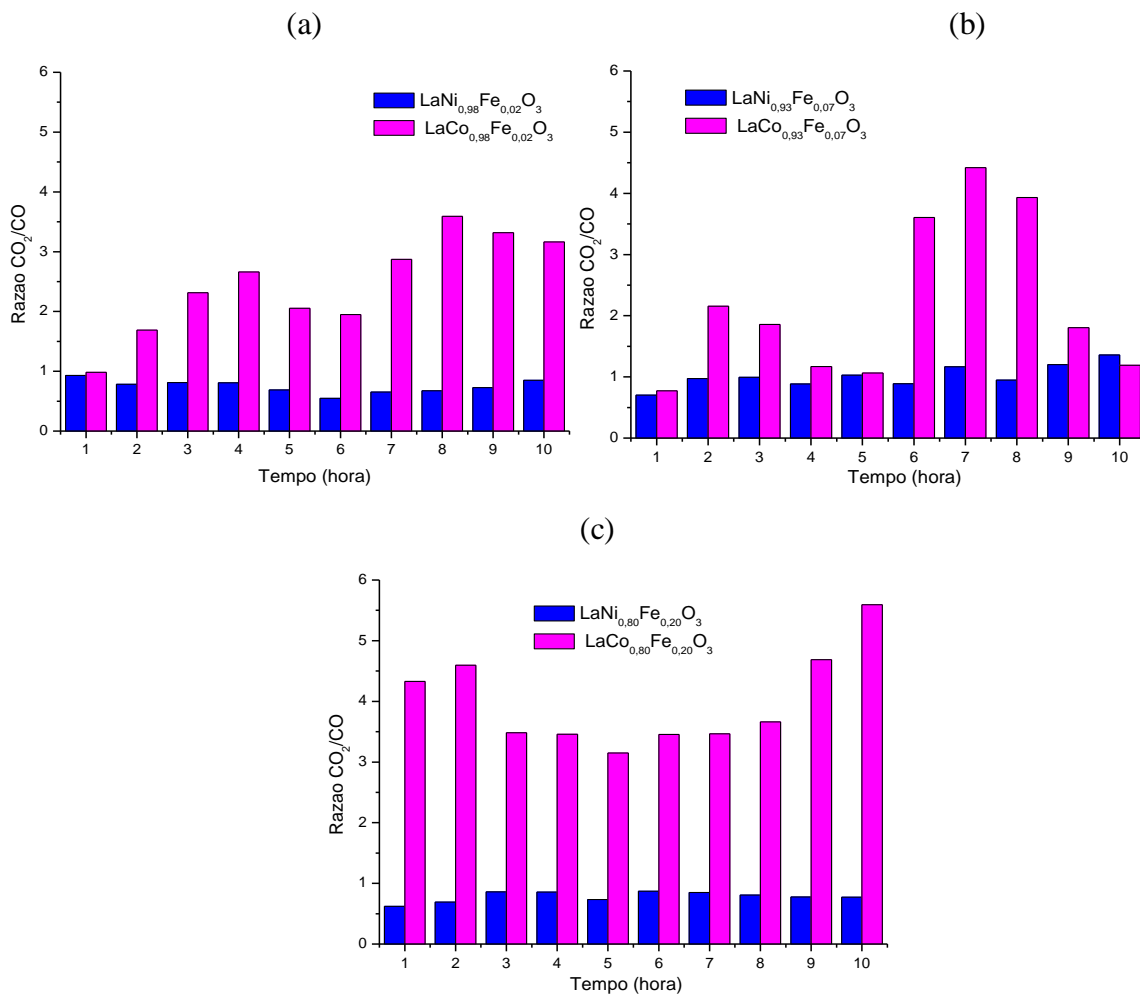
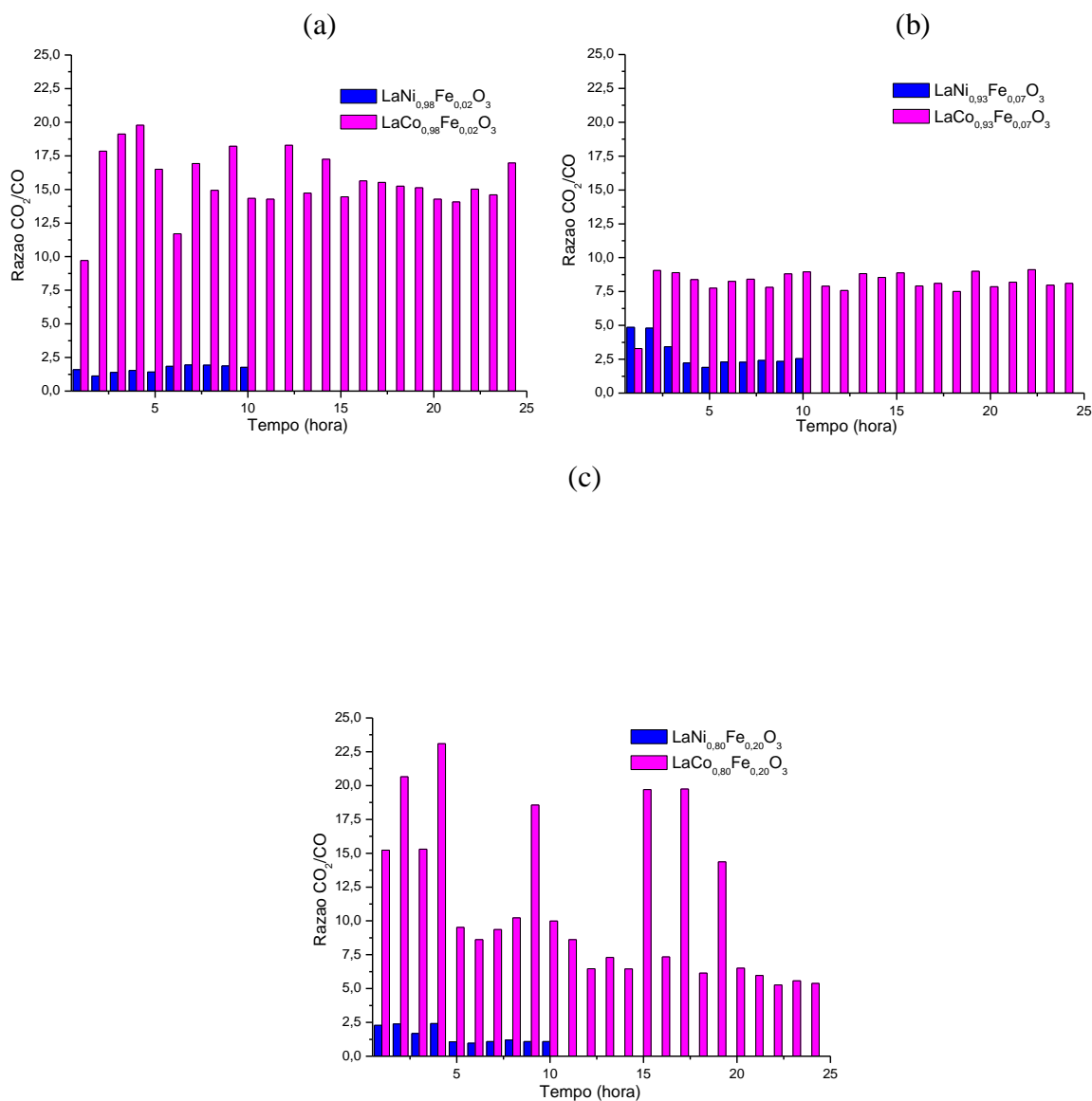


Figura 71. Razão CO_2/CO do $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (a) $x=0,02$; (b) $x=0,07$ e (c) $x=0,20$, método precipitação na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500°C ; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.



A Tabela 22 apresenta valores das médias da razão CO_2/CO no tempo de reação de cada catalisador (10 ou 24 horas) para melhor visualização das variações existentes entre eles.

Tabela 22. Média da razão CO₂/CO para cada catalisador

Catalisador	Média de CO ₂ /CO no período de reação	
	Método Citrato	Método de Precipitação
LaCoO ₃	5,9	10,6
LaCo _{0,98} Fe _{0,02} O ₃	2,4	13,6
LaCo _{0,93} Fe _{0,07} O ₃	2,1	8,1
LaCo _{0,80} Fe _{0,20} O ₃	4,1	11,0
LaNiO ₃	0,8	7,4
LaNi _{0,98} Fe _{0,02} O ₃	0,7	1,6
LaNi _{0,93} Fe _{0,07} O ₃	1,0	2,9
LaNi _{0,80} Fe _{0,20} O ₃	0,7	1,5

5.2.2.4 Determinação de carbono por Análises Termogravimétricas

As Figuras 72 a 77 e as Figuras 78, a 83 expressam os resultados de perda de massa obtidas nas análises termogravimétricas em atmosfera oxidante dos compostos LaNi_{1-x}Fe_xO₃ e LaCo_{1-x}Fe_xO₃ sintetizados pelos métodos citrato e precipitação, respectivamente, após os testes catalíticos. Os eventos de perda de massa ocorrem em temperaturas aproximadas de 400 - 600 °C dependendo do composto, com algumas variações entre as amostras e estão relacionados à remoção de carbono presente por formação de CO e CO₂. Na Figura 72, o catalisador LaCo_{0,98}Fe_{0,02}O₃ (método citrato) apresenta um evento de perda de massa em aproximadamente 100 °C, referente a alguma umidade ainda presente na amostra.

Pelos gráficos, verifica-se que houve maiores perdas de massa nos catalisadores LaNi_{1-x}Fe_xO₃ e LaCo_{1-x}Fe_xO₃ sintetizados pelo método citrato e LaNi_{1-x}Fe_xO₃ sintetizados pelo método de precipitação, já os catalisadores de LaCo_{1-x}Fe_xO₃ obtidos por precipitação apresentaram valores muito baixos de perda massa. Quanto maior este valor, maior o acúmulo de carbono sobre o catalisador durante o ensaio catalítico, o que indica que os sólidos LaCo_{1-x}Fe_xO₃ obtidos por precipitação mostraram-se muito resistentes ao acúmulo

de carbono eu suas superfícies.

Figura 72. ATG do composto $\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato e calcinado a 650°C . Reforma a vapor nas condições: $T(\text{reação})$ de 500°C ; Razão Água:Etanol – 3:1; $t(\text{reação})$ 24 horas.

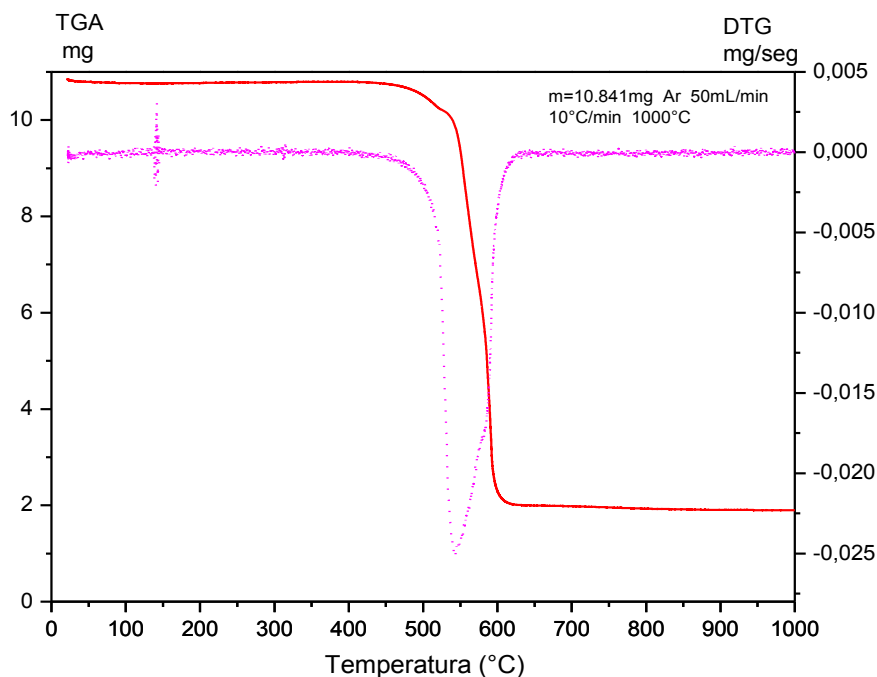
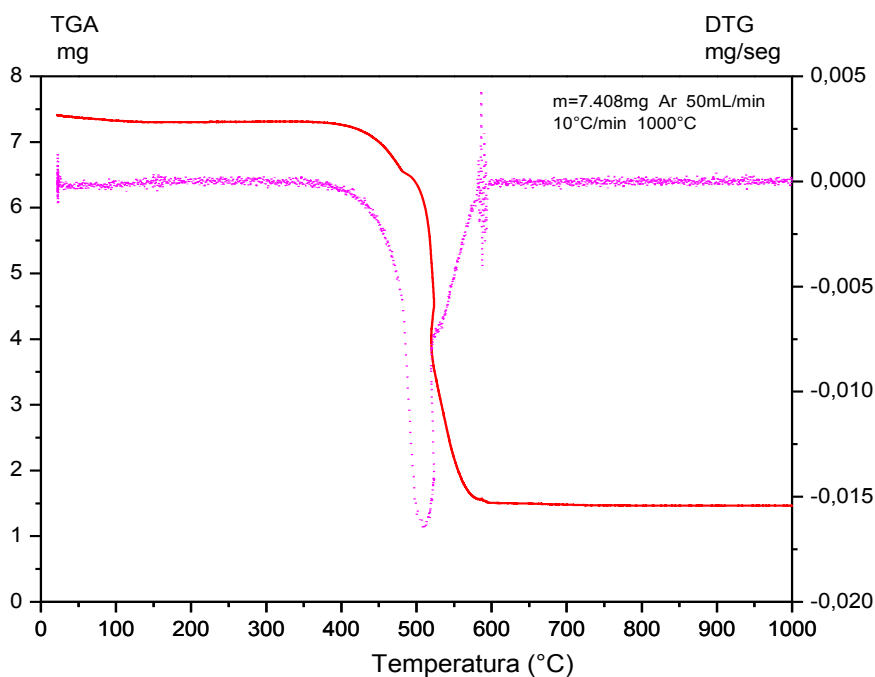


Figura 73. ATG do composto $\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato e calcinado a 650°C . Reforma a vapor, nas condições: $T(\text{reação})$ de 500°C ; Razão Água:Etanol – 3:1; $t(\text{reação})$ 24 horas.



As observações aqui descritas confirmam o que foi observado nos ensaios reacionais, onde os gráficos de conversão de etanol indicaram a evidência do acúmulo de carbono nas reações finalizadas antes do tempo planejado, ou seja após 10 horas de reação.

Figura 74. ATG do composto $\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato e calcinado a 650 °C. Reforma a vapor, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.

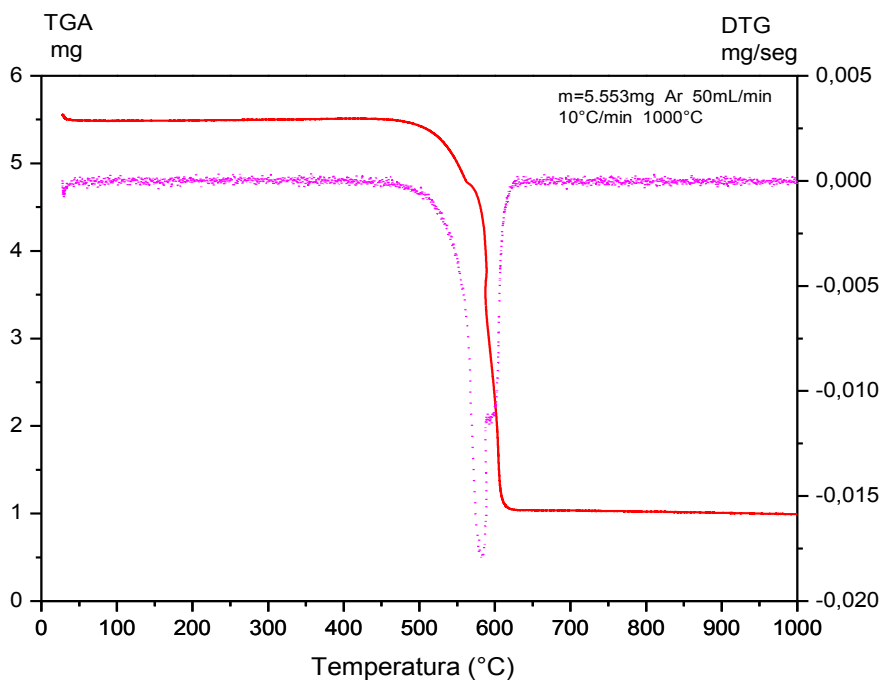


Figura 75. ATG do composto $\text{LaCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato e calcinado a 650°C . Reforma a vapor, nas condições: T(reação) de 500°C ; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.

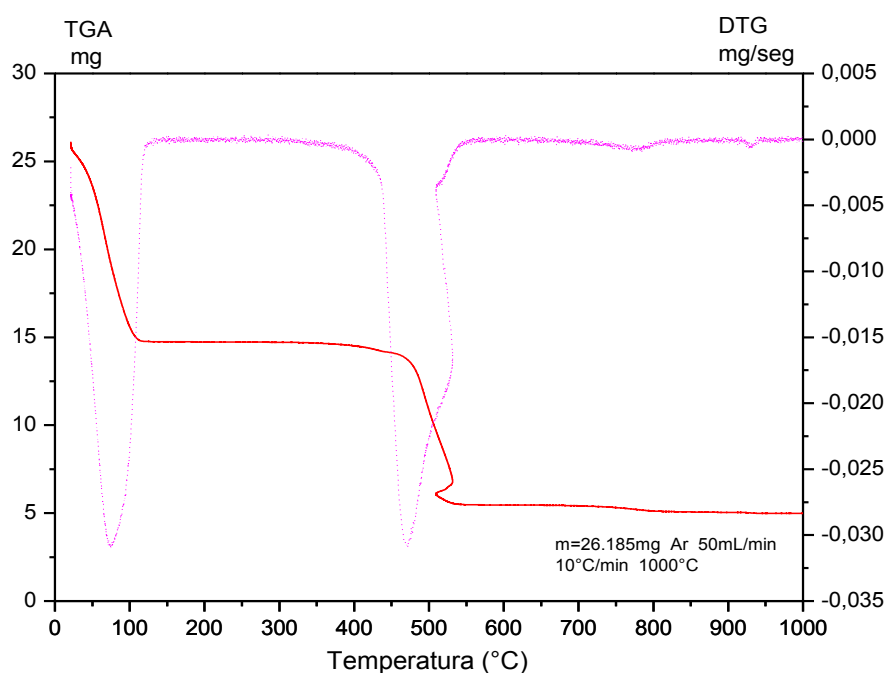


Figura 76. ATG do composto $\text{LaCo}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato e calcinado a 650°C . Reforma a vapor, nas condições: T(reação) de 500°C ; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.

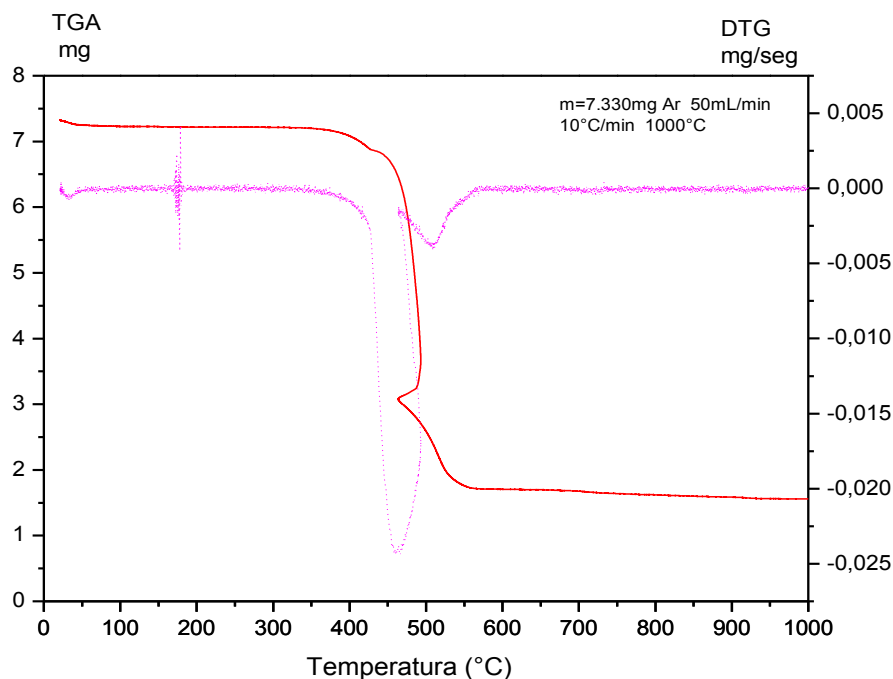


Figura 77. ATG do composto $\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ obtido pelo método citrato e calcinado a 650 °C. Reforma a vapor , nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.

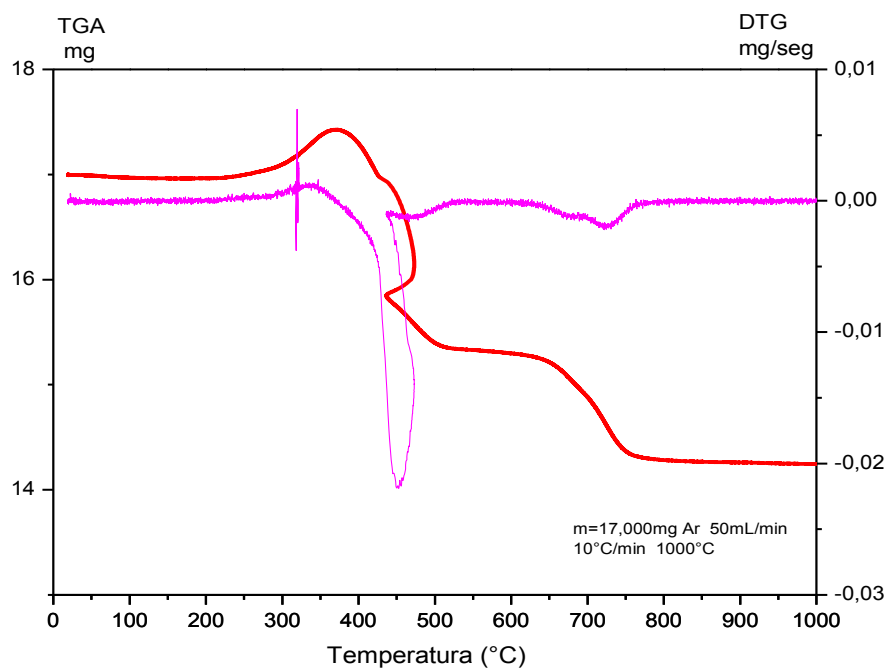


Figura 78. ATG do composto $\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ obtido método de precipitação e calcinado a 650 °C. Reforma a vapor , nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.

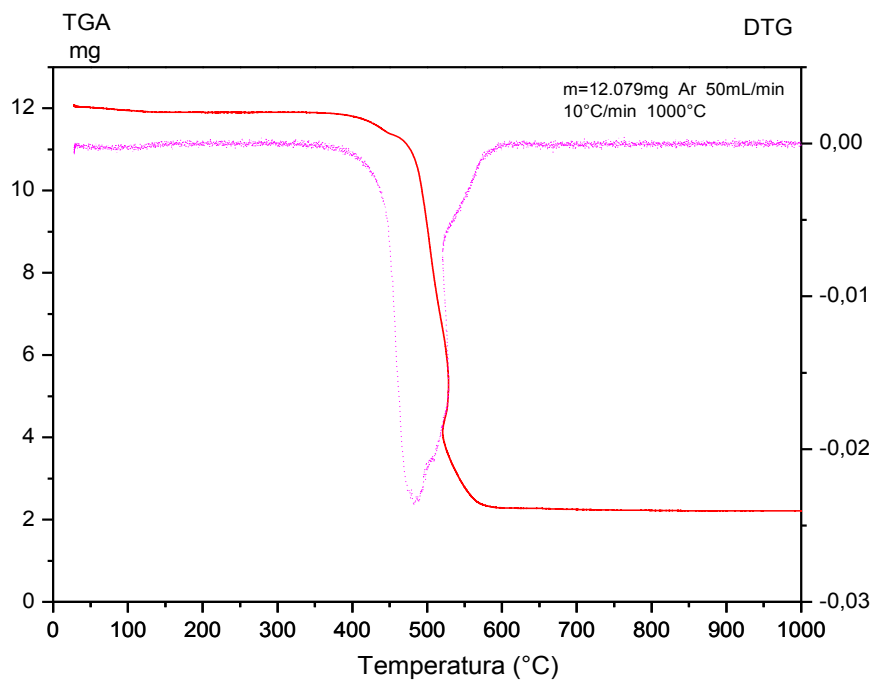


Figura 79. ATG do composto $\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ obtido método de precipitação e calcinado a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Reforma a vapor, nas condições: T(reação) de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.

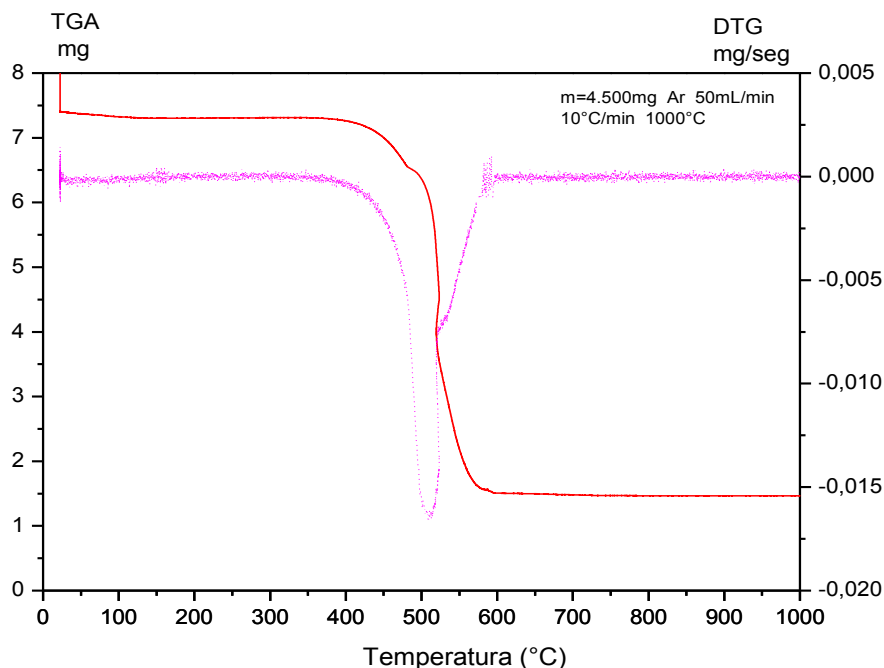


Figura 80. ATG do composto $\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ obtido pelo método de precipitação e calcinado a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Reforma a vapor, nas condições: T(reação) de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.

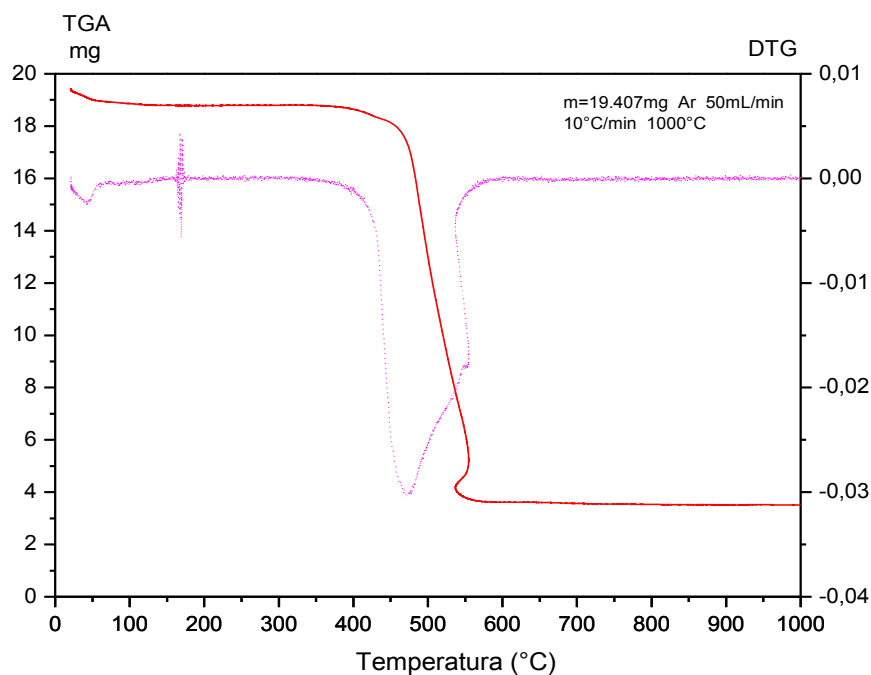


Figura 81. ATG do composto $\text{LaCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ obtido pelo método de precipitação e calcinado a 650 °C. Reforma a vapor, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.

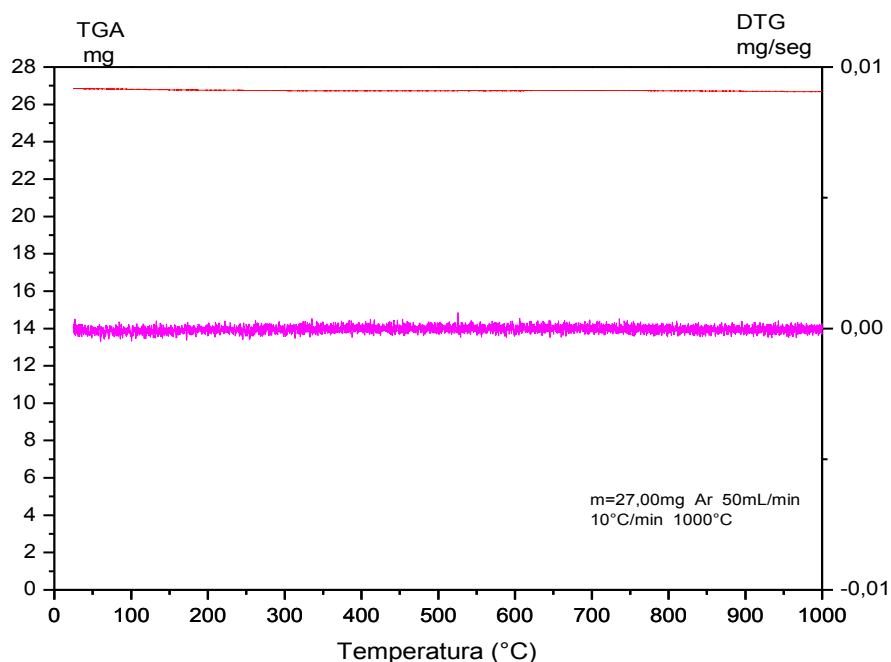


Figura 82. ATG do composto $\text{LaCo}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ obtido pelo método de precipitação e calcinado a 650 °C. Reforma a vapor, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.

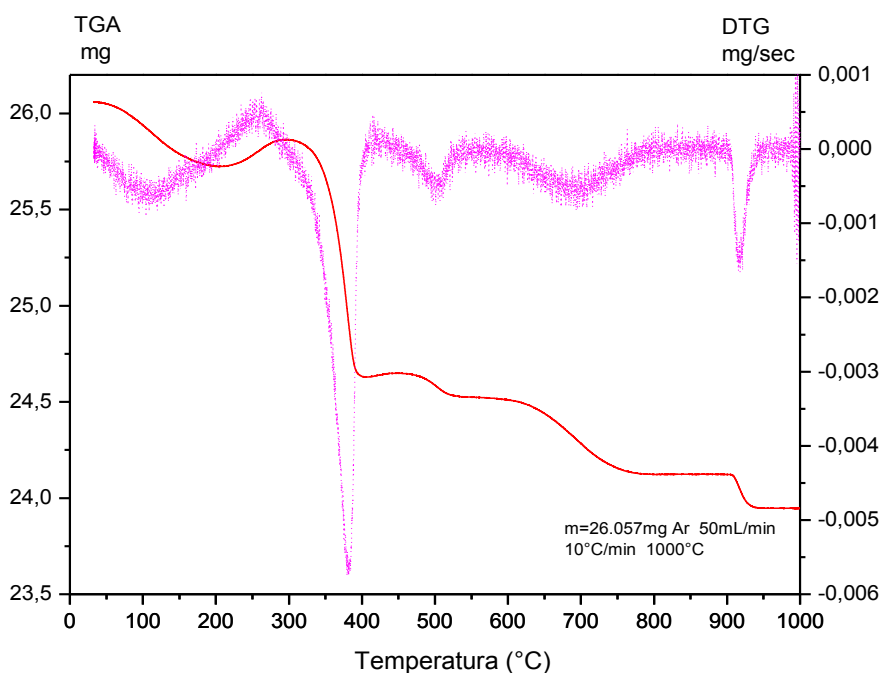
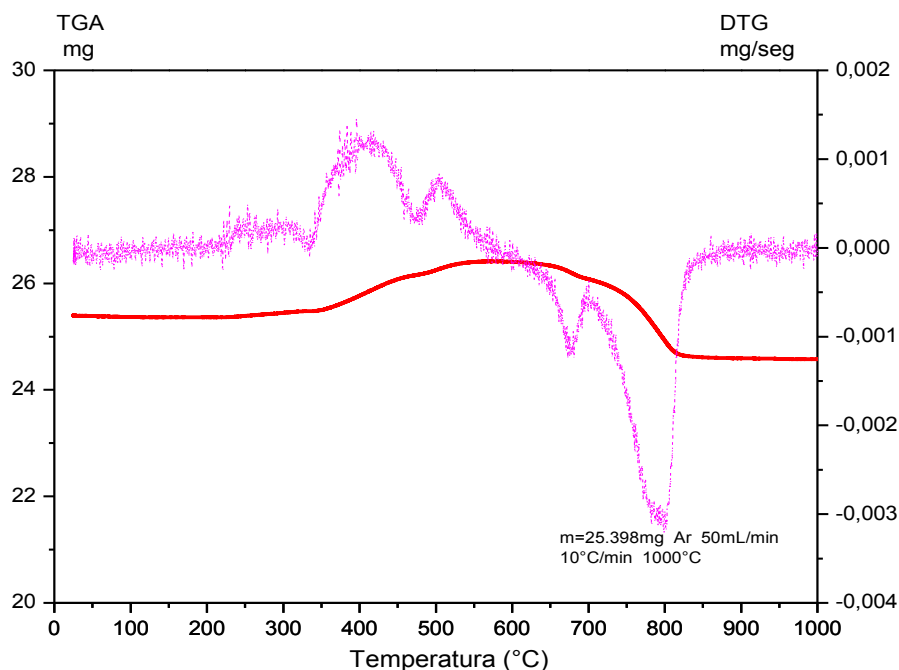


Figura 83. ATG do composto $\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ obtido pelo método de precipitação e calcinado a 650 °C. Reforma a vapor, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 24 horas.



5.2.3 Conclusões

As análises de DRX dos compostos ternários constituídos de Co e Fe ou Ni e Fe indicaram que além da formação das fases perovskita desejadas LaCoFeO_3 e LaNiFeO_3 , houve ainda a formação das fases dos compostos de partida e de fases segregadas intermediárias deles.

Os testes de redução em temperatura programada indicaram que os compostos Co e Ni presentes em perovskitas de lantânio, por serem mais eletronegativos promovem a redução de espécies Fe^{+3} presentes na mesma estrutura sob as mesmas condições de redução aplicadas antes da adição de ferro ao composto.

O aumento do teor de ferro no composto provoca o aumento da conversão de etanol na reação de reforma a vapor, no entanto provoca uma leve diminuição na seletividade a H_2 .

5.3 Estudo da influência do suporte no desempenho de catalisadores aplicados à reforma a vapor de etanol

Diversos materiais têm sido utilizados como suportes catalíticos em reações de RVE, como sílica, alumina, óxido de magnésio ou titânia. Dependendo do material utilizado, suas propriedades podem causar efeito na interação entre metal e suporte, promovendo uma maior dispersão do catalisador, melhorando sua atividade e seletividade catalíticas e diminuindo a capacidade de acumular carbono. A partir disto catalisadores suportados em γ - Al_2O_3 foram sintetizados com a finalidade de aumentar a estabilidade dos compostos. A γ - Al_2O_3 apresenta baixo custo de síntese e tempo de produção, além de possuir elevada área específica a qual pode ser transferida ao metal suportado. Assim, este item apresenta o estudo da influência do suporte γ - Al_2O_3 nas propriedades e conseqüentemente no desempenho de catalisadores contendo Co, Ni ou Fe aplicados à reforma a vapor de etanol.

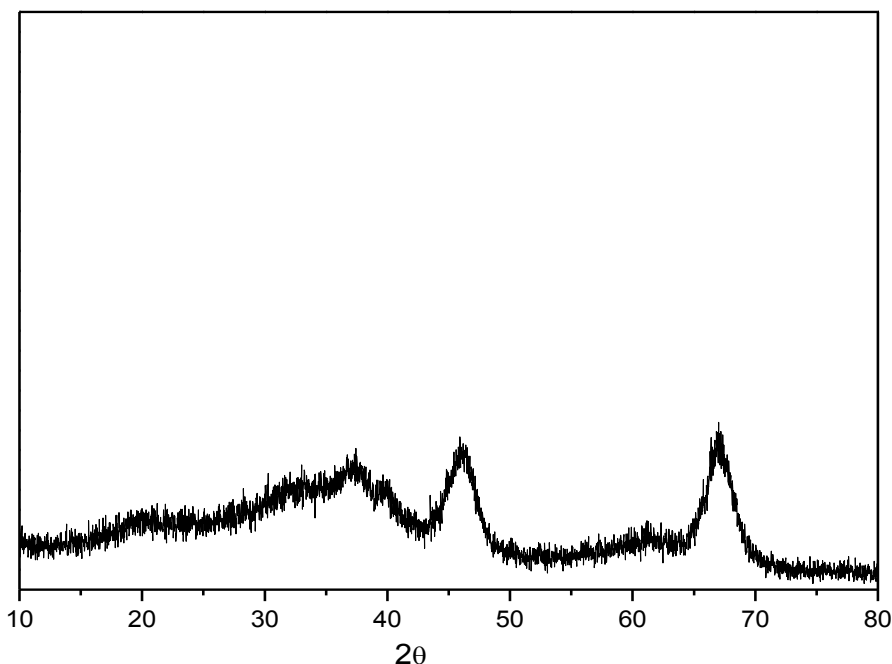
5.3.1 Caracterização

5.3.1.1 Difração de raios X (DRX)

As Figuras 84 a 87 mostram os resultados das análises de difração de raios X obtidos para os compostos γ - Al_2O_3 , LaFeO_3/γ - Al_2O_3 , LaNiO_3/γ - Al_2O_3 e LaCoO_3/γ - Al_2O_3 , respectivamente. Os padrões das fases encontradas encontram-se disponíveis no Anexo A.

Pela Figura 84 é possível identificar as fases características da gama alumina em $2\theta \approx 36,70$; $45,64$ e $67,06^\circ$ (GARCIA, 2009).

Figura 84. Difratoograma de Raios x da γ -Al₂O₃



Nos difratogramas apresentados nas Figuras 85 a 87 observa-se nos compostos estruturas típicas da perovskita, em que os picos principais são dubletos, possibilitando classificar a simetria das estruturas analisadas como romboédrica. Também são observados espectros relativos às fases características da γ -Al₂O₃ em $2\theta \approx 37,23^\circ$; $39,86^\circ$; $45,85^\circ$ e $66,91^\circ$. A Figura 85 indica ainda que junto ao composto LaFeO₃/ γ -Al₂O₃ formou-se a fase Fe₃O₄. Juntamente com os compostos LaNiO₃/ γ -Al₂O₃ e LaCoO₃/ γ -Al₂O₃ formaram-se também NiO, La₂O₃, LaAlO₃ e NiAl₂O₄; CoO, La₂O₃, LaAlO₃ e CoAl₂O₄, respectivamente, como apresentado nas Figuras 86 e 87. Isso sugere que a temperatura de calcinação de 750 °C utilizada nesta síntese provocou uma forte interação entre o suporte e o metal, dando origem às fases aluminato encontradas nas análises de DRX. Valle et al. (2014), utilizaram três diferentes temperaturas na síntese de catalisadores Ni suportados em alumina e observaram que com o aumento da temperatura de calcinação houve o aumento da quantidade da fase aluminato de níquel. Os autores associaram então o surgimento dessa fase a uma elevada temperatura de calcinação, a qual aumentaria a interação entre metal e suporte.

Figura 85. Difratoograma de Raios x do composto $\text{LaFeO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

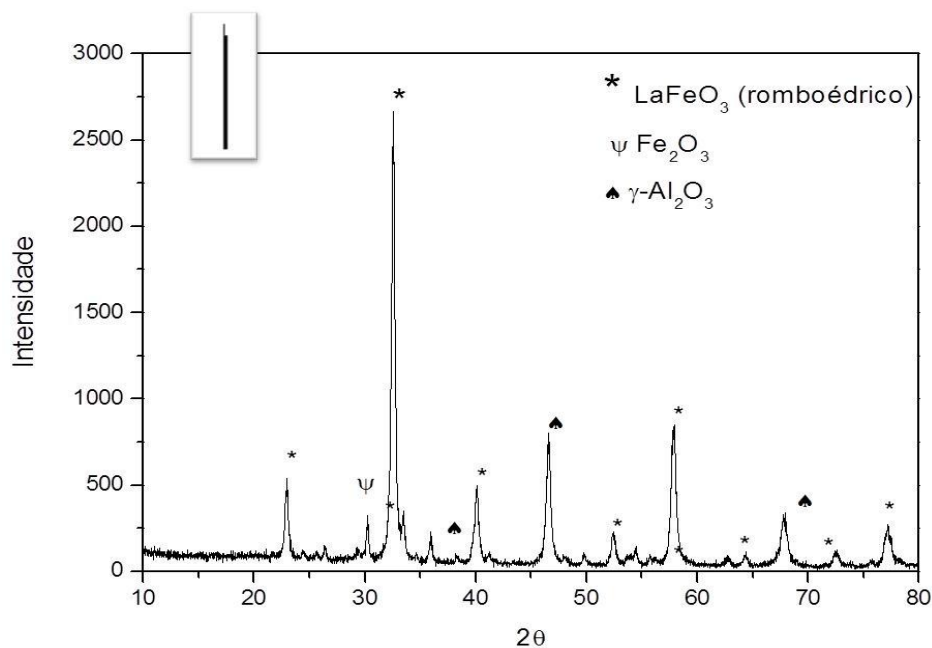


Figura 86. Difratoograma de Raios x do composto $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

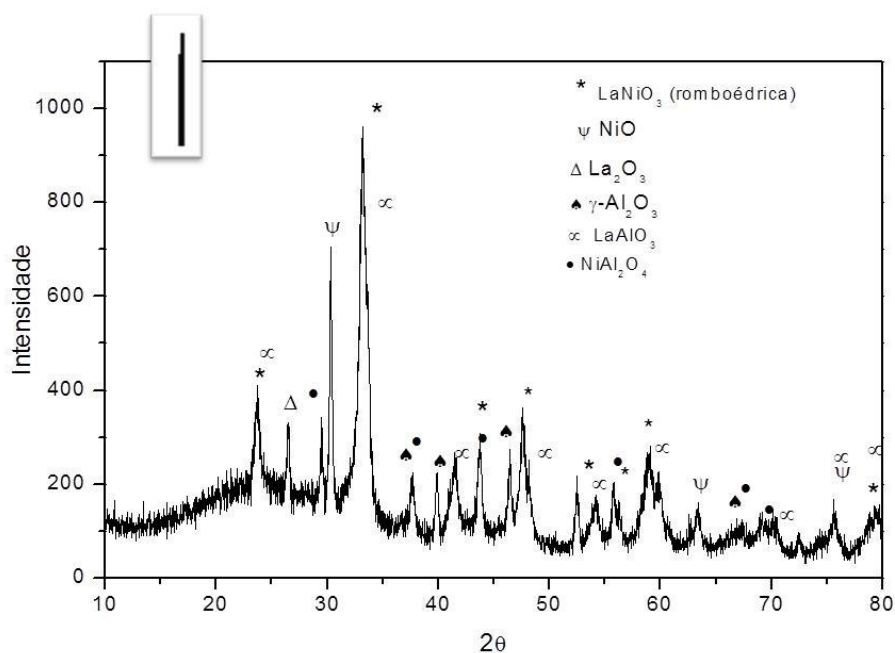
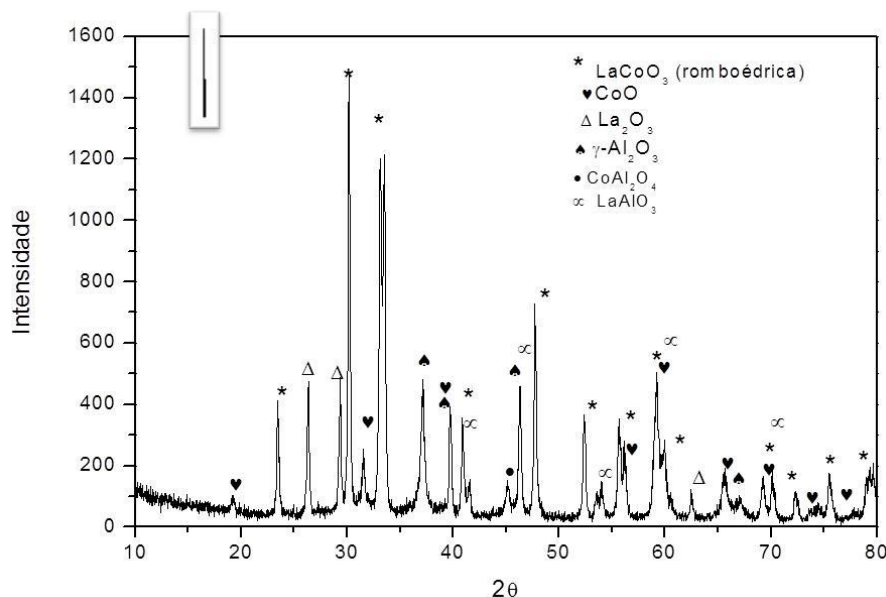


Figura 87. Difratoograma de Raios x da $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5.3.1.2 Teor de metais por Fluorescência de raios X (FRX)

Os valores em porcentagens mássicas de lantânio, cobalto, níquel e ferro, contidos nos compostos foram determinados por FRX. Os valores nominais e os obtidos da análise química quantitativa são apresentados na Tabela 23. Os cálculos destes valores foram feitos seguindo a equação 29. Os valores experimentais de metais presentes nas perovskitas apresentaram boa concordância com os nominais, indicando que o processo de síntese destes catalisadores foi bem sucedido.

Tabela 23. Composições mássicas nominais e experimentais dos metais presentes nas perovskitas.

Catalisador	Nominal (%)			Experimental (%)		
	La	Fe; Ni; Co	O	La	Fe; Ni; Co	O
$\text{LaFeO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	57,3	23,0	19,7	50,5	27,0	22,5
$\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	57,0	24,0	19,0	53,0	29,0	18,0
$\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	57,0	24,0	19,0	43,0	33,0	24,0

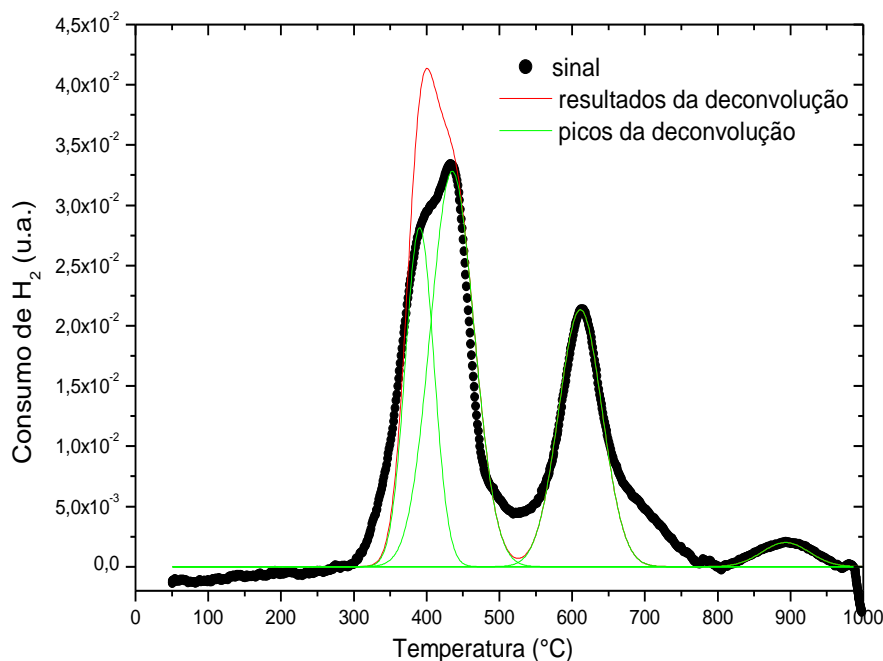
Fonte: Acervo pessoal

5.3.1.3 Redução em temperatura programada (TPR)

As Figuras 88 e 89 apresentam os perfis de TPR dos catalisadores $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. As linhas pretas representam os resultados experimentais, as verdes são as curvas referentes à redução de cada fase presente e as linhas vermelhas representam a soma das verdes, concordando adequadamente às linhas pretas, indicando que o processo de deconvolução foi bem ajustado.

Na Figura 88, no perfil de redução do catalisador suportado $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ percebe-se o aparecimento de três picos de redução, já na Figura 89, para o catalisador suportado $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, existem quatro eventos de consumo de hidrogênio. Em perovskitas LaCoO_3 e LaNiO_3 , tanto o cobalto como o níquel se reduzem em temperaturas próximas (MERINO et al. 2005; GALLEGO et al., 2013).

Para o $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o evento de consumo de hidrogênio em aproximadamente 400 °C refere-se à redução de Co^{+3} para Co^{+2} ; já o pico em torno de 600 °C refere-se à redução de Co^{+2} para Co^0 , sendo a presença de outros pequenos picos atribuída a defeitos de oxigênio contidos no bulk (HUANG et al, 2005). O alargamento do pico encontrado em temperatura próxima a 600 °C é devido à redução de aluminato de cobalto, resultando na formação de espécies de CoO de pequeno tamanho interagindo fortemente com o suporte, tornando a redução muito mais lenta. Zhao et al. (2009) mostraram que a resistência à redução das espécies CoO está relacionada com a energia de ativação alta para o processo de redução do Co^{2+} ao estado metálico (ANDOVA et al., 2011). O pico em aproximadamente 950 °C também é referente à redução do aluminato de cobalto, que ocorre sempre em temperaturas elevadas.

Figura 88. Perfis de TPR das amostras $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 

As quantidades em mols de H_2 obtidos das áreas sob as curvas de TPR do composto $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estão apresentadas na Tabela 24:

Tabela 24. Dados obtidos das análises de TPR para o catalisador $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

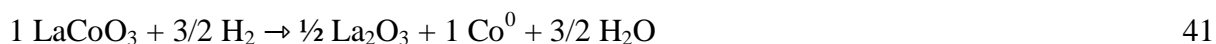
Temperatura de redução (°C)	Redução	Quantidade de H_2 consumido (mol)
350	$\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$	$3,06 \times 10^{-5}$
	$\text{LaCo}^{+3}\text{O}_3 \rightarrow \text{Co}^0$	$4,47 \times 10^{-5}$
420	$\text{LaCo}^{+3}\text{O}_3 \rightarrow \text{LaCo}^{+2}\text{O}_{2,5}$	$2,75 \times 10^{-5}$
600	$\text{LaCo}^{+2}\text{O}_{2,5} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{Co}^0$	$5,50 \times 10^{-5}$
900	$\text{CoAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Co}^0$	$6,27 \cdot 10^{-6}$

Fonte: Acervo pessoal

A partir dos dados obtidos pelo TPR, determinaram-se valores de quantidades totais de CoO , $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e CoAl_2O_4 reduzidas de 2,3 mg, 21,7 mg e 1,1 mg, respectivamente. Os cálculos adotados encontram-se no Apêndice A.

A Tabela 25 apresenta a comparação entre as quantidades em mols teóricas e

experimentais de hidrogênio consumido no TPR. O cálculo do valor teórico foi feito considerando a estequiometria da equação 41:



Verificou-se que a quantidade de hidrogênio consumida na TPR para a redução do LaNiO₃ foi menor que a quantidade teórica, sendo que esta diferença ($0,2 \cdot 10^{-4}$) é devido à deficiência de oxigênio na estrutura do composto.

Tabela 25. Dados de valores teóricos e experimentais de consumo de hidrogênio obtidos das análises de TPR para o catalisador LaCoO₃/γ-Al₂O₃

Massa (mg)	Massa Molar (mg.mol ⁻¹)	Valor teórico de mols do catalisador	Valor teórico de mols de H ₂	Valor de mols obtidos no TPR-H ₂
25,0	$245,8 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$

Fonte: Acervo pessoal

A partir dos cálculos encontrados no Apêndice A, calculou-se a deficiência (δ) de oxigênio na perovskita, cujo valor foi δ = 0,3. Assim, a fórmula da perovskita LaCoO₃/γ-Al₂O₃, obtida neste trabalho foi LaCoO_{2,9}/γ-Al₂O₃, e os teores de Co⁺³ e Co⁺² estão apresentados na Tabela 26:

Tabela 26. Teor das espécies níquel na perovskita LaCoO_{2,7}.

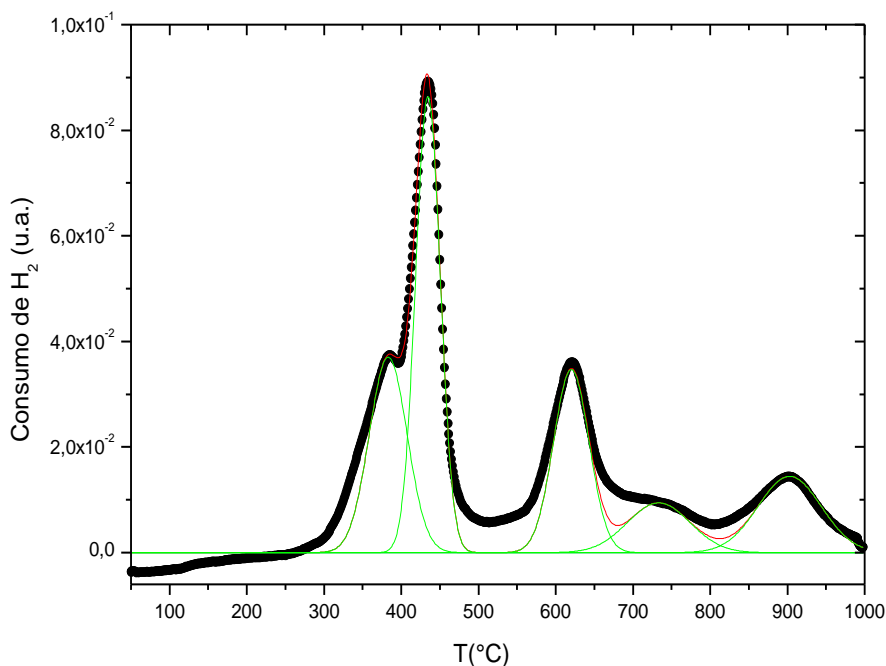
Espécie	Teor (%)
Co ⁺³ / (Co ⁺³ + Co ⁺²)	86
Co ⁺² / (Co ⁺³ + Co ⁺²)	14

Fonte: Acervo pessoal

No perfil de redução de LaNiO₃/γ-Al₂O₃, Figura 89, considera-se que os picos em aproximadamente 450 e 630 °C sejam provenientes da redução das espécies Ni⁺³ para Ni⁺² e das espécies Ni⁺² para Ni⁰. Autores afirmam ainda que podem existir espécies NiO *bulk*,

cujos eventos de consumo de H₂ na redução estariam localizados em aproximadamente 350 °C (VOGELAAR et al. 2011; ANDOVA et al., 2011).

Figura 89. Perfis de TPR das amostras LaNiO₃/γ-Al₂O₃



Hoffer et al. (2000) verificaram que uma temperatura substancialmente elevada, geralmente é necessária para a redução das espécies de óxido de níquel suportados sobre o material de elevada área específica. Os picos de consumo de hidrogênio em altas temperaturas são atribuídos às espécies Ni que migraram para o suporte Al₂O₃ para formar a estrutura espinélica NiAl₂O₄, levando a fortes interações do níquel com o suporte e tornando a redutibilidade muito difícil (DENIS et al., 2008; ANDOVA et al., 2011; FAJARDO et al., 2010). Segundo Jin et al. (1999) nesta fase do tipo espinel, o metal é muito resistente à redução e estável mesmo na faixa de temperatura de 900 °C. Os resultados de TPR do composto LaNiO₃/γ-Al₂O₃ ainda mostram que os cristais de NiO *bulk* estariam presentes em menores quantidades. Valle et al. (2014), afirmaram que uma temperatura de calcinação muito alta proporciona o aumento da quantidade de espécies menos redutíveis, prevalecendo no catalisador a fase NiAl₂O₄, cuja redução ocorre sempre em temperaturas elevadas.

As quantidades em mols de H₂ obtidos pelo TPR do composto LaNiO₃/γ-Al₂O₃ estão apresentadas na Tabela 27:

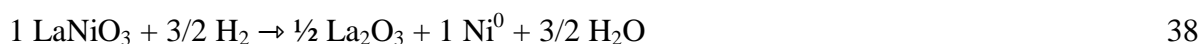
Tabela 27. Dados obtidos das análises de TPR para o catalisador LaNiO₃/γ-Al₂O₃

Temperatura de redução (°C)	Redução	Quantidade de H ₂ consumido (mol)
350	NiO → Ni ⁰	4,9 x 10 ⁻⁵
	LaNiO ₃ → Ni ⁰	5,05 x 10 ⁻⁵
450	LaNiO ₃ → La ₂ Ni ₂ O ₅	2,15 x 10 ⁻⁵
630	La ₂ Ni ₂ O ₅ → La ₂ O ₃ + Ni ⁰	4,3 x 10 ⁻⁵
750 - 900	NiAl ₃ O ₄ → Ni ⁰	2,2 x 10 ⁻⁵

Fonte: Acervo pessoal

A partir dos dados obtidos pelo TPR, determinou-se as quantidades totais de NiO, LaNiO₃/γ-Al₂O₃ e NiAl₃O₄ reduzidas de 3,7 e 19,4 e 3,5 mg, respectivamente. Os cálculos adotados encontram-se no Apêndice A.

A Tabela 28 apresenta a comparação entre as quantidades em mols teóricas e experimentais de hidrogênio consumido no TPR. O cálculo do valor teórico foi feito considerando a estequiometria da equação 38:



Verificou-se que a quantidade de hidrogênio consumida na TPR para a redução do LaNiO₃ foi menor que a quantidade teórica, sendo que esta diferença (0,47 . 10⁻⁴) é devido à deficiência de oxigênio na estrutura do composto.

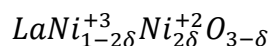
Tabela 28. Dados de valores teóricos e experimentais de consumo de hidrogênio obtidos das análises de TPR para o catalisador LaNiO₃/γ-Al₂O₃

Massa (mg)	Massa Molar (mg.mol ⁻¹)	Valor teórico de mols do catalisador	Valor teórico de mols de H ₂	Valor de mols obtidos no TPR-H ₂
------------	-------------------------------------	--------------------------------------	---	---

26,6	245,6 x 10 ³	1,08 x 10 ⁻⁴	1,62 x 10 ⁻⁴	1,15x10 ⁻⁴
------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-----------------------

Fonte: Acervo pessoal

Para o cálculo da deficiência de oxigênio, foi utilizada a seguinte fórmula:



A partir dos cálculos encontrados no Apêndice A, detrminou-se a deficiência (δ) de oxigênio na perovskita, cujo valor foi δ = 0,4. Assim, a fórmula da perovskita LaNiO₃/γ-Al₂O₃, obtida neste trabalho foi LaNiO_{2,6}/γ-Al₂O₃, e os teores de Ni⁺³ e Ni⁺² estão apresentados na Tabela 29:

Tabela 29. Teor das espécies níquel na perovskita LaNiO_{2,6}/γ-Al₂O₃.

Espécie	Teor (%)
Ni ⁺³ / (Ni ⁺³ +Ni ⁺²)	86
Ni ⁺² / (Ni ⁺³ +Ni ⁺²)	14

Fonte: Acervo pessoal

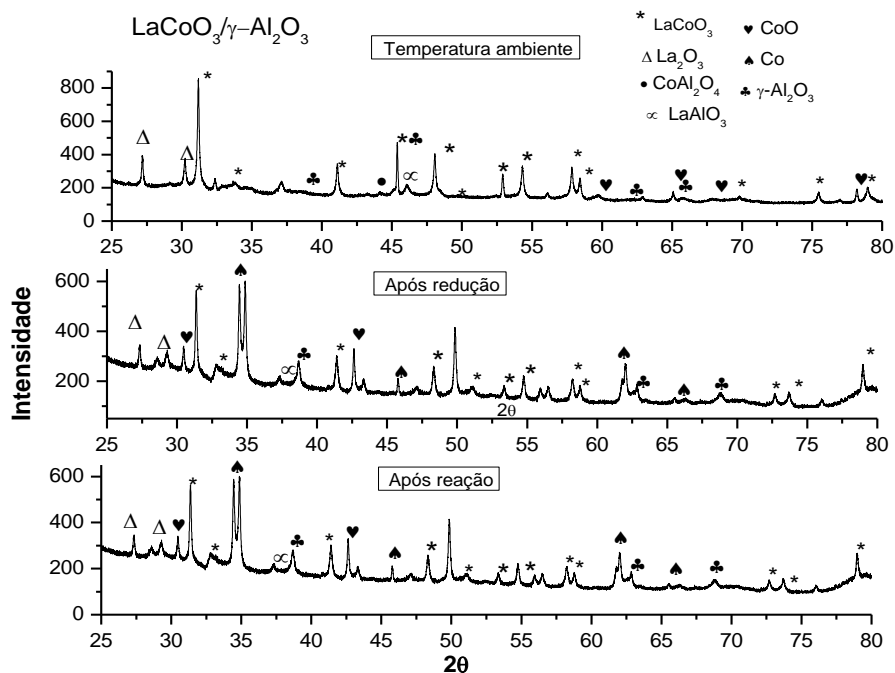
5.3.1.4 DRX *in situ*

Dentre os catalisadores sintetizados, o LaCoO₃/γ-Al₂O₃ foi selecionado para o teste *in situ* na linha de luz Síncrotron e seu difratograma encontra-se representado pela Figura 90 . No DRX *in situ* foram utilizadas as mesmas condições reacionais aplicadas à reforma a vapor deste trabalho.

O resultado de XRD apresentado na Figura 90 para o catalisador calcinado e identificado com a condição “temperatura ambiente” mostra a presença das fases LaCoO₃, CoO, La₂O₃, CoAl₂O₄ e LaAlO₃, concordando com o obtido durante o experimento *ex situ* representado pela Figura 87 e confirmando a formação de espécies aluminato de cobalto devido à temperatura de calcinação utilizada nesta síntese. O resultado de XRD correspondente ao catalisador reduzido é mostrado na Figura 90, identificado como “após redução”, onde são observados os picos correspondentes à fase Co⁰. A presença das mesmas

fases existentes nas amostras calcinadas (CoAl_2O_4 , LaAlO_3 e Al_2O_3) também pode ser notada. Estes resultados apresentam similaridade com o que foi descrito por Valle et al. (2014) que em seu trabalho encontrou a presença dessas fases pelo DRX de seus compostos.

Figura 90. DRX in situ na linha de luz Síncrotron do $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



5.3.1.5 Propriedades texturais

A Tabela 30 apresenta as propriedades metálicas dos catalisadores calcinados, como diâmetro de partícula (d) e dispersão (D), determinados por DRX e TPD- H_2 . O grau de redução dos catalisadores (% de redução) também foi quantificado a partir das TPR e também encontram-se na Tabela 10.

Óxidos do tipo perovskita normalmente apresentam baixos valores de área específica, devido principalmente às elevadas temperaturas, entre outras condições utilizadas em sua síntese. Os catalisadores suportados $\text{LaFeO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram um aumento significativo em valores de área específica, como visto na Tabela 30, em comparação aos não suportados, apresentados na Tabela 4, e isto foi atribuído à característica do próprio suporte, já que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possui área bastante elevada, valor também apresentado na Tabela 30.

O composto $\text{LaFeO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não apresentou um grau de redução satisfatório, seguindo o mesmo comportamento discutido nos subitens 5.1 e 5.2, sobre a dificuldade em se reduzir cátions Fe^{+3} em temperaturas inferiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, e por isso também não foram observadas modificações com relação à dispersão e área metálica deste composto. O catalisador $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ exibe valores de dispersão, grau redução e área metálica aumentados com relação aos valores obtidos para os compostos LaNiO_3 sintetizados tanto pelo método citrato quanto pelo método de precipitação, apresentados na Tabela 4, indicando que a presença do suporte com elevada área específica contribuiu para a melhoria destas propriedades dos catalisadores suportados. O catalisador $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ também apresentou maiores valores de dispersão, grau redução e área metálica com relação aos obtidos e apresentados na Tabela 4, para os compostos LaCoO_3 sintetizado pelo método citrato. No entanto, para o LaCoO_3 obtido pelo método de precipitação verificou-se melhores propriedades em relação ao $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sugerindo a formação de clusters de óxidos de cobalto maiores, com interações mais elevadas com o suporte e assim, temperaturas mais elevadas seriam necessárias para reduzi-los.

Tabela 30. Resultados de grau de redução do metal, área superficial específica (S_{BET}), área metálica (A_{M}), diâmetro de partícula (d) e dispersão (D).

Catalisador	Espécie reduzida	Grau de redução	S_{BET} (m^2/g)	A_{M} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	d (nm)	D (%)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	-	173	-	-	-
$\text{LaFeO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Fe	7 %	12	0,6	66,6	1,5
$\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ni	65 %	13	17,7	1,8	54,6
$\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Co	68 %	41	24,2	2,3	43,7

Fonte: Acervo pessoal

Considera-se que espécies aluminato formados nos catalisadores suportados em alumina são bastante estáveis, o que provavelmente dificultou uma maior redução das espécies níquel e cobalto, não garantindo graus de redução mais altos. Supõe-se que uma menor temperatura de calcinação dos sólidos suportados proporcionaria a predominância de fases óxidas na superfície resultando num catalisador com uma distribuição homogênea de

partículas metálicas e boa dispersão após redução.

5.3.2 Testes catalíticos

5.3.2.1 Produtos Líquidos Formados nas Reações de Reforma a Vapor do Etanol e Valores das Conversões dos Catalisadores suportados

Ao final do ciclo reacional o líquido condensado foi recolhido e encaminhado à análise para identificação e quantificação dos produtos. Encontrou-se etanol não reagido, acetaldeído, ácido acético e pequenos traços de acetona. Na tabela 31, estão apresentados os rendimentos a estes produtos líquidos e a conversão do etanol.

Tabela 31. Produtos líquidos formados durante as reações catalíticas de reforma a vapor do etanol.

Catalisador	Conversão (%)	Acetaldeído (mol produzido/mol etanol alimentado)	Ácido acético (mol produzido/mol etanol alimentado)
LaFeO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	-	-	-
LaNiO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	88,70	0,60	0,47
LaCoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	80,00	0,69	0,55

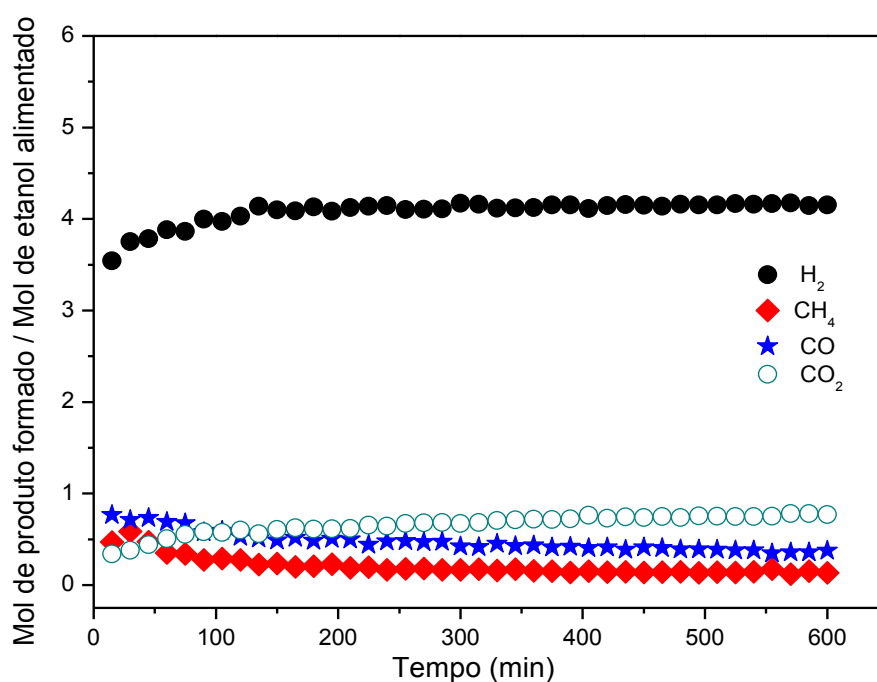
Fonte: Acervo pessoal

Percebe-se valores mais baixos de atividade com catalisadores suportados em alumina, com 88,7 % de conversão para o LaNiO₃/γ-Al₂O₃ e 80,0 % para o LaCoO₃/γ-Al₂O₃, quando comparados ao LaNiO₃ (98,8 % - citrato; 95,9 % - precipitação) e LaCoO₃ (95,7 % - citrato; 94,0 % - precipitação). No subitem 5.3.2.1 foi discutido que número insuficiente de sítios ativos, a acidez da gama alumina podem provocar a diminuição na atividade do catalisador.

5.3.2.2 Testes de atividade e estabilidade catalíticas

Os testes com os catalisadores $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estão representados pelas Figuras 91 e 92 e mostram a evolução com o tempo da conversão do etanol alimentado na corrente de mistura com água, para os catalisadores suportados em gama alumina. O rendimento em função do tempo está apresentado para os produtos H_2 , CO_2 , CO , CH_4 e C_2H_4 . Verifica-se para os dois catalisadores bom rendimento a hidrogênio. No entanto, este valor não é tão alto como o esperado, considerando os elevados valores de dispersão de Ni^0 , a superfície metálica e a percentagem de redução em relação ao Ni e ao Co, ao se comparar com o desempenho das perovskitas não suportadas.

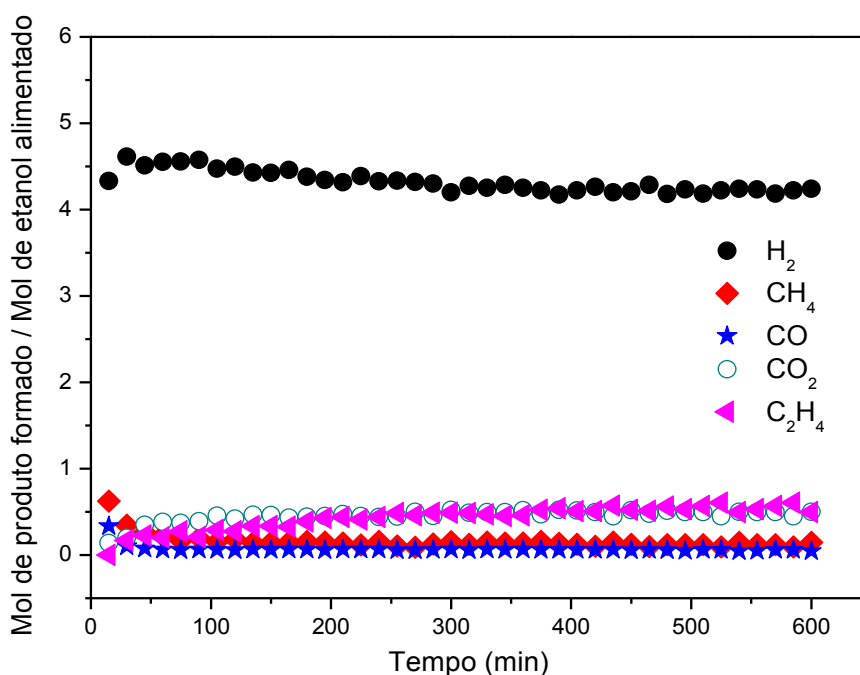
Figura 91. Atividade e estabilidade catalítica do composto $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtido pelo método citrato, na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.



Pelos valores das propriedades texturais do catalisador $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, apresentadas na Tabela 30, comparados aos do composto LaCoO_3 sintetizado pelo método precipitação e apresentados na Tabela 4, razoável esperar que o segundo apresentasse maior conversão a hidrogênio que o primeiro, já que valores como dispersão e grau de redução indicariam esta tendência. Contudo, o composto LaCoO_3 sintetizado pelo método precipitação

apresentou menores valores para essas variáveis e ainda assim a conversão a hidrogênio foi maior em comparação ao $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sugere-se, a partir do apresentado na Figura 92, que aparecimento de eteno como sub-produto, com ligeiro aumento em seu teor no decorrer da reação, implique no decréscimo de rendimento a hidrogênio e na perda de atividade do catalisador na RVE. Segundo alguns autores, a acidez da gama alumina favorece a formação de quantidades indesejáveis de C_2H_4 através do processo de desidratação do etanol, o que além da diminuição do rendimento a H_2 favorece ainda a formação de carbono (LIGURAS et al. 2003; COMAS et al. 2004). A influência da acidez da alumina na produção de eteno acontece em temperaturas reacionais acima de $400\text{ }^\circ\text{C}$, sendo que a reação da reforma de etanol para formação de H_2 e CO_2 ocorre em temperaturas mais elevadas (DENIS et al., 2008). Deste modo, neste trabalho as condições utilizadas foram favoráveis à desidratação do etanol, já que a temperatura reacional utilizada foi de $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 92. Atividade e estabilidade catalítica do composto $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtido método citrato, na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de $500\text{ }^\circ\text{C}$; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.



Os resultados acima discutidos indicam que uma menor temperatura de calcinação do catalisador poderia melhorar o seu desempenho para a produção de hidrogênio por meio de vapor de reforma a vapor do etanol podendo diminuir a formação de CO , CH_4 e

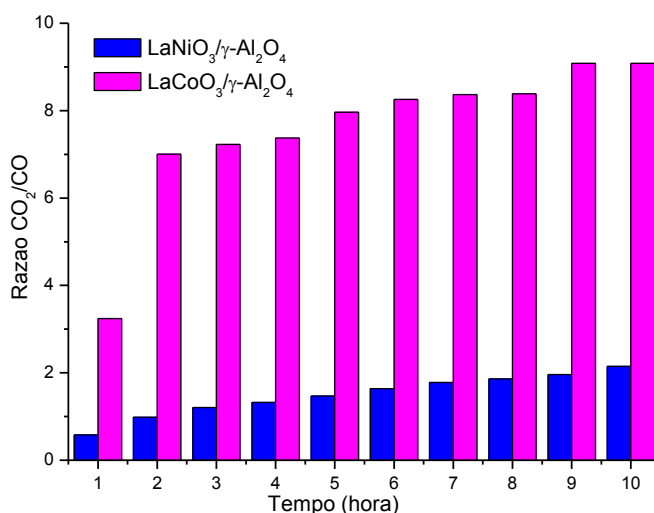
hidrocarbonetos leves devido a uma provável sinterização do catalisador.

5.3.2.3 Razão CO_2/CO

A Figura 93 apresenta a razão CO_2/CO após as reações de reforma cujos resultados foram apresentados nas Figuras 91 e 92. Um alto valor desta razão indica um favorecimento na produção de CO_2 .

Ao se compararem os valores de razão CO_2/CO das reações com os catalisadores $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, observa-se que seguindo as tendências já observadas anteriormente para resultados de atividade catalítica, o catalisador contendo cobalto como fase ativa apresentou valores muito altos, o que indica uma maior seletividade a CO_2 quando comparado ao composto $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Observa-se ainda uma tendência no aumento da seletividade a CO_2 com o decorrer da reação para os dois catalisadores em questão. Comparando os catalisadores suportados em alumina com os compostos LaNiO_3 e LaCoO_3 , percebe-se que a razão CO_2/CO aumentou para o catalisador $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ quando comparado ao catalisador sintetizado pelo método citrato e diminuiu quando comparado ao sintetizado pelo método de precipitação. Já com o composto $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a razão CO_2/CO produzida na reforma a vapor do etanol diminuiu em comparação ao catalisador contendo Co sintetizado pelos dois métodos.

Figura 93. Razão CO_2/CO obtidas com catalisadores $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reforma a vapor do etanol, nas condições: T(reação) de 500 °C; Razão Água:Etanol – 3:1; t(reação) 10 horas.



5.3.2.4 De terminação de carbono por Análises Termogravimétricas

A desativação de catalisadores na reforma a vapor de etanol pode ser causada por deposição de carbono na superfície do catalisador, bloqueando os sítios ativos e reduzindo a superfície de metal acessível aos reagentes. Em geral, uma alta temperatura de calcinação aumenta a deposição de coque, devido à formação de hidrocarbonetos, considerados precursores da formação de coque por meio de reações de desidrogenação. As Figuras 94 e 95 expressam os resultados de perda de massa para os compostos $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. Nos gráficos, as curvas em vermelho são referentes à variação de massa ocorrida no decorrer da análise e as curvas em rosa representam sua derivada em relação à temperatura. Os eventos de perda de massa ocorrem em temperaturas na faixa de 400 a 600 °C, com algumas variações entre as amostras.

Os catalisadores $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram maiores teores de carbono formado durante a RVE quando comparados aos catalisadores LaNiO_3 e LaCoO_3 sintetizados pelos métodos citrato e precipitação. Os valores de carbono acumulado são apresentados na Tabela 32.

Tabela 32. Proporção de carbono formado

Catalisador	Carbono Formado (mg carbono / mg de catalisador)		
	Catalisador/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Citrato	Precipitação
LaNiO_3	0,8	0,65	0,36
LaCoO_3	0,2	0,07	0,0

Fonte: Acervo pessoal

A partir destas observações, sugere-se que a maior formação de carbono nos catalisadores $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possa ter sido causada por maior ocorrência de decomposição do metano e do eteno durante a reação.

Figura 94. ATG do composto $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Reforma a vapor a 500 °C.

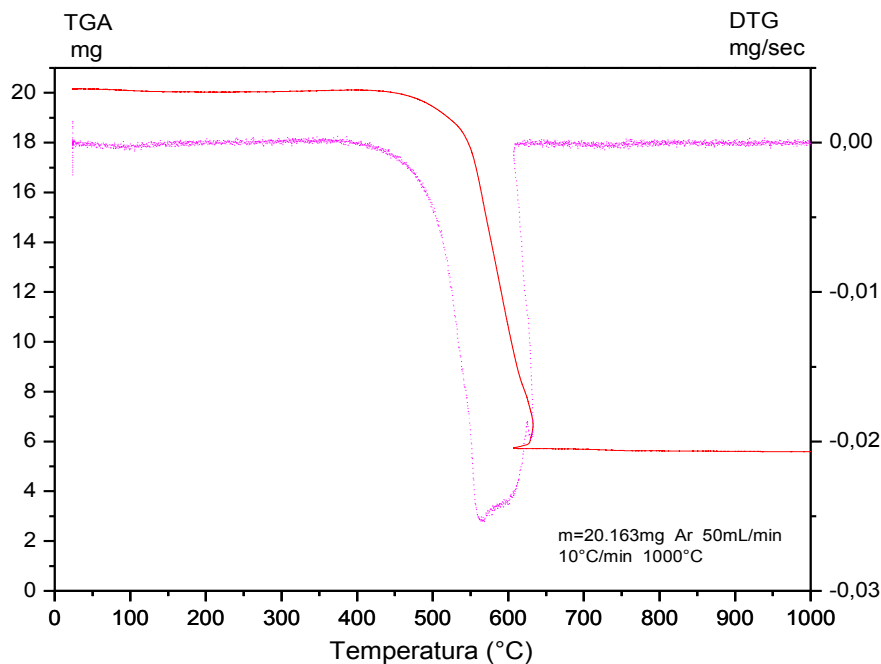
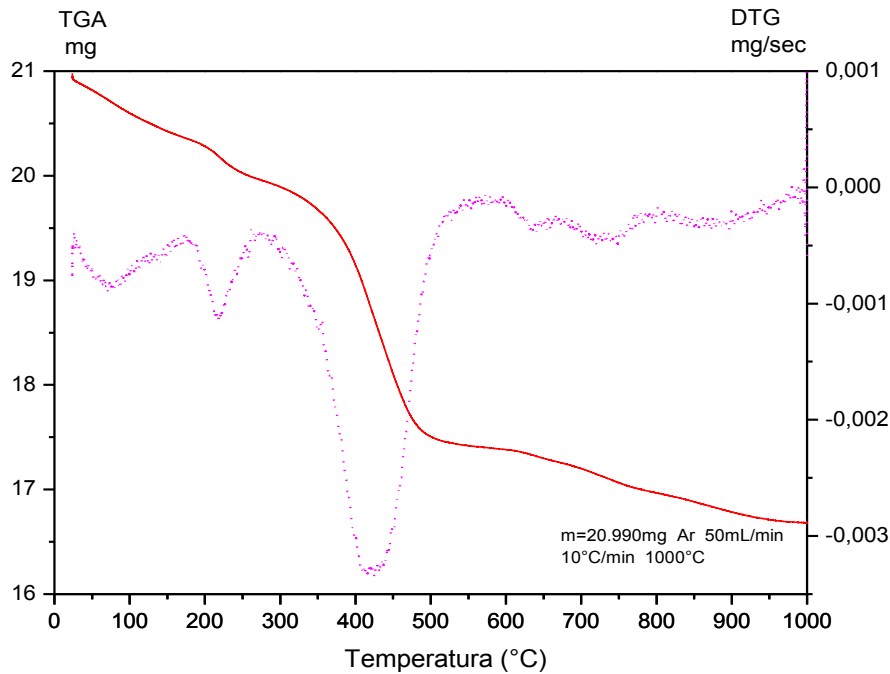


Figura 95. ATG do composto $\text{LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Reforma a vapor a 500 °C.



5.3.3 Conclusões

A síntese dos catalisadores suportados em alumina sob alta temperatura pode ter provocado a formação de fases aluminato, dificultando a redução dos cátions, causando a insuficiência de sítios ativos e, como consequência provocando a diminuição da seletividade dos catalisadores a hidrogênio nas reações de reforma a vapor de etanol.

A acidez da alumina favoreceu a formação de eteno na reação com o catalisador de cobalto, diminuindo o rendimento a hidrogênio.

A presença do suporte alumina proporcionou o aumento na área superficial específica dos catalisadores, no entanto, supõe-se que devido aos diversos fatores como a acidez do suporte e a insuficiência dos sítios ativos, não foi notada influência positiva do valor da área na atividade do catalisador.

6 CONCLUSÕES FINAIS

Os resultados mostraram que catalisadores de níquel e cobalto obtidos da ativação de estruturas óxidas do tipo perovskitas LaMO_3 apresentaram alta atividade na reação de reforma a vapor do etanol. A distribuição de produtos formados foi semelhante para todos os catalisadores utilizados.

O método de precipitação aplicado à síntese do composto LaCoO_3 foi o que apresentou maior eficiência, já que este catalisador, nos testes de estabilidade de 24h, mostrou-se estável, sem a formação de carbono sobre o sólido e apresentando alta seletividade ao produto principal, o hidrogênio.

Neste trabalho, a redução de ferro presente na estrutura perovskita, em temperaturas inferiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, só foi possível na presença de outro metal como o Co e o Ni, indicando que a redução prévia destes induz a redução do composto de ferro pelo mecanismo de ativação do hidrogênio.

O aumento do teor de ferro nos compostos do tipo perovskita contendo cobalto ou níquel como fase ativa provoca o aumento da conversão de etanol na reação de reforma a vapor, no entanto provoca uma leve diminuição na seletividade a H_2 . Esta diminuição depende da quantidade de ferro adicionada.

Pode-se considerar vantajosa a inserção de ferro nas estruturas dos óxidos do tipo perovskita LaNiO_3 e LaCoO_3 , sendo mais promissora esta inserção em catalisadores contendo cobalto e sintetizados pelo método de precipitação, já que os compostos $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0,02$; $x=0,07$ e $x=0,20$) foram os que forneceram os resultados mais próximos aos desejados na reação de reforma a vapor de etanol. O catalisador $\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ foi avaliado como o mais vantajoso, já que apresenta um maior teor de ferro na estrutura, sendo assim o composto cuja síntese é a de menor custo e com resultados muito próximo aos outros.

A utilização de alumina como suporte dos óxidos do tipo perovskita, apesar de proporcionar o aumento da área superficial específica dos catalisadores, provocou a formação de fases aluminato, comprometendo a redução dos cátions e sua acidez favoreceu a formação de eteno na reação de reforma com o catalisador de cobalto. No entanto, sua utilização

também pode diminuir o custo do processo, já que apresenta um preço inferior aos demais reagentes necessários para as sínteses dos catalisadores.

7 SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DO TRABALHO

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Utilizar novo suporte na síntese dos catalisadores;
- Adicionar Fe aos compostos suportados e estudar o comportamento catalítico dos mesmos;
- Substituição parcial dos sítios A e B na mesma estrutura e verificar o efeito catalítico provocado;
- Utilizar técnicas que possibilitem controlar a trajetória das variações no de oxidação dos componentes durante o TPR-H₂ e reação, como XANES e XPD;

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTON, A. L.; SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 123, p. 257–264, 2007.

ANDONOVA, S.; ÁVILA, C.N. DE.; ARISHTIROVA, K ; BUENO, J.M.C.; DAMYANOVA, S. Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 105, p. 346–360, 2011.

ARAUJO, G. C.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Characterization of precursors and reactivity of LaNi_{1-x}CoxO₃ for the partial oxidation of methane. **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 906–912. 2005.

ARAÚJO, L. R. DE. **Estudo da reação de decomposição do etanol para formação de hidrogênio e nanotubos de carbono sobre catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃**. Estágio Supervisionado – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC, 2010.

ARNOLDY, P.; MOULIJN, J.A. Temperature-programmed reduction of CoO/Al₂O₃ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 93, p. 38–54, 1985.

AUPRÊTRE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. **Catalysis Communications**, v. 3, p. 263–267, 2002.

AUPRETRE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D.; CASANAVE, D.; UZIO, D. Ethanol steam reforming over Mg_xNi_{1-x}Al₂O₃ spinel oxide-supported Rh catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 233, p. 464–477, 2005.

ÁVILA, C. N. DE, HORI, C. E., ASSIS, A. J. DE. Thermodynamic assessment of hydrogen production and cobalt oxidation susceptibility under ethanol reforming conditions. **Energy**, v. 36, p. 4385-4395, 2011.

ÁVILA-NETO, C.N.; LIBERATORI, J.W.C.; DA SILVA, A.M.; ZANCHET, D.; HORI,

C.E.; NORONHA, F.B.; BUENO, J.M.C. Understanding the stability of Co-supported catalysts during ethanol reforming addressed by in situ temperature and spatial resolved XAFS analysis. **Journal of Catalysis**, v. 287, p. 124–137, 2012.

ÁVILA-NETO, C. N.; ZANCHET, D.; HORI, C. E; RIBEIRO, R. U.; BUENO, J. M. C. Interplay between particle size, composition, and structure of MgAl₂O₄-supported Co–Cu catalysts and their influence on carbon accumulation during steam reforming of ethanol. **Journal of Catalysis**, v. 307, p. 222–237, 2013.

BANACH, B.; MACHOCKI, A.; RYBAK, P.; DENIS, A.; GRZEGORCZYK, W.; GAC, W. Selective production of hydrogen by steam reforming of bio-ethanol. **Catalysis Today**, v. 176, p. 28–35, 2011.

BAYRAM, B.; SOYKAL, I. I.; DEAK, D. VON.; MILLER J. T.; OZKAN, U. S. Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Investigation of cobalt coordination environment under reaction conditions. **Journal of Catalysis**, v. 284, p. 77–89, 2011.

BARBERO, B. P.; GAMBOA, J. A.; CADÚS, L. E. Synthesis and characterisation of La_{1-x}Ca_xFeO₃ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. **Appl. Catal. B: Environmental**, v. 65, p. 21-30, 2006.

BATISTA, M. S.; SANTOS, R.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M.; TICIANELLI, E. A. Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol. **J. Power Sources**, v. 124, p. 99–103, 2003.

BELLIDO, J.D.A.; ASSAF, E.M. Nickel catalysts supported on ZrO₂, Y₂O₃-stabilized ZrO₂ and CaO-stabilized ZrO₂ for the steam reforming of ethanol: Effect of the support and nickel load. **Journal of Power Sources**, v. 177, p. 24–32, 2008.

BENITO, M.; PADILLA, R.; RODRÍGUEZ, L.; SANZ, J. L.; DAZA, L. Zirconia supported catalysts for bioethanol steam reforming: Effect of active phase and zirconia structure. **Journal of Power Sources**, v. 169, p. 167–176, 2007.

BSHISH, A.; YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B.; RAMAKRISHNAN, R.; EBSHISH, A. Steam-reforming of ethanol for hydrogen production. **Chemical Papers**, v.65, p. 251–266,

2011.

BREEN, J. P., BURCH, R., & COLEMAN, H. M. Metal catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.39, p. 65–74, 2002.

BSHISH, A.; YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B.; RAMAKRISHNAN, R.; EBSHISH, A. Steam-reforming of ethanol for hydrogen production. **Chemical Papers**, v.65, p. 251–266, 2011.

CHEN, H., YU, H., PENG, F., YANG, G., WANG, H., YANG, G., TANG, Y. Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over perovskite LaNiO₃. **Chemical Engineering Journal**, v.60, p. 333–339, 2010.

CHEN, S.Q.; LIU, Y. Perovskite LaFe_yNi_{1-y}O₃ supported nickel catalysts used for steam reforming of ethanol: The effect of the A site substitution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 4735 – 4746, 2009.

CIAMBELLI, P.; CIMINO, S.; LISI, L.; DE ROSSI, S.; FATICANTI, M.; MINELLI, G.; PORTA, P. AFeO₃ (A=La, Nd, Sm) and LaFe_{1-x}Mg_xO₃ perovskites as methane combustion and CO oxidation catalysts: structural, redox and catalytic properties. **Appl. Catal. B: Environmental**, v. 29, p. 239-250, 2001.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. **Wiley-VCH Weinheim**, p. 192-193, 2003.

COMAS, J.; MARIÑO, F.; LABORDE, M.; AMADEO, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 98, p. 61–68, 2004.

CRESPIN, M.; HALL, W. K. The surface chemistry of some perovskite oxides. **J. Catal.**, v. 69, p. 359-370, 1981.

JOHANSSON, M.; LEMMENS, P. Crystallography and chemistry of perovskites. **Arxiv.org**, 2005.

DELUGA, G. A.; SALGE, J. R.; SCHMIDT, L. D.; VERYKIOS, X. E. Renewable

Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming. **Science**, v. 303, p. 993-997, 2004.

DENIS, A.; GRZEGORCZYK, W.; GAC, W.; MACHOCKI, A. Steam reforming of ethanol over Ni/support catalysts for generation of hydrogen for fuel cell applications. **Catalysis Today**, v.137, p. 453–459, 2008.

DIAS, J. A.C.; ASSAF, J. M. Autothermal reforming of methane over Ni/_-Al₂O₃ catalysts: theenhancement effect of small quantities of noble metals. **Journal of Power Sources**, v. 130, p. 106–110, 2004.

DUPEYRAT, C.B.; VALDERRMA, G.; MENESES, A.; MARTINEZ, F.; BARRAUL, J.; TATIBOUQUET, J. M.; *Appl. Catal. A*, v. 248, p. 143 – 151, 2003.

DUPUIS, A. C. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes - a review. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 8, p. 929-961, 2005.

ECHCHAHEB, B.; KALIAGUINE, S.; ALAMDARI, H. Well dispersed Co⁰ by reduction of LaCoO₃ perovskite, **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 4, 2006

FAJARDO, H. V.; LONGO, E.; MEZALIRA, D.Z.; NUERNBERG, G.B.; ALMERINDO, G.I.; COLASOL, A.; PROBST, L.F.D.; GARCIA, I.T. Influence of support on catalytic behavior of nikel catalysts in the steam reforming of ethanol for hydrogenproduction. **Environ. Chem. Lett.** v. 8, p. 79–85, 2010.

FATSIKOSTAS, A. N.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of Hydrogen for Fuel Cells by Reformation of Biomass-Derived Ethanol. **Catal. Today**, v. 75, p. 145-155, 2002.

FATSIKOSTAS, A. N.; VERYKIOS, X. E. Reaction Network of Steam Reforming of Ethanol over Ni-Based Catalysts. **J. Catal.**, v. 225, p. 439-452, 2004.

FIERRO, V.; KLOUZ, V.; AKDIM, O.; MIRODATOS, C. Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications. **Catalysis Today**, v.75, p. 141–144, 2002.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogénea**. Lisboa: Gulbenkian, F. C. p.

76, 1989.

FISHTIK, I.; ALEXANDER A.; DATTA, R.; GEANA, D. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 25, p.31–45, 2000.

Frusteri, F.; Freni, S.; Spadaro, L.; Chiodo, V.; Bonura, G.; Donato, S.; Cavallaro, S. **Catal. Commun.**, v.5, 611, 2004.

GALLEGO, J.; MONDRAGONB, F.; BATIOOT-DUPEYRATA, C. Simultaneous production of hydrogen and carbon nanostructured materials from ethanol over LaNiO_3 and LaFeO_3 perovskites as catalyst precursors. **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p. 73–79, 2013.

GALETTI, A. E.; GOMEZ, M. F.; ARRUA, L. A.; MARCHI, A. J.; ABELLO, M. C. Study of CuCoZnAl oxide as catalyst for the hydrogen production from ethanol reforming. **Catalysis Communications**, v.9, p. 1201–1208, 2008.

GALLUCCI, F.; TOSTI, S.; BASILE, A. Pd-Ag tubular membrane reactors for methane dry reforming: a reactive method for CO_2 consumption and H_2 production. **Journal of Membrane Science**, v. 317, p. 96–105, 2008.

GARCIA, E. Y.; LABORDE, M. A. Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.16, p. 307–312, 1991.

GARCIA, J. S. **Perovskitas preparadas pelo método citrato como catalisadores para a reação de redução de NO com CO**. Tese de doutorado – Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP), São Carlos - SP, 2003.

GARCIA, S. R. **Catalisadores de $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ para reforma a vapor do etanol: Estudo do efeito do método de preparação**. Dissertação de mestrado – Pós graduação em Engenharia Química – Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos (DEQ-UFSCar), São Carlos - SP, 2009.

GOLDWASSER, M. R.; RIVAS, M. E.; LUGO, M. L. Combined methane reforming in

presence of CO₂ and O₂ over LaFe_{1-x}Co_xO₃ mixed oxide perovskites as catalysts precursors. **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 106-113, 2005.

HOFFER, B.W.; LANGEVELD, A.D. VAN; JANSSENS, J.-P.; BONNE, R.L.C.; LOK, C.M.; Moulijn, J.A. Stability of Highly Dispersed Ni/Al₂O₃ Catalysts: Effects of Pretreatment. **Catalysis**, v. 192, p. 432 – 440, 2000.

HUANG, L.; BASSIR, M.; KALIAGUINE, S. Reducibility of Co³⁺ in perovskite type LaCoO₃ and promotion of copper on the reduction of Co³⁺ in perovskite type oxides. **Applied Surface Science**, v. 243, p. 360–375, 2005.

IONASHIRO M. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**. Editora Giz, pg.25, 2004.

JI, Y.; ZHAO, Z.; DUAN, A.; JIANG, G.; LIU, J. Comparative Study on the Formation and Reduction of Bulk and Al₂O₃-Supported Cobalt Oxides by H₂-TPR Technique. **Physical Chemistry C**, v. 113, p. 7186–7199, 2009.

WANG, W.; WANG Y. Q. Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol for hydrogen generation. **Int. J. Energy Res.**, v. 32, p. 1432–1443, 2008.

KADDOURI, A.; MAZZOCCHIA, C. A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming. **Catalysis Communications**, v.5, p. 339–345, 2004.

LAGO, R.; BINI, G.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Partial oxidation of Methane to Synthesis Gas using LnCoO₃ Perovskites as Catalysts Precursors. **Journal of Catalysis**, v. 167, p. 198-209, 1997.

LIBERATORI, J. W.; C.,RIBEIRO, R. U.; ZANCHET, D.; NORONHA, F. B.; BUENO, J. M. C. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. **Applied. Catalysis A: General**, v.327, p. 197–204, 2007.

LIGURAS D. K.; KONDARIDES D. I.; VERYKIOS X. E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. **Applied Catalysis**

B: Environmental, v. 43, p. 345–54, 2003.

LIN, S.S.Y.; KIM, D.H.; HA, S.Y. **Appl. Catal. A**, v. 355, p. 69–77, 2009.

LIMA, R. K. C. **Perovskitas contendo lantânio, ferro e cobalto – Melhoramento de propriedades texturais via síntese por nanomoldagem e avaliação como catalisadores na redução de NO com CO**. 2008. 134 páginas. Tese de doutorado - Programa de Engenharia Química - UFSCar, São Carlos-SP, 2008.

LIMA, S. M.; ASSAF, J. M.. **Anais 12° Congresso Brasileiro de Catálise**, Angra dos Reis, Brasil, 2003.

LLORCA, J.; DALMON, J.-A.; DE LA PISCINA, P. R.; HOMS, N. In Situ Magnetic Characterisation of Supported Cobalt Catalysts under Steam Reforming of Ethanol. **Appl. Catal.**, v. 243, p.261-269, 2003.

LLORCA, J.; DE LA PISCINA, P. R.; SALES, J.; HOMS, N. Direct the reaction in excess steam. At the end of the WGS Production of Hydrogen from Ethanolic Aqueous Solutions over Oxide Catalysts. **Chem. Commun.**, p. 641-642, 2001.

LLORCA, J.; HOMS, N.; SALES, J.; DE LA PISCINA, P. R. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. **J. Catal.**, v. 209, p. 306-317, 2002.

MATTOS, L. V.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; NORONHA, F. B. Production of Hydrogen from Ethanol: Review of Reaction. Mechanism and Catalyst Deactivation. **Chem. Rev.**, v.112, p.4094–4123, 2012

MERINO, N. A.; BARBERO, B. P.; GRANGE, P.; CADÚS, L. E. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane. **Journal Catalysis**, v.231, p.232-244, 2005.

MOURA, F. C. C.; TRISTÃO, J. C.; LAGO, R. M.; MARTEL, R. $\text{LaFe}_x\text{Mo}_y\text{Mn}_z\text{O}_3$ perovskite as catalyst precursors for the CVD synthesis of carbon nanotubes, **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 846-854, 2008.

NAKAMURA, J.; TANAKA, K.; TOYSHIMA, I. **Journal of Catalysis**. n.108, p. 55, 1987.

Perovskite Perfect Lattice. Disponível em: <
<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/publications/theses/levy/Chapter3.pdf>> Acesso em: jan. 2013

NITADORI, T.; MURAMATSU, M.; MISONO, M. 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, p. 3831-3837, 1988. *apud* Toniolo, F. S., 2010.

PAN, C.; LIU, Y.; CAO, F. Synthesis and growth mechanism of carbon nanotubes and nanofibers from ethanol flames. **Micron**, v. 35, p. 461–468, 2004.

PROFETI, L. P. R.; TICINELLI, E. A.; ASSAF E. M. Co/ Al_2O_3 catalysts promoted with noble metals for production of hydrogen by methane steam reforming. **Fuel**, v. 87, p. 2076–81, 2008.

PROFETI, L. P. R.; TICIANELLI, E. A.; ASSAF, E. M.; Production of hydrogen by ethanol steam reforming on Co/ Al_2O_3 catalysts: Effect of addition of small quantities of noble metals. **Journal of Power Sources**, v. 175, p. 482–489, 2008.

RIBEIRO, R. U.; LIBERATORI, J. W. C.; WINNISHOFER, H.; BUENO, J. M. C.; ZANCHET, D. Colloidal Co nanoparticles supported on SiO_2 : synthesis, characterization and catalytic properties for steam reforming of ethanol. **Appl. Catal. B. Environ.**; v. 91, p. 670-8, 2009.

ROCHA, S. M. R. da. **Síntese e caracterização de precursores para catalisadores termicamente estáveis à base de lantanídeos pelo método sol – gel**. 2005. 101 páginas. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais)- Ipen, São Paulo, 2006.

SCHMAL, Martin. Preparação de Catalisadores. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. p. 125 – 179.

SEKINE, Y.; NAKAZAWA Y.; OYAMA K.; SHIMIZU T.; OGO S. Effect of small amount of Fe addition on ethanol steam reforming over Co/ Al_2O_3 catalyst. **Applied Catalysis A:**

General, v. 472, p. 113–122, 2014.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, **Acta Crystallographica**, A32, p. 751-767, 1976. Apud Toniolo, F. S., 2010.

SILVA, R. R. C. M. **Estudo do efeito SMSI em Co/Nb₂O₅ na Síntese de Fischer-Tropsch**. Tese de doutorado - Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1992.

SONG, H.; ZHANG, L.; WATSON, R. B.; BRADEN, D.; OZKAN, U. S. Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts. **Catalysis Today**, v.129, p. 346–354, 2007

SPINICCI, R.; TOFANARIA, A.; DELMASTROB, A.; MAZZAB, D.; RONCHETTIB, S. Catalytic properties of stoichiometric and non-stoichiometric LaFeO₃ perovskite for total oxidation of methane. **Materials Chemistry and Physics**, v. 76, p. 20–25, 2002.

SUN, J.; QIU, X. P.; WU, F.; ZHU, W. T. H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 30, p. 437–452, 2005.

SUN, X.; LI, Y.; Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, p. 597–601, 2004.

TANABE, E. Y. **Óxidos do tipo perovskitas para reações de decomposição direta de NO e redução de NO com CO**. Dissertação de mestrado – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos - SP, 2006.

TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L.; TASCÓN, J. M. D.; Structure and reactivity of perovskite-type oxides. **Advances in Catalysis**, v. 36, p. 237, 1989.

Textos científicos.com. Los sólidos iónicos: Disponível em <<http://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/enlace-ionico/solidos-ionicos>> Acesso em: jun. 2014.

TRANE-RESTRUP, R.; DAHL, S.; JENSEN, A . D. Steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts: Effect of feed composition on catalyst stability. **I n t e r n a t i o n a l journal of hydrogen energy xxx**, I e I2, 2 0 1 4.

THERDTHIANWONG, A.; SAKULKOAKIET, T.; THERDTHIANWONG, S. Hydrogen Production by Catalytic Ethanol Steam Reforming. **Science Asia**, v. 27, p. 193-198, 2001.

TONIOLO, F. S. **Óxidos mistos do tipo perovskita ara a geração de gás de síntese**. Tese de doutorado - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, COPPE (UFRJ), Rio de Janeiro - RJ, 2010.

VALLE, B.; ARAMBURU, B.; REMIRO, A.; BILBAO, J.; GAYUBO, A. G. Effect of calcination/reduction conditions of Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ catalyst on its activity and stability for hydrogen production by steam reforming of raw bio-oil/ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.147, p. 402-410, 2014.

VASUDEVA, K.; MITRA, N.; UMASANKAR, P.; DHINGRA, S. C.. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 21, p. 13–18, 1996.

VERYKIOS, X. E. Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, p. 1045 – 1063, 2003.

VOGELAAR, B.M.; LANGEVELD, A.D. VAN., KOOYMAN, P.J.; LOK, C.M.; BONNÉ, R.L.C.; MOULIJN, J.A. Stability of metal nanoparticles formed during reduction of alumina supported nickel and cobalt catalysts. **Catalysis Today**, v. 163, p. 20–26. 2011.

APÊNDICE A

LaNiO₃ – sintetizado pelo método citrato

➤ Cálculo do NiO

Dados:

MM: 74,69 g.mol⁻¹ = 74,69.10³ mg.mol⁻¹

Área TPR-H₂ (em ~430 °C): 6,13x10⁻⁶ mol

NiO + H₂ → Ni⁰ + H₂O (Equação 1)

De acordo com a estequiometria da Equação 1, 1 mol de NiO consome 1 mol H₂. Portanto a massa de NiO é:

$$74,69 \times 10^3 \text{ mg.mol}^{-1} \cdot 6,13 \times 10^{-6} \text{ mol} = 0,46 \text{ mg de NiO}$$

Massa do catalisador LaNiO₃ = 10,0 mg – 0,46 mg = 9,54 mg

Determinação da deficiência de oxigênio em LaNiO₃:

A) $LaNi_{1-2\delta}^{+3}Ni_{2\delta}^{+2}O_{3-\delta} \rightarrow B)LaNiO_{2,5} \rightarrow C) LaNiO_{1,5}$

A') $LaNi_{3\delta}^{+3}O_{3-\delta} \rightarrow B')LaNiO_{1,5}$

➤ Balanço de cargas: $LaNi_{1-2\delta}^{+3}Ni_{2\delta}^{+2}O_{3-\delta}$ cujo $O_{3-\delta} = O_{3-0\delta}$. A deficiência de oxigênio (-O_δ) representa 2 e⁻, pois a valência do oxigênio é -2. Essa deficiência faz com que parte do níquel esteja reduzido a Ni⁺². Assim, como 1δ oxigênio oxida 2 átomos de Ni, podemos representar o níquel como $Ni_{1-2\delta}^{+3}Ni_{2\delta}^{+2}$ e $Ni_{3\delta}^{+3}$.

➤ Etapas de redução: no esquema acima, na etapa de A→B: Ni⁺³ reduz para Ni⁺², e na etapa B→C: redução do Ni⁺² para Ni⁰. Na etapa de A'→B': Ni⁺³ reduz para Ni⁰.

➤ Cálculo do excesso de oxigênio (δ): (3 - δ) – 1,5 = E, onde E: oxigênio removido

Dados: número de moles obtido no TPR-H₂:

$$3,16 \times 10^{-5} + 7,65 \times 10^{-6} + 1,53 \times 10^{-5} = 5,45 \times 10^{-5} \text{ mols}$$

Massa molecular do LaNiO₃: 245,60 g.mol⁻¹

$$E = \frac{5,45 \times 10^{-5} \text{ mols} \cdot 245,6 \times 10^3 \text{ mg.mol}^{-1}}{9,54 \text{ mg da amostra}}$$

$$E = 1.4$$

Como $(3 - \delta) - 1,5 = E$, e $E=1,4$, teremos:

$$- \delta = -3+1,5+E$$

$$\delta = 0,1$$

Então: $\text{LaNiO}_{3-\delta} \rightarrow \text{LaNiO}_{3-0,1} \rightarrow \text{LaNiO}_{2,9}$

Teor de Ni^{+2} e Ni^{+3} :

$$\text{Ni}^{+3} = 3\delta \rightarrow 3 \cdot (0,1) = 0,3 \rightarrow 30\%$$

$$\text{Assim: } 100\% - 30\% = 70\%$$

$$\text{Ni}^{+3} = 1 - 2\delta \rightarrow (1 - 2(0,1)) \times 0,7 = 0,56 \rightarrow 56\%$$

Então:

$$\text{Ni}^{+3} = 30\% + 56\% = 86\%$$

$$\text{Ni}^{+2} = 2\delta \rightarrow (2 \cdot (0,1)) \times 0,7 = 0,14 \rightarrow 14\%$$

LaCoO₃ – sintetizado pelo método citrato

➤ **Cálculo do CoO**

Dados:

MM: 74,69 g.mol⁻¹ = 74,93.10³ mg.mol⁻¹

Área TPR-H₂ (em ~350 °C): 5,56 x 10⁻⁵ mol

CoO + H₂ → Co⁰ + H₂O (Equação 1)

De acordo com a estequiometria da Equação 1, 1 mol de CoO consome 1 mol H₂. Portanto a massa de CoO é:

$$74,93 \times 10^3 \text{ mg.mol}^{-1} \cdot 5,56 \times 10^{-5} \text{ mol} = 4,16 \text{ mg de NiO}$$

Massa do catalisador LaCoO₃ = 23,0 mg – 4,16 mg = 18,84 mg de LaCoO₃

Determinação da deficiência de oxigênio em LaCoO₃:

A) LaCo_{1-2δ}⁺³CoO_{3-δ} → B) LaCoO_{2,5} → C) LaCoO_{1,5}

A') LaCo_{3δ}⁺³O_{3-δ} → B') LaCoO_{1,5}

➤ Balanço de cargas: LaCo_{1-2δ}⁺³CoO_{3-δ} cujo O_{3-δ} = O_{3-0δ}. A deficiência de oxigênio (-O_δ) representa 2 e⁻, pois a valência do oxigênio é -2. Essa deficiência faz com que parte do cobalto esteja reduzido a Co⁺². Assim, como 1δ oxigênio oxida 2 átomos de Co, podemos representar o cobalto como Co_{1-2δ}⁺³Co_{2δ}⁺² e Co_{3δ}⁺³

➤ Etapas de redução: no esquema acima, a etapa de A→B: todo o Co⁺³ reduz para Co⁺², e na etapa B→C: a redução do Co⁺² para Co⁰. Na etapa de A'→B': Co⁺³ reduz para Co⁰.

➤ Cálculo do excesso de oxigênio (δ): (3 - δ) - 1,5 = E, onde E: oxigênio removido

Dados: número de moles obtido no TPR-H₂:

$$4,77 \times 10^{-5} + 1,8 \times 10^{-5} + 3,6 \times 10^{-5} = 1,02 \times 10^{-4} \text{ mols}$$

Massa molecular do LaCoO₃: 245,83 g.mol⁻¹

$$E = \frac{2,10 \times 10^{-4} \text{ mols} \cdot 245,83 \times 10^3 \text{ mg.mol}^{-1}}{18,84 \text{ mg da amostra}}$$

$$E = 1,3$$

Como (3 - δ) - 1,5 = E, e E=1,3, teremos:

$$-\delta = -3 + 1,5 + E$$

$$\delta = 0,2$$

Então: $\text{LaCoO}_{3-\delta} \rightarrow \text{LaCoO}_{3-0,2} \rightarrow \text{LaCoO}_{2,8}$

Teor de Co^{+2} e Co^{+3} :

$$\text{Co}^{+3} = 3\delta \rightarrow 3 \cdot (0,2) = 0,6 \rightarrow 60\%$$

Assim: $100\% - 60\% = 40\%$

$$\text{Co}^{+2} = 1 - 2\delta \rightarrow (1 - 2(0,2)) \times 0,4 = 0,24 \rightarrow 24\%$$

Então:

$$\text{Co}^{+3} = 60\% + 24\% = 84\%$$

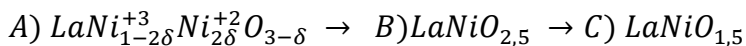
$$\text{Co}^{+2} = 2\delta \rightarrow (2 \cdot (0,2)) \times 0,4 = 0,16 \rightarrow 16\%$$

LaNiO₃ – sintetizado pelo método de precipitação

Não foi identificado pico de NiO, assim:

Massa do catalisador LaNiO₃ = 40,0 mg

Determinação da deficiência de oxigênio em LaNiO₃:



- Balanço de cargas: $LaNi_{1-2\delta}^{+3}Ni_{2\delta}^{+2}O_{3-\delta}$ cujo $O_{3-\delta} = O_{3-0\delta}$. A deficiência de oxigênio ($-O_{\delta}$) representa $2e^{-}$, pois a valência do oxigênio é -2. Essa deficiência faz com que parte do níquel esteja reduzido a Ni^{+2} . Assim, como 1δ oxigênio oxida 2 átomos de Ni, podemos representar o níquel como $Ni_{1-2\delta}^{+3}Ni_{2\delta}^{+2}$.
- Etapas de redução: no esquema acima, a etapa de A→B: todo o Ni^{+3} reduz para Ni^{+2} , e na etapa B→C: a redução do Ni^{+2} para Ni^0 .
- Cálculo do excesso de oxigênio (δ): $(3 - \delta) - 1,5 = E$, onde E: oxigênio removido

Dados: número de moles obtido no TPR-H₂:

$$6,71 \times 10^{-5} + 1,56 \times 10^{-4} = 2,23 \times 10^{-4} \text{ mols}$$

Massa molecular do LaNiO₃: 245,60 g.mol⁻¹

$$E = \frac{2,23 \times 10^{-4} \text{ mols} \cdot 245,6 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{mol}^{-1}}{40,0 \text{ mg da amostra}}$$

$$E = 1,38$$

Como $(3 - \delta) - 1,5 = E$, e $E=1,38$, teremos:

$$-\delta = -3+1,5+E$$

$$\delta = 0,12$$

Então: $LaNiO_{3-\delta} \rightarrow LaNiO_{3-0,1} \rightarrow LaNiO_{2,9}$

Teor de Ni^{+2} e Ni^{+3} :

$$Ni^{+3} = 1 - 2\delta \rightarrow 1 - 2(0,12) = 0,76 \rightarrow 76\%$$

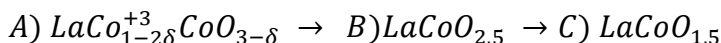
$$Ni^{+2} = 2\delta \rightarrow 2(0,12) = 0,24 \rightarrow 24\%$$

LaCoO₃ – sintetizado pelo método de precipitação

Não foi identificado pico de CoO, assim:

Massa do catalisador LaCoO₃ = 40,0 mg

Determinação da deficiência de oxigênio em LaCoO₃:



- Balanço de cargas: $LaCo_{1-2\delta}^{+3}CoO_{3-\delta}$ cujo $O_{3-\delta} = O_{3-0\delta}$. A deficiência de oxigênio ($-O_{\delta}$) representa $2e^{-}$, pois a valência do oxigênio é -2. Essa deficiência faz com que parte do cobalto esteja reduzido a Co^{+2} . Assim, como 1δ oxigênio oxida 2 átomos de Co, podemos representar o cobalto como $Co_{1-2\delta}^{+3}Co_{2\delta}^{+2}$ e
- Etapas de redução: no esquema acima, a etapa de A→B: todo o Co^{+3} reduz para Co^{+2} , e na etapa B→C: a redução do Co^{+2} para Co^0 .
- Cálculo do excesso de oxigênio (δ): $(3 - \delta) - 1,5 = E$, onde E: oxigênio removido

Dados: número de moles obtido no TPR-H₂:

$$6,63 \times 10^{-5} + 1,40 \times 10^{-4} = 2,06 \times 10^{-4} \text{ mols}$$

Massa molecular do LaCoO₃: 245,83 g.mol⁻¹

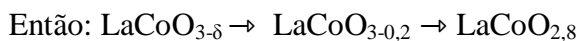
$$E = \frac{2,06 \times 10^{-4} \text{ mols} \cdot 245,83 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{mol}^{-1}}{40,0 \text{ mg da amostra}}$$

$$E = 1,27$$

Como $(3 - \delta) - 1,5 = E$, e $E=1,27$, teremos:

$$-\delta = -3 + 1,5 + E$$

$$\delta = 0,23$$



Teor de Co^{+2} e Co^{+3} :

$$Co^{+3} = 1 - 2\delta \rightarrow 1 - 2(0,23) = 0,54 \rightarrow 54\%$$

$$Co^{+2} = 2\delta \rightarrow 2(0,23) = 0,46 \rightarrow 46\%$$

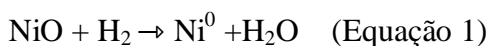
LaNiO₃/γ-Al₂O₃

➤ Cálculo do NiO

Dados:

$$\text{MM: } 74,69 \text{ g.mol}^{-1} = 74,69 \cdot 10^3 \text{ mg.mol}^{-1}$$

$$\text{Área TPR-H}_2: 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$



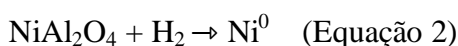
$$74,69 \cdot 10^3 \text{ mg.mol}^{-1} \cdot 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 3,6 \text{ mg de NiO}$$

➤ Cálculo do NiAl₂O₄

Dados:

$$\text{MM: } 74,69 \text{ g.mol}^{-1} = 161,0 \cdot 10^3 \text{ mg.mol}^{-1}$$

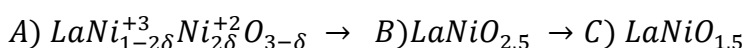
$$\text{Área TPR-H}_2 \text{ (em } \sim 430 \text{ }^\circ\text{C): } (2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol})$$



$$161,0 \cdot 10^3 \text{ mg.mol}^{-1} \cdot (2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}) = 3,54 \text{ mg de NiAl}_2\text{O}_4$$

$$\text{Massa do catalisador LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 26,6 \text{ mg} - (3,6 + 3,54) \text{ mg} = 19,4 \text{ mg}$$

Determinação da deficiência de oxigênio em LaNiO₃/γ-Al₂O₃:



➤ Balanço de cargas: $\text{LaNi}_{1-2\delta}^{+3}\text{Ni}_{2\delta}^{+2}\text{O}_{3-\delta}$ cujo $\text{O}_{3-\delta} = \text{O}_{3-0\delta}$. A deficiência de oxigênio ($-\text{O}_\delta$) representa $2 e^-$, pois a valência do oxigênio é -2 . Essa deficiência faz com que parte do níquel esteja reduzido a Ni^{+2} . Assim, como 1δ oxigênio oxida 2 átomos de Ni, podemos representar o níquel como $\text{Ni}_{1-2\delta}^{+3}\text{Ni}_{2\delta}^{+2}$.

➤ Etapas de redução: no esquema acima, a etapa de A→B: todo o Ni^{+3} reduz para Ni^{+2} , e na etapa B→C: a redução do Ni^{+2} para Ni^0 .

➤ Cálculo do excesso de oxigênio (δ): $(3 - \delta) - 1,5 = E$, onde E: oxigênio removido

Dados: número de moles obtido no TPR-H₂:

$$5,05 \cdot 10^{-5} + 2,15 \cdot 10^{-5} + 4,3 \cdot 10^{-5} = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ mols}$$

Massa molecular do LaNiO₃: $245,60 \text{ g.mol}^{-1}$

$$E = \frac{1,15 \times 10^{-4} \text{ mols} \cdot 245,6 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{mol}^{-1}}{19,4 \text{ mg da amostra}}$$

$$E = 1,4$$

Como $(3 - \delta) - 1,5 = E$, e $E=1,4$, teremos:

$$-\delta = -3 + 1,5 + E$$

$$\delta = 0,1$$

Então: $\text{LaNiO}_{3-\delta} \rightarrow \text{LaNiO}_{3-0,1} \rightarrow \text{LaNiO}_{2,9}$

Teor de Ni^{+2} e Ni^{+3} :

$$\text{Ni}^{+3} = 3\delta \rightarrow 3 \cdot (0,1) = 0,3 \rightarrow 30\%$$

$$\text{Assim: } 100\% - 30\% = 70\%$$

$$\text{Ni}^{+3} = 1 - 2\delta \rightarrow (1 - 2(0,1)) \times 0,7 = 0,56 \rightarrow 56\%$$

Então:

$$\text{Ni}^{+3} = 30\% + 56\% = 86\%$$

$$\text{Ni}^{+2} = 2\delta \rightarrow (2 \cdot (0,1)) \times 0,7 = 0,14 \rightarrow 14\%$$

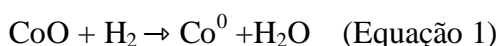
LaCoO₃/γ-Al₂O₃

➤ **Cálculo do CoO**

Dados:

MM: $74,69 \text{ g.mol}^{-1} = 74,93 \times 10^3 \text{ mg.mol}^{-1}$

Área TPR-H₂: $3,06 \times 10^{-5} \text{ mol}$



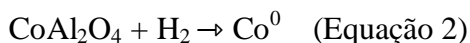
$74,93 \times 10^3 \text{ mg.mol}^{-1} \cdot 3,06 \times 10^{-5} \text{ mol} = 2,29 \text{ mg de CoO}$

➤ **Cálculo do CoAl₂O₄**

Dados:

MM: $74,69 \text{ g.mol}^{-1} = 176,89 \times 10^3 \text{ mg.mol}^{-1}$

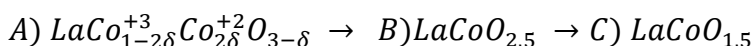
Área TPR-H₂ (em ~430 °C): $6,27 \times 10^{-6} \text{ mol}$



$176,89 \times 10^3 \text{ mg.mol}^{-1} \cdot 6,27 \times 10^{-6} \text{ mol} = 1,1 \text{ mg de CoAl}_2\text{O}_4$

Massa do catalisador LaCoO₃/γ-Al₂O₃ = $25,0 \text{ mg} - (2,30 - 1,1) \text{ mg} = 21,7 \text{ mg}$

Determinação da deficiência de oxigênio em LaCoO₃/γ-Al₂O₃:



➤ Balanço de cargas: $\text{LaCo}_{1-2\delta}^{+3}\text{Co}_{2\delta}^{+2}\text{O}_{3-\delta}$ cujo $\text{O}_{3-\delta} = \text{O}_{3-0\delta}$. A deficiência de oxigênio ($-\text{O}_\delta$) representa $2 e^-$, pois a valência do oxigênio é -2. Essa deficiência faz com que parte do níquel esteja reduzido a Co^{+2} . Assim, como 1δ oxigênio oxida 2 átomos de Co, podemos representar o níquel como $\text{Co}_{1-2\delta}^{+3}\text{Co}_{2\delta}^{+2}$.

➤ Etapas de redução: no esquema acima, a etapa de A→B: todo o Co^{+3} reduz para Co^{+2} , e na etapa B→C: a redução do Co^{+2} para Co^0 .

➤ Cálculo do excesso de oxigênio (δ): $(3 - \delta) - 1,5 = E$, onde E: oxigênio removido

Dados: número de moles obtido no TPR-H₂:

$74,47 \times 10^{-5} + 2,75 \times 10^{-5} + 5,50 \times 10^{-5} = 12,7 \times 10^{-5} \text{ mols}$

Massa molecular do LaCoO₃: $245,83 \text{ g.mol}^{-1}$

$$E = \frac{12,72 \times 10^{-5} \text{ mols} \cdot 245,83 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{mol}^{-1}}{21,7 \text{ mg da amostra}}$$

$$E = 1,4$$

Como $(3 - \delta) - 1,5 = E$, e $E=1,4$, teremos:

$$-\delta = -3 + 1,5 + E$$

$$\delta = 0,1$$

Então: $\text{LaCoO}_{3-\delta} \rightarrow \text{LaCoO}_{3-0,1} \rightarrow \text{LaCoO}_{2,9}$

Teor de Co^{+2} e Co^{+3} :

$$\text{Co}^{+3} = 3\delta \rightarrow 3 \cdot (0,1) = 0,3 \rightarrow 30\%$$

$$\text{Assim: } 100\% - 30\% = 70\%$$

$$\text{Co}^{+2} = 1 - 2\delta \rightarrow (1 - 2(0,1)) \times 0,7 = 0,56 \rightarrow 56\%$$

Então:

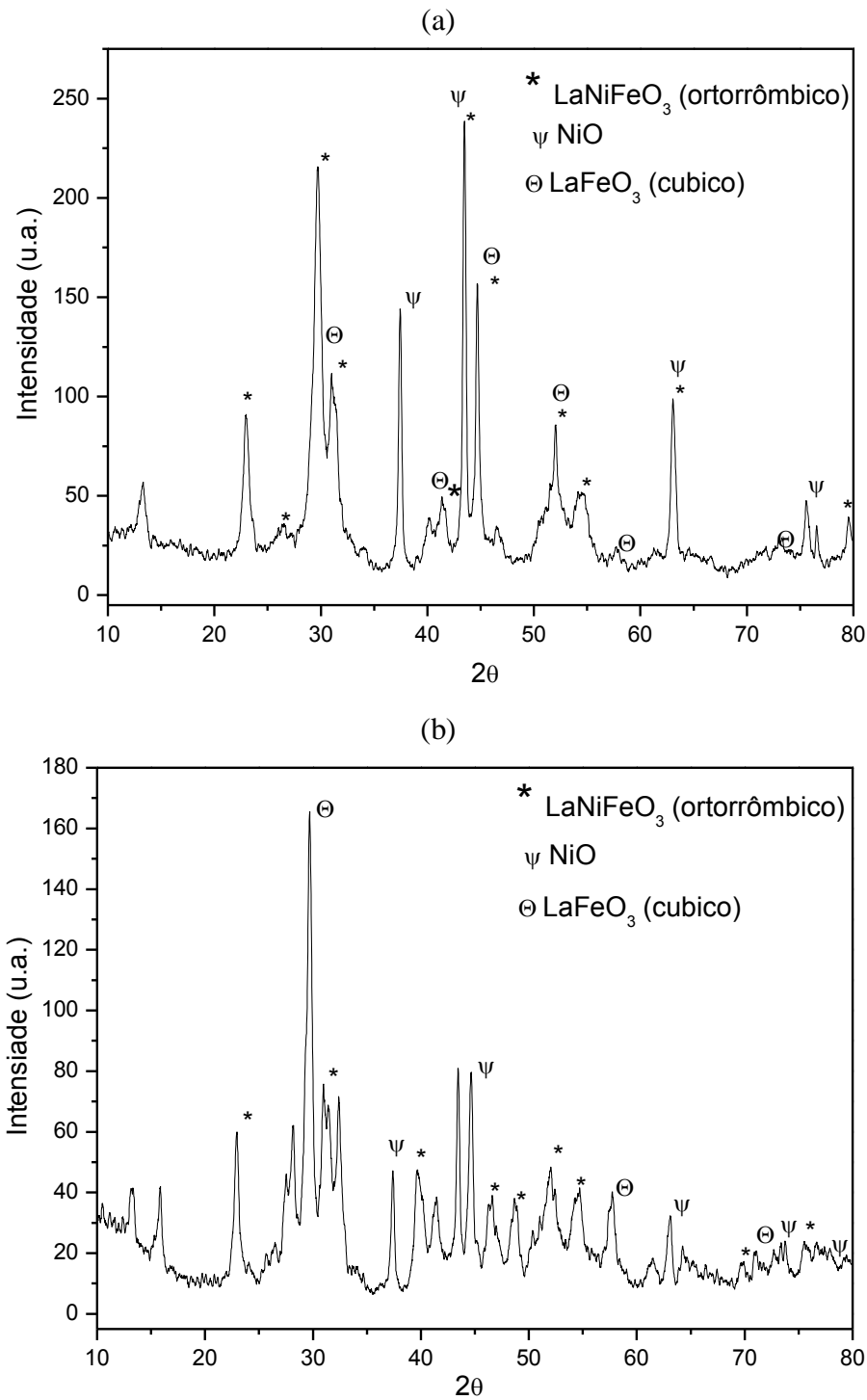
$$\text{Co}^{+3} = 30\% + 56\% = 86\%$$

$$\text{Co}^{+2} = 2\delta \rightarrow (2 \cdot (0,1)) \times 0,7 = 0,14 \rightarrow 14\%$$

APÊNDICE B

DRX das perovskitas substituídas por ferro sintetizadas pelo método citrato

Figura 96. Difratogramas das amostras (a)- $\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$; (b)- $\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$; e (c)- $\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$, sintetizadas pelo método citrato.



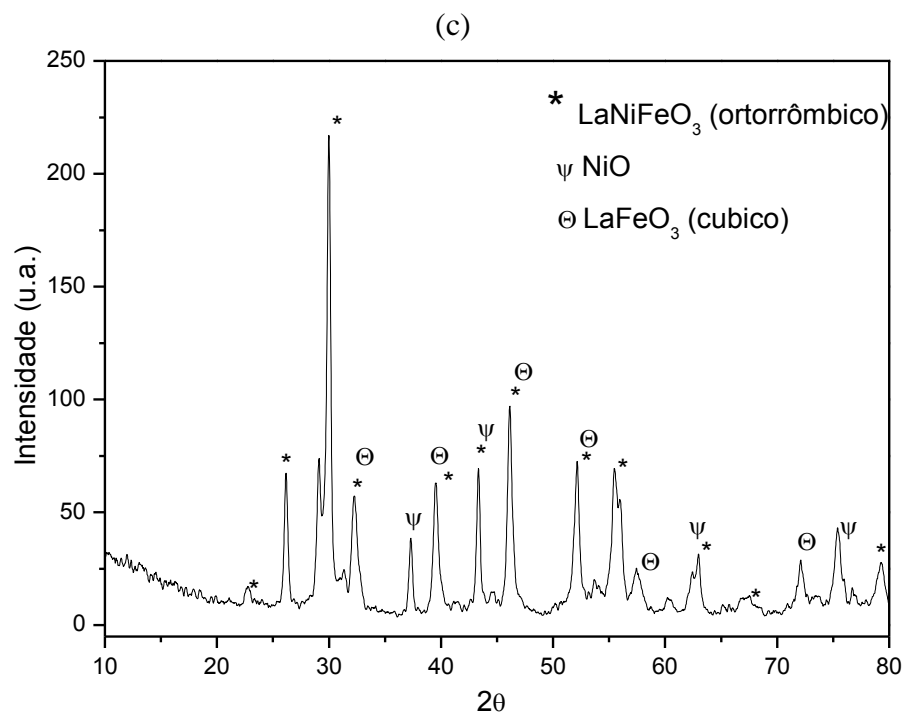
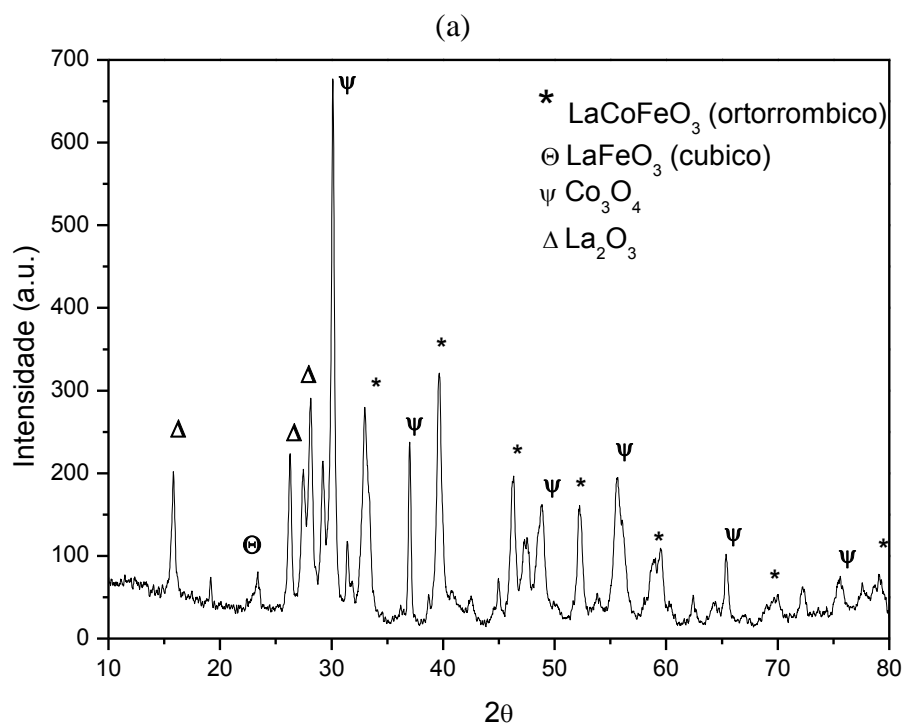
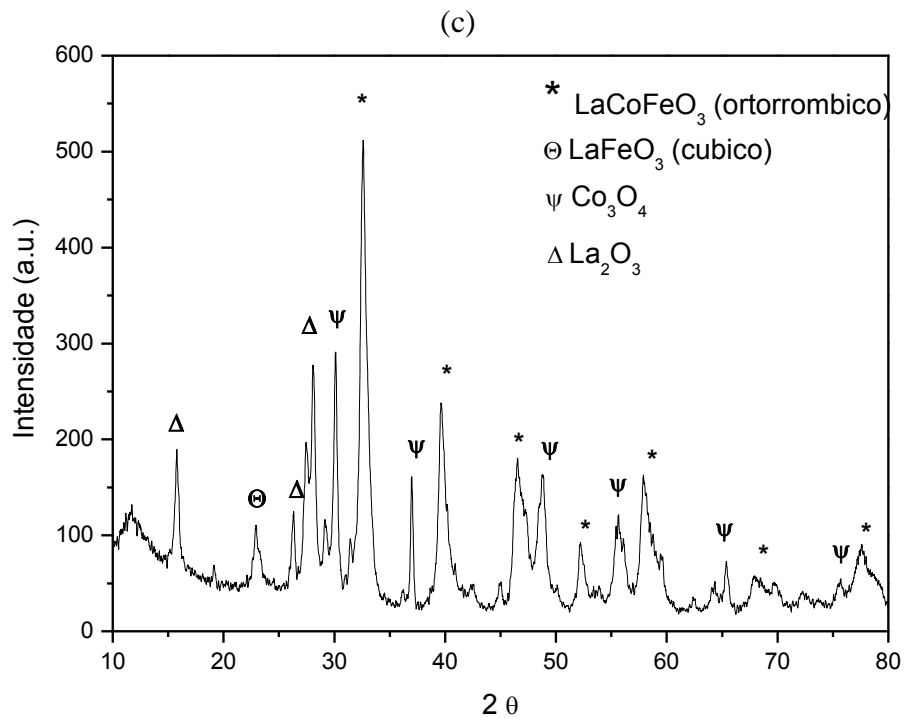
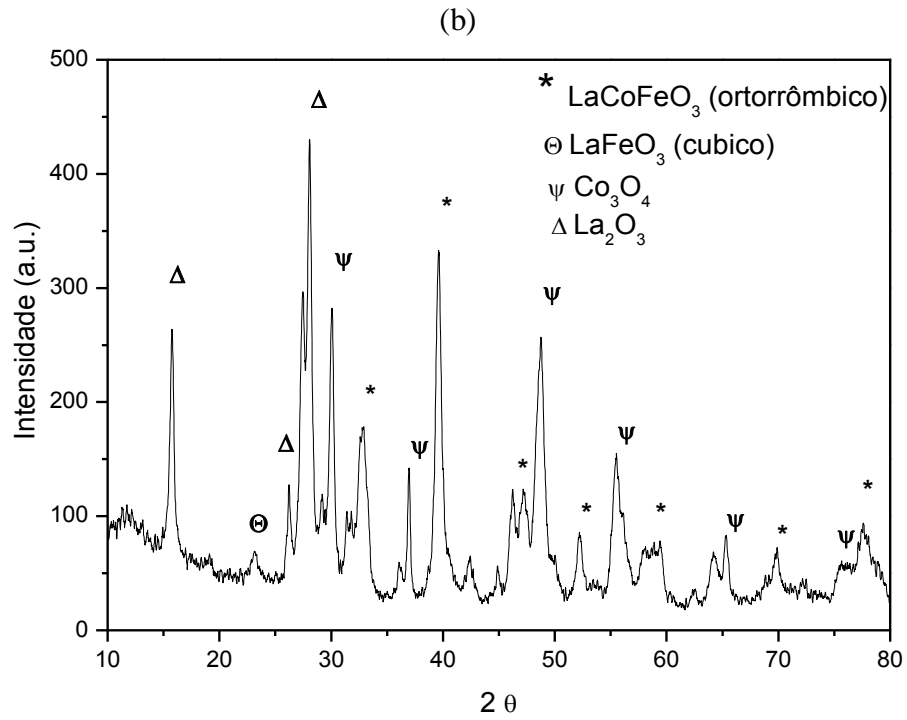


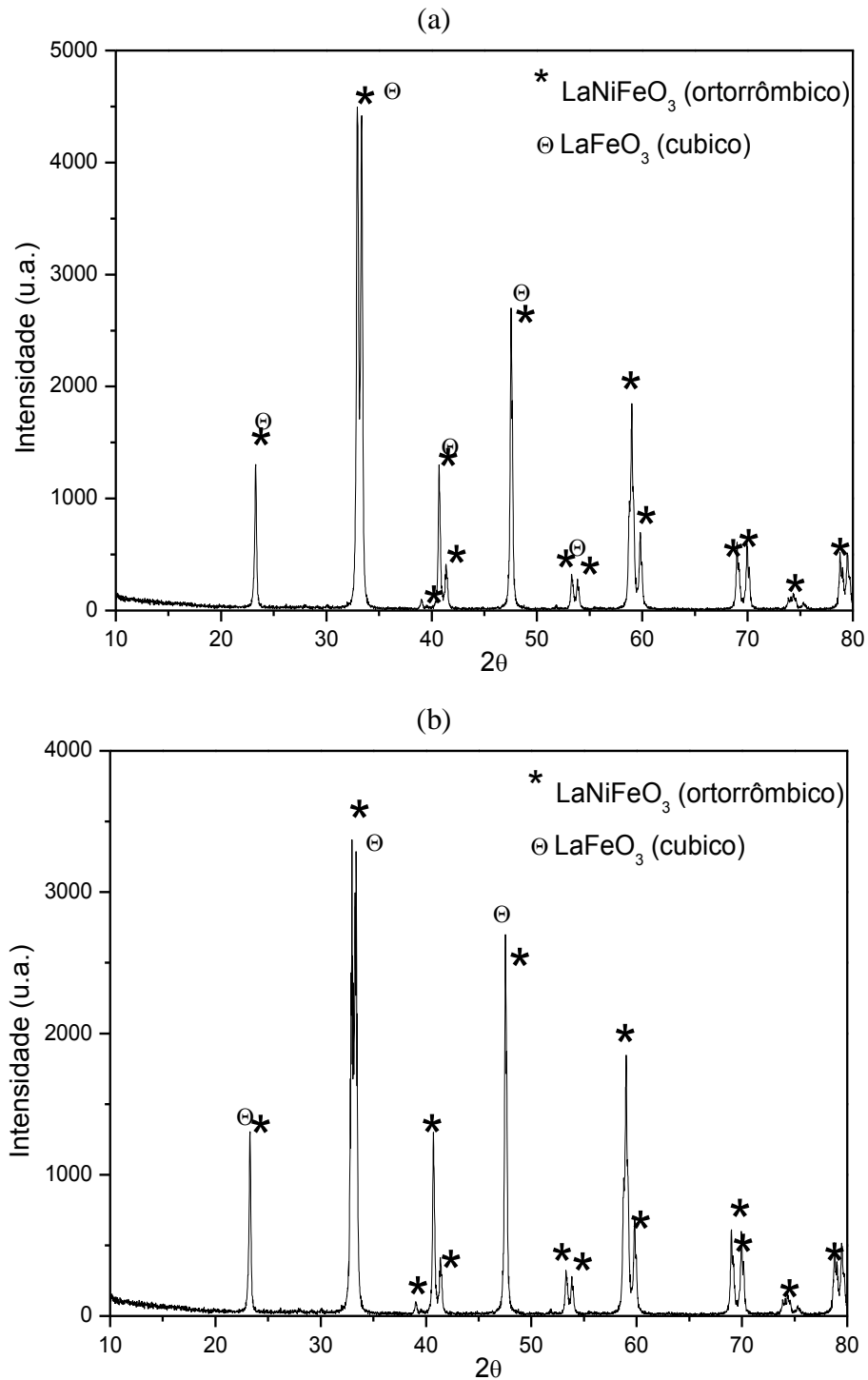
Figura 97. Difratomogramas das amostras (a)- $\text{LaCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$; (b)- $\text{LaCo}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$; e (c)- $\text{LaCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$, sintetizadas pelo método citrato.





DRX das perovskitas substituídas por ferro sintetizadas pelo método de precipitação

Figura 98. Difratomogramas das amostras (a)- $\text{LaNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$; (b)- $\text{LaNi}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$; e (c)- $\text{LaNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$, sintetizadas pelo método de precipitação.



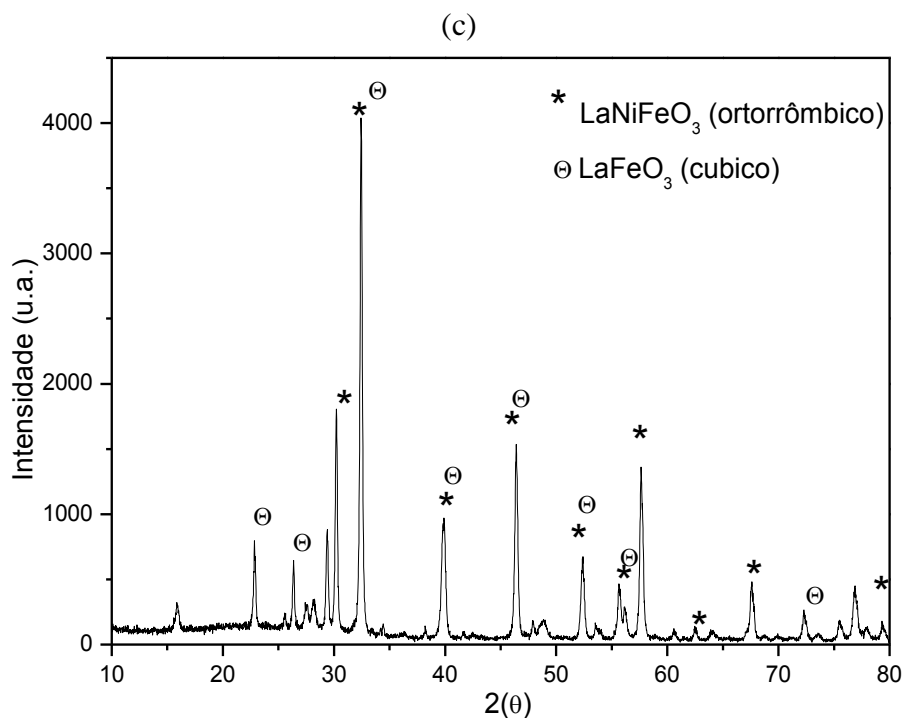
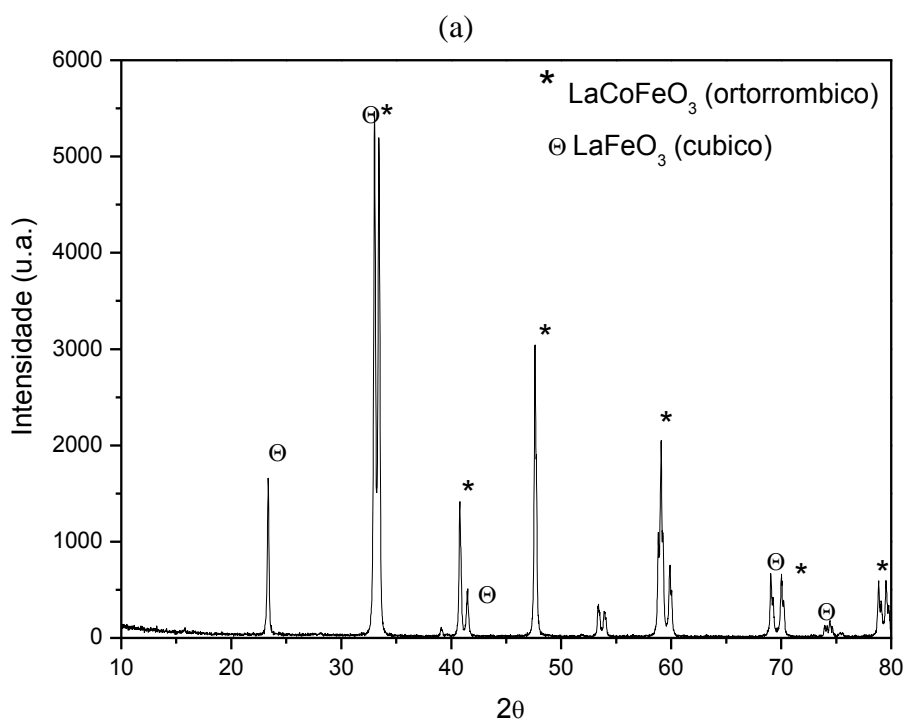
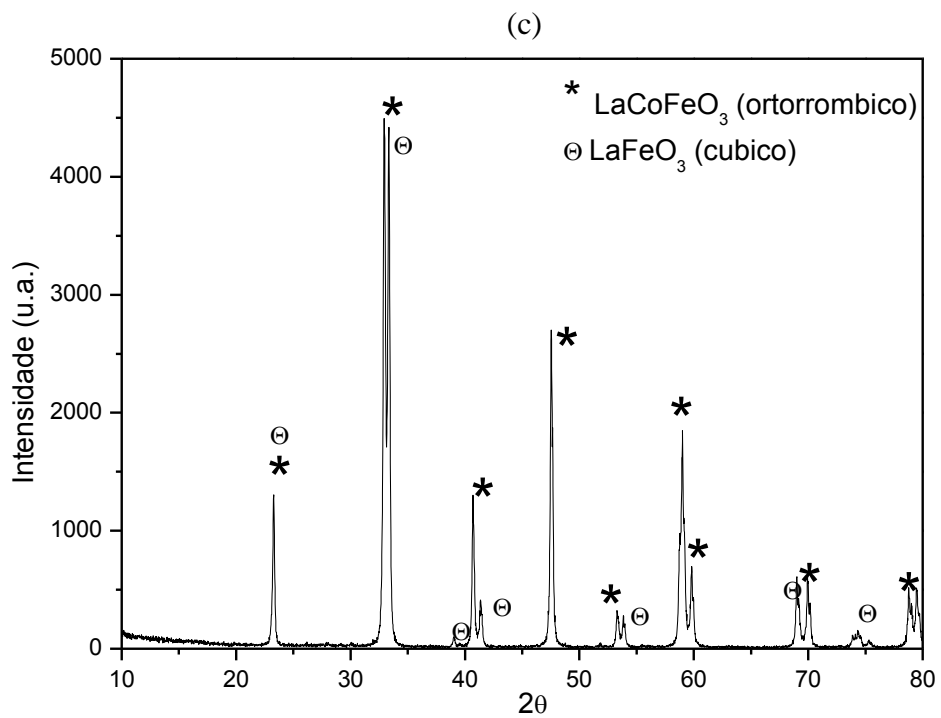
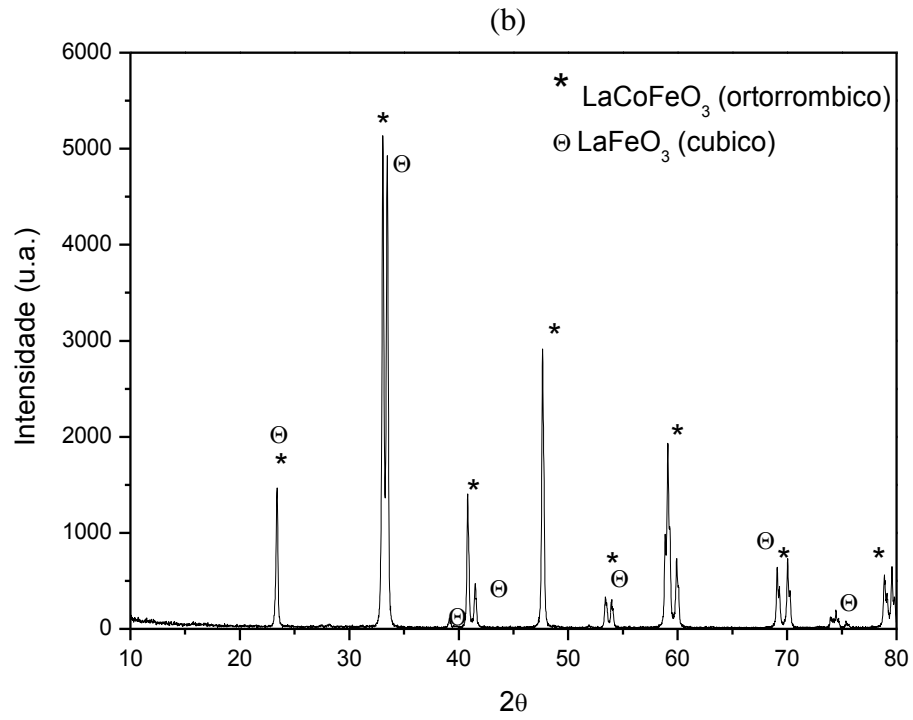


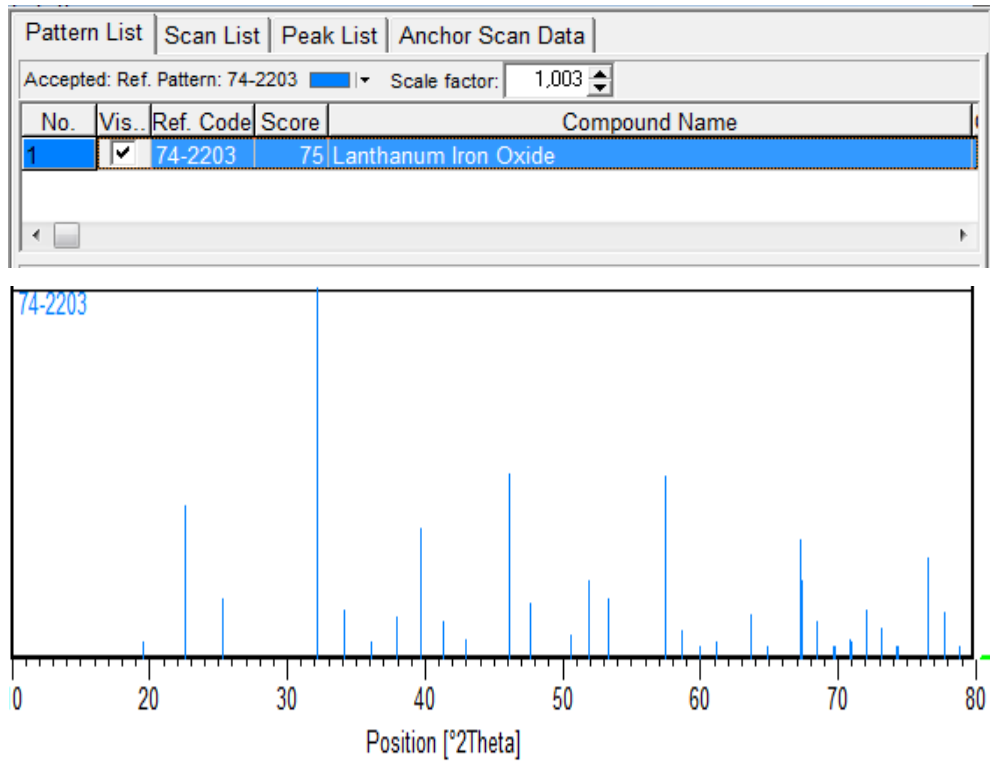
Figura 99. Difratomogramas das amostras (a)-LaCo_{0,98}Fe_{0,02}O₃; (b)-LaCo_{0,93}Fe_{0,07}O₃; e (c)-LaCo_{0,80}Fe_{0,20}O₃, sintetizadas pelo método de precipitação.

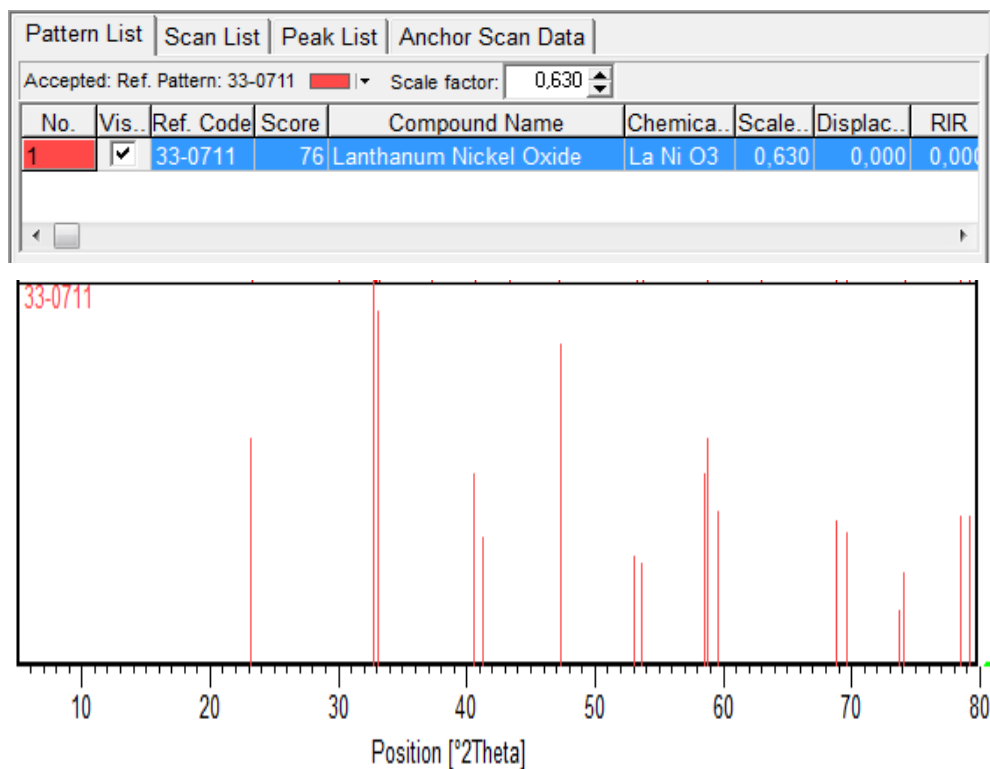
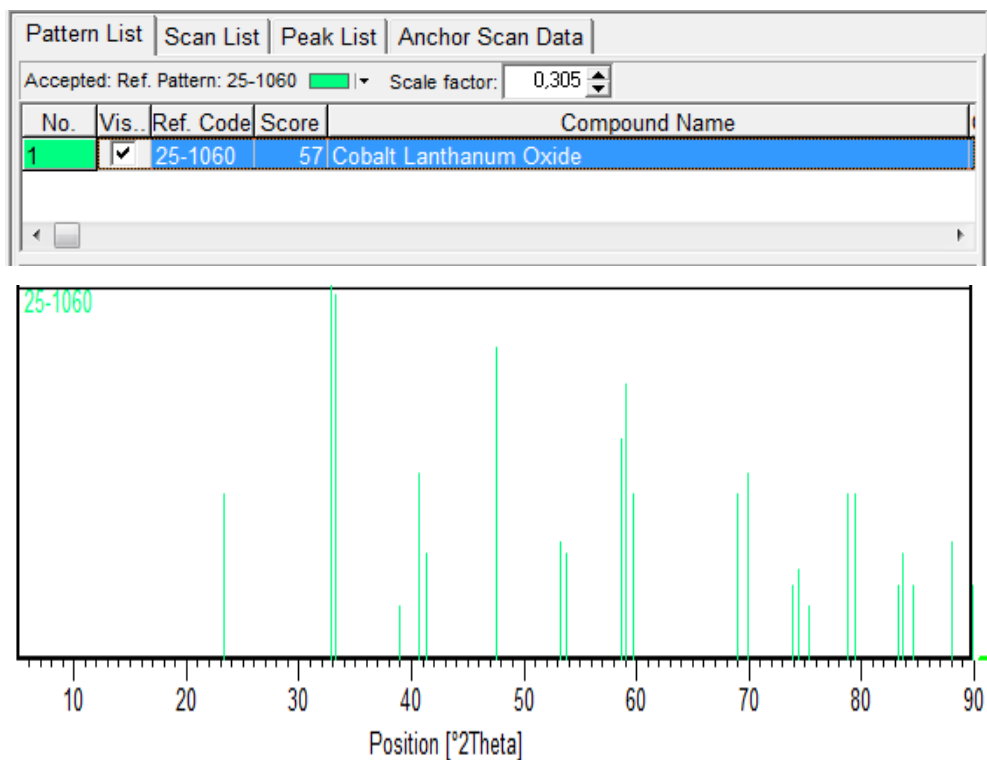


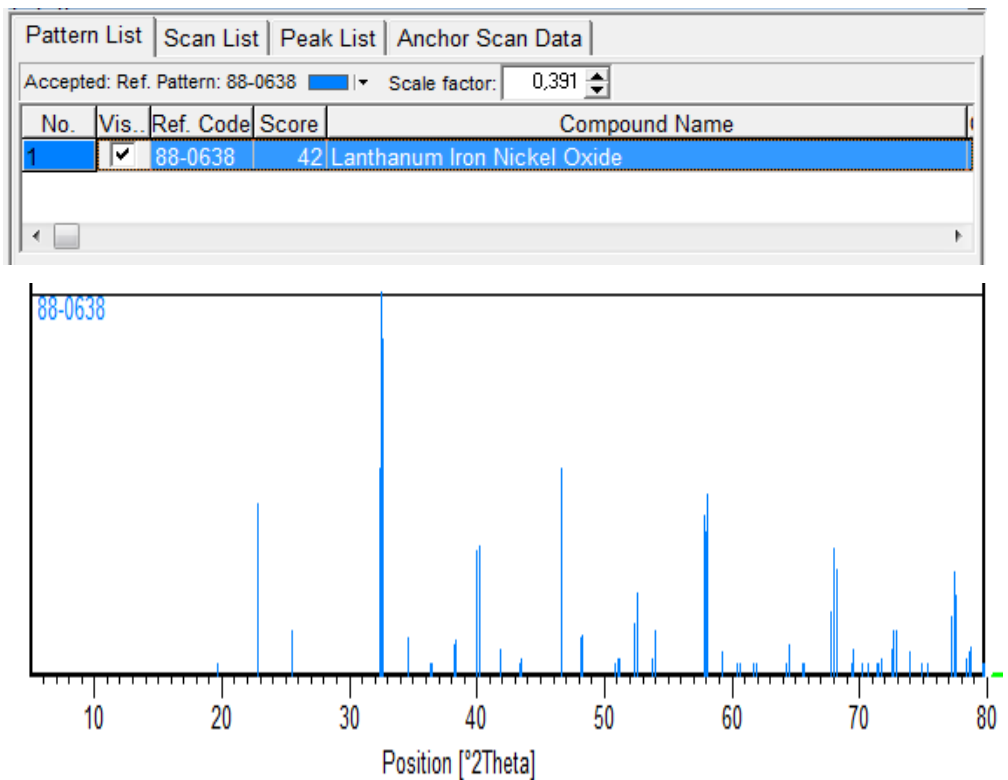
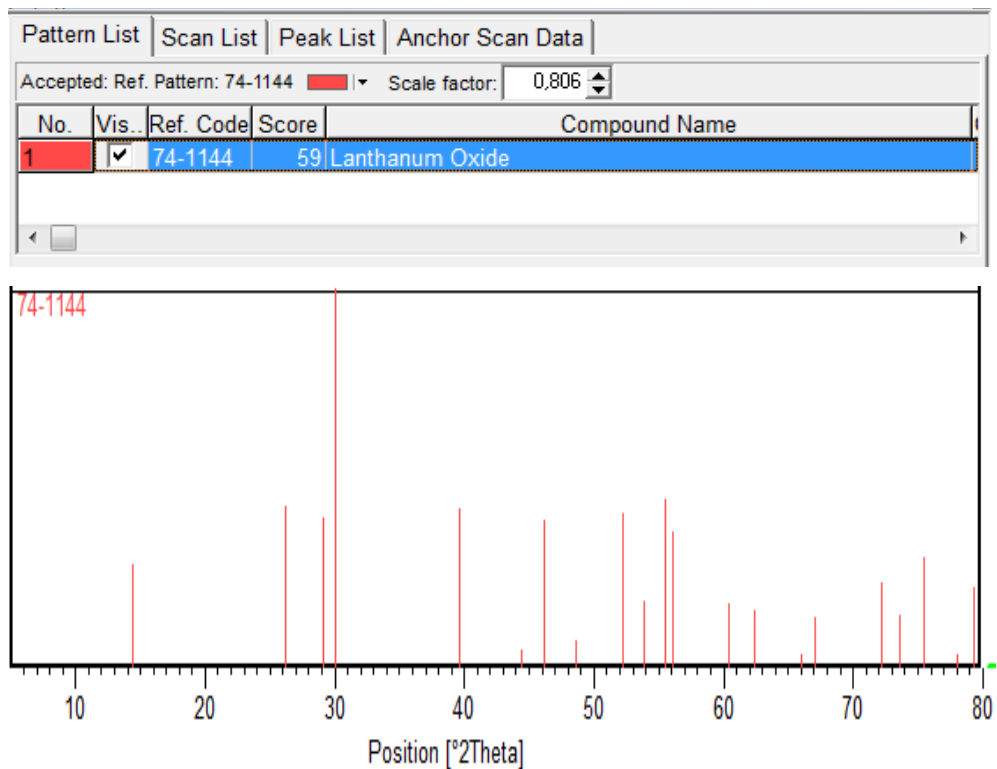


ANEXO A

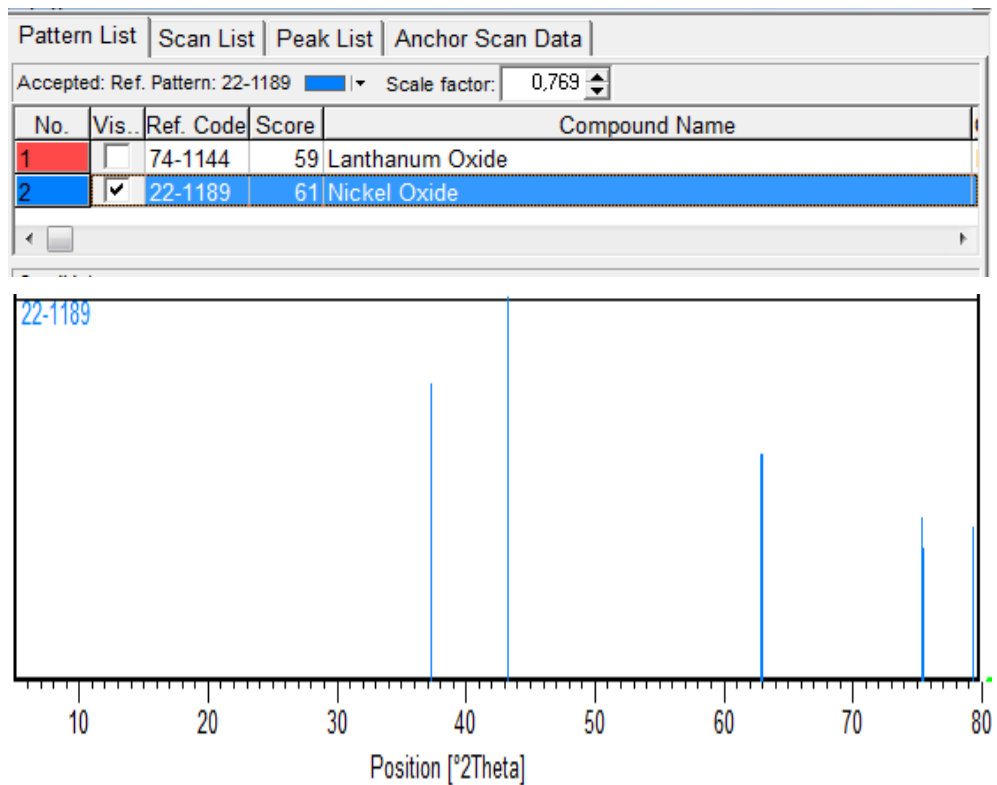
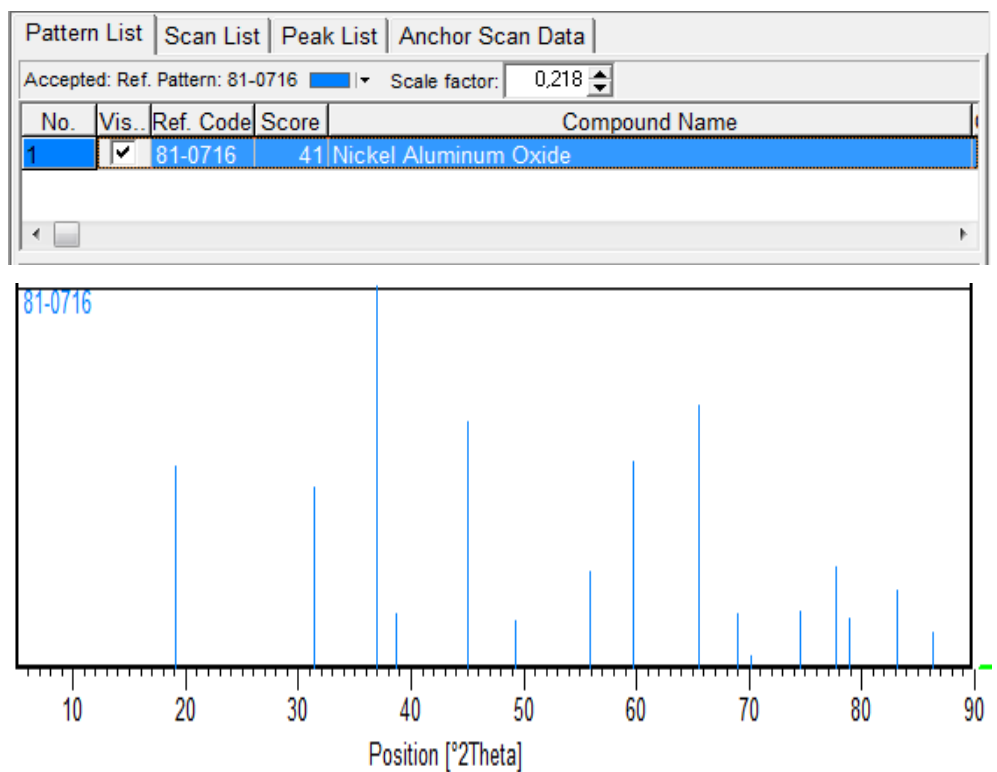
Padrões de DRX

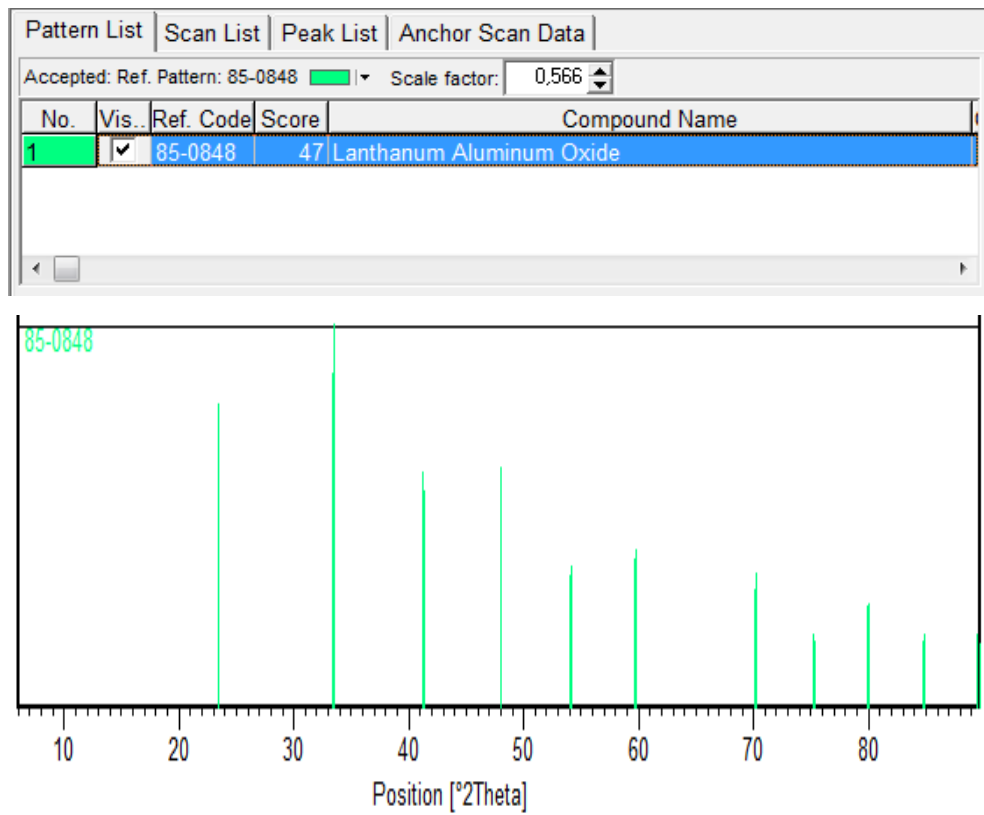
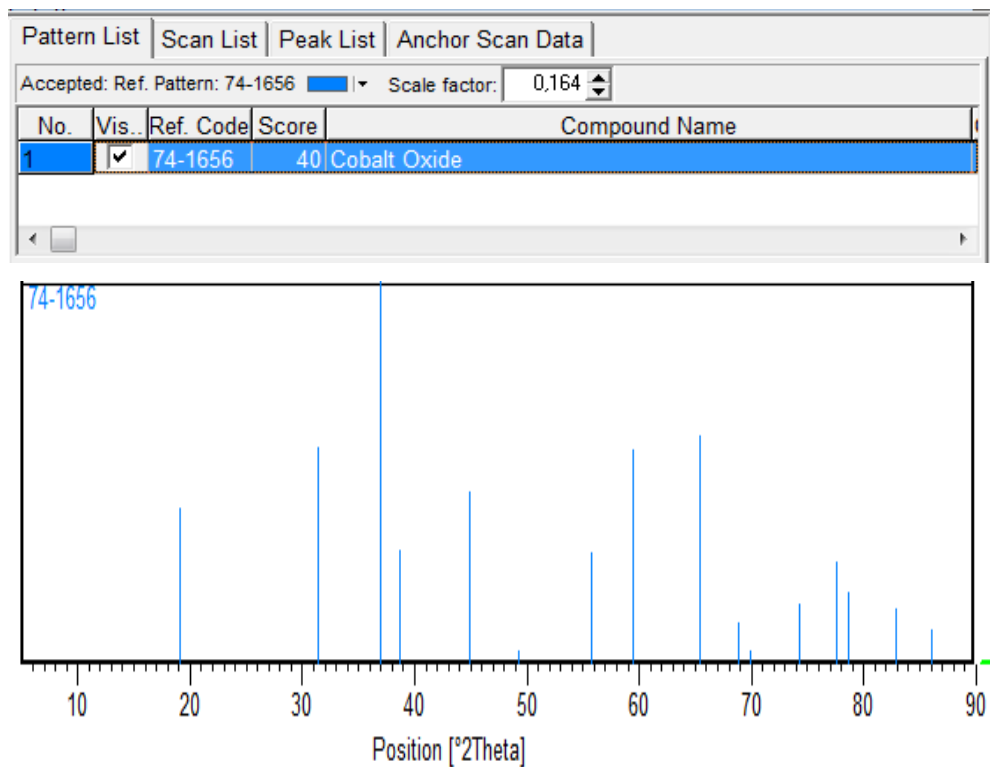
Óxido de Lantânio e Ferro – LaFeO_3 

Óxido de Lantânio e Níquel – LaNiO₃Óxido de Lantânio e Cobalto – LaCoO₃

Óxido de Níquel Ferro e Lantânio – LaNiFeO_3 Óxido de Lantânio – La_2O_3 

Óxido de Níquel - NiO

Aluminato de Níquel – NiAl₂O₄

Aluminato de Lantânio – LaAlO_3 Óxido de Cobalto - CoO 

Alumina – Al₂O₃