

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

**Produção de Hidrogênio por reforma a vapor e oxidativa do
etanol utilizando óxidos do tipo perovskita**

SILMARA RODRIGUES GARCIA

**SÃO CARLOS
2013**

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

Produção de Hidrogênio por reforma a vapor e oxidativa do
etanol utilizando óxidos do tipo perovskita

Silmara Rodrigues Garcia

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Mansur Assaf

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

G216ph Garcia, Silmara Rodrigues.
Produção de hidrogênio por reforma a vapor e oxidativa do etanol utilizando óxidos do tipo perovskita / Silmara Rodrigues Garcia. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
134 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Catálise heterogênea. 2. Etanol. 3. Hidrogênio. 4. Reforma à vapor. 5. Perovskita. I. Título.

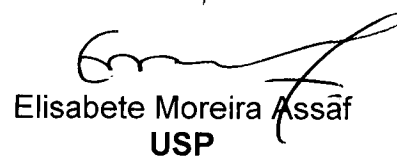
CDD: 660.2844 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **SILMARA RODRIGUES GARCIA**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 17 DE OUTUBRO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:



José Mansur Assaf
Orientador / UFSCar



Elisabete Moreira Assaf
USP



Cristhiane Guimarães Maciel Reis
UFSJ



Luiz Fernando de Moura
UFSCar



Patrícia Moreira Lima
UFSCar

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus**, por ter me dado fé, paciência e sabedoria nos momentos que pensei em desistir.

Ao **Prof. Dr. José Mansur Assaf**, pela orientação tranquila e principalmente pela paciência, compreensão, apoio e incentivo dedicados durante este trabalho.

Aos meus pais **Salime Garcia e Maria da Conceição Rodrigues Garcia**, pelo amor incondicional e que, mesmo de longe, se fizeram presentes durante todo o tempo.

À minha irmã **Taís**, que mesmo distante sempre me ajudou com incentivo e companheirismo.

À minha sobrinha e afilhada **Letícia**, por perdoar as minhas longas ausências.

À minha madrinha Tia Graça (*in memorian*) que foi minha grande incentivadora.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, pelo incentivo e carinho.

À Professora Dra. Elisabete M. Assaf pela oportunidade de fazer a análise de TPD-H₂ no laboratório do IQSC-USP.

À Alessandra, técnica do laboratório da catálise no IQSC, pela disposição, atenção e ajuda para realização e discussão das análises.

Aos colegas de orientação, **Tati, Janete, Cris e Patrícia**, pela boa vontade em ajudar, pela amizade e pela colaboração durante este trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Catálise pela colaboração e pela convivência.

Às minhas primas **Cátia e Patrícia** pelas palavras incentivadoras durante o curso.

À **Fernanda** que sempre esteve ao meu lado presente nos momentos mais difíceis do curso, pelo carinho e compreensão.

Aos técnicos **Rômulo**, pela ajuda com o TPR, e **Espanhol**, pela importante colaboração nas análises de BET, por estarem sempre dispostos a ajudar.

À minha amiga **Patrícia Kelly** pela força e carinho desde a graduação.

Ao **CNPq e à Capes** pelo apoio financeiro.

*"O criador não dá a você o desejo de fazer o que
você não têm capacidade para fazer."
(Orison S. Marden)*

RESUMO

Neste trabalho foram avaliadas as atividades dos catalisadores do tipo perovskita LaCoO_3 , frente à reação de reforma a vapor e oxidativa do etanol. Devido à baixa área superficial, característica esta dos óxidos do tipo perovskita, esses catalisadores foram suportados em Al_2O_3 , ZrO_2 e $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os catalisadores não suportados foram preparados pelos métodos citrato e precipitação, já os suportados receberam o preparo necessário pelo método deposição-precipitação. Para a caracterização dos sólidos, as técnicas utilizadas foram as seguintes: Difração de Raios-X pelo método do pó (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Redução à Temperatura Programada com H_2 (RTP- H_2), Adsorção de Nitrogênio pelo método B.E.T., Difração de Raios X *in situ*, Espectroscopia Raman, Microscopia eletrônica de transmissão, Microscopia eletrônica de varredura e Dessorção de hidrogênio a temperatura programada – TPD- H_2 e Análises Termogravimétricas. A preparação dos catalisadores pelas rotas de precipitação e citrato apresentou resultados eficientes para a obtenção dos óxidos do tipo perovskita. Os catalisadores suportados apresentaram valores de área superficial maiores do que os não suportados, uma vez que nesses últimos houve a formação de outras fases óxidas, devido às interações suporte-perovskita ou suporte-metal, verificadas pela diminuição no grau de redução, via análises de RTP. Os catalisadores não suportados, calcinados a 700, 800 e 900°C, apresentaram melhor atividade para a reação de reforma oxidativa, se comparados aos suportados. Estes últimos, por sua vez, apresentaram melhor atividade catalítica diante da reação de reforma oxidativa em relação à reforma a vapor do etanol. Por meio das análises obtidas pela Difração de Raios X *in situ*, realizadas durante a RTP- H_2 e durante ensaios reacionais, observou-se que o catalisador $20\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, preparado pelo método 2 - deposição-precipitação apresentou tamanho menor de cristalito de cobalto durante as reações de reforma a vapor e oxidativa *in situ*, sugerindo uma melhor dispersão metálica. O catalisador não suportado LaCoO_3 , preparado pelo método de precipitação e calcinado a 700°C, apresentou menor formação de coque diante da reação de reforma oxidativa do etanol. Entre os suportados, o composto $20\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$ foi o que apresentou menor formação de coque nessa mesma

reação. Os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura, realizadas após a reação oxidativa de espectroscopia Raman e Análises Termogravimétrica, sugerem que o catalisador não suportado LaCoO_3 preparado por precipitação e calcinado a 700°C , assim como o catalisador suportado $20\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$ apresentaram menor formação de carbono.

Palavras-chave: Reforma. Etanol. Hidrogênio. Perovskita.

ABSTRACT

This paper assesses the catalytic activities of LaCoO_3 perovskite towards the steam reforming oxidative reaction of ethanol. Due to the low surface area which is commonly found on perovskite-type oxides, these were supported on Al_2O_3 , ZrO_2 and $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. The unsupported catalysts were prepared by precipitation and citrate methods whilst the supported catalysts were prepared by deposition-precipitation. The techniques employed to characterize the solids were: X-ray diffraction by the powder method (DRX), X-Ray Fluorescence (FRX) Programmed Temperature Reduction with H_2 (RTP- H_2) Nitrogen Adsorption by B.E.T. method, X-ray Diffraction *in situ*, Raman spectroscopy, transmission electronic microscopy, scanning electronic microscopy, hydrogen desorption at programmed temperature-TPD- H_2 and Thermogravimetric Analysis. The preparation of the catalysts by precipitation and citrate routes proved to be efficient to obtain the perovskite type oxides. The supported catalysts showed surface area values larger than the unsupported ones, as there was the formation of other oxidase phases due to stand-perovskite or metal support interactions, as observed by the decreasing of reduction degree, through RTP analysis. The unsupported catalysts calcined at 700, 800 and 900 °C presented the best activity for oxidative reforming reaction than the supported ones. These, in turn, showed better catalytic activity towards the oxidative reforming reaction in relation to steam reforming of ethanol. By the X-ray Diffraction analysis *in situ* performed during the RTP- H_2 and reaction tests, it was observed that the $20\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst prepared by method 2 - deposition-precipitation - showed lower size of crystallite of cobalt during the steam reforming reactions and oxidation *in situ*, therefore suggesting a better metal dispersion. The unsupported LaCoO_3 catalyst prepared by precipitation method and calcined at 700°C showed less coke formation towards the oxidative reaction of reforming of ethanol. Among the supported compounds the $20\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$ showed the lowest coke formation in the same reaction. The analysis of scanning electron microscopy performed after the oxidative reaction, Raman spectroscopy the and Thermogravimetric Analysis, suggests that the unsupported LaCoO_3 catalyst prepared by precipitation and calcined at 700°C and the supported $20\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$ catalyst showed lower carbon formation.

Keywords: Reform. Ethanol. Hydrogen. Perovskite.

Lista de Figuras

Figura 1 -	Cela unitária da estrutura perovskita cúbica (ABO_3).....	26
Figura 2 -	Esquema do processo de preparação dos catalisadores não suportados pelo método precipitação.....	51
Figura 3 -	Esquema do processo de preparação dos catalisadores não suportados. (Método Citrato).....	53
Figura 4 -	Esquema do processo de preparação do suporte pelo método de precipitação.....	55
Figura 5 -	Esquema do processo de preparação dos catalisadores suportados pelo método deposição-precipitação.....	56
Figura 6 -	Esquema do processo de preparação dos catalisadores suportados $LaCoO_3/ZrO_2$ pelo método deposição-precipitação.....	57
Figura 7 -	Esquema do processo de preparação dos catalisadores suportados $LaCoO_3/ZrO_2-Al_2O_3$ pelo método deposição-precipitação.....	58
Figura 8 -	Fluxograma da linha de reação.....	67
Figura 9 -	Esquema da montagem do reator para os ensaios catalíticos.....	68
Figura 10 -	Difratograma $LaCoO_3$ nas condições de calcinação a $700^\circ C$ pelo método precipitação.....	72
Figura 11 -	Difratograma $LaCoO_3$ nas condições de calcinação a $800^\circ C$ pelo método precipitação.....	72
Figura 12 -	Difratograma $LaCoO_3$ nas condições de calcinação a $900^\circ C$ pelo método precipitação.....	73
Figura 13 -	Difratograma $LaCoO_3$ nas condições de calcinação a $700^\circ C$ pelo método citrato.....	73
Figura 14 -	Difratograma $LaCoO_3$ nas condições de calcinação a $800^\circ C$ pelo método citrato.....	74
Figura 15 -	Difratograma $LaCoO_3$ nas condições de calcinação a $900^\circ C$ pelo método citrato.....	74
Figura 16 -	Difratograma $\lambda-Al_2O_3$ método precipitação calcinado a $650^\circ C$	75

Figura 17 - Difratoograma 20LaCoO ₃ /λ-Al ₂ O ₃ método deposição precipitação calcinado a 800°C.....	76
Figura 18 - Difratoograma 20LaCoO ₃ /λ-Al ₂ O ₃ método deposição precipitação calcinado a 800°C.....	77
Figura 19 - Difratoograma 20LaCoO ₃ /ZrO ₂ método deposição precipitação calcinado a 800°C.....	78
Figura 20 - Difratoograma 20LaCoO ₃ /ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ método deposição precipitação calcinado a 800°C.....	78
Figura 21 - Perfil de TPR para o catalisador LaCoO ₃ pelo método precipitação calcinado a 700°C.....	84
Figura 22 - Perfil de TPR para o catalisador LaCoO ₃ pelo método citrato calcinado a 700°C.....	84
Figura 23 - Perfil de TPR para o catalisador LaCoO ₃ pelo método precipitação calcinado a 800°C.....	85
Figura 24 - Perfil de TPR para o catalisador LaCoO ₃ pelo método citrato calcinado a 800°C.....	85
Figura 25- Perfil de TPR para o catalisador LaCoO ₃ pelo método precipitação calcinado a 900°C.....	86
Figura 26 - Perfil de TPR para o catalisador LaCoO ₃ pelo método citrato calcinado a 900°C.....	86
Figura 27 - Perfil de TPR para o catalisador LaCoO ₃ /λ-Al ₂ O ₃ pelo método deposição-precipitação calcinado a 800°C.....	87
Figura 28 - Perfil de TPR para o catalisador LaCoO ₃ /λ-Al ₂ O ₃ pelo método deposição-precipitação calcinado a 800°C.....	87
Figura 29 - Perfil de TPR para o catalisador LaCoO ₃ /ZrO ₂ pelo método deposição-precipitação calcinado a 800°C.....	88
Figura 30 - Perfil de TPR para o catalisador LaCoO ₃ /ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ pelo método deposição-precipitação calcinado a 800°C.....	89
Figura 31- Catalisador LaCoO ₃ método Citrato calcinado a 700°C.....	91
Figura 32 - Catalisador LaCoO ₃ método precipitação calcinado a 700°C.....	91
Figura 33 - Catalisador LaCoO ₃ método citrato calcinado a 800°C.....	91
Figura 34 – Catalisador LaCoO ₃ método precipitação calcinado a 800°C.....	91

Figura 35 - Catalisador LaCoO_3 método citrato calcinado a 900°C	92
Figura 36 - Catalisador LaCoO_3 método precipitação calcinado a 900°C	92
Figura 37 - Catalisador LaCoO_3 método citrato calcinado a 700°C	93
Figura 38 - Catalisador LaCoO_3 método precipitação calcinado a 700°C	93
Figura 39- Catalisador LaCoO_3 método citrato calcinado, a 800°C	93
Figura 40 - Catalisador LaCoO_3 método precipitação calcinado a 800°C	93
Figura 41 - Catalisador LaCoO_3 método citrato, calcinado a 900°C	94
Figura 42 - Catalisador LaCoO_3 método precipitação, calcinado a 900°C	94
Figura 43 - Catalisador $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ método deposição-precipitação, calcinado a 800°C método 1. Reação a vapor.....	95
Figura 44 - Catalisador $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ método deposição-precipitação calcinado a 800°C método 1. Reação oxidativa.....	95
Figura 45 - Catalisador $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ método deposição-precipitação calcinado a 800°C método 2. Reação a vapor.....	96
Figura 46 - Catalisador $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ método deposição-precipitação, calcinado a 800°C método 2. Reação oxidativa.....	96
Figura 47 - Catalisador $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$ método deposição-precipitação, calcinado a 800°C	97
Figura 48 - Catalisador $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$ método deposição-precipitação, calcinado a 800°C	97
Figura 49 - Catalisador $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ método deposição-precipitação, calcinado 800°C	97
Figura 50 - Catalisador $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ método deposição-precipitação, calcinado 800°C	97
Figura 51- Relação CO_2/CO dos catalisadores LaCoO_3 , preparados pelo método citrato diante da reação a vapor do etanol.....	98
Figura 52 - Relação CO_2/CO dos catalisadores LaCoO_3 preparados pelo método citrato diante da reação oxidativa do etanol.....	98
Figura 53 - Relação CO_2/CO dos catalisadores LaCoO_3 , preparados pelo método precipitação diante da reação a vapor do etanol.....	98

Figura 54 - Relação CO ₂ /CO dos catalisadores LaCoO ₃ , preparados pelo método precipitação diante da reação oxidativa do etanol.....	98
Figura 55 - Relação CO ₂ /CO dos catalisadores LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ preparados pelo método Deposição-precipitação diante da reação a vapor e oxidativa do etanol.....	100
Figura 56 - Relação CO ₂ /CO dos catalisadores LaCoO ₃ /ZrO ₂ preparados pelo método Deposição-precipitação diante da reação a vapor e oxidativa do etanol.....	100
Figura 57 - Relação CO ₂ /CO dos catalisadores LaCoO ₃ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ preparados pelo método Deposição-precipitação diante da reação a vapor e oxidativa etanol.....	100
Figura 58 - XPD <i>in situ</i> para o Catalisador LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ deposição-precipitação,método 1 reação a vapor e oxidativa do etanol .; ativação com H ₂ a 650°C; reação a 500°C.....	109
Figura 59- XPD <i>in situ</i> para o Catalisador LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ deposição-precipitação,método 2 reação a vapor e oxidativa do etanol .; ativação com H ₂ a 650°C; reação a 500°C.....	109
Figura 60 - Microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ 1.....	111
Figura 61– Análise de EDX de uma partícula metálica da amostra 20LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ método 1.....	111
Figura 62 – Microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ 2.....	112
Figura 63 – Análise de EDX de uma partícula metálica da amostra 20LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ método 2.....	112
Figura 64 – Micrografia do catalisador antes teste catalítico da amostra LaCoO ₃ método citrato calcinado a 800°C.....	114
Figura 65 – Micrografia do catalisador após a reação oxidativa a 500°C tempo de reação 8h da amostra LaCoO ₃ método citrato calcinado a 800°C.....	114
Figura 66 – Micrografia do catalisador antes teste catalítico da amostra LaCoO ₃ método precipitação calcinado a 700°C.....	115

Figura 67 – Micrografia do catalisador após reação oxidativa a 500°C tempo de reação 8h da amostra LaCoO ₃ método precipitação calcinado a 700°C...	115
Figura 68 – Micrografia do catalisador antes teste catalítico da amostra 20LaCoO ₃ /ZrO ₂ método deposição-precipitação calcinado a 800°C.....	116
Figura 69 –Micrografia do catalisador após teste catalítico da amostra 20LaCoO ₃ /ZrO ₂ método deposição-precipitação calcinado a 800°C.....	116
Figura 70 – Micrografia do catalisador antes teste catalítico da amostra 20LaCoO ₃ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ método deposição-precipitação calcinado a 800°C.....	117
Figura 71– Micrografia do catalisador após teste catalítico da amostra 20LaCoO ₃ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ método deposição-precipitação calcinado a 800°C.....	117
Figura 72 – Espectros de Raman reação vapor LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ metodo 1.....	120
Figura 73 – Espectros de Raman reação oxidativa LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ método 1.....	120
Figura 74 – Espectros de Raman reação vapor LaCoO ₃ /ZrO ₂	121
Figura 75 – Espectros de Raman reação oxidativa LaCoO ₃ /ZrO ₂	121
Figura 76 – Espectros de Raman reação vapor LaCoO ₃ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	121
Figura 77 – Espectros de Raman reação oxidativa LaCoO ₃ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	121
Figura 78 – Gráfico de ATG LaCoO ₃ calcinado a 800°C método citrato. Reação a vapor a 500°C.....	122
Figura 79 - Gráfico de ATG LaCoO ₃ calcinado a 800°C método citrato. Reação oxidativa a 500°C.....	122
Figura 80 - Gráfico de ATG LaCoO ₃ calcinado a 700°C método precipitação. Reação a vapor a 500°C.....	122
Figura 81 - Gráfico de ATG LaCoO ₃ calcinado a 700°C método precipitação. Reação oxidativa a 500°C.....	122
Figura 82– Gráfico de ATG 20%LaCoO ₃ /ZrO ₂ calcinado a 800°C método deposição-precipitação. Reação a vapor a 500°C.....	123

- Figura 83 - Gráfico de ATG 20%LaCoO₃/ZrO₂ calcinado a 800°C método deposição-precipitação. Reação oxidativa a 500°C.....123
- Figura 84 – Gráfico de ATG 20%LaCoO₃/ZrO₂-Al₂O₃ calcinado a 800°C método deposição-precipitação. Reação a vapor a 500°C.....123
- Figura 85 – 20%LaCoO₃/ZrO₂-Al₂O₃ calcinado a 800°C Método deposição-precipitação. Reação oxidativa a 500°C.....123

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Exemplos de íons A e B de óxidos do tipo perovskita.....	27
Tabela 2 – Descrição dos reagentes químicos utilizados na preparação dos catalisadores.....	49
Tabela 3 – Valores mássicos nominais e experimentais dos metais presentes nas perovskitas não suportadas, calcinadas a 700°C/10h.....	79
Tabela 4 – Valores mássicos nominais e experimentais dos metais presentes nas perovskitas não suportadas calcinadas a 800°C/10h.....	79
Tabela 5 – Valores mássicos nominais e experimentais dos metais presentes nas perovskitas não suportadas calcinadas a 900°C/10h.....	80
Tabela 6 – Valores mássicos nominais e experimentais dos metais presentes nas perovskitas suportadas calcinadas a 800°C/10h.....	80
Tabela 7 – Resultados das análises de Área superficial Específica.....	81
Tabela 8 – Área superficial específica dos suportes.....	81
Tabela 9 – Grau de redução dos catalisadores.....	90
Tabela 10 – Produtos líquidos durante as reações catalíticas de reforma a vapor e reforma oxidativa do etanol, a 500°C. Razão H ₂ O/etanol/O ₂ : 3/1/0,5 (t: traços do produto).....	102
Tabela 11 – Valores de formação de carbono em mg/h.....	105
Tabela 12 – Conversão de etanol nos ensaios catalíticos (8h).....	106
Tabela 13 – Tamanho de cristalito de cobalto para os catalisadores 20LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ (nm).....	110
Tabela 14 – Dispersão da área metálica e tamanho de cristalito para perovskita LaCoO ₃ suportada e não suportada reduzida.....	118
Tabela 15 – Quantidade de carbono formado em massa (g), após a reação de reforma a vapor e oxidativa do etanol através da análise termogravimétrica.....	124

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 Reforma a Vapor do Etanol.....	21
2.2 Reforma autotérmica.....	24
2.3 Óxidos tipo perovskitas.....	25
2.3.1 Estrutura.....	25
2.3.2 Aplicações.....	29
3 CATALISADORES.....	30
3.1 Cobalto como fase ativa.....	32
4 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO.....	33
4.1 Sol-Gel.....	34
4.2 Decomposição de Acetatos.....	34
4.3 Citrato de Pechini.....	35
4.4 Co-precipitação	35
4.5 Deposição- precipitação.....	36
4.6 Método Oxalato.....	37
4.7 Mistura de óxidos.....	37
5 PEROVSKITAS COMO CATALISADORES PARA COMBUSTÃO.....	38
6 SUPORTES.....	45
6.1 Perovskita suportada.....	45
6.2 Al ₂ O ₃	45
6.3 ZrO ₂	46
6.4 ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	47
7 OBJETIVOS.....	48
8 MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
8.1 Reagentes utilizados.....	49
8.2 Preparação dos catalisadores.....	50
8.2.1 Preparação das perovskitas LaCoO ₃ não suportadas.....	50
8.2.1.1 Precipitação.....	50
8.2.1.2 Método Citrato.....	52
8.2.2 Preparação de perovskitas LaCoO ₃ suportadas.....	53
8.2.2.1 Preparação da alumina.....	54

8.2.2.2 Perovskita suportada em alumina preparada pelo método 1.....	56
8.2.2.3 Perovskita suportada em alumina preparada pelo método 2.....	56
8.2.2.4 Preparação do suporte ZrO ₂	57
8.2.2.5 Perovskita suportada ZrO ₂ preparada pelo método Deposição- precipitação.....	57
8.2.2.6 Preparação Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	58
8.2.2.7 Perovskita suportada Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ pelo método deposição-precipitação....	58
8.3 Caracterizações.....	59
8.3.1 Difração de Raios-X.....	59
8.3.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX).....	60
8.3.1.2 Área Superficial Específica (B.E.T).....	61
8.3.1.3 Redução a Temperatura Programada.....	63
8.3.1.4 Espectroscopia Raman.....	63
8.3.1.5 Microscopia eletrônica de Transmissão.....	64
8.3.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	64
8.3.1.7 Dessorção de temperatura programada a hidrogênio TPD-H ₂	65
8.3.1.8 Análise Termogravimétrica.....	66
8.4 Ensaio Catalítico.....	66
8.4.1 Análise dos Efluentes.....	68
8.4.2 Tratamento de dados: Cálculos da conversão, Seletividade e Rendimentos.....	70
9 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
9.1 Difração de Raios-X.....	71
9.2 Fluorescência de Raios X (FRX).....	79
9.3 Área Superficial Específica (B.E.T).....	80
9.4 Redução à Temperatura Programada.....	82
9.5 Ensaio Catalítico.....	90
9.6 Reação a Vapor do etanol.....	90
9.6.1 Reação oxidativa.....	93
9.6.2 Catalisadores suportados em Al ₂ O ₃	94
9.6.3 Catalisadores suportados em ZrO ₂ , ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	96
9.7 Produtos Líquidos Formados nas Reações de Reforma do Etanol.....	101
9.8 Análise da formação de carbono durante as reações.....	103
9.9 Difração de Raios X in situ (DRX).....	107
9.9.1 Microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).....	110
9.9.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	113
9.9.3 Dessorção de hidrogênio a temperatura programada – TPD-H ₂	118
9.9.4 Espectroscopia Raman.....	119

9.9.5 Análises Termogravimétricas.....	121
10 CONCLUSÕES.....	125
SUGESTÕES.....	126
REFERÊNCIAS.....	127

1 INTRODUÇÃO

O H₂ (hidrogênio) terá um papel de destaque no cenário da economia mundial no futuro, em razão de ser um combustível limpo, renovável e eficiente. Uma rota alternativa que vem se mostrando promissora na produção de H₂ é a reforma a vapor do etanol, que pode ser produzido diretamente, por meio da fermentação de biomassa (DIAS et al., 2001).

Nesse sentido, tal processo aparenta ser promissor no controle da produção de CO₂ (Gás Carbônico), uma vez que o CO₂ gerado no processo de reforma é consumido pela biomassa fechando um ciclo, e assim não contribuindo para o agravamento do efeito estufa (ZHANG et al., 2004).

O H₂ pode ser aplicado nas células a combustível, um equipamento que utiliza o H₂ e O₂ para gerar eletricidade, apresentando como único produto o vapor d'água (FIERRO et al., 2005). O desenvolvimento de processos catalíticos industriais exige a pesquisa e o desenvolvimento de novos catalisadores, sendo estes mais ativos e principalmente mais seletivos, além de garantirem maior estabilidade (PETTERSON; WESTERHOLM, 2001).

A reação global de reforma a vapor do etanol (1) produz 6 moles de hidrogênio por mol de etanol, como demonstrado na reação 1.



O principal problema encontrado no processo de reforma a vapor está na desativação dos catalisadores por deposição de carbono. Estudos termodinâmicos apontam a necessidade de se trabalhar com alta razão água/etanol, sendo esta uma condição desfavorável para formação de carbono.

Como alternativa à condição mencionada, tem-se o uso de promotores para os catalisadores, que aparecem como sendo eficientes na redução da formação de carbono e na reforma a vapor de hidrocarbonetos.

Portanto, verifica-se a intensificação da pesquisa por catalisadores que transformam rapidamente o CO em CO₂ (2), — a chamada reação *Shift* (ou reação de deslocamento gás-água – WGS) — e também a busca para que os mesmos

sejam seletivos para a reação global de reforma a vapor do etanol (1). Alcançando esses requisitos, os catalizadores apresentarão uma alta produção de H₂, para que assim possam atender, de modo eficiente, aos constantes desafios e determinação das condições apropriadas para a reação, como observado na Reação 2.



Dentre os catalisadores que apresentam boa atividade para a reação de reforma a vapor do etanol, aqueles à base de cobalto destacam-se pela alta produção de hidrogênio. Diante de alguns estudos sobre os catalisadores de cobalto suportados em alumina, sílica, magnésia e carbono, verifica-se que o catalisador de Co/Al apresentou melhores resultados, além de uma seletividade para o hidrogênio em torno de 67%.

Assim, tem-se focado a atenção no desenvolvimento de catalisadores ativos, estáveis e seletivos para as reações de reforma de etanol. Até o momento a sinterização do metal e a formação de carbono são os principais problemas a serem vencidos.

Diante do contexto exposto e, visando contribuir para o desenvolvimento de catalisadores para a reação de reforma a vapor do etanol, o objetivo deste trabalho foi o de desenvolver um estudo sobre a influência dos métodos de preparação dos catalisadores em diferentes temperaturas de calcinação na atividade e rendimento para produção de hidrogênio, bem como avaliar a deposição de coque nesses catalisadores.

As células a combustível alimentadas com hidrogênio, do tipo PEMFC, são as mais utilizadas para aplicações móveis (automotivas), pois operam em baixas temperaturas (353K) e apresentam alta densidade de corrente. As reações eletroquímicas ocorrem nos eletrodos para produzirem uma corrente elétrica, com o hidrogênio sendo oxidado no ânodo e o oxigênio reduzido no cátodo (RODRIGUES; VAIDYA, 2006).

Os biocombustíveis apresentam vantagens importantes, como a sustentabilidade (suprir as necessidades da geração presente sem afetar a habilidade das gerações futuras de suprirem as suas), redução na emissão de gases

causadores do efeito estufa, desenvolvimento regional e segurança no abastecimento.

O processo de reforma a vapor do etanol, dependendo da natureza do catalisador, é acompanhado por uma série complexa de reações, dentre as quais se incluem: quebra da ligação C-C para produzir CH_4 , H_2 e CO ; desidratação do etanol a eteno; oxidação do etanol a ácido acético; desidrogenação do etanol a acetaldeído; decarbonilização do acetaldeído; formação de acetona; reforma a vapor do etanol, acetaldeído, acetona, ácido acético, eteno, metano; reações de deslocamento gás-água e de metanação (TORRES et al., 2007).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Reforma a Vapor do Etanol

O etanol representa, entre os combustíveis líquidos, uma fonte de hidrogênio considerável, pois pode ser produzido por meio de fontes de energia renováveis (biomassa), além de ser menos tóxico do que o metanol e outros hidrocarbonetos (FATSIKOSTAS; VERYKIOS, 2005).

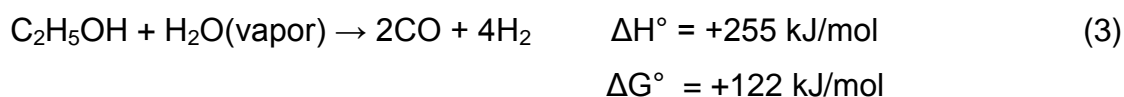
A reação global de reforma a vapor do etanol (1) produz 6 moles de hidrogênio por mol de etanol, como demonstrado na Reação 1



A termodinâmica da reação de reforma a vapor do etanol pode ser estudada segundo duas formas de fornecimento de calor, uma externa e outra interna (SRISIRIWAT et al., 2006). Na reforma em que o calor é fornecido externamente, o combustível é queimado com o intuito de fornecer o calor necessário à reação de reforma. Assim, quando este combustível é proveniente de gases não convertidos no processo de reforma, o processo é considerado economicamente viável.

No caso da reforma em que o calor é fornecido internamente, o ar é coalimentado com etanol e água, e o calor é fornecido por combustão de uma fração de etanol. Ioannides e Neophytides (2000) observaram que as condições de trabalho mais favoráveis para a produção de hidrogênio, para ambas as maneiras de fornecimento de calor, residem em trabalhar a uma pressão com uma temperatura de aproximadamente 900K, e uma razão de alimentação água/etanol estequiométrica (R=3).

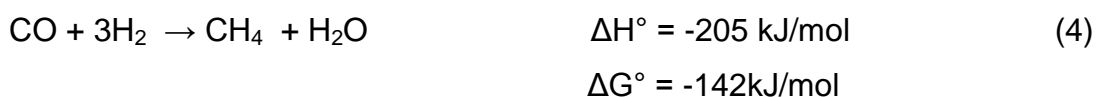
Geralmente, a reação 1 ocorre em duas etapas: na primeira, uma reação endotérmica entre o etanol e vapor d'água produz 4 moléculas de H₂ e 2 de CO, de acordo com a Reação 3 (WANAT et al., 2004):



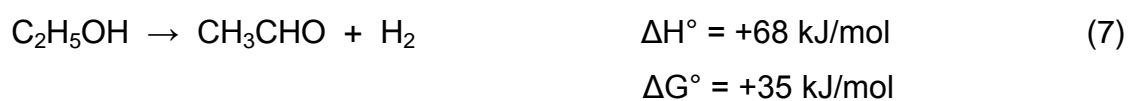
Já na segunda etapa ocorre a chamada reação *Shift* (ou reação de deslocamento gás-água – WGS), em que o CO produzido na primeira etapa reage com o vapor d'água, produzindo CO₂ e H₂, como mostra a Reação 2 (WANAT et al., 2004).

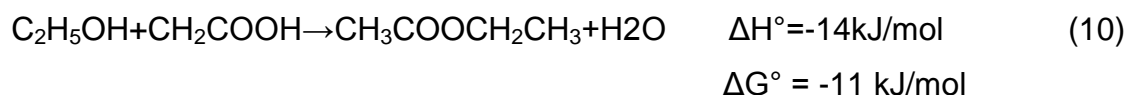
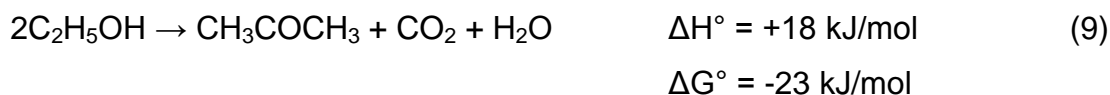
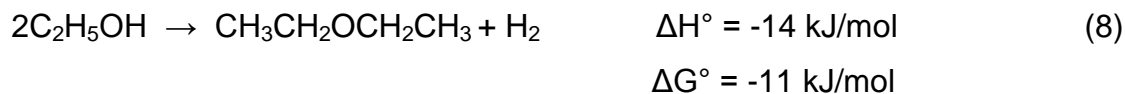


No entanto, pode haver formação de outros produtos gasosos a partir das reações (1), (2) e (3). Vejamos as Reações 4, 5 e 6:



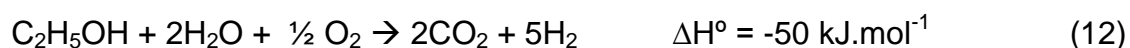
Além dos produtos gasosos H₂, CO₂, CO, CH₄ e C₂H₄, pode ocorrer a formação de produtos líquidos como CH₃CHO (acetaldeído), CH₃CH₂OCH₂CH₃ (éter etílico), CH₃OCH₃ (acetona), CH₃COOCH₂CH₃ (acetato de etila) e CH₃COOH (ácido acético), como mostram as reações 7 a 11, respectivamente. (RECHE, VICENTE, 2004).





O maior problema das reações de reforma a vapor do etanol é a produção de CO, pois, dependendo da finalidade do H₂, esta se liga ao centro reativo do catalisador diminuindo a conversão, figurando-se um veneno. Sendo assim, nota-se um empenho nas pesquisas por catalisadores que transformam rapidamente o CO em CO₂ — reação 2 —, e que ainda sejam altamente seletivos para a reação global de RVE— reação 1 —, apresentando alta produção de H₂ (CAVALLARO et al., 2003) para atender de modo eficiente aos constantes desafios e determinação das condições apropriadas para a reação.

Com o objetivo de aumentar a produção de hidrogênio e, ao mesmo tempo, melhorar a demanda energética do processo, pode-se aplicar a reforma autotérmica, também denominada reforma oxidativa do etanol. Essa é uma combinação da reação endotérmica de reforma com a reação exotérmica de oxidação parcial do etanol num mesmo reator, além de utilizar o mesmo catalisador, podendo ser visualizada na Reação 12.

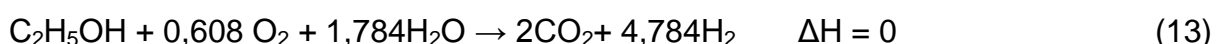


Como pode ser observado, a reforma oxidativa é uma reação termicamente autossustentada que não implica em queda significativa da razão H_2/CO_2 , passando de 3, na reforma a vapor, para 2,5 nesta última reação. Essa reação também é vantajosa do ponto de vista de inibição da formação de depósitos de coque, pois a presença de oxigênio promove a oxidação do carbono depositado nos sítios ativos do catalisador.

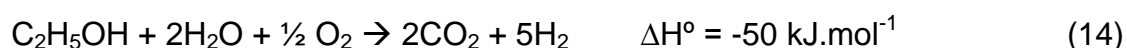
Por outro lado, a seletividade do catalisador para esta reação varia grandemente com o tipo de catalisador e suporte, assim como a razão molar de alimentação oxigênio/água/etanol (NI et al., 2007). Esses efeitos fazem com que o estudo dessa reação se torne um desafio ainda mais complexo do que aquele representado pela reforma a vapor do etanol.

2.2 Reforma autotérmica

A reação de “reforma autotérmica” é resultado do acoplamento de oxidação com as reações de reforma, de tal maneira que o calor de reação resultante seja zero, conforme o processo apresentado por Ioannides (2000), que pode ser representado pela reação global 13 que se segue:



Porém, um aumento na quantidade de água resulta em um acréscimo no custo operacional. O uso destes promotores poderia ser interessante, pois permitiria que se trabalhasse com a razão água/etanol próxima ao valor estequiométrico para a formação de hidrogênio (reação 1).



2.3 Óxidos tipo perovskita

Os catalisadores são substâncias que alteram a velocidade de uma reação química, mas não alteram o equilíbrio da mesma. O principal papel do catalisador em uma reação é diminuir a energia de ativação, atuando nas etapas intermediárias e oferecendo um caminho mais acessível para que a reação ocorra (CASTELLAN, 1972).

O uso de óxidos tipo perovskita como catalisador foi reportado pela primeira vez por Meadowcroft em 1970, voltado para redução eletroquímica de oxigênio (LIMA, 2002). Atualmente, os óxidos do tipo perovskita vêm atraindo muita atenção devido ao seu elevado potencial em aplicações comerciais enquanto catalisadores para várias reações: oxidação do CO e hidrocarbonetos leves, combustão do gás natural, redução de NO e SO₂, hidrogenação de hidrocarbonetos, etc. (LIU et al., 2002).

No âmbito da tecnologia dos processos de despoluição de gases de exaustão, as perovskitas podem ser consideradas como uma alternativa promissora para a substituição dos catalisadores à base de metais nobres suportados, em que o uso é predominante atualmente, uma vez que estes últimos apresentam além de alto custo, a baixa seletividade ao nitrogênio.

As perovskitas, por outro lado, podem ser facilmente sintetizadas com grande flexibilidade de composição, baixo custo e alta estabilidade térmica (PENA et al.; 2001). Além disso, esses materiais cerâmicos possuem uma grande diversidade de propriedades físico-químicas, o que deriva do fato de que 90% dos elementos metálicos naturais da tabela periódica são considerados estáveis na estrutura perovskita (GIANNAKAS et al., 2006).

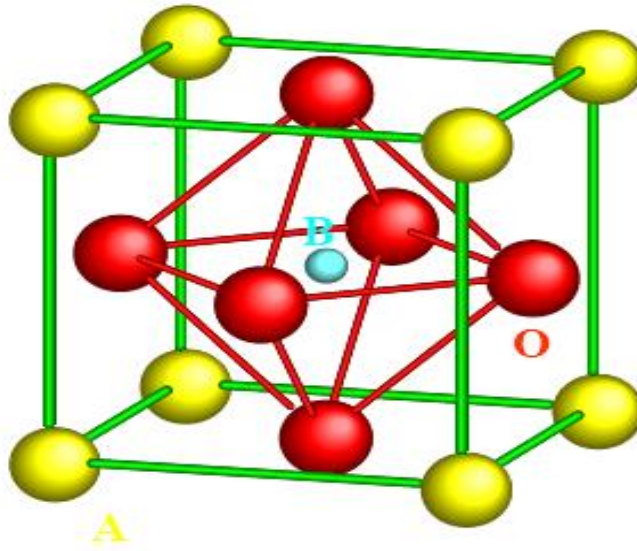
2.3.1 Estrutura

As perovskitas são óxidos mistos que, em geral, apresentam uma estrutura cristalina representada pela fórmula geral ABO₃, em que A pode ser íons de terras raras, alcalinos, alcalinos terrosos ou outros íons grandes, como Pb⁺² e Bi⁺³; B podem ser íons de metais de transição dos grupos 3d, 4d ou 5d. Cátions com grandes raios iônicos encontram-se dodecacoordenados e ocupam os sítios A da estrutura perovskita. Cátions que possuem raios iônicos menores preenchem os

sítios B e acham-se hexacoordenados. Os íons A e o oxigênio formam um empacotamento cúbico fechado, já B está inserido nos espaços octaédricos do empacotamento (TANAKA et al., 2001).

A cela unitária da estrutura perovskita cúbica é mostrada na Figura 1. Nessa figura os raios iônicos dos sítios A (amarelo), B (azul claro) e O (vermelho) são proporcionais aos raios iônicos do La^{3+} , Mn^{3+} e O^{2-} respectivamente (SIMIONATO, 2003), já que estes são os átomos presentes nos compostos aqui estudados.

Figura 1 – Cela unitária da estrutura perovskita cúbica (ABO_3)



Alguns exemplos dos íons A e B estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Exemplos de íons A e B de óxidos do tipo perovskita.

Sítio A - Dodecaedro	Sítio B – Octaedro
	Li ⁺²
	Cu ⁺²
Na ⁺	Mg ⁺²
K ⁺	Ti ⁺³
Rb ⁺	V ⁺³
Ag ⁺	Cr ⁺³
Ca ⁺²	Mn ⁺³
Sr ⁺²	Fe ⁺³
Ba ⁺²	Co ⁺³
Pb ⁺²	Ni ⁺³
La ⁺³	Rh ⁺³
Pr ⁺³	Ti ⁺⁴
Nd ⁺³	Mn ⁺⁴
Bi ⁺³	Ru ⁺⁴
Ce ⁺⁴	Pt ⁺⁴
Th ⁺⁴	Nb ⁺⁵
	W ⁺⁶
	Mo ⁺⁶

Fonte: (TEJUCA et al., 1993).

Com base em considerações geométricas, foram definidos os limites toleráveis do tamanho dos íons que formam a estrutura perovskita, mediante um fator de tolerância t (Equação 1).

$$t = \frac{(R_A + R_B)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

Nesta equação, R é o raio iônico dos íons A, B ou do oxigênio. A estrutura perovskita se forma quando os valores do fator de tolerância se encontram na faixa de 0,8 a 1,0. Quando o valor de t é aproximadamente igual a 1, a estrutura obtida é a cúbica ideal (ALVAREZ, 1999). Entretanto, essas estruturas aparecem

frequentemente distorcidas, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas. É possível realizar substituições parciais dos cátions A e B sem que se altere a estrutura fundamental da perovskita (SILVA, 2004).

Além da relação entre os raios iônicos, outra condição fundamental é a eletroneutralidade, isto é, a soma das cargas dos íons A e B, que deve ser igual ao total de cargas dos ânions O^{2-} . Para que isso aconteça, a distribuição de cargas deve ocorrer da seguinte forma: $A+1B+5O_3$, $A+2B+4O_3$ ou $A+3B+3O_3$.

As substituições parciais dos íons A e B formando óxidos complexos são possíveis, desde que a estrutura perovskita seja mantida (ALVAREZ, 1999). Como era de se esperar, tais substituições podem gerar uma grande variedade de compostos representados pela fórmula geral $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3\pm\delta}$, na qual δ representa o excesso de oxigênio devido à ausência de estequiometria dessas espécies. A substituição dos sítios A e/ou B por outros cátions é acompanhada das modificações nas propriedades catalíticas dos compostos (SONG et al., 1999).

Nas perovskitas ABO_3 , os íons A são, em geral, cataliticamente inativos. Os íons metálicos ativos na posição B são situados por distâncias relativamente grandes ($\sim 0,4$ nm) um do outro, de modo que uma molécula reagente interage apenas com um único sítio. A natureza e a quantidade do substituinte na posição A podem estabilizar os estados de oxidação para o cátion B, e/ou gerar vacâncias aniônicas no sólido.

Tais defeitos estruturais podem modificar algumas propriedades físico-químicas, favorecendo, por exemplo, o transporte de íons dentro da estrutura (TEJUCA et al., 1993), fato este que transforma e neutraliza os sítios, modificando tanto a estrutura eletrônica do metal quanto a atividade e seletividade catalítica (LIMA, 2002).

O efeito da substituição parcial dos cátions A, geralmente um metal terra rara com elementos que apresentam estados de valência diferente de +3, tem sido frequentemente estudado, enquanto que o efeito da substituição de cátions do tipo B, e sua aplicação na combustão catalítica, tem despertado menos interesse dos pesquisadores (SILVA, 2004).

A possibilidade de sintetizar perovskitas multicomponentes com a substituição parcial de heterocátions de diferentes valências nas posições A e B origina compostos substituídos que apresentam interessantes propriedades magnéticas, elétricas, catalíticas e de superfície (GIANNAKAS et al., 2006).

A composição da superfície de óxidos do tipo perovskitas desvia-se, em muitos casos, da estequiometria. Essa observação está relacionada ao fato de que a calcinação destes materiais se realiza em altas temperaturas (geralmente acima de 600°C), iniciando-se com a decomposição dos precursores A e B. A reação incompleta para formar a fase ABO₃ pode formar óxidos isolados do tipo AO_x e BO_x (TEJUCA et al., 1993).

2.3.2 Aplicações

O interesse inicial pelo estudo desses materiais foi motivado por suas propriedades ótica, elétrica e magnética. Comercialmente, as perovskitas de elementos terras raras têm sido muito aplicadas na fabricação de eletrodos. Na catálise, vários trabalhos na área ambiental têm demonstrado a versatilidade das perovskitas contendo Co e Mn como metais de transição. Assim, as perovskitas têm sido aplicadas na redução seletiva de óxido nítrico com propeno, na oxidação de CO e hidrocarbonetos e na redução de NO com CO, ou com o hidrogênio para produzir CO₂ e N₂.

Outras aplicações, tais como combustão do metano, acoplamento oxidativo de alcanos, hidrogenação e hidrogenólise de hidrocarbonetos e oxidação da amônia, evidenciam a importância dos óxidos do tipo perovskita (SILVA, 2004).

Ultimamente as perovskitas têm sido extensivamente estudadas como catalisadores de oxidação por serem relativamente de baixo custo, e também por apresentarem alta atividade e boa estabilidade térmica, fazendo com que as mesmas sejam alternativas potenciais para substituir os metais nobres em aplicações ambientais de combustão catalítica, visando à geração de energia (CIMINO et al., 2003).

3 CATALISADORES

Na escolha de um catalisador, é importante selecionar uma fase metálica e um suporte que sejam ativos para estas etapas de reação. De acordo com a literatura da área (URASAKI et. al., 2008), Rh (Ródio), Co (Cobalto) e Ni (Níquel) são considerados os metais mais promissores para este propósito. Apesar de o ródio ser o mais ativo, o uso de metais nobres é economicamente desfavorável. Por outro lado, os metais mais baratos como Ni e Co geralmente sofrem desativação devido à formação de depósitos de carbono.

Uma maneira efetiva de aumentar a estabilidade do catalisador está relacionada à escolha da natureza e do modo de preparação do suporte. Haga et al. (1997) estudaram as propriedades catalíticas dos metais Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb, Ru, Pt e Rh, suportados em Al_2O_3 na reforma do etanol a 673K, e concluíram que o catalisador Co/ Al_2O_3 foi o que apresentou maior seletividade para a produção de H_2 (HAGA, 1997).

Batista et al. (2003, 2004) estudaram o desempenho de catalisadores de Co suportados em Al_2O_3 , SiO_2 e MgO , a 673K. Os autores observaram que todos os catalisadores sofreram desativação devido à formação de depósitos de carbono. Também foi observado que, durante a reação, o CO produzido reagia com água (reação de deslocamento gás-água) ou com hidrogênio (metanação, sem água) sobre os sítios de Co^0 , e que o catalisador de Co/ Al_2O_3 foi o mais efetivo para a remoção de CO.

Maia et al. (2006) estudaram os catalisadores de Co suportados no sistema $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reforma do etanol, a 673 e 773K. Como resultado eles obtiveram conversões próximas a 100% com o catalisador Co/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, além de baixa formação de produtos líquidos nas duas temperaturas.

Foi observado que a 673K, o sistema Co/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi menos seletivo para a formação de H_2 do que o sistema Co/ CeO_2 , porém apresentou-se mais seletivo para a produção de CO_2 , e favoreceu a conversão de produtos intermediários líquidos. Com o aumento da temperatura para 773K, verificou-se maior formação de eteno sobre o catalisador Co/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, indicando maior desidratação do etanol com o aumento da temperatura, e, por sua vez, diminuindo a formação de H_2 . Os autores também observaram um decréscimo na formação de CH_4 , que pode ter ocorrido devido à formação de eteno ou à reforma do metano.

O desempenho de catalisadores de Co, Ir e Ni suportados em CeO₂, sendo estes preparados pelo método da deposição-precipitação na reforma a vapor do etanol, com razão molar H₂O/ETOH=3, foi estudado por Zhang et al. (2006).

Os autores observaram um aumento da conversão de etanol com o aumento da temperatura de reação, sendo que a 723K ocorreu a completa conversão de etanol em CH₄, CO CO₂ e H₂ sobre os catalisadores Ir/CeO₂ e Ni/CeO₂, enquanto que para o catalisador Co/CeO₂, foi necessário um aumento de temperatura para 773K, condição necessária à conversão do etanol e de outros produtos intermediários, como acetaldeído e acetona nos produtos desejados.

Também foi observado que sobre o catalisador Co/CeO₂ ocorreu a formação de acetona e de uma pequena quantidade de CH₄ em baixas temperaturas, indicando que o Co possui menor capacidade em quebrar a ligação C-C da molécula de etanol, se comparado ao metal Ni, que apresentou maior quantidade de CO e CH₄.

Fonseca-Lucrédio e Assaf (2005; 2006) avaliaram o comportamento de catalisadores de níquel e cobalto, obtido a partir de diferentes métodos de adição dos metais nos precursores do tipo hidrotalcita Mg-Al (com uma relação inicial de $x = \text{Al}^{+3}/(\text{Me}^{+2} + \text{Al}^{+3})$ igual a 0,33) na reforma a vapor do metano, e com diferentes razões de alimentação H₂O:CH₄ (4:1; 2:1 e 0,5:1). Assim, foi possível observar que os catalisadores estiveram ativos e estáveis durante 6 h de reação, mesmo na razão H₂O:CH₄=0,5:1, altamente favorável à formação de C.

Os autores também estudaram o efeito da adição de promotores Ce e La nos precursores do tipo Ni-Mg-Al, e observaram que esta adição diminuiu a velocidade de formação de C nas reações de reforma e oxidação parcial de metano.

De maneira geral, os autores observaram que os catalisadores do Co foram mais sensíveis à presença de água do que os de Ni, apresentando desativação por oxidação dos sítios ativos, na razão de alimentação H₂O:CH₄ = 4:1, não sendo, desta forma, indicados para se trabalhar em altas razões de água, porém apresentaram resultados similares aos catalisadores de níquel em baixas razões de água.

Notou-se também que a adição dos promotores Ce e La foi mais eficiente na redução da velocidade de formação de carbono nas reações de reforma e oxidação parcial do metano, quando comparados aos diferentes métodos de adição do níquel ao precursor.

3.1 Cobalto como fase ativa

Os resultados até então apresentados nos permite considerar os catalisadores que apresentem cobalto como fase ativa, como uma alternativa ao uso de níquel ou de metais nobres para a reação de reforma a vapor do etanol. Além disso, os mesmos se mostram bastantes promissores para a produção de hidrogênio para células a combustível, em razão de apresentarem alta atividade catalítica e baixo teor de CO nos produtos de reação. Por outro lado, são metais bastante suscetíveis à desativação, principalmente por formação de depósitos de carbono.

A deposição de carbono pode ter duas origens: a acidez do suporte que leva à desidrogenação do reagente com a formação de eteno — molécula que na temperatura de reação facilmente dá origem ao coque —, e à ação catalisadora das partículas de Co maiores que um determinado tamanho crítico, levando à formação de *wiskers*, sendo estes filamentos de carbono que se desenvolvem entre a superfície do suporte e a base da partícula metálica.

4 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

Existem diversos métodos de preparação de perovskitas descritos na literatura. Contudo, para escolher o melhor procedimento é necessário ter bem claro a finalidade a que se destina o óxido que se deseja obter. Propriedades como textura, superfície específica, estados de oxidação dos cátions e estequiometria do oxigênio dependem em grande parte da rota de síntese. Para o emprego destes materiais, o método ideal deve produzir óxidos com excelentes propriedades catalíticas, além de ser altamente reprodutível, de forma que permita a comparação das propriedades de diferentes sistemas.

De modo geral, os métodos convencionais de preparação utilizam misturas de constituintes óxidos, hidróxidos e/ou carbonatos. Esses materiais possuem, em sua maior parte, partículas de elevado tamanho que requerem procedimentos de preparação que fazem uso de repetidas misturas, aquecimentos prolongados e elevadas temperaturas, para que assim possam gerar um material homogêneo e constituído por uma única fase.

Desvantagens como a baixa área superficial e o controle limitado da microestrutura, inerentes aos processos em altas temperaturas, tendem a ser superadas por meio da preparação dos precursores por métodos sol-gel ou pela co-precipitação de íons metálicos por agentes precipitantes, tais como, hidróxidos, cianetos, carbonatos, íons citrato, etc., (TWU et al., 1993).

Com os métodos sol-gel ou de co-precipitação pode-se obter misturas moleculares ou próximas às moleculares como um meio mais reativo durante o aquecimento e decomposição subsequentes. Devido a melhor difusão do estado sólido resultante da mistura melhorada, esses métodos precisam de uma temperatura relativamente menor para que se produzam materiais similares quando comparados aos métodos tradicionais (misturas de óxidos).

Esses métodos frequentemente oferecem vantagens adicionais, tais como, melhor controle de pureza e estequiometria, maior flexibilidade para formar filmes finos e novas composições e maior facilidade para controlar o tamanho das partículas. Conseqüentemente, têm-se aberto novos caminhos para a arquitetura molecular nas sínteses de perovskitas (LIMA, 2002).

4.1 Sol-Gel

A formação de hidróxidos é muitas vezes usada em consequência de sua baixa solubilidade e da variedade de métodos de preparação possíveis. Por apresentar algumas vantagens sobre os métodos tradicionais, tais como, homogeneidade química, baixa temperatura de calcinação e hidrólise controlada, o processo sol-gel tem sido utilizado tanto para produzir uma ampla faixa de novos materiais, quanto para melhorar os materiais existentes.

A metodologia do processo sol-gel pode ser descrita através das seguintes etapas: (i) preparações de alcóxidos metálicos; (ii) hidrólise controlada e polimerização; (iii) secagem; (iv) calcinação (LIMA, 2002).

A síntese hidrotérmica dos óxidos tipo perovskita é um exemplo do uso de preparação por formação de hidróxidos. As perovskitas $Ba(Ti,Zr)O_3$, $SrTiO_3$ e $BaSnO_3$ foram preparadas por esse método. Géis de TiO_2 e ZrO_2 foram formados pela adição de NH_4OH a uma solução aquosa de $TiOCl_2$ e $ZrOCl_2$. O gel foi lavado para a retirada de íons de cloreto e suspenso em uma solução de 0,2M de $Ba(OH)_2$.

A suspensão resultante foi colocada em um recipiente de teflon lacrado e aquecido a 85-130°C entre 2 e 6h, sob condições hidrotérmicas. O produto foi filtrado, lavado com ácido acético e diluído para a remoção do excesso de $Ba(OH)_2$, sendo, posteriormente, seco em estufa antes de ser calcinado. As estruturas perovskitas de $BaTiO_3$ e $BaZrO_3$ foram identificadas por Difração de Raios-X (DRX) para amostras calcinadas a 130°C por 6h (KUTTY et al., 1978).

4.2 Decomposição de Acetatos

Os íons acetato têm sido usados sozinhos ou acompanhados de íons nitratos para gerarem diferentes perovskitas, além de mostrarem algumas vantagens sobre os métodos tradicionais, como por exemplo, áreas superficiais específicas mais elevadas (LIMA, 2002).

Compostos da série $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0; 0,2; 0,4$ e $0,6$) foram sintetizados ao se utilizar os precursores acetatos, seguidos por calcinação a 900°C em ar, por 5h (NAKAMURA et al., 1981).

4.3 Citrato de Pechini

Neste método, geralmente parte-se de soluções de nitratos, carbonatos ou cloretos apropriados, tratados com ácido cítrico e etilenoglicol. O Método do Citrato é sugerido para aumentar a área superficial dos compostos preparados, uma vez que esta depende fortemente da temperatura de calcinação. Através do método do citrato, um catalisador com uma estrutura perovskita bem cristalina pode ser obtido com calcinação, a uma temperatura relativamente mais baixa, enquanto que outros métodos usuais requerem altas temperaturas de calcinação, geralmente maior que 1000°C, para assim obterem a fase perovskita (MARCHETTI et al., 1998).

As perovskitas do tipo $\text{Ca}(1-x)\text{Sr}_x\text{Ti}(1-y)\text{Ni}_y\text{O}_3$ foram sintetizadas ao tratarem de uma solução aquosa contendo nitrato de níquel, carbonato de alcalinos terrosos e isopropóxido de titânio, com uma quantidade equimolar de ácido cítrico e etilenoglicol. Essa mistura foi evaporada a 80-90°C, até a formação de um gel, seguida por dois passos de decomposição em ar de 200°C/5h e 500°C/5h e, finalmente, calcinada a 850°C/10h (TAKEHIRA et al., 1995).

Perovskitas do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ foram preparadas pelo método do citrato, sendo as quantidades adequadas das soluções precursoras dos cátions das posições A e B da estrutura ABO_3 adicionadas a uma solução de ácido cítrico e etilenoglicol em excesso, um ligante polidentado orgânico.

A razão molar do ácido cítrico/cátion B foi de 4, enquanto que a razão molar etilenoglicol/ácido cítrico foi de 1,38. A mistura foi mantida e agitada em 57°C, até que se obtivesse uma solução clara. O processo de evaporação procedeu por 2 dias para a formação de uma resina, sendo esta então seca em 150 °C/24 h e calcinada em ar por 700 °C/5 h (GOLDWASSER et al., 2005).

4.4 Co-precipitação

As soluções de partida são geralmente nitratos que apresentam alta solubilidade, sendo então as soluções precipitadas com hidróxidos ou carbonatos. O precipitado obtido passa por etapas de lavagem, secagem e decomposição em ar até a calcinação final para a obtenção da estrutura (LIMA, 2002).

Esse método pode ser dividido em dois grupos: (a) a precipitação de um único composto, no qual os cátions que estarão presentes no óxido misto serão

separados da solução na forma de um composto misto; (b) a co-precipitação de uma mistura, em que os precursores obtidos são bastante heterogêneos. Na precipitação de um único composto, os sólidos obtidos apresentam homogeneidade e área superficiais altas. Já na co-precipitação de uma mistura, o que se tem são catalisadores com baixa área superficial e homogeneidade.

O método da co-precipitação foi utilizado para a preparação de perovskitas do tipo $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$, $\text{M} = \text{Ag}, \text{Sr}, \text{Ce}$ e La . Inicialmente, quantidades apropriadas dos nitratos dos metais foram dissolvidas em água destilada. A precipitação da solução foi obtida com a adição de carbonato de amônio. O precipitado resultante foi filtrado, lavado com água destilada, seco em $100^\circ\text{C}/5$ h e finalmente decomposto em $450^\circ\text{C}/2$ h em ar. O material formado foi então calcinado em $800^\circ\text{C}/4$ h (SONG et al., 1999).

As perovskitas do tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ foram preparadas por meio do método de co-precipitação. Uma solução aquosa de carbonato de sódio foi adicionada vagarosamente a uma solução aquosa contendo quantidades equimolares de nitratos de La e Ni (com ou sem Co^{2+} em quantidades necessárias), sob agitação contínua por 1h. O precipitado formado foi lavado com água destilada, seco em ar a $100^\circ\text{C}/15$ h e decomposto em ar a $500^\circ\text{C}/5$ h. Após esta segunda calcinação, esse composto foi lavado com água destilada fervente para remover traços remanescentes de íons Na^+ , NO_3^- e CO_3^{2-} . Posteriormente, o composto foi seco a $100^\circ\text{C}/15$ h e, finalmente, calcinado em ar a $900^\circ\text{C}/15$ h (CHOU DHARY et al., 1996).

4.5 Deposição-precipitação

Este é um método simples e rápido, no qual as soluções de partida são geralmente nitratos e acetatos que possuem alta solubilidade, e são precipitadas com ureia.

Para a síntese de catalisadores suportados, basta que o suporte seja suspenso em uma solução com quantidades apropriadas dos nitratos (ou acetato) e ureia, além de aquecimento e agitação constantes. Assim, a ureia vagarosamente se decompõe ao formar amônia em suspensão, causando uma co-precipitação

preferencial de hidróxidos dentro dos poros do suporte. Após a remoção do excesso de água e a secagem da amostra, o pó é calcinado (CIMINO et al., 2000).

4.6 Método Oxalato

As preparações de materiais cerâmicos e supercondutores, baseados no método oxalato, têm sido usadas extensivamente. Esse método é fundamentado na digestão de carbonatos, hidróxidos ou óxidos apropriados com ácido oxálico, em que os produtos desse processo resultam somente nos oxalatos metálicos, a água e dióxido de carbono (GALLAGHER et al., 1989). Desde que o valor do pH da solução resultante fique em torno de sete, o problema da solubilidade é minimizado.

4.7 Mistura de Óxidos

O método de mistura de óxidos (KAKIHANA et al., 1999) é considerado como uma tradicional reação no estado sólido, amplamente empregada devido ao seu baixo custo. Tal método necessita de queimas a altas temperaturas (acima de 1000°C), o que resulta em produtos de caráter insatisfatório, com grande distribuição de tamanho de partículas e perda de estequiometria devido à volatilização dos reagentes em temperaturas elevadas.

Assim sendo, a reprodutibilidade do método é dificultada. O método cerâmico, embora apresente a nomenclatura de mistura de óxidos, utiliza como reagentes de partida os óxidos metálicos, os carbonatos ou ainda outros sais adequados. Os reagentes iniciais são misturados e moídos para reduzirem o tamanho de suas partículas, aumentando-se as áreas superficiais específicas. A mistura é então calcinada em temperaturas elevadas para permitir a interdifusão dos cátions.

5 PEROVSKITAS COMO CATALISADORES PARA COMBUSTÃO

A aplicação de perovskita ainda é limitada em razão da baixa área superficial e pela tendência forte em se pré-sinterizar. Os métodos de preparação convencionais precisam de longo tempo e altas temperaturas para alcançarem a estrutura ABO_3 , resultando em baixas áreas superficiais.

Estudos recentes voltaram-se aos métodos de preparação de perovskitas visando a produção de catalisadores de maiores áreas superficiais. Apesar de alguns resultados muito interessantes terem sido alcançados com a preparação em temperaturas mais baixas, a área superficial desses catalisadores diminuiu muito em tratamento mediante temperaturas elevadas (maiores que 900°C), (CIMINO et al., 2000).

Recentemente, muitos esforços têm sido empregados no estudo da aplicação de óxidos do tipo perovskita à combustão catalítica, isso por apresentarem custo consideravelmente mais baixo, além de alta resistência mecânica (MARCHETTI et al., 1998), (SONG et al., 1999), (CIAMBELLI et al., 2000).

Grande parte das investigações sobre catalisadores para combustão envolve metais nobres. Entre estes, só Pd e Pt foram considerados amplamente satisfatórios para a combustão de alcanos leves, devido à volatilidade mais alta dos outros metais nobres.

Os catalisadores baseados em metais nobres são os mais ativos em baixa temperatura, mas os mesmos são caros e de pobre estabilidade térmica, devido à sinterização e volatilidade. A atividade catalítica mais alta por sítio é a vantagem principal dos catalisadores de metais nobres, comparando-os com catalisadores de óxidos metálicos. Porém, os catalisadores de óxidos metálicos são mais atraentes de um ponto de vista econômico (CIAMBELLI et al., 2000), (CHOUDHARY et al., 2002).

Uma pesquisa com numerosos dados experimentais disponíveis na literatura indica que algumas estruturas, em particular as perovskitas baseadas no metal de transição lantânio, exibem estabilidade substancialmente melhor do que o correspondente óxido do metal de transição, além da sua alta atividade (ALIFANTI et al., 2004).

O lantânio é um elemento químico de número atômico 57 e massa atômica 138,9 u. Esse elemento é um metal de transição interna e pertence ao grupo 3 da

tabela periódica, situando-se à série das lantanídeos. Outra característica desse elemento metálico é a de ter uma tonalidade branco prateado, sendo encontrado em alguns minerais, geralmente em combinação com cério e outros elementos terras raras. O lantânio é maleável, dúctil, e à temperatura ambiente encontra-se no estado sólido. Apresenta-se como um dos mais reativos entre os elementos terras raras. O metal reage diretamente com os elementos carbono, nitrogênio, boro, selênio, silício, fósforo, enxofre e com halogênios. Além disso, esse elemento oxida rapidamente quando exposto ao ar, além de ser atacado pela água de forma mais intensa se ocorrer o aumento da temperatura.

O lantânio foi descoberto em 1839 por *Carl Gustav Mosander* em Estocolmo, na Suécia, sendo chamado de “lantana”, o mesmo foi isolado na forma relativamente pura em 1923. A palavra lantânio vem do grego *lanthanein*, que significa “escondido”.

Muita atenção tem sido dada às perovskitas à base de lantânio (LaBO_3), B = Co ou Mn, em razão de sua alta atividade e estabilidade térmica em reações de oxidação de hidrocarbonetos. No caso do cobalto, as perovskitas correspondentes são denominadas de cobaltitas de lantânio (LaCoO_3) e no caso do manganês, de manganitas de lantânio (LaMnO_3).

Essas perovskitas chegam a ter atividades comparáveis às dos metais nobres. Entre as perovskitas de lantânio, a manganita é a única rica em oxigênio, isto é, $\delta > 0$. Por outro lado, as manganitas podem tornar-se deficientes em oxigênio pela introdução de outro sítio catiônico B, como é o caso do ferro (SILVA, 2004).

As manganitas e cobaltitas baseadas em lantânio, como $\text{La}_{1-x}\text{AxMnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{AxCoO}_3$ com A= Ca, Sr, Ba, etc., mostram uma variedade interessante de propriedades elétricas, eletrônicas e magnéticas que apresentam grandes potenciais para aplicação. Elas têm atraído muitos trabalhos de pesquisa nos últimos anos. Recentes investigações revelaram que a substituição de metais bivalentes de alcalino-terrosos por elementos monovalentes, como Na, K e Li, também conduz aos fenômenos semelhantes nestas combinações (HIEN et al., 2002).

A substituição parcial de lantânio por íons bivalentes, por exemplo, Sr^{2+} , aumenta o estado de oxidação do cátion na posição B. Co ou Fe na posição B gera vacâncias aniônicas. Pelo fato da facilidade relativa para o processo redox acontecer entre B^{4+} e B^{3+} , grandes quantidades de oxigênio ficam disponíveis em baixa

temperatura, aumentando assim a atividade global do sistema (KUCHARCZYK et al., 2002).

O estrôncio é um elemento químico de símbolo Sr, número atômico 38 e massa atômica 87,6 u. É um metal alcalino-terroso do grupo 2 da tabela periódica que é abundante na natureza na forma de sulfatos e carbonatos. Esse elemento apresenta-se em coloração prateada brilhante, sendo pouco maleável e, na presença do ar, oxida-se rapidamente, adquirindo uma tonalidade amarelada devido à formação do óxido.

Diante de sua elevada reatividade, o metal se encontra na natureza combinado com outros elementos. À temperatura ambiente, o estrôncio encontra-se no estado sólido. Esse elemento foi identificado em 1790 por *Adair Crawford* e isolado pela primeira vez por *Humphry Davy*. Sua principal aplicação ocorre em cristais para tubos de raios catódicos de televisores coloridos.

O metal de transição B da perovskita pode ser bastante ativo na catálise oxidativa, caso o seu estado de oxidação varie entre dois níveis estáveis, podendo ocorrer a inserção de íons O_2^- , originários do O_2 da fase gasosa na rede da perovskita. A oxidação total de hidrocarbonetos ocorre na superfície da perovskita por meio de um mecanismo no qual as espécies de oxigênio presentes em sua estrutura são parcialmente consumidas pelo hidrocarboneto e, em seguida, reintroduzidas a partir do oxigênio presente na fase gasosa, num ciclo contínuo (SPINICCI et al., 2002).

As perovskitas que contêm manganês estão entre os catalisadores mais ativos para a oxidação do CO e hidrocarbonetos, contando com atividades comparadas aos catalisadores baseados em Pd e Pt [5].

O manganês é um elemento químico de símbolo Mn, número atômico 25 e massa atômica 55 u. Esse elemento é um metal de transição que se situa no grupo 7 da classificação periódica dos elementos, apresentando a coloração branco cinzento, sendo, pois, muito parecido com o elemento ferro.

Dois tipos de oxigênio participam do processo nas reações de oxidação: alfa-oxigênio, resultante do oxigênio adsorvido na superfície catalítica, e o beta-oxigênio, que se difunde para o interior da rede do composto, podendo ser este encontrado tanto nas amostras substituídas como nas não substituídas. O primeiro é mais ativo e reage com os hidrocarbonetos em temperaturas mais baixas do que o

segundo, uma vez que este último necessita de maior quantidade de energia para ser ativado.

O oxigênio alfa acomoda-se nas vacâncias formadas quando ocorre a substituição parcial do sítio A da perovskita por íons de menor valência, ou eventualmente em vacâncias existentes nos sítios B. A perovskita do tipo LaMnO_3 pode aceitar essas inserções tanto nos sítios A como nos B, resultando em estruturas do tipo $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (SPINICCI et al., 2002).

Burch et al. (2001) trabalharam na preparação e caracterização da perovskita $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3+\delta}$, suportada em alumina estabilizada com lantânio e em NiAl_2O_4 . A amostra suportada em $\text{La-Al}_2\text{O}_3$ foi preparada por impregnação utilizando soluções de nitratos. Os catalisadores suportados em NiAl_2O_4 foram preparados por dois métodos: impregnação e precipitação. Os difratogramas da perovskita suportada em $\text{La-Al}_2\text{O}_3$ mostraram diferenças quando as amostras foram calcinadas em condições mais severas.

As amostras, quando calcinadas a $950^\circ\text{C}/13\text{h}$, mostraram apenas picos correspondentes à fase $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3+\delta}$. Para as amostras calcinadas a $1200^\circ\text{C}/18\text{h}$ apareceram picos correspondentes a uma estrutura perovskita, tipo hexaaluminato. Para os catalisadores suportados em NiAl_2O_4 foram observados picos de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3+\delta}$ bem definidos, não sendo identificados picos correspondentes ao suporte.

A área superficial dos catalisadores suportados em $\text{La-Al}_2\text{O}_3$ diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação. A perda da área foi associada à reação entre o suporte e a fase ativa. Para as perovskitas suportadas em NiAl_2O_4 ocorreu uma diminuição da área superficial quando as amostras foram calcinadas a 1200°C (BURCH et al., 2001).

Marchetti et al. (1998) estudaram perovskitas do tipo $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Sr}$, Eu e Ce) preparadas pelo método citrato, e utilizando-se de soluções de nitratos dos metais e ácido cítrico. Os autores observaram uma grande influência da temperatura de calcinação na área superficial. As amostras calcinadas por temperaturas mais baixas apresentaram atividades catalíticas mais elevadas. Os dados de DRX mostraram uma estrutura perovskita bem cristalina, sendo que nas amostras contendo Sr observou-se a presença de carbonato de estrôncio.

Os ensaios de TPD- O_2 da série $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mostraram a presença de dois picos de dessorção de oxigênio, referentes ao α -oxigênio e β -oxigênio. O efeito

de substituição de La por Sr ocasionou uma variação nas áreas dos picos correspondentes a α e β . Ao ser adicionada uma quantidade relativamente pequena de Sr (20%), as vacâncias catiônicas e o excesso de oxigênio diminuem, e, dessa forma, o pico correspondente a β fica menor. Já quando se substitui 40% de Sr, as vacâncias catiônicas diminuem e são criadas vacâncias aniônicas, de forma que o pico de β diminui notoriamente e o pico de α aparece.

Foi possível concluir que $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ é o catalisador mais ativo em baixas temperaturas, porque possui mais oxigênio adsorvido em sua superfície. Já em temperaturas mais altas, quando o oxigênio da rede fica disponível, o LaMnO_3 mostrou-se o catalisador mais ativo, por causa do excesso de oxigênio em sua estrutura.

Finalmente, comparando a atividade catalítica das amostras $\text{La}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{MnO}_3$ (M = Eu ou Ce) com LaMnO_3 , nota-se o efeito do estado de valência de M. Na realidade, a substituição de um íon bivalente (Eu^{2+}) por La^{3+} cria vacâncias aniônicas que melhoram a atividade catalítica. Quando se faz a substituição de um íon tetravalente (Ce^{4+}) por La^{3+} , as vacâncias aniônicas são suprimidas, e a atividade de catalisador diminui (MARCHETTI et al., 1998).

Song et al. (1999) estudaram a combustão do metano e a oxidação do CO, enfatizando a influência do método de preparação na atividade catalítica das séries $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (M=Sr e Ce; e $x=0,3$), $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,1-0,4$) e LaMnO_3 . As amostras foram preparadas por dois métodos diferentes para se comparar as áreas superficiais específicas. O primeiro foi o método convencional de co-precipitação, já o segundo foi um método novo e simples chamado *spray decomposition*, que combina os métodos citrato e *spray drying*.

Para o método de co-precipitação, quantidades apropriadas de nitratos dos metais foram dissolvidas em água destilada. Para a precipitação foram adicionados o ácido oxálico e o carbonato de amônio. O precipitado resultante foi filtrado, lavado, seco a $120^\circ\text{C}/5\text{h}$ e decomposto a 450°C em ar por 2h. Os óxidos foram calcinados a $800^\circ\text{C}/4\text{h}$ e peneirados.

No método de *spray decomposition*, um excesso de ácido cítrico foi acrescentado à solução de nitrato do metal para substituir todos os grupos de nitrato. As misturas foram borrifadas em um reator tubular de quartzo, em uma temperatura constante de 550°C . Ao borrifar a solução formaram-se pequenas gotas

que secaram imediatamente, seguida por decomposição dos íons de metálicos complexados. Os óxidos foram triturados e calcinados a 700°C/4h.

Os difratogramas dos catalisadores LaMnO_3 mostram que as amostras preparadas por spray decomposição apresentam uma única fase bem cristalina, correspondente à estrutura desejada, depois de calcinação a 600°C. O catalisador preparado por co-precipitação não apresentou fase cristalina bem definida, a menos que fossem calcinados por temperaturas acima de 800°C. Alguns óxidos de lantânio estavam presentes até mesmo nas amostras calcinadas a 900°C. As áreas superficiais das perovskitas preparadas por spray decomposição são mais altas do que as preparadas por co-precipitação. As amostras apresentaram área superficial na faixa entre 12 a 18 m^2/g .

As atividades catalíticas da série $\text{La}_{0,7}\text{M}_{0,3}\text{MnO}_3$ aumentaram na seguinte ordem: $\text{Ag} > \text{Sr} > \text{La} > \text{Ce}$. Nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$, a substituição de La por Ag apresentou um aumento na atividade de oxidação, sendo a amostra com $x = 0,3$ preparada por spray decomposição e calcinada a 700°C, a que apresentou atividade catalítica mais alta. A conversão de CO foi de 100% para a temperatura de aproximadamente 100°C, sendo que a conversão do metano foi de 100% em temperaturas superiores a 550°C.

Os resultados experimentais mostraram que, em todos os casos, as perovskitas preparadas por spray decomposição exibiram uma atividade catalítica melhor (SONG et al., 1999).

No trabalho desenvolvido por Silva (2004), as perovskitas do tipo LaMnO_3 e LaCoO_3 foram testadas para as reações de oxidação do CO e oxidação total do propano. Esses catalisadores foram preparados por um método que se baseia na co-precipitação de sais, visando a obtenção de materiais com elevadas áreas superficiais. As perovskitas à base de cobalto foram preparadas a partir de soluções de nitrato de cobalto II e nitrato de lantânio.

Na preparação da perovskita à base de manganês empregou-se, como fonte de Mn, o cloreto de manganês II. As soluções preparadas foram misturadas e colocadas em repouso por aproximadamente 1h. Em outro recipiente, preparou-se uma solução oxidante de hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio. Em seguida, sob a atmosfera inerte de nitrogênio, adicionou-se gota a gota e em constante agitação a solução de sais na mistura oxidante. O gel obtido foi lavado e separado da fase

líquida por filtração. Procedeu-se então a lavagem com acetona e, em seguida, o material preparado foi seco à temperatura ambiente por 48h.

As melhores medidas de área superficial foram encontradas após as amostras serem calcinadas inicialmente a 400°C/1h, e, em seguida, a 600°C/1h. As análises de DRX mostraram picos característicos das estruturas desejadas. Para a amostra de LaMnO₃ foram observados picos característicos de LaOCl. Ambos os catalisadores de cobalto e manganês foram ativos para a oxidação do propano e CO, mesmo em baixas temperaturas. A 160°C, a conversão do CO a CO₂ foi de 100%, e a 380°C a conversão do propano a CO₂ também foi de 100%. Os autores concluíram que a conversão foi mais alta à medida que se aumentou a área superficial, sendo a perovskita LaCoO₃ mais ativa do que a de manganês (SILVA, 2004).

Cimino et al. (2000) prepararam perovskitas LaMnO₃ suportadas em γ -Al₂O₃ e estabilizadas com La e MgO. Esses catalisadores foram caracterizados para a aplicação na combustão catalítica do metano. A alumina foi estabilizada com La₂O₃ por meio da técnica de impregnação. Para depositar a perovskita sobre este suporte, empregou-se o método de deposição-precipitação (DP), no qual foram utilizados nitratos e acetatos como precursores, sendo que as amostras foram calcinadas em duas condições: 800°C/3h e 1100°C/3h. Preparou-se a amostra de perovskita não suportada por meio do método de co-precipitação usando-se ureia como base, do mesmo modo que no método de DP, seguindo as mesmas condições de calcinação.

As amostras suportadas em La/ γ -Al₂O₃ revelaram uma drástica desativação nos catalisadores calcinados a 1100°C, devido a uma forte interação entre a fase ativa e o suporte. Os resultados promissores foram obtidos para as amostras suportadas em MgO, em que a alta atividade foi associada a uma considerável estabilidade térmica (CIMINO et al., 2000).

Assim, os materiais tipo perovskita têm atraído um intenso interesse em muitas áreas aplicadas e fundamentais da química do estado sólido, física, materiais avançados e catálise (CIMINO et al., 2003).

6 SUPORTES

A natureza do suporte influencia fortemente a performance dos catalisadores suportados, pois afeta a dispersão e a estabilidade do metal, bem como pode participar da reação.

6.1 Perovskitas suportadas

Uma alternativa para aumentar tanto a área superficial quanto a resistência mecânica da perovskita é a sua dispersão sobre um suporte com alta área superficial (CIMINO et al., 2003).

A preparação de perovskitas suportadas, que sejam estáveis em altas temperaturas, apresenta dificuldades consideráveis devido a reações entre a fase ativa e o suporte (BURCH et al., 2001).

No entanto, alguns cuidados necessários devem ser tomados para se evitar uma forte interação entre o suporte e os precursores da perovskita durante a etapa de preparação, e também para que não haja formação de outros compostos indesejáveis. Desse modo, além da área maior, o suporte deve apresentar características físico-químicas que não interfiram negativamente na formação da perovskita sobre sua superfície, assim como na atividade catalíticas destas.

6.2 Al_2O_3

O óxido de alumínio (Al_2O_3) é um composto químico de alumínio e oxigênio, também conhecido como alumina. Esse composto é o principal componente da bauxita, colocando-se como o mais importante minério de alumínio. Em contexto industrial, a bauxita é purificada em óxido de alumínio por meio do processo de Bayer, de modo que o óxido é posteriormente convertido em alumínio metálico pelo processo de Hall-Heroult.

A alumina é o suporte mais amplamente utilizado, mas tende a perder sua alta área superficial quando submetida a severas condições operacionais, típicas do processo de combustão. A perda da alta área da alumina se inicia em temperaturas até menores que 800°C , devido à eliminação de microporos. Contudo, é sob

temperaturas acima de 1000°C que ocorrem perdas críticas da área superficial, com a transição da fase γ -alumina para a fase α -alumina de menor área superficial (CHURCH et al., 1993).

As amostras que contém uma camada protetora de óxido de lantânio podem apresentar melhor estabilidade térmica se comparadas com a alumina, que não tem esse revestimento a respeito da área superficial específica (LABHSETWAR et al., 2001).

6.3 ZrO₂

Para melhorar a estabilidade do catalisador suportado no sólido citado, espécies alcalinas são adicionadas, tornando sua acidez parcialmente neutralizada. Os óxidos MgO, ZnO e CeO₂, que possuem caráter básico, se adicionados à alumina, poderiam inibir significativamente a desidratação de etanol, reduzindo assim a formação de coque e fazendo com que sejam considerados apropriados para a reforma a vapor do etanol (Ni et al., 2007). Um método consiste em adicionar ZrO₂, pois esse óxido aumenta a estabilidade do catalisador na reforma a vapor de hidrocarbonetos.

A zircônia, devido à presença simultânea de sítios ácidos e básicos em sua superfície, pode ser um material promissor como suporte catalítico em razão de apresentar excelente atividade. No entanto, apesar de sua boa atividade, a zircônia sofre degradação quando exposta por muito tempo às altas temperaturas, o que resulta na redução da resistência mecânica. A alumina, ítria e céria são consideradas dopantes para estabilização da zircônia. Vários desenvolvimentos com a finalidade de melhorar a resistência mecânica e a estabilidade térmica do suporte catalítico têm sido realizados, entre eles, o desenvolvimento de suportes zircônia-alumina.

A combinação das propriedades mecânicas e a estabilidade térmica desses sistemas podem permitir sua aplicação como suportes catalíticos para serem usados na reforma a vapor do etanol. As propriedades físicas e químicas dos sistemas preparados dependem do procedimento de síntese usado e do tratamento térmico aplicado. (BERGAMASCHI, 2005).

A zircônia é extremamente seletiva e apresenta emprego em catálise, seja como fase ativa, ou como suporte de catalisadores. Tal fato tem aumentado

significativamente o seu uso nos últimos anos porque é quimicamente mais estável em relação a outros materiais clássicos, tais como alumina, sílica e titania. As atividades catalíticas podem ser baseadas na própria zircônia ou na adsorção superficial de metais nesse óxido.

Portanto, a zircônia na forma porosa pode ser uma alternativa bem sucedida como material a ser usado em suporte catalítico devido a sua alta atividade para conversão de combustíveis e de suas propriedades, como trocador ácido-base (BERGAMASCHI, 2005).

6.4 $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$

Apesar do óxido de zircônio ser um suporte promissor para as reações de reforma a vapor de etanol, ele possui baixa área superficial e um custo superior aos óxidos tradicionais, como gama alumina e sílica. Uma alternativa atrativa é a dispersão do óxido de zircônio sobre tais óxidos que possuem uma alta área superficial e que sejam de baixo custo (SOUZA et al.;2001 DAMYANOVA, et al.1997) combinado, assim, as propriedades químicas do óxido de zircônio com as da gama alumina ou sílica.

A utilização do sistema $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$ como suporte para partículas metálicas é ainda pouco estudada. O emprego destes suportes mistos na catálise heterogênea exige um melhor conhecimento de sua estrutura e dos efeitos da interação do suporte com a fase metálica.

7 OBJETIVOS

Diante do exposto, esse projeto propõe o estudo dos processos de preparação de catalisadores de cobalto que levem a maior dispersão da fase ativa, fazendo com que resulte em tamanhos menores de partícula, suportados estes em óxidos com característica de superfície básica ou neutra. Nesse sentido, por meio desses processos, volta-se para a expectativa de que isso possa levar a menor formação de depósitos de carbono quando utilizados na reação oxidativa e na reforma a vapor do etanol.

Serão estudados tanto os catalisadores suportados em ZrO_2 — aluminas e ZrO_2/Al_2O_3 de transição, com adição de dopantes para inibição da acidez superficial —, quanto os catalisadores presentes em estrutura originada da decomposição de óxidos do tipo perovskita $LaCoO_3$. Pretende-se estudar também estratégias para o aumento da área exposta de catalisadores oriundos de perovskitas.

8 MATERIAIS E MÉTODOS

8.1 Reagentes utilizados

Os reagentes químicos e os gases utilizados na preparação e caracterização dos catalisadores, assim como nos ensaios catalíticos, estão listados a seguir:

Tabela 2 – Descrição dos reagentes químicos utilizados na preparação dos catalisadores.

•	Nitrato de lantânio 99%	Aldrich
•	Nitrato de cobalto 98%	Synth
•	Etilenoglicol 99,8%	J.T. Baker
•	Uréia – CH ₄ N ₂ O	Synth
•	Carbonato de amônio 99%	Aldrich
•	Nitrato de alumínio 98%	Merck
•	Mistura 5%H ₂ /N ₂	White Martins
•	Nitrogênio líquido	White Martins
•	Etanol	AGA
•	Ar sintético	AGA
•	Nitrogênio	AGA
•	Hélio	AGA

8.2 Preparação dos catalisadores

8.2.1 Preparação das perovskitas LaCoO₃ não suportadas

Dois métodos foram utilizados para a preparação dos óxidos do tipo perovskitas objetivando uma posterior comparação quanto aos efeitos dos métodos na dispersão da fase dos óxidos mistos e, conseqüentemente, no desempenho catalítico, a saber: os métodos da Precipitação e do Citrato. A seguir, tem-se a apresentação desses métodos.

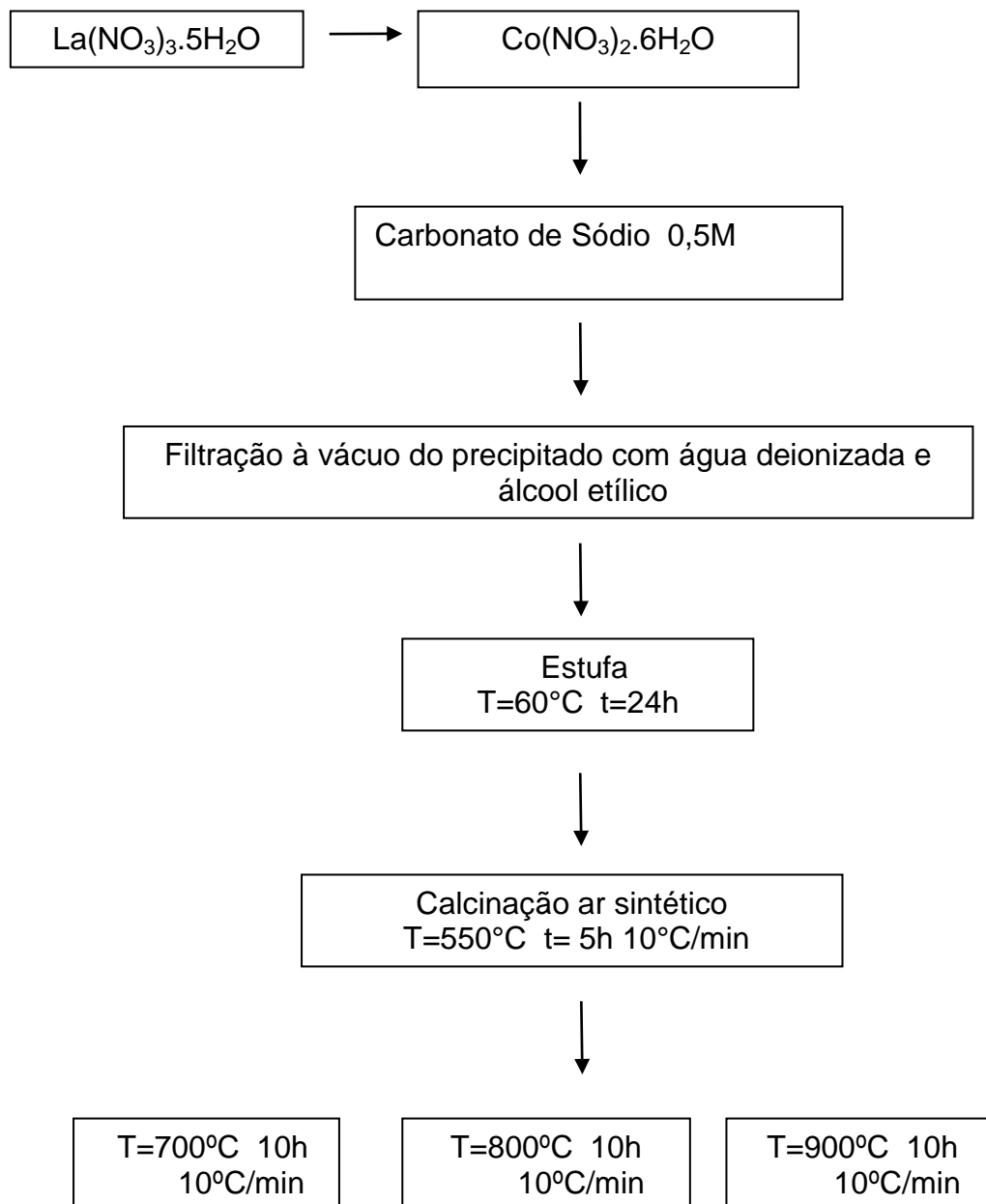
8.2.1.1 Precipitação

Os precursores foram preparados por precipitação a partir de soluções de sais de metais nitratos, de um agente precipitante e de um sal insolúvel no meio reacional, denominado precursor do catalisador. Para que a precipitação ocorra, deve-se provocar a supersaturação da solução. Os precursores serão preparados a partir de soluções aquosas de nitratos de cobalto e de lantânio, além de contar com o carbonato de sódio como agente precipitante.

Esse precursor é submetido à calcinação em duas etapas. Na primeira, coloca-se sujeito às seguintes condições: temperatura por volta de 550°C, tempo de 5 horas e com uma rampa de aquecimento de 10°C/min, ocorrendo assim a formação dos óxidos de lantânio e de cobalto homogeneamente misturados, evoluindo o CO₂ e a água. Na segunda etapa, em temperaturas acima de 700°C e com as mesmas condições de tempo e rampa de aquecimento, irá ocorrer reação no estado sólido entre esses óxidos, resultando no óxido misto com estrutura do tipo perovskita.

A seguir tem-se a representação do fluxograma referente à preparação da perovskita não suportada LaCoO₃ pelo método de precipitação.

Figura 2 – Esquema do processo de preparação dos catalisadores não suportados. (Método Precipitação).



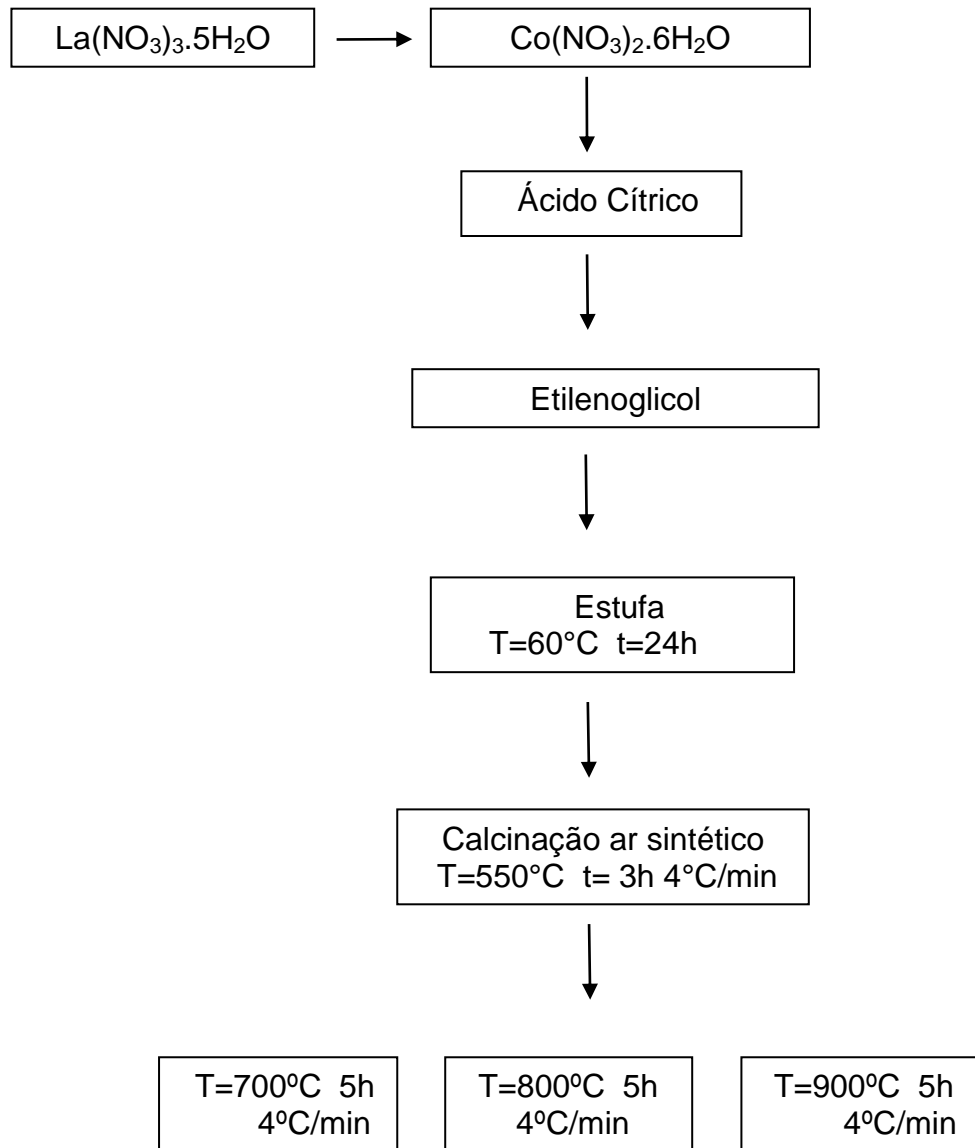
8.2.1.2 Método Citrato

O método Citrato, também conhecido como método de Pechini (PECHINI, 1967), faz uso de uma reação de esterificação. Quantidades adequadas de nitratos dos metais serão dissolvidas em uma solução de ácido cítrico. Cada íon metálico será associado a uma molécula de ácido, formando um quelato. A razão etilenoglicol e citrato foi de 1:5.

Ainda na mesma temperatura, adiciona-se etilenoglicol para que ocorra a esterificação. A mistura será mantida agitada e aquecida (55°C a 60°C) em banho de areia, até a obtenção da solução com aparência homogênea. Segue-se então um processo de evaporação para a formação de resina.

A seguir a representação do fluxograma referente à preparação da perovskita não suportada LaCoO_3 pelo método citrato.

Figura 3 – Esquema do processo de preparação dos catalisadores não suportados. (Método Citrato).



8.2.2 Preparação de perovskitas LaCoO_3 suportadas

Neste método realiza-se a precipitação dos precursores da fase ativa diretamente sobre a superfície do suporte. Em um recipiente contendo as soluções aquosas de sais dos metais, adiciona-se o suporte e uma solução diluída de ureia. Com o ajuste da temperatura do sistema, ocorre a decomposição da ureia e a

consequente elevação do pH do meio, possibilitando o início do processo de precipitação.

Tal processo ocorrerá preferencialmente sobre a superfície do suporte, podendo ser controlado tanto pela temperatura da solução, quanto pela quantidade de ureia adicionada.

Será utilizada a γ - Al_2O_3 como suporte e os nitratos de lantânio e cobalto como fonte dos metais. A calcinação será realizada nas mesmas condições descritas para os processos anteriores. Para evitar a possível formação de uma fase mista entre lantânio e alumínio, do tipo aluminato de lantânio, durante a etapa de calcinação em alta temperatura, será realizada uma etapa intermediária de preparação, na qual uma camada de óxido de lantânio será depositada, também por deposição-precipitação, sobre o suporte alumina.

Nesse método realiza-se a precipitação dos precursores da fase ativa diretamente sobre a superfície do suporte. A precipitação ocorre preferencialmente dentro dos poros e sobre a superfície do suporte.

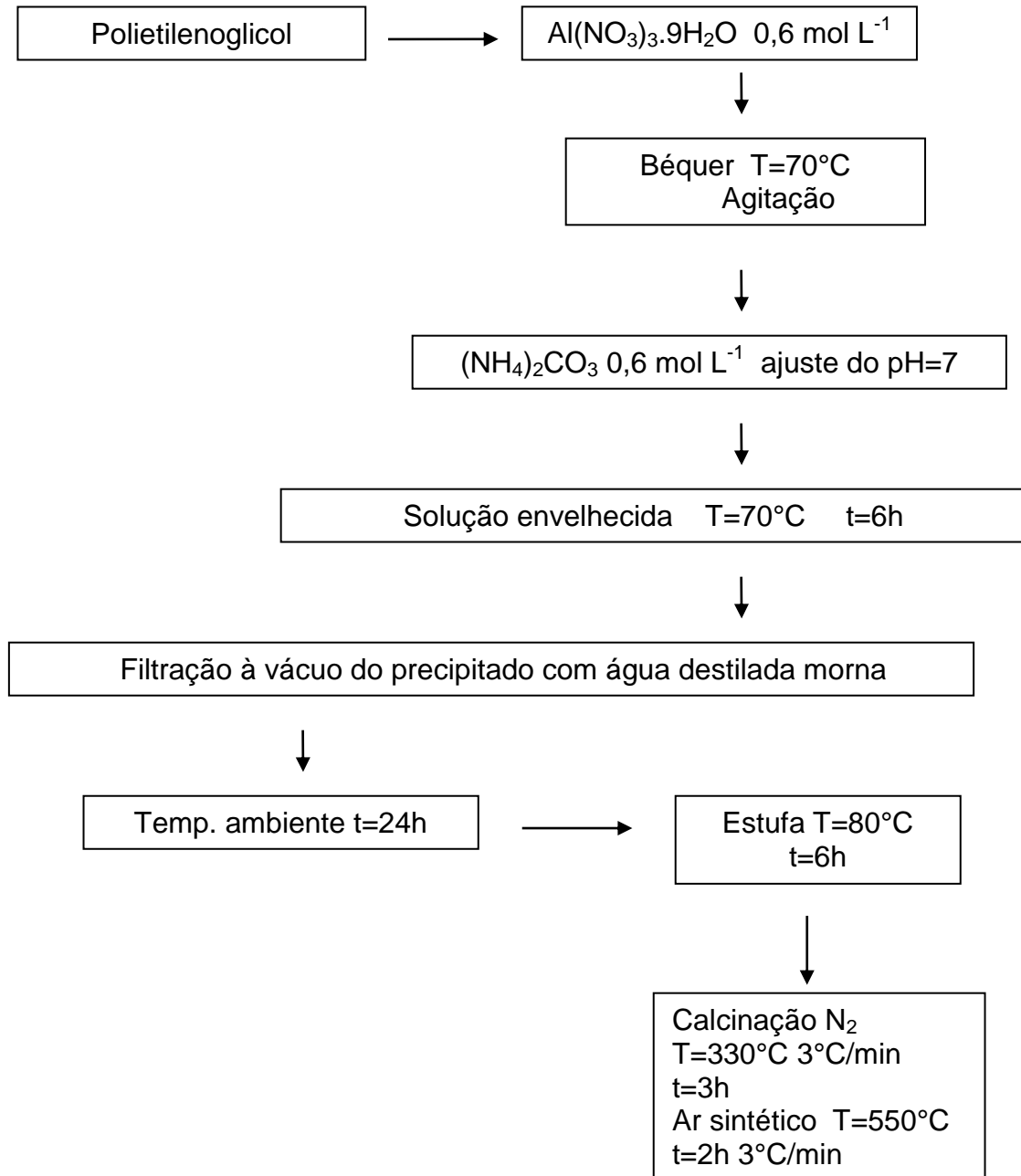
8.2.2.1 Preparação da Alumina

Dissolveu-se 0,9g do polietilenoglicol em 100 mL da solução aquosa de nitrato de alumínio 0,6M. Em seguida foram adicionados lentamente na solução, sob agitação a uma temperatura de 70°C, 200 mL de carbonato de amônio 0,6M, fazendo com que o pH da mistura aumentasse para 7. A mistura foi envelhecida em 70°C, por 6h. A solução foi filtrada a vácuo, a fim de separar o sólido precipitado da solução por meio de sucessivas lavagens com água destilada e morna. O sólido foi transferido para uma forma de vidro (17 x 28) e secado à temperatura ambiente por 24h. Em seguida, o mesmo foi levado para uma estufa a 80° C, por 6h.

A amostra foi calcinada primeiramente em nitrogênio, a uma temperatura de 330° C, aquecendo-se a 3°C/minuto sobre a vazão de fluxo de 80 mL/minuto por 3h e, em seguida, a mesma foi calcinada em ar sintético à temperatura de 550° C, aquecendo-se a 3°C/minuto sobre a vazão de fluxo de 80 mL/minuto por 2h.

A representação do fluxograma referente à preparação do suporte alumina pelo método precipitação é sistematizada a seguir (Figura 4).

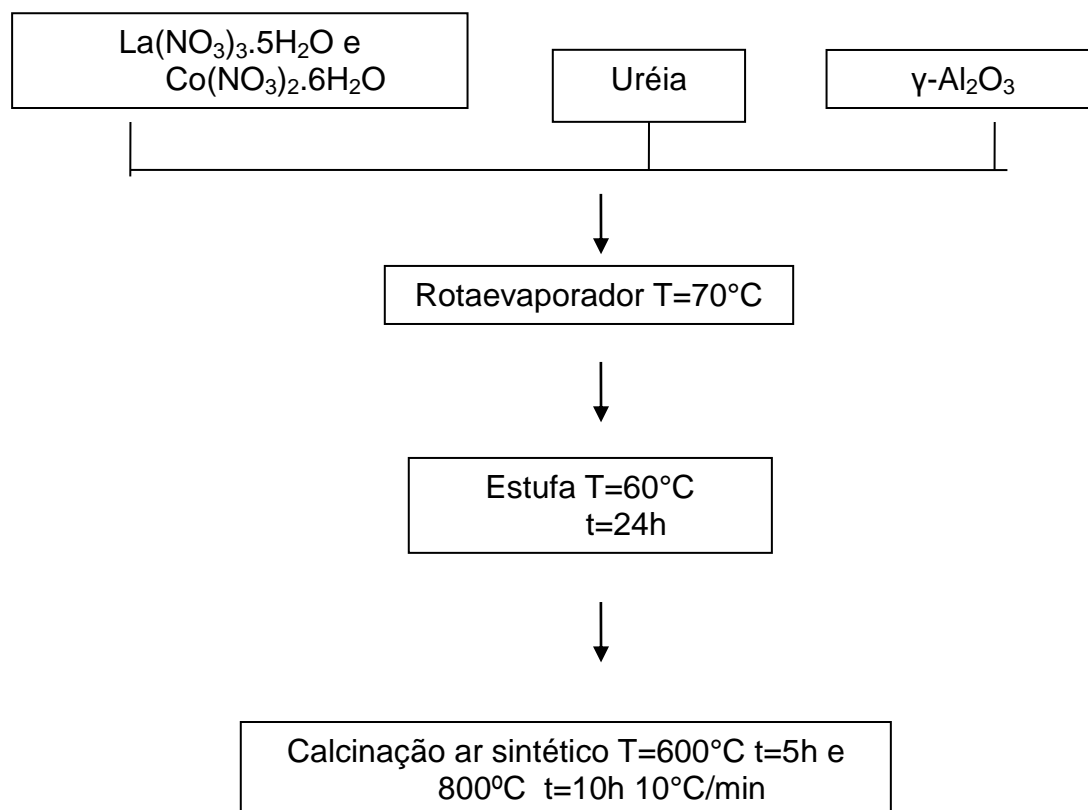
Figura 4 – Esquema do processo de preparação do suporte pelo Método Precipitação.



8.2.2.2 Perovskita suportada em alumina preparada pelo método 1

Método 1: Perovskita Suportada pelo método deposição-precipitação

Figura 5 – Esquema do processo de preparação dos catalisadores suportado pelo Método Deposição-precipitação.



8.2.2.3 Perovskita suportada em alumina preparada pelo método 2

Método 2: Perovskita Suportada método deposição-precipitação: Preparada por partes:

Primeira fase: Preparação da alumina pelo método precipitação.

Segunda fase: Formação da camada de La_2O_3 sobre a alumina, com possível interação do suporte (alumina), formando-se aluminato de lantânio, calcinado a 650°C .

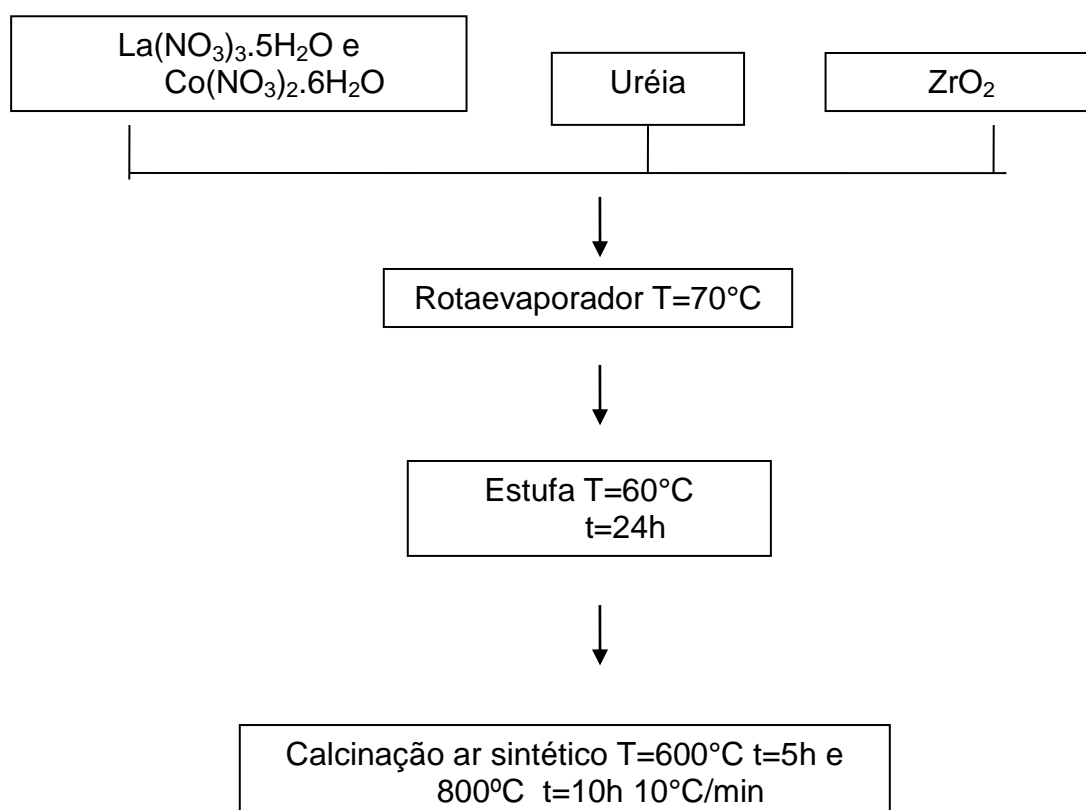
Terceira fase: Deposição-precipitação (contendo ureia) do sal de nitrato de cobalto e nitrato de lantânio para a formação da perovskita, suportada sobre o material formado na segunda fase e tornando-se a calcinar a 800°C.

8.2.2.4 Preparação ZrO₂

Para a preparação do suporte ZrO₂, o Cl₂OZr.8H₂O foi calcinado a 550°C por 3h, em fluxo de 80 ml/min. de ar sintético, e com rampa de aquecimento de 10°C/min.

8.2.2.5 Perovskita suportada ZrO₂ pelo método deposição-precipitação

Figura 6 – Esquema do processo de preparação dos catalisadores suportado pelo Método Deposição-precipitação.

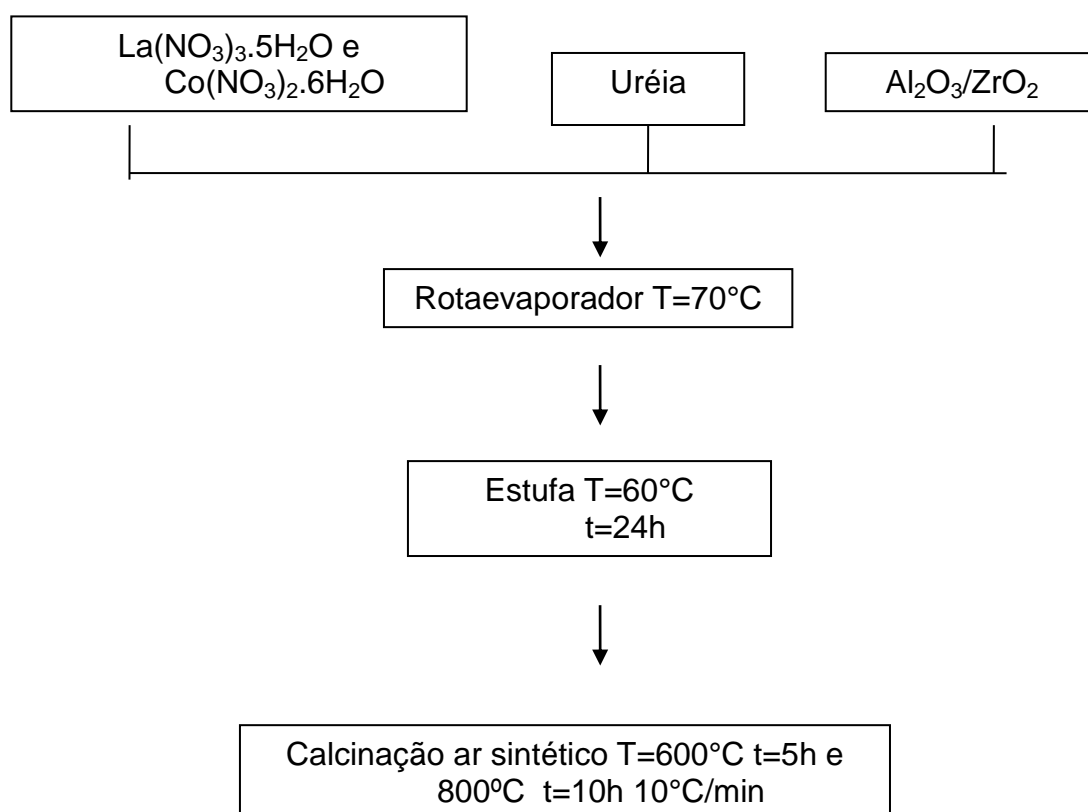


8.2.2.6 Preparação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

O suporte $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ foi obtido por impregnação do sal de zircônio na alumina (previamente calcinada), utilizando-se um rota- evaporador sob agitação constante e à temperatura de 70°C . Após este procedimento, o suporte foi calcinado a 550°C por 5h, em fluxo de 80 ml de ar sintético e rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

8.2.2.7 Perovskita suportada $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ pelo método deposição-precipitação

Figura 7 – Esquema do processo de preparação dos catalisadores suportado pelo Método Deposição-precipitação.



8.3 Caracterizações

Após a preparação dos catalisadores, faz-se necessária uma atenção especial quanto às suas caracterizações, uma vez que suas principais propriedades físico-químicas têm grande importância na compreensão de seus comportamentos catalíticos.

A caracterização permite o estudo da superfície do catalisador e também de sua estrutura no nível atômico, o que a faz necessária para o entendimento do comportamento dos átomos da superfície na reação. Assim são obtidas as informações que fazem com que o desenvolvimento de novos e eficientes catalisadores seja de grande valor.

8.3.1 Difração de Raios X

Para melhor caracterizar as amostras, é necessário determinar a natureza e a estrutura dos compostos químicos e, para isso, são efetuadas as análises de difração de raios X. Assim, verificam-se as fases formadas na síntese dos catalisadores e a cristalinidade do material.

O método de DRX, como o próprio nome indica, está baseado no fenômeno de interferência das ondas espalhadas pelo cristal. Os raios x são ondas eletromagnéticas consideradas radiações ionizantes. Tais raios são gerados a partir de elementos que emitem determinada quantidade de fótons que são colimados e direcionados sobre o material a ser caracterizado, e assim os difrata em determinado ângulo.

Desse modo, os raios difratados são detectados e transformados em sinais. Esses sinais emitidos são dados como um gráfico de intensidade, de maneira que a unidade é expressa em contagens por segundo (cps), em função do ângulo de varredura (2θ , conhecido como ângulo de Bragg).

A Difração de Raios X é uma técnica que estuda a estrutura de um sólido ao nível atômico e, em planos de distância reticular d , obedece à condição de reflexão de Bragg (Equação 8.1).

$$\lambda = 2 d \sin\theta \quad (8.1)$$

onde:

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

θ = ângulo de Bragg, direção na qual se observa um máximo de difração;

d = distância interplanar.

Através dessa equação é possível avaliar os espectros de difração, conhecendo tanto a distância entre os planos do cristal, e sua orientação em relação ao feixe incidente, quanto o tipo de átomo ou molécula responsável pelo espalhamento do feixe. O ângulo θ é determinado diretamente na análise.

Essa técnica apresenta como principais aplicações a identificação do material (se ele é cristalino ou não), a verificação da presença de fases indesejáveis e a determinação da cristalinidade do material com relação a outro, considerado o padrão (LIMA, 2002).

Os difratogramas das amostras foram obtidos pelo Difratorômetro *Rigaku Multiflex*, nas seguintes condições:

- Radiação: $\text{CuK}\alpha$;
- Velocidade de varredura: $2^\circ/\text{min}$;
- Variação do ângulo 2θ : $0-90^\circ$.

8.3.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A fluorescência de raios x é uma técnica não destrutiva que possibilita não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente em uma determinada amostra (LAKOWICZ, 2006).

Nessa técnica utiliza-se uma fonte de radiação gama (ou radiação x de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância que se pretende analisar. A radiação gama emitida pela fonte é absorvida pelos átomos da

substância através do efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estado excitado.

Os elétrons deslocados do átomo através do efeito fotoelétrico situam-se, com elevada probabilidade, nos níveis K ou L da camada eletrônica. Quando o átomo sai do estado de excitação, são emitidos fótons correspondentes às transições eletrônicas $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ ou $M \rightarrow L$. O espectro de energia correspondente a essas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo assim sua identificação. Nas análises químicas por fluorescência de raios X realizadas neste trabalho, foi utilizado um equipamento Philips (WDX), modelo PW 1480, no Laboratório de Caracterização Estrutural DEMa/UFSCar.

8.3.1.2 Área Superficial Específica (B.E.T.)

A determinação da área superficial específica foi feita por adsorção física de nitrogênio sobre os catalisadores pelo método B.E.T., sendo os dados experimentais obtidos em um equipamento Quantacrome NOVA, modelo 1200.

Os modelos de adsorção física consideram a formação de mais de uma camada de moléculas sobre a superfície do adsorvente, já que cada espécie adsorvida na primeira camada pode servir como sítio para a adsorção de uma segunda espécie, e assim por diante.

O modelo de *Brunauer, Emmett e Teller* (B.E.T.) considera a formação de uma ou mais camadas de adsorção, sendo que a energia liberada na formação da primeira camada é típica de cada sistema, já as energias liberadas na formação da segunda e demais camadas sobre a primeira são iguais entre si (MACIEL, 2006).

Sendo assim, esse método baseia-se na determinação do volume de N₂ adsorvido em diversas pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido, sob pressões de até 2 atm, e pressões relativas (P/P_0) inferiores a 0,3.

O nitrogênio adsorvido fisicamente em cada pressão produz uma alteração na pressão interna do porta-amostras. Essa informação é registrada e, por calibração, transformada em volume adsorvido. Com o aquecimento da amostra, devido à perda de contato do nitrogênio líquido com a célula de amostragem, o gás

é dessorvido. A adsorção e a dessorção geram sinais que são registrados em gráficos, em formatos de picos.

A área dos picos é proporcional à massa de nitrogênio dessorvido. Então, a partir do volume de nitrogênio e da equação 8.2, conhecida como equação de B.E.T., determina-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada.

$$\frac{P}{V.(P^{Sat} - P)} = \frac{1}{c.V_m} + \frac{(c-1).P}{V_m.c.P^{Sat}} \quad (8.2)$$

onde:

- P é a pressão de operação;
- V é o volume de gás adsorvido;
- P^{sat} é a pressão de saturação do gás;
- c é uma constante que envolve entalpias de adsorção e condensação;
- V_m é o volume da monocamada de adsorção por massa de catalisador.

Assim, conhecendo-se o volume de nitrogênio adsorvido na monocamada (V_M), a área superficial específica da amostra pode ser calculada pela equação 8.3 apresentada abaixo:

$$S = \frac{V_M \cdot \alpha \cdot N_A}{V \cdot M} \quad (8.3)$$

onde:

- S = área superficial específica da amostra;
- α = área de projeção da molécula de N_2 para a monocamada (16 \AA^2);
- N_A = número de Avogadro;
- V = volume molar do nitrogênio;
- M = massa da amostra.

Diante do exposto, pode-se calcular a área superficial específica do catalisador, uma vez que se conhece a área ocupada por cada molécula.

8.3.1.3 Redução à Temperatura Programada

A técnica de Redução à Temperatura Programada é utilizada para obter informações sobre a redutibilidade das espécies oxidadas, usualmente os óxidos de metais dispersos sobre o suporte. Por meio desta técnica é possível identificar as espécies metálicas presentes nos catalisadores.

Durante a análise, uma mistura gasosa (5% H₂/N₂) flui sobre o catalisador em condições controladas de vazão e pressão, enquanto que a temperatura é aumentada uniformemente. O hidrogênio é consumido durante a redução das espécies, e essa quantidade é medida por um detector de condutividade térmica. Os perfis obtidos por essa técnica apresentam uma série de picos, em que cada pico representa um processo de redução de uma determinada espécie oxidada presente na amostra, e a área abaixo do pico representa o consumo de hidrogênio.

O trabalho experimental foi realizado em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb 2705, equipado com detector de condutividade térmica, e a aquisição de dados foi registrada por um microcomputador. Utilizou-se para as análises um micro reator de quartzo e uma massa de 100 mg de cada catalisador.

As condições experimentais foram:

- Rampa de aquecimento: 10°C/min;
- Vazão volumétrica da mistura 5% H₂/N₂: 30 mL/min;
- Faixa de temperatura da análise: temperatura ambiente até 1000°C;
- Pressão no reator: pressão atmosférica.

8.3.1.4 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi empregada na caracterização do material carbonáceo identificado nas amostras após a realização dos testes catalíticos. As análises foram realizadas em espectrofotômetro Renishaw, operando em 0,070 mW. Os espectros foram coletados entre 150 e 850 cm⁻¹ usando um laser de hélio-neon em temperatura ambiente.

A espectroscopia Raman é uma técnica importante empregada na caracterização de nanotubos de carbonos. Todas as formas alotrópicas de carbono,

como fulereno, carbono amorfo, nanotubo de carbono e diamante, são ativas na espectroscopia Raman, sendo a posição, largura e a intensidade relativa das bandas modificadas de acordo com a forma de carbono (LOBO,2005).

8.3.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase. Na análise de catalisadores, as imagens obtidas por MET revelam a existência e a identificação da geometria e ordenação do sistema de poros de um sólido. A imagem observada por MET é a projeção de uma determinada espessura do material, existindo uma diferença com relação ao observado numa superfície.

As imagens de MET apresentadas neste trabalho foram adquiridas em um microscópio eletrônico Phillips CM-120. Para as análises, a amostra em pó foi previamente dispersa em etanol. A desaglomeração das partículas da dispersão foi realizada em um banho de ultrassom durante 15 min. Gotas do sobrenadante foram colocadas em grades de cobre, recobertas com filme de carbono amorfo, de maneira que são apropriadas para a análise em microscópio eletrônico de transmissão. As análises foram feitas no Laboratório de Caracterização Estrutural DEMa/UFSCar.

8.3.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para constatar a possível formação de fibras de carbono nos catalisadores suportados e não suportados, após o teste catalítico de estabilidade na reforma a vapor e oxidativa do etanol, foram submetidos a ensaios de microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram revestidas com ouro para evitar acúmulo de carga eletrostática. Os ensaios foram realizados em microscópio eletrônico FEI Magellan 400 L. Para as análises, os sólidos foram dispersos em etanol.

Em seguida, a dispersão foi submetida a um ultrassom durante 10 min, a fim de promover a desaglomeração das partículas. Com 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 propiciar condutividade elétrica à amostra. As análises foram feitas no Laboratório de Caracterização Estrutural DEMa/UFSCar.

8.3.1.7 Dessorção de hidrogênio a temperatura programada – TPD-H₂

Os ensaios de dessorção de hidrogênio em temperatura programada foram utilizados para calcular a área metálica do catalisador. Os testes foram realizados no mesmo equipamento utilizado para os ensaios de TPR-H₂. Nessas análises, após o catalisador ser reduzido por 2h a 600°C em mistura de 5%H₂/N₂, o mesmo foi resfriado em fluxo de argônio até 25°C. A esta temperatura, foi submetido ao fluxo de 25ml/min de hidrogênio puro por 1h para a adsorção. Em seguida, o hidrogênio foi substituído por fluxo 30ml/min de argônio por 20h para a purga de hidrogênio acumulado nos poros, permitindo assim que somente o hidrogênio quimissorvido permanece no catalisador. Após a purga, iniciou-se o ensaio de dessorção do hidrogênio, em fluxo de 30ml/min de argônio, com velocidade de aquecimento 10°C/min até 700°C e permanência nessa temperatura até o fim do processo.

Com uma calibração semelhante ao das análises de TPR-H₂, e com a integração da curva de TPD-H₂, calculou-se a quantidade de hidrogênio adsorvido no catalisador. Através da relação entre os sítios de cobalto expostos e a quantidade de cobalto reduzida (dada pelo TPR-H₂), determina-se o grau de dispersão do catalisador, (TONIOLO et. al., 2012).

Assumindo-se as partículas esféricas de cobalto com densidade inversa de sítio de $6,8 \times 10^{-2} \text{ nm}^2/\text{átomo de Co}$, obtém-se a área metálica do catalisador. Realizou-se uma estimativa da dispersão metálica e o diâmetro médio das partículas de cobalto, conhecendo-se então o grau de redução, a massa e o volume do metal reduzido. (Densidade do cobalto metálico: 8,9 g/cm³).

8.3.1.8 Análise Termogravimétrica — TGA

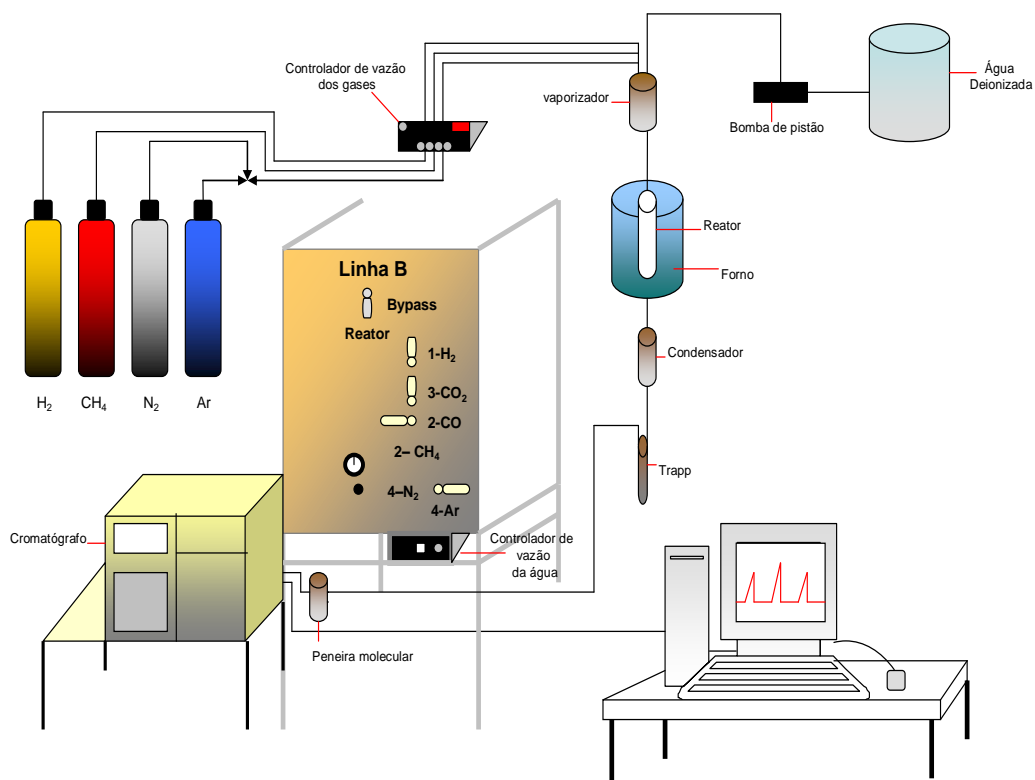
A Análise Termogravimétrica (TGA) é um método dinâmico, associado à variação da massa da amostra, enquanto essa é submetida a um aquecimento com temperaturas controladas. A curva obtida mostra a variação de massa *versus* temperatura, obtendo-se informações da estabilidade térmica, composição inicial da amostra, compostos intermediários e composição de resíduos, desde que a amostra gere produtos voláteis, oriundos de mudanças químicas ou físicas (CAVALHEIRO, 1995).

As análises termogravimétricas foram realizadas após os testes catalíticos (reforma a vapor), que objetivaram quantificar a formação de carbono no catalisador. Utilizou-se o equipamento SDT 2960 SIMULTANEOUS DSC-TGATA-INSTRUMENTS, em ambiente oxidante, e aquecimento a 10°C/min até 1000°C.

8.4 Ensaio Catalíticos

Todos os ensaios catalíticos foram realizados na mesma montagem experimental, conforme esquematizado na Figura 6. Os ensaios foram executados com alimentação de mistura líquida de água, etanol e oxigênio, razão molar água: etanol: 3:1:0,5 e nitrogênio como gás de arraste, já que a vazão de alimentação é considerada muito baixa. A vazão de gases foi controlada por um controlador de fluxo mássico (MKS Instruments, modelo 247, com 4 canais), quanto ao líquido (fluxo total 2,0 mL/h), sendo este obtido com o auxílio de uma bomba dosadora.

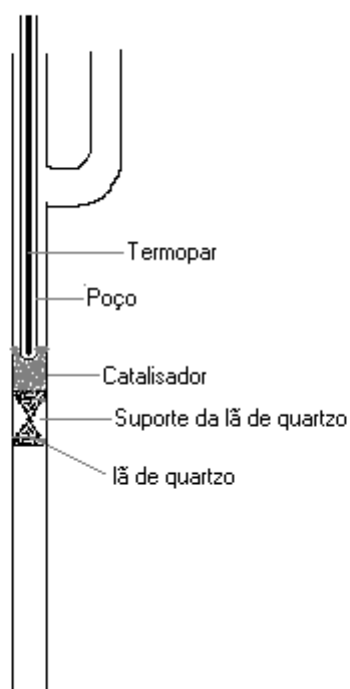
Figura 8 – Fluxograma da linha de reação.



Os catalisadores foram submetidos a testes catalíticos para verificar o comportamento dos mesmos em reações a vapor e oxidativa do etanol. Os ensaios catalíticos foram realizados com as amostras suportadas e não suportadas, calcinadas a 700°C, 800°C e 900°C, com temperatura da reação a 500°C.

Na reforma, as reações foram feitas em um reator de quartzo. O reator foi montado da seguinte forma: posicionava-se lã de quartzo no centro do reator e sobre esta se depositava 100 mg de cada amostra de catalisador. O esquema de montagem do reator está na Figura 9.

Figura 9 — Esquema da montagem do reator para os ensaios catalíticos.



O catalisador foi reduzido em fluxo de 30 mL/min de hidrogênio, sob aquecimento a 10°C/min até o patamar de 650°C, no qual permaneceu por 1h. Os ensaios reacionais foram realizados em pressões próximas ao ambiente. Os produtos das reações foram analisados por cromatografia gasosa, em um cromatógrafo Varian 3800, após a separação do líquido por condensação. Realizou-se também a adsorção dos gases após a condensação, a fim de retirar a umidade restante por um filtro de peneira molecular.

8.4.1 Análise dos Efluentes

A análise dos produtos da reação foi feita pelo método de cromatografia gasosa, em um Cromatógrafo VARIAN 3800, equipado com dois detectores de condutividade térmica contendo hélio e nitrogênio como gases de arraste.

As análises cromatográficas foram realizadas com injeção direta dos gases de saída do reator por meio de válvulas de 10 e 6 vias que alternavam o caminho dos gases a serem analisados. Os componentes gasosos foram adsorvidos e

separados por duas peneiras moleculares 13X, com o intuito de reter CH₄, CO, H₂ e N₂, e outra coluna PORAPAK-N para reter dióxido de carbono.

Os efluentes eram encaminhados a dois detectores de condutividade térmica, um com hélio como gás de arraste, a uma vazão de 25 mL/min, separados em uma coluna 13X em série com a PORAPAK-N, e outro usando o nitrogênio como gás de arraste, a 25 mL/min (LIMA, 2002).

Foram utilizadas as seguintes condições operacionais do cromatógrafo:

- Gás de arraste (detector 1): hélio;
- Gás de arraste (detector 2): nitrogênio;
- Vazão dos gases de arraste: 25 mL/min;
- 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 que continham os reagentes não convertidos e os produtos obtidos 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

8.4.2 Tratamento de Dados: Cálculos da Conversão, Seletividade e Rendimentos

A conversão do etanol foi calculada a partir da equação 8.4.

$$X_{\text{Etanol}} = [(n_{\text{total}} - n_{\text{residual}}) / n_{\text{total}}] \times 100 \quad (8.4)$$

Onde:

n_{total} = número de mol de etanol alimentado;

N_{residual} = número de mol de etanol não reagido.

A composição dos gases do efluente foi determinada por meio do método do padrão externo, de modo que o hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e eteno foram mensurados.

O rendimento para os produtos gasosos foi determinado ao se considerar a razão entre mols dos produtos formados e os mols de etanol convertido (Equação 8.5).

$$\text{Rendimento} = (\text{mol produzido } i / \text{mol etanol alimentado}) \quad (8.5)$$

A determinação do número de mols para cada produto líquido formado foi possível pela técnica de cromatografia gasosa. Utilizando-se padrões externos, foram preparadas várias soluções de concentração conhecidas para que se obtivessem as curvas analíticas para cada um dos produtos do efluente líquido, dentre eles, etanol, éter etílico, acetaldeído, acetona, acetato de etila e ácido acético.

Com base na curva analítica, determinou-se a concentração dos produtos contidos nas amostras em mol.L^{-1} ao se multiplicar essa concentração pelo volume de líquidos condensado, e também dividi-la pelo tempo de reação, sendo então possível precisar o número de mols de cada produto líquido na unidade de tempo.

O cálculo de rendimento em produtos líquidos em mol de produto por mol de etanol convertido está apresentado na equação 8.6.

$$\text{Rendimento}_i = (\text{mol produto líquido } i / \text{mol etanol alimentado}) \quad (8.6)$$

9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.1 Difração de Raios X

As figuras 8 a 13 apresentam os DRX dos compostos preparados por precipitação e pelo método citrato e calcinados na faixa de temperaturas entre 700 a 900°C. Comparando os DRX com o padrão, identifica-se a estrutura do tipo perovskita como a única fase presente com simetria romboédrica, já pela comparação dos difratogramas em relação ao método de preparação dos catalisadores e da temperatura de calcinação, não há diferenças significativas entre os compostos formados.

Como se pode observar, todos os sólidos apresentaram a estrutura típica de perovskitas (JCPDS, 1994), com alta cristalinidade e simetria bem definida. De acordo com Merino et al. (2006), as simetrias ortorrômbica e romboédrica podem ser facilmente identificadas pela análise do pico de difração de maior intensidade. Para estruturas ortorrômbicas, o pico principal é simples, já para as romboédricas deve-se observar um dubleto, conforme mostrado nas figuras 8 a 13.

As amostras com pico principal simples, que apresentam valores de 2θ em 32.31, 32.60, 32.76 e 32.77, respectivamente, são, portanto, estruturas de simetria ortorrômbica. Nas amostras referentes às figuras 12 e 13, em que os picos principais são dubletos com valores de 2θ de aproximadamente 32.86 e 33.25, respectivamente, as simetrias das estruturas analisadas são classificadas como romboédricas.

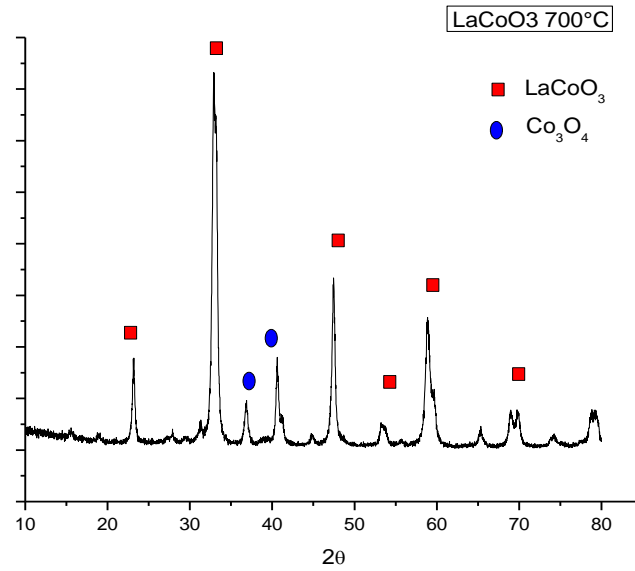
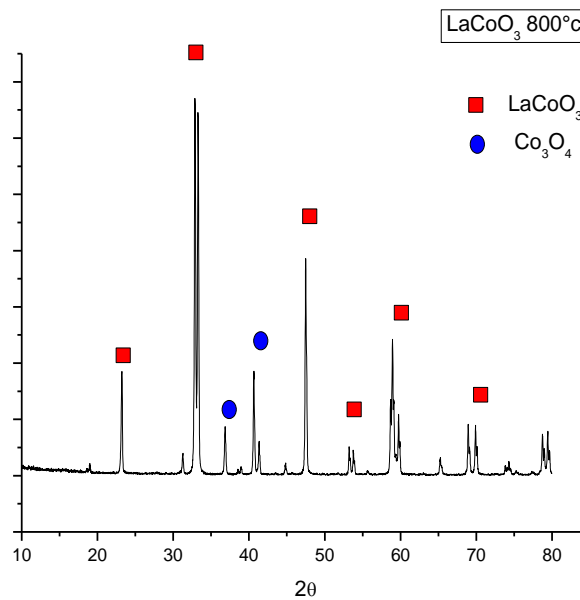
Figura 10 – Difratoograma LaCoO_3 calcinada a 700°C pelo método precipitação.Figura 11 – Difratoograma LaCoO_3 calcinada a 800°C pelo método precipitação.

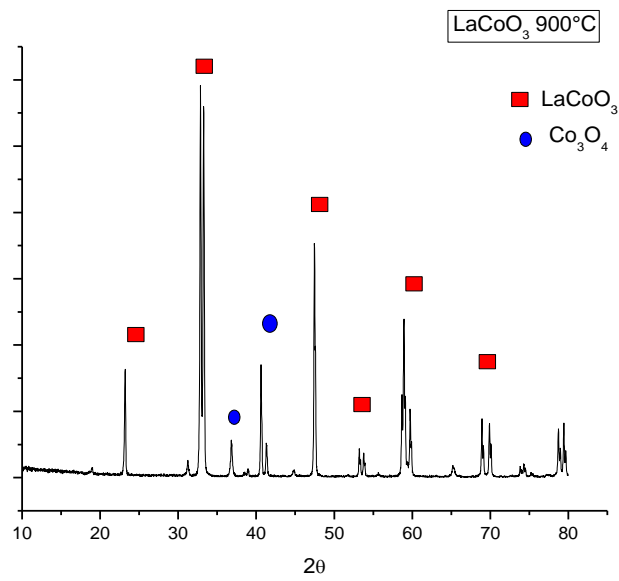
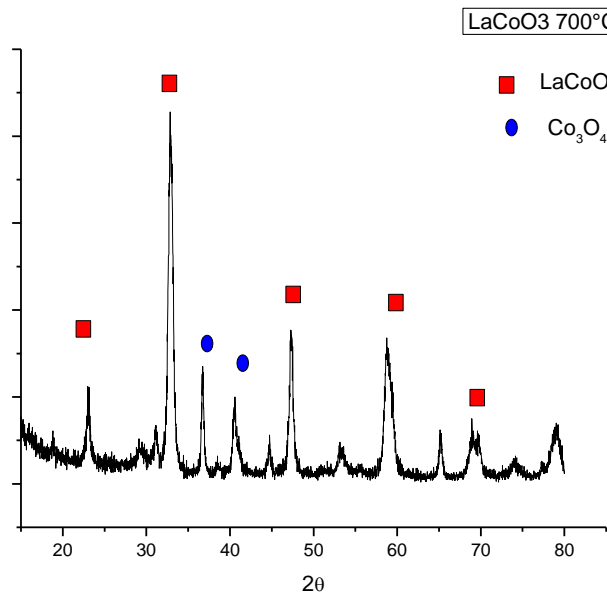
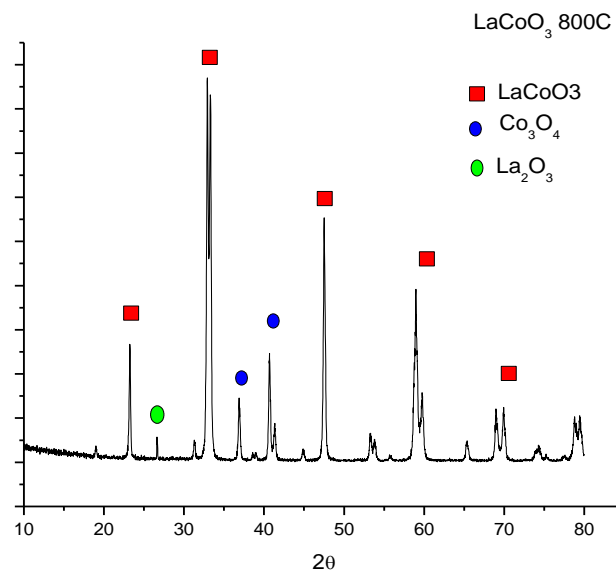
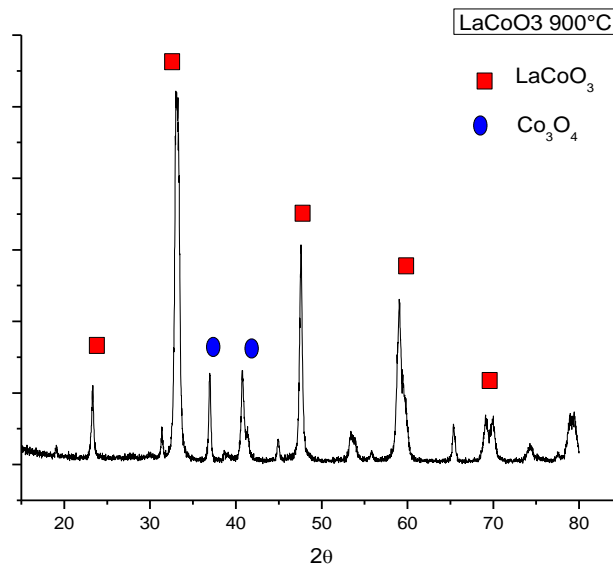
Figura 12 – Difratoograma LaCoO_3 calcinada a 900°C pelo método precipitação.Figura 13 – Difratoograma LaCoO_3 calcinada a 700°C pelo método citrato.

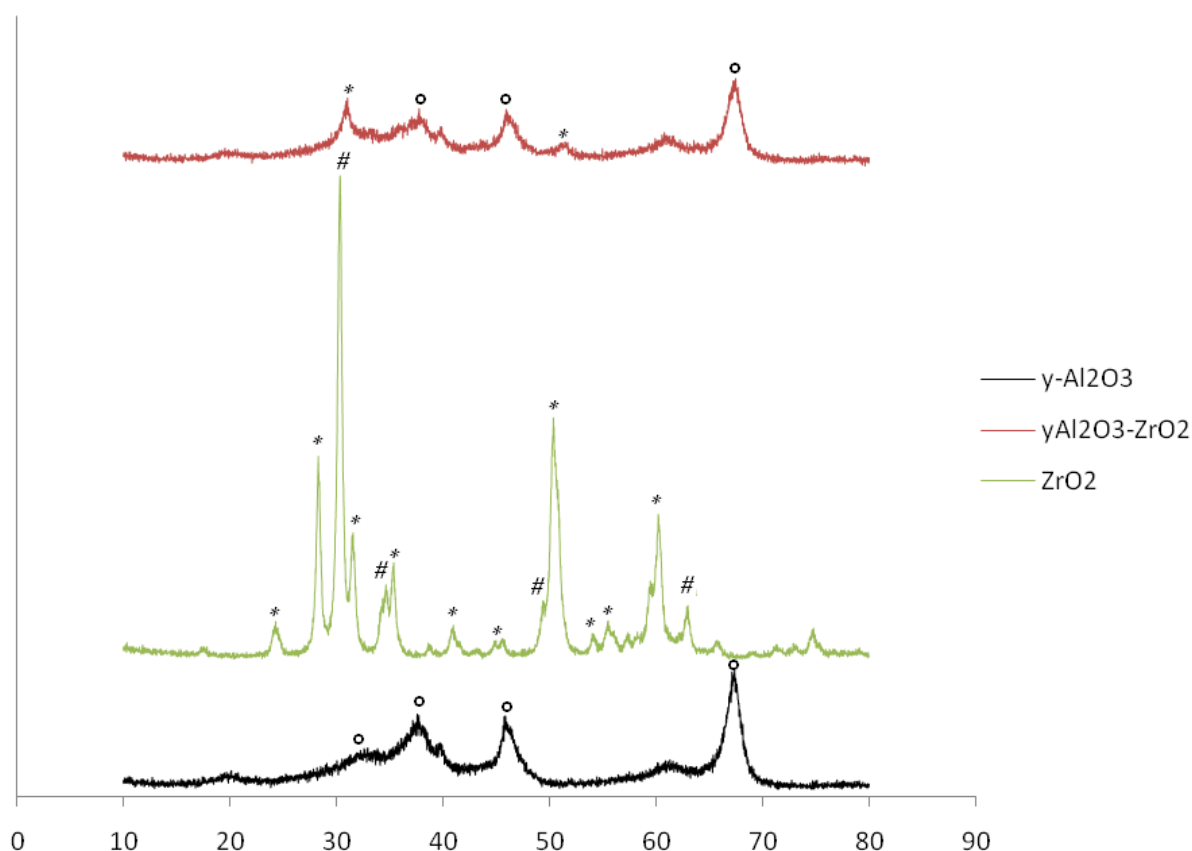
Figura 14 – Difratoograma LaCoO_3 calcinada a 800°C pelo método citrato.Figura 15 – Difratoograma LaCoO_3 calcinada a 900°C pelo método citrato.

A análise por raios X permite identificar as fases dos compostos formadas durante a preparação dos catalisadores. A Figura 14 mostra os resultados da análise de difração de raios X obtidos para a alumina e para os suportes ZrO_2 e $ZrO_2-Al_2O_3$.

Foi possível identificar as fases características da alumina em $2\theta \approx 36,70$, $45,64$ e $67,06^\circ$ (GARCIA, 2009). No DRX do ZrO_2 puro, pode-se observar a presença de duas fases cristalinas, a fase tetragonal identificada pelos picos em $2\theta \approx 30,3$; $34,32$; $49,3$ e $62,78^\circ$ (LIMA, 2006), e a fase monoclinica que apresenta picos característicos em $2\theta \approx 24,0$; $28,26$; $30,7$; $35,2$; $40,58$; $44,4$; $50,34$; $53,72$; $55,28$ e $60,16^\circ$ (LIMA, 2006).

A presença da fase monoclinica é decorrente da estabilidade térmica do ZrO_2 puro em temperaturas de até $1200^\circ C$ (Bellido, 2008). No suporte misto nota-se tanto a presença de picos característicos da alumina como das fases monoclinicas do óxido de zircônio.

Figura 16 – DRX dos suportes. Fases: * ZrO_2 monoclinica, # ZrO_2 tetragonal e $^\circ Al_2O_3$.



Nas Figuras 15 e 16 estão apresentados os difratogramas dos catalisadores suportados em alumina. Tanto na amostra preparada segundo o método 1 quanto na obtida pelo método 2, observa-se a formação do aluminato de cobalto CoAl_2O_4 . A atribuição dos picos foi dificultada devido à característica amorfa do suporte, juntamente com a baixa concentração da perovskita.

A formação do aluminato nos catalisadores foi comprovada pela comparação da intensidade dos picos referentes ao suporte a ao aluminato. Ambos os compostos possuem um intenso pico em $2\theta \approx 37^\circ$, porém, o suporte Al_2O_3 apresenta também, em $2\theta \approx 39^\circ$, outro pico com intensidade próxima ao anterior. A relação entre a intensidade destes dois picos para o suporte não foi mantida nos catalisadores suportados, sugerindo que o aumento da intensidade do pico em $2\theta \approx 37^\circ$ pode estar relacionado à formação de aluminato. De acordo com Bondioli et al. (1998), a formação do aluminato é favorecida devido à interação alumínio-cobalto e à estabilidade do tipo espinélio (AB_2O_4).

Figura 17 – Método 1: Difratograma $20\%\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinada a 800°C pelo método deposição-precipitação.

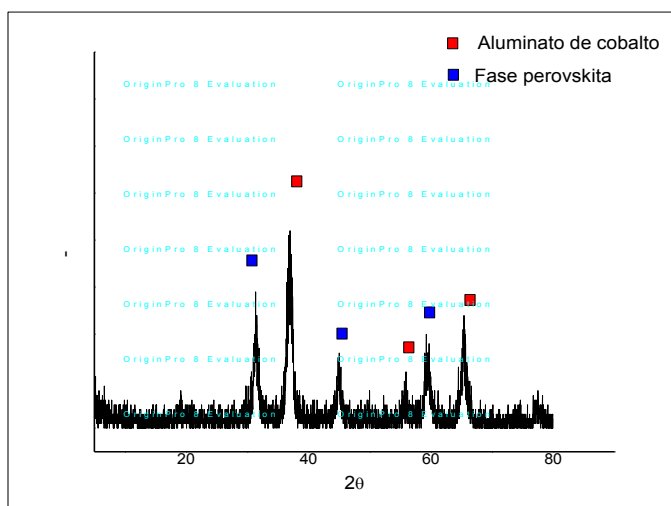
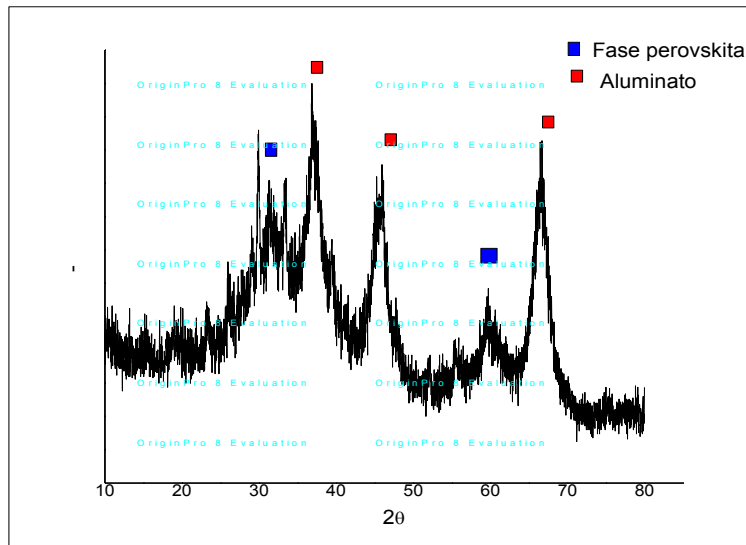


Figura 18 – Método 2 Preparado por partes: Difratograma 20%LaCoO₃/Al₂O₃ calcinada a 800° C pelo método deposição-precipitação.



Nas Figuras 17 e 18 observa-se que os difratogramas apresentam uma estrutura típica da perovskita, em que os picos principais são dubletos onde a simetria das estruturas analisadas é classificada como romboédrica. Foram identificadas as fases características da γ -Al₂O₃ em $2\theta \approx 37,23^\circ$; $39,86^\circ$; $45,85^\circ$ e $66,91^\circ$. Os picos definidos da fase monoclinica do óxido de zircônio em $2\theta \approx 30,27^\circ$ e $50,63^\circ$ também foram observados.

Figura 19 – Difratoograma 20%LaCoO₃/ZrO₂ calcinada a 800° C pelo método deposição-precipitação.

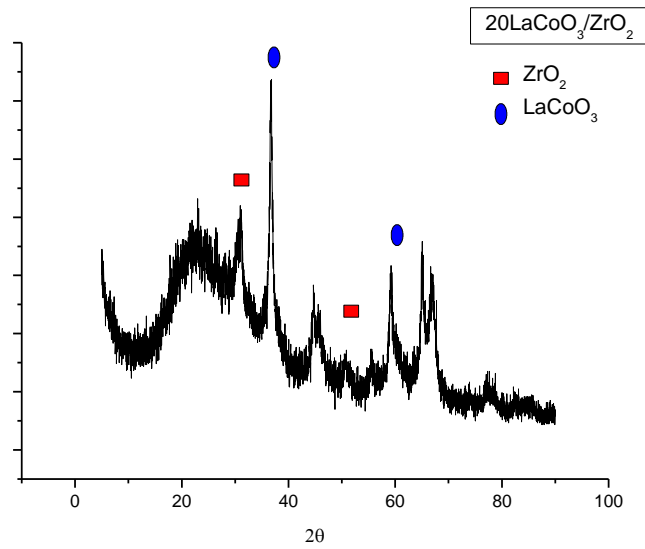
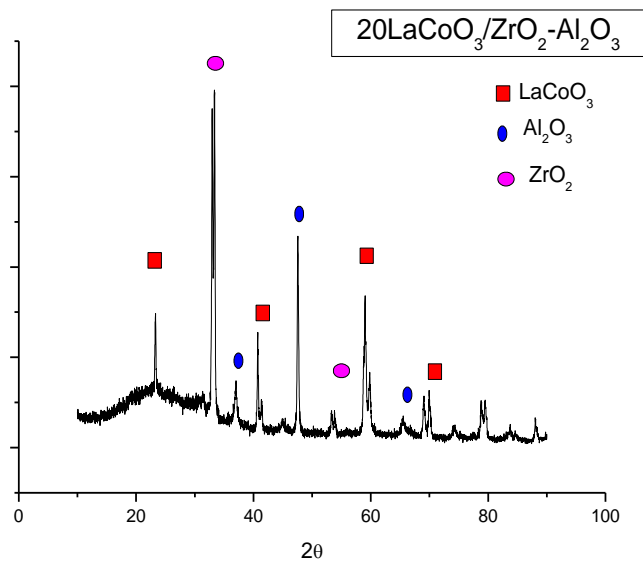


Figura 20 – Difratoograma 20%LaCoO₃/ZrO₂-Al₂O₃ calcinada a 800° C pelo método deposição-precipitação.



9.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

As quantidades de lantânio, cobalto, zircônio e alumínio, contidas nas perovskitas sintetizadas em porcentagens mássicas foram determinadas por FRX. Os valores nominais e os obtidos da análise química quantitativa são apresentados nas tabelas 2 a 5. Os resultados mostram que as quantidades de metais presentes em todas as perovskitas sintetizadas apresentaram boa concordância entre os valores nominais e os obtidos experimentalmente.

Segundo Araújo et al. (2005), esse comportamento já era esperado, uma vez que nos métodos utilizados para preparação dos catalisadores (citrato e precipitação), os cátions metálicos são incorporados quantitativamente ao precursor sem que perdas consideráveis sejam observadas.

Tabela 3 – Valores mássicos nominais e experimentais dos metais presentes nas perovskitas não suportadas, calcinadas a 700°C/10h.

Catalisador	% Nominal		% Experimental	
	La	Co	La	Co
LaCoO ₃ Citrato	56	23	56	24
LaCoO ₃ Precipitação	56	23	56	24

Tabela 4 – Valores mássicos nominais e experimentais dos metais presentes nas perovskitas não suportadas calcinadas a 800°C/10h.

Catalisador	% Nominal		% Experimental	
	La	Co	La	Co
LaCoO ₃ Citrato	56	24	56	24
LaCoO ₃ Precipitação	56	24	56	23

Tabela 5 – Valores mássicos nominais e experimentais dos metais presentes nas perovskitas não suportadas calcinadas a 900°C/10h.

Catalisador	% Nominal		% Experimental	
	La	Co	La	Co
LaCoO ₃ Citrato	56	24	55	23
LaCoO ₃ Precipitação	56	24	56	24

Tabela 6 – Valores mássicos nominais e experimentais dos metais presentes nas perovskitas suportadas calcinadas a 800°C/10h.

Catalisador	% Nominal				% Experimental			
	La	Co	Al	Zr	La	Co	Al	Zr
20LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ 1	11	5	5	-	10	5	3	-
20LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ 2	11	4	5	-	11	4	5	-
20LaCoO ₃ /ZrO ₂	11	4	-	6	11	4	-	6
20LaCoO ₃ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	11	4,7	5	6	11	4	5	6

Com relação aos resultados referentes aos catalisadores suportados, foi possível verificar que os valores experimentais são próximos dos nominais. Somente o catalisador suportado em Al₂O₃ e preparado pelo método 1 apresentou uma diferença um pouco maior do valor experimental em relação ao nominal (da ordem de 11% para o Co), podendo esta ser atribuída ao fato do óxido do tipo perovskita não estar distribuído homogeneamente sobre o suporte.

9.3 Área Superficial Específica (B.E.T.)

Os óxidos do tipo perovskita geralmente apresentam baixos valores de área superficial, em consequência das severas condições de calcinação a que são submetidos. A Tabela 6 apresenta o resultado da análise de área superficial específica de todos os catalisadores preparados, e a Tabela 7 mostra as áreas superficiais dos suportes.

Tabela 7 – Resultados das Análises de Área Superficial Específica.

Catalisador	Área Superficial Específica (m ² /g)		
	700°C/10h	800°C/10h	900°C/10h
LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ 1	-	88	-
LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ 2	-	60	-
LaCoO ₃ /ZrO ₂		16	
LaCoO ₃ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃		64	
LaCoO ₃ Citrato	5	3	2
LaCoO ₃ Precipitação	6	4	3

Tabela 8 – Área superficial específica dos suportes.

Suporte	Área BET (m ² /g)
γ -Al ₂ O ₃	152
ZrO ₂	30
γ -Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	85

As áreas superficiais obtidas a partir do método de precipitação foram um pouco maiores do que pelo método de citrato. Pelos dados apresentados verifica-se que a temperatura de calcinação tem grande influência na definição da área superficial. As amostras de LaCoO₃ não suportadas apresentaram uma redução na área quando a temperatura de calcinação foi aumentada de 700°C para 900°C.

De acordo com os resultados das análises de DRX, quando a temperatura de calcinação é aumentada, o arranjo cristalino torna-se mais definido, o que implica em um arranjo estrutural mais compacto com a redução da porosidade e, conseqüentemente, dos valores de área superficial.

Para os óxidos do tipo perovskita suportados, os catalisadores apresentaram um aumento significativo nas áreas superficiais devido à própria característica do suporte.

9.4 Redução à Temperatura Programada

Estudos sobre a técnica de Redução à Temperatura Programada mostram que as condições empregadas durante a preparação dos catalisadores, como o tempo e temperatura de calcinação, afetam a temperatura de redução e também a intensidade dos picos, diferenciando assim os perfis de TPR [2].

A maioria dos trabalhos apresentados na literatura (DUPEYRAT et al., 2003) sugere que as perovskitas apresentam duas etapas principais de redução. A primeira envolve a redução do íon B, formando uma estrutura com uma valência de carga menor que a estrutura inicial e, em seguida, a etapa para a formação de íon B na fase metálica.

Porém, na literatura referente aos estudos em questão, não existe uma concordância com relação às etapas intermediárias de redução das perovskitas. Estudos realizados por Nakamura et al. (1997), indicaram cinco etapas de redução. A primeira relaciona-se com a formação de óxidos referentes ao íon B, juntamente com a formação de da estrutura de espinélio. Em seguida, as reduções dos íons B e, finalmente, a formação de La_2O_3 e íon B metálico.

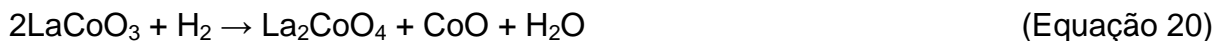
As Figuras 19 a 24 mostram o perfil obtido com os catalisadores LaCoO_3 preparados pelos métodos de precipitação e citrato, às temperaturas de calcinação de 700°C, 800°C e 900°C. Nessas figuras pode-se observar a presença de duas regiões de redução, com dois a três picos de temperatura.

O pico que se inicia em uma temperatura próxima de 480°C, pode ser atribuído à redução da perovskita LaCoO_3 , levando à formação das espécies de La_2CoO_3 e também de $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ e $\text{La}_2\text{CoO}_4 + \text{CoO}$, e o CoO formado é então reduzido a Co^0 , em 480°C.

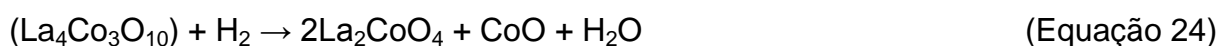
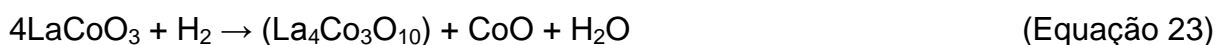
As outras espécies ($\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ e La_2CoO_4) formadas pela primeira etapa de redução do La_2CoO_3 são reduzidas na faixa de 600°C a 780°C.

As etapas de redução estão representadas nas equações abaixo:





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



De acordo com Huang et al. (2005), a perovskita de LaCoO_3 possui dois picos principais de redução, o primeiro próximo a 400°C , referente à redução do Co^{+3} para Co^{+2} , e o segundo pico aproximadamente a 600°C , referente à redução do Co^{+2} para Co^0 (Reações 18 e 19). O autor atribuiu a presença de outros pequenos picos aos defeitos de oxigênio contidos no bulk.

Em comparação aos outros perfis de redução das perovskitas de LaCoO_3 e LaNiO_3 , obtidos por diferentes autores como Merino et al. (2005) e Gallego et al. (2006), foi encontrada uma semelhança, isto é, tanto o cobalto, como o níquel das perovskitas reduzem-se em temperaturas próximas. Porém, Roger et al. (2005) verificaram que a perovskita de LaCoO_3 apresenta reduções em 445°C e 700°C , sendo que juntamente com o pico em 700°C , há uma outra etapa de redução.

Figura 21 – Perfil de RTP para o catalisador LaCoO_3 pelo método precipitação a 700°C .

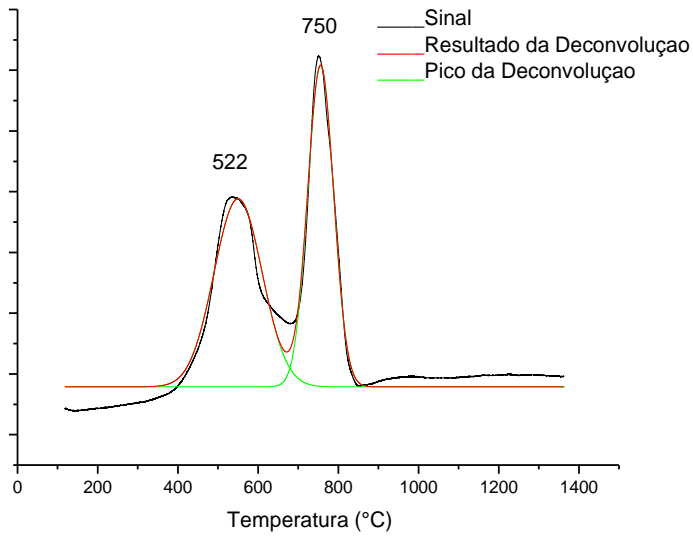


Figura 22 – Perfil de RTP para o catalisador LaCoO_3 pelo método citrato a 700°C .

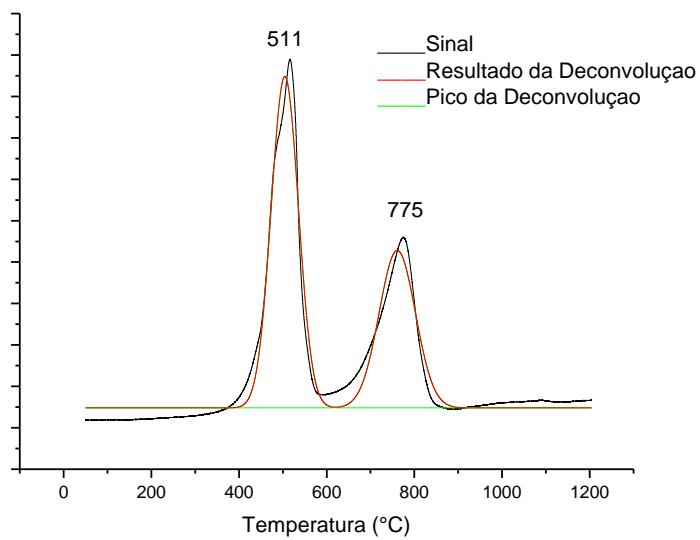


Figura 23 – Perfil de RTP para o catalisador LaCoO_3 pelo método precipitação 800°C.

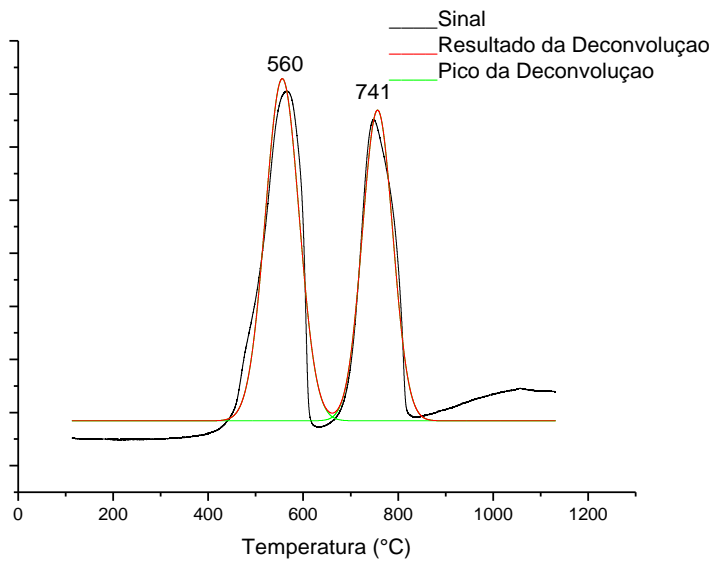


Figura 24 – Perfil de RTP para o catalisador LaCoO_3 pelo método citrato 800°C.

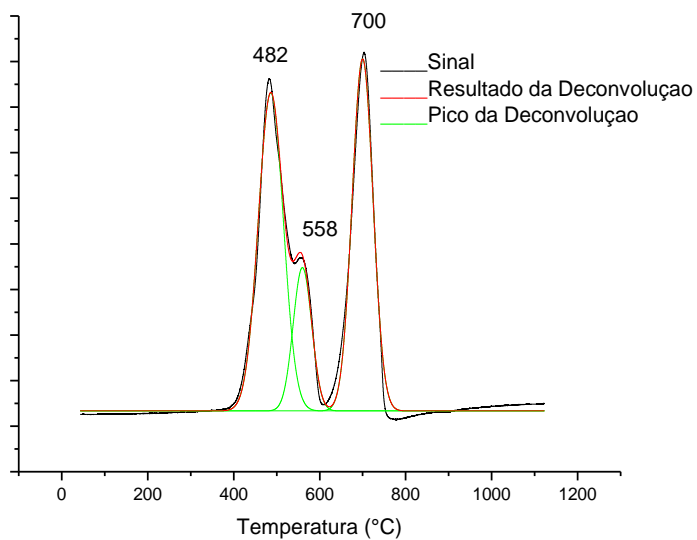


Figura 25 – Perfil de RTP para o catalisador LaCoO_3 pelo método precipitação 900°C .

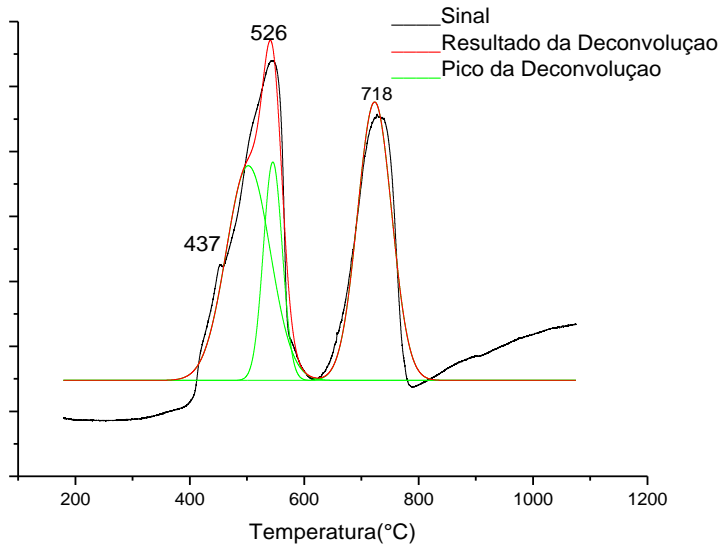
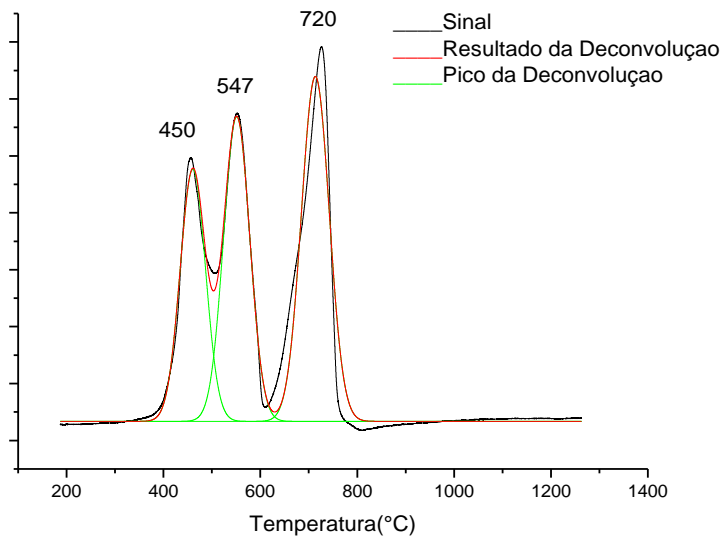


Figura 26 – Perfil de RTP para o catalisador LaCoO_3 pelo método citrato 900°C .



Os perfis de TPR para as perovskitas suportadas em Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ estão apresentados nas figuras 25 a 28.

Nos óxidos do tipo perovskita, suportados em Al_2O_3 , a redução em 400°C refere-se à etapa de redução do Co^{+3} para Co^{+2} e, na faixa de 550°C e 950°C , é atribuída à redução do aluminato de cobalto, cuja presença foi verificada por DRX.

Figura 27 – Perfil de RTP para o catalisador $20\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ DP 800°C método 1.

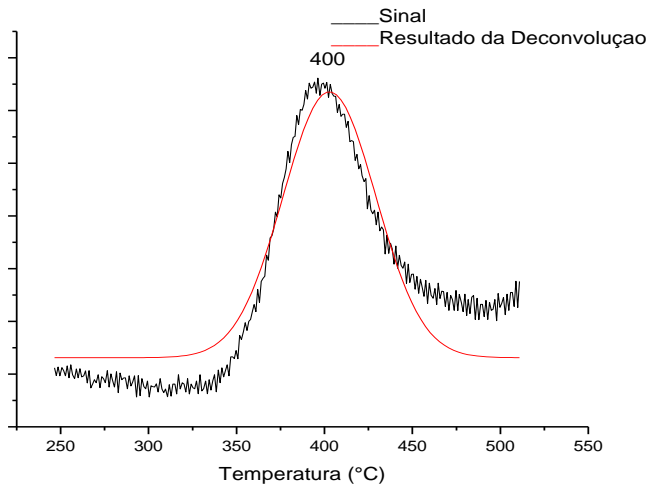
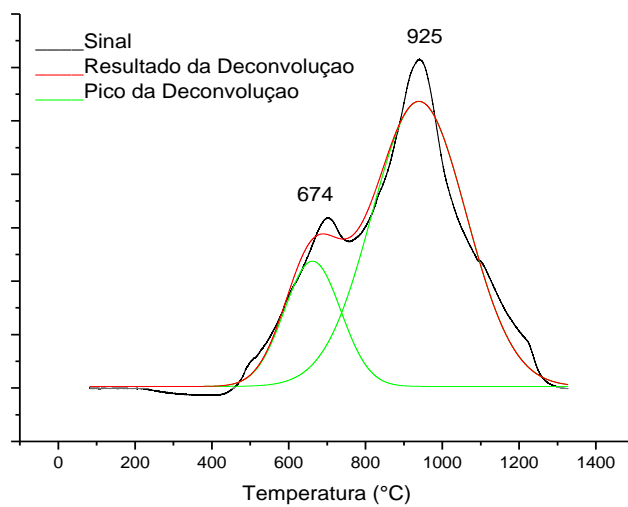
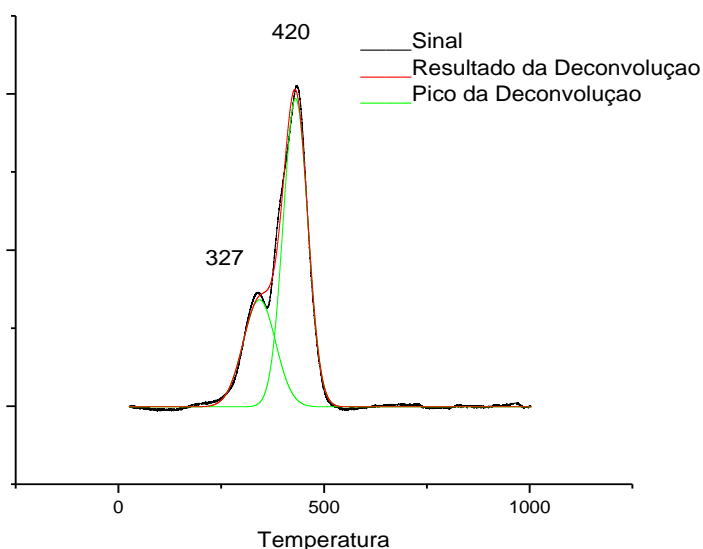


Figura 28 – Perfil de RTP para o catalisador $20\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ DP 800°C método 2.

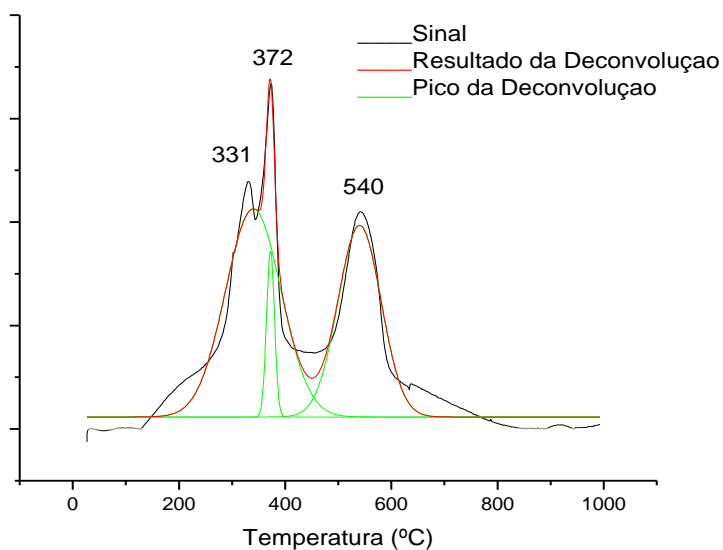


Para o catalisador suportado em ZrO_2 , apresentam-se dois picos principais de redução que são atribuídos à redução da perovskita superficial ou perovskita do bulk, que interagem juntamente ao suporte ZrO_2 .

Figura 29 — Perfil de RTP para o catalisador $20LaCoO_3/ZrO_2$ DP $800^\circ C$.



A Figura 28 mostra o perfil de RTP do catalisador $20\%LaCoO_3/ZrO_2-Al_2O_3$, em que se pode ver os três principais picos de redução, sendo o primeiro centrado em $331^\circ C$, atribuído à espécie perovskita e interagindo com o óxido de zircônio disperso sobre a alumina. O segundo pico, que está centrado em $372^\circ C$, é atribuído à espécie perovskita, interagindo com a superfície da $\gamma-Al_2O_3$. Por fim, o pico em $540^\circ C$ é atribuído à redução superficial do óxido de zircônio.

Figura 30 – Perfil de RTP para o catalisador 20LaCoO₃/ZrO₂-Al₂O₃ DP 800°C.

Os valores dos graus redução dos catalisadores, calculados a partir do consumo de hidrogênio nos ensaios de TPR, estão apresentados na tabela 8.

Enquanto os compostos preparados pelo método citrato apresentam tendência de queda do grau de redução com o aumento da temperatura de calcinação, isso não ocorre com os precipitados, nos quais o grau de redução se mostra mais estável. Os catalisadores suportados em alumina são mais estáveis, provavelmente devido à formação de aluminatos que dificultam a redução das espécies de cobalto.

Os Graus de redução dos catalisadores estão presentes na tabela 9.

Tabela 9 — Grau de redução dos catalisadores.

Catalisador	Grau de redução %
LaCoO ₃ precipitação 700°C	77
LaCoO ₃ citrato 700°C	69
LaCoO ₃ precipitação 800°C	80
LaCoO ₃ citrato 800°C	67
LaCoO ₃ precipitação 900°C	79
LaCoO ₃ citrato 900°C	53
20LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ deposição- precipitação 800°C método 1	12
20LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ deposição- precipitação 800°C método 2	21
20LaCoO ₃ /ZrO ₂ deposição- precipitação 800°C	45
20LaCoO ₃ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ deposição- precipitação 800°C	62

9.5 Ensaio Catalítico

Os resultados de reação com os catalisadores preparados neste trabalho são apresentados nas Figuras a seguir. Será analisada a influência das variáveis operacionais sobre a formação dos produtos em relação ao etanol convertido, (rendimento) calculado pela equação 8.4, em função do tempo de reação a vapor e oxidativa do etanol a 500°C, e à razão água: etanol:O₂= 3:1:0,5.

9.6 Reação de Reforma a Vapor do etanol

A atividade catalítica dos óxidos tipo perovskita mássicos ou suportados na reação de reforma a vapor de etanol foi investigada, sendo os resultados apresentados a seguir.

Os testes foram realizados com o objetivo de verificar a estabilidade dos catalisadores e o efeito das temperaturas de calcinação que os foram submetidos,

juntamente com os métodos de preparação, podendo assim discutir os ensaios catalíticos realizados a 500°C por 8 horas.

Figura 31 – Catalisador LaCoO_3 método citrato calcinado a 700°C.

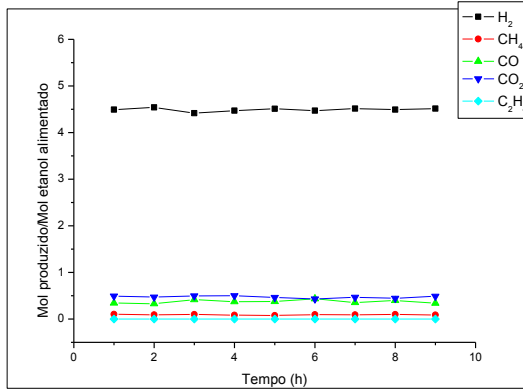


Figura 32 – Catalisador LaCoO_3 método precipitação calcinado a 700°C.

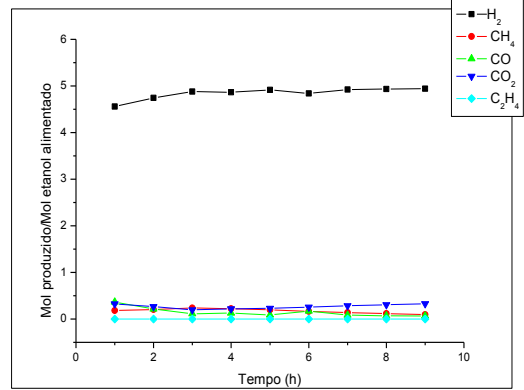


Figura 33 – Catalisador LaCoO_3 método citrato calcinado a 800°C.

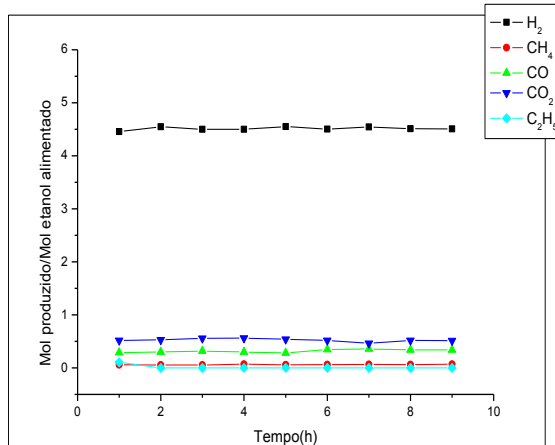


Figura 34 – Catalisador LaCoO_3 método precipitação calcinado a 800°C.

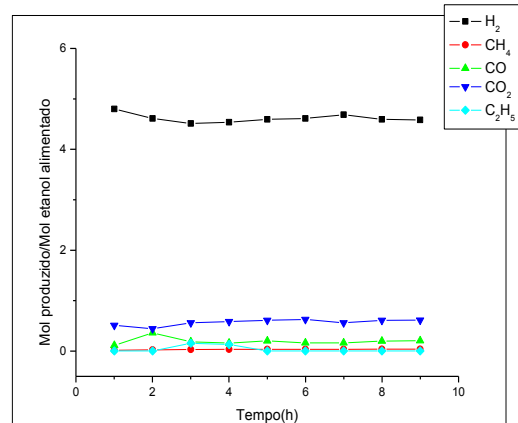


Figura 35 – Catalisador LaCoO_3 método citrato
Calcinado a 900°C .

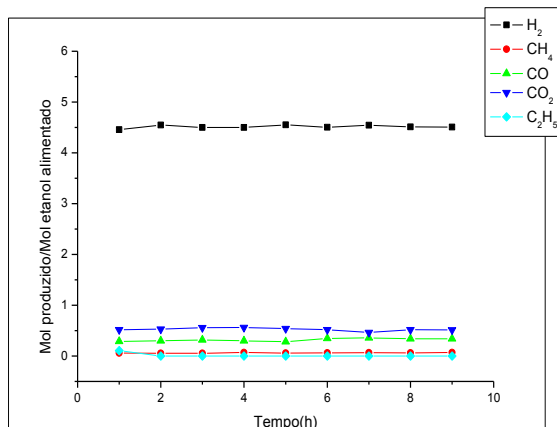
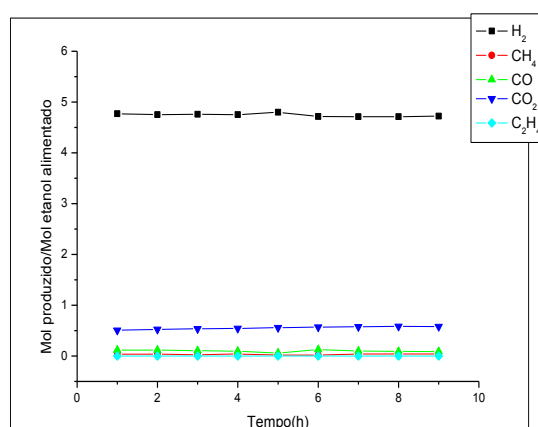
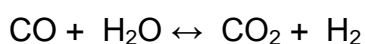


Figura 36 – Catalisador LaCoO_3 método
precipitação calcinado a 900°C .



Comparando as figuras 29 a 34 observa-se que, tanto o catalisador preparado pelo método citrato, quanto o catalisador preparado por precipitação com temperatura de calcinação a 700°C , 800°C e 900°C apresentaram elevado grau de estabilidade durante o tempo reacional de 8 horas a 500°C . Na composição dos produtos gasosos, os melhores rendimentos foram constatados pelo hidrogênio e CO_2 , além de menor formação de CO e CH_4 . Não ocorreu formação de eteno em nenhum dos ensaios apresentados nas figuras acima. Assim, podemos sugerir o favorecimento quanto à reação de deslocamento gás-água.



$$\Delta H^\circ = -41\text{kJ/mol} \quad (\text{Reação 2})$$

$$\Delta G^\circ = -28\text{kJ/mol}$$

As reações de decomposição do etanol ou reforma a vapor são espontâneas para as temperaturas acima de 400°C , indicando assim a possibilidade de formação de pequenas quantidades de produtos gasosos. Já em temperaturas a 500°C , a decomposição direta do etanol apresenta melhor atividade catalítica.

9.6.1 Reação oxidativa

A atividade catalítica dos óxidos tipo perovskita mássicos ou suportados para a reação de reforma oxidativa de etanol foi investigada, sendo os resultados apresentados a seguir.

As reações de reforma oxidativa do etanol foram realizadas a 500°C, em razão de que nessa temperatura os catalisadores apresentaram as maiores razões CO_2/CO na reação de reforma a vapor. Assim, realizou-se uma comparação entre as duas reações, os métodos utilizados e seus produtos, considerando-se, para tanto, essa temperatura.

Figura 37 – Catalisador LaCoO_3 método citrato calcinado a 700°C.

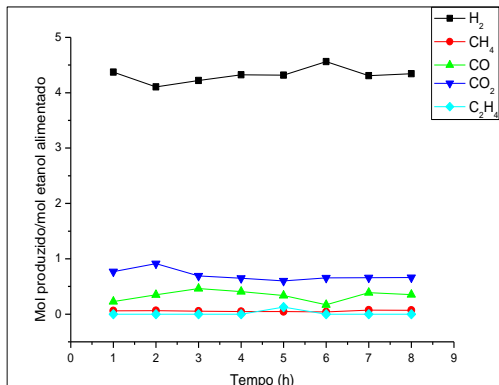


Figura 38 – Catalisador LaCoO_3 método precipitação calcinado a 700°C.

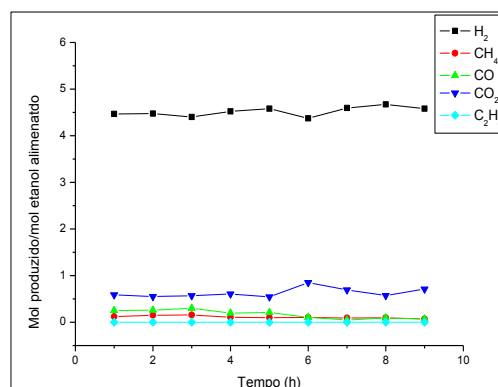


Figura 39 – Catalisador LaCoO_3 método citrato calcinado a 800°C.

Figura 40 – Catalisador LaCoO_3 método precipitação calcinado a 800°C.

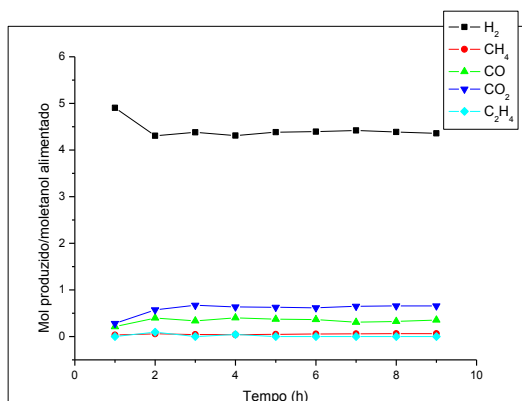


Figura 41 – Catalisador LaCoO₃ método citrato, calcinado a 900°C.

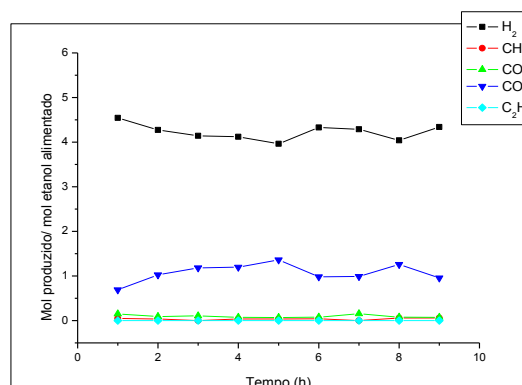
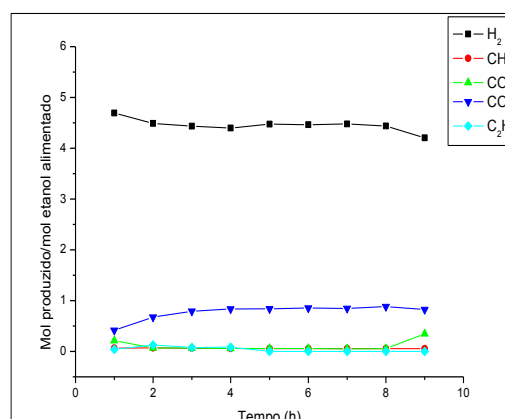
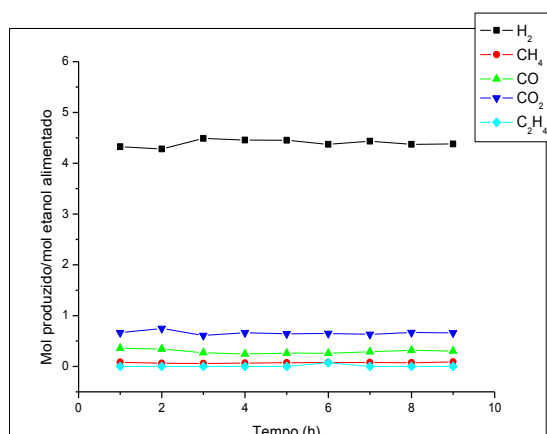


Figura 42 – Catalisador LaCoO₃ método precipitação calcinado a 900°C.



De acordo com os resultados catalíticos apresentados nas figuras 35 a 40, pode-se verificar a estabilidade dos catalisadores nos dois métodos de preparação, sendo que pelo método precipitação ocorreu somente rendimento a H₂ e CO₂, durante todo tempo de reação. Já o catalisador preparado pelo método citrato apresentou alto rendimento a H₂ e CO₂, ocorrendo também a formação de CO, e assim, conseqüentemente, uma diminuição da razão CO₂/CO, podendo sugerir a ocorrência da reação reversa da shift.

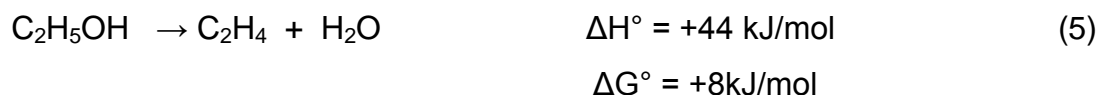
Observou-se também que para todos os catalisadores preparados pelo método de precipitação e citrato, diante das reações a vapor e oxidativa, ocorreu uma razão CO₂/CO ≥ 1, destacando-se os catalisadores calcinados a 800 e 900°C,

em que se pode verificar um alto rendimento a H_2 , sugerindo então o favorecimento à reação de deslocamento gás-água.

9.6.2 Catalisadores suportados em Al_2O_3

Para os catalisadores suportados em alumina, apresentados diante da reação a vapor nas figuras 41 e 42, — pelo método 1 e o método 2 que foi preparado por partes do catalisador— verificou-se um alto rendimento ao eteno desde o início da reação, sendo que a figura 41 apresentou com o passar do tempo um aumento do rendimento ao eteno e uma diminuição do rendimento a H_2 .

Esse resultado coaduna-se com o encontrado por Liguras et al., (2003). A principal causa para esse comportamento é a acidez da Al_2O_3 que favorece a formação de quantidades indesejáveis de eteno (C_2H_4) através do processo de desidratação (reação 5). Essa reação é altamente indesejada, pois além da diminuição do rendimento para H_2 , favorece também a formação de carbono ($C_2H_4 \rightarrow$ polímeros de carbono), (RODRIGUES; VAIDYA, 2006).

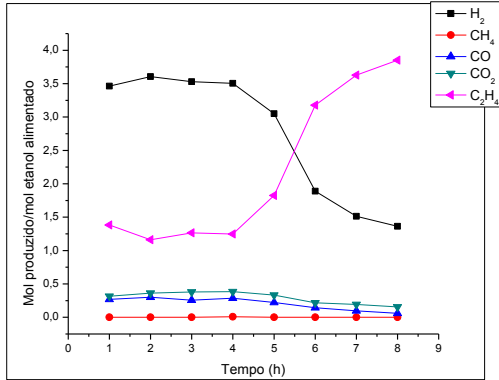


Nas figuras 43 e 44 representadas pela reação oxidativa, observa-se um bom rendimento ao hidrogênio e dióxido de carbono durante todo tempo de reação.

Reação a vapor

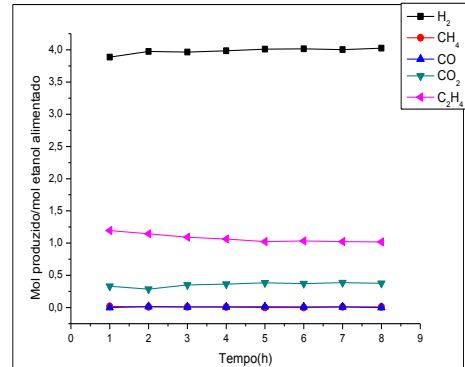
Método 1

Figura 43 – Catalisador $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ método deposição-precipitação, calcinado a 800°C .



Método 2

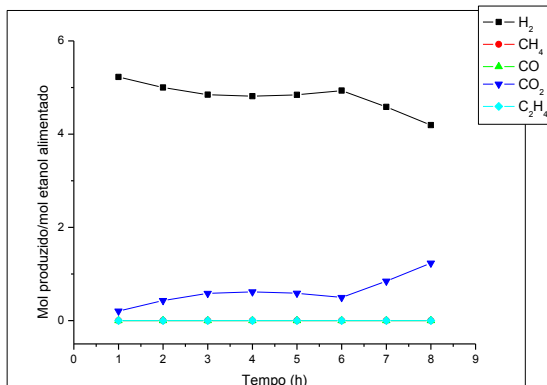
Figura 44 – Catalisador $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ método deposição-precipitação, calcinado a 800°C .



Reação oxidativa

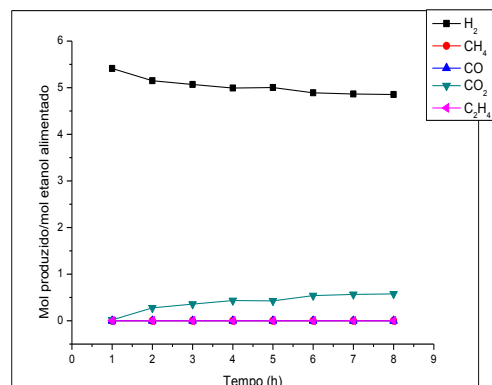
Método 1

Figura 45 – Catalisador $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ método deposição-precipitação, calcinado a 800°C .



Método 2

Figura 46 – Catalisador $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ método deposição-precipitação, calcinado a 800°C .



9.6.3 Catalisadores suportados em ZrO_2 , $ZrO_2-Al_2O_3$

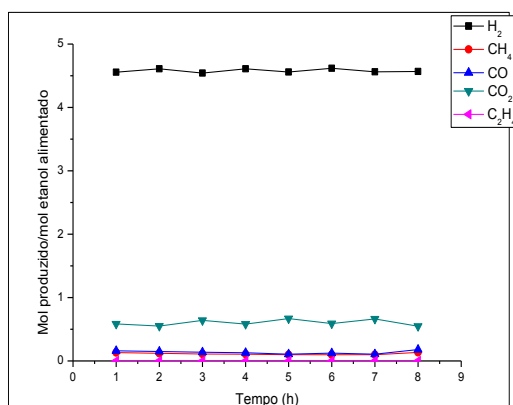
Na Figura 45 pode-se verificar que, nas condições da reação a $500^\circ C$ por 8 horas, o catalisador apresentou elevado grau de atividade e estabilidade em comparação à reação a vapor. Foi observado que a reação oxidativa durante 8 horas reacionais, obteve 80% de conversão em hidrogênio e aproximadamente 30% em dióxido de carbono, além de baixa formação de CH_4 e CO .

Na figura 47, que representa o desempenho na reforma a vapor, observou-se com a evolução da reação com o tempo para o catalisador suportado $LaCoO_3/ZrO_2-Al_2O_3$ a ocorrência tanto de um aumento na formação do C_2H_4 , quanto uma diminuição do rendimento do CO_2 , não influenciando o rendimento de H_2 .

Já na figura 48, em que se representa a reação oxidativa, durante todo tempo de reação ocorreu um alto rendimento a H_2 e CO_2 , contribuindo para o aumento na estabilidade da reação.

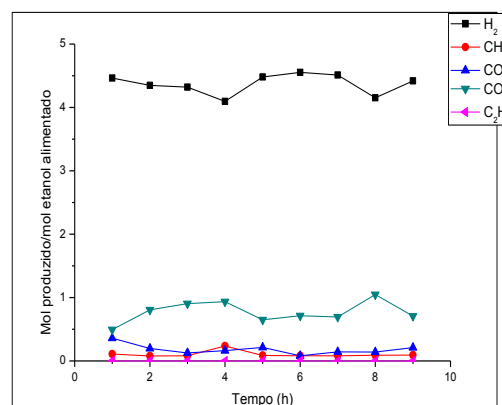
Reação a vapor

Figura 47 – Catalisador $LaCoO_3/ZrO_2$ método deposição-precipitação, calcinado a $800^\circ C$.



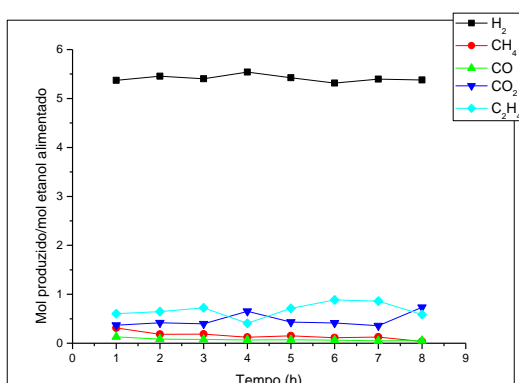
Reação Oxidativa

Figura 48 – Catalisador $LaCoO_3/ZrO_2$ método deposição-precipitação, calcinado a $800^\circ C$.



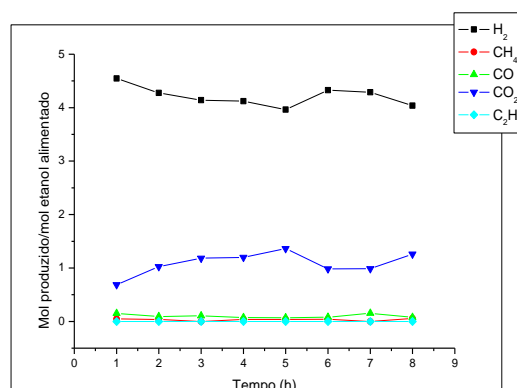
Reação a vapor

Figura 49 – Catalisador $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ método deposição-precipitação, calcinado a 800°C .



Reação Oxidativa

Figura 50 – Catalisador $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ método deposição-precipitação, calcinado a 800°C .



É possível observar que nas figuras 49 a 52 os catalisadores obtidos pelos métodos citrato e precipitação, quando testados nas reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol, a reforma oxidativa do etanol levou a uma maior razão CO_2/CO , sendo que os preparados pelo método precipitação apresentaram maior razão CO_2/CO . Pode-se observar também por meio dessas figuras que nos catalisadores calcinados a 900°C ocorreu maior razão CO_2/CO . Assim, supõe-se que as reações que ocorreram nessa temperatura para esses catalisadores foram as reações de decomposição do etanol e a reação de deslocamento gás água, tanto para a reação a vapor e/ou oxidativa do etanol. (BATISTA et al., 2004).

Figura 51 – Relação CO_2/CO dos catalisadores LaCoO_3 método citrato a vapor do etanol. Figura 52 – Relação CO_2/CO dos catalisadores LaCoO_3 método citrato reação oxidativa

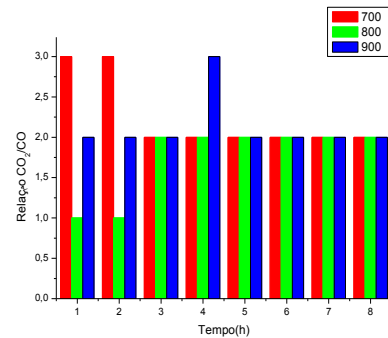
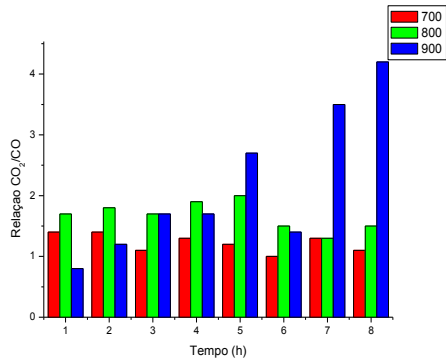


Figura 53 – Relação CO_2/CO dos catalisadores LaCoO_3 método precipitação a vapor do etanol.

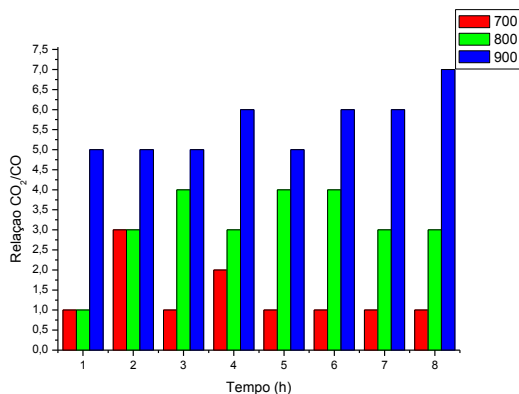
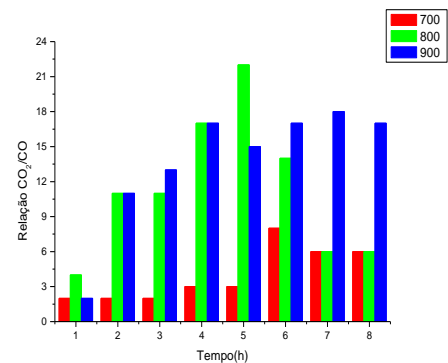


Figura 54 – Relação CO_2/CO dos catalisadores LaCoO_3 método precipitação reação oxidativa.



Pela figura 53, observa-se que para os catalisadores suportados em Al_2O_3 , tanto o preparado pelo método 1, quando aplicado às reações de reforma a vapor e oxidativa, como pelo método 2 na reação de reforma oxidativa, apresentaram baixa razão CO_2/CO , indicando um desfavorecimento da formação de CO_2 em relação ao CO .

Uma das razões para a realização das reações de reforma oxidativa foi tentar maximizar a razão CO_2/CO . Porém, pode-se observar através da Figura 55 que a reforma oxidativa não foi efetiva quanto ao aumento da seletividade para CO_2

em relação à formação de CO. Isso ocorre porque a reforma oxidativa nesses catalisadores é acompanhada de oxidação parcial de CH₄ ao CO, contudo, nesse caso, a reação de deslocamento gás-água, que poderia converter esse CO em CO₂, ocorre de maneira mais lenta, limitando assim a formação de CO₂ e, conseqüentemente, diminuindo a razão CO₂/CO nas reações de reforma oxidativa.

Pode-se destacar uma maior razão CO₂/CO para os catalisadores suportados em Al₂O₃, preparados pelo método 2 diante da reação de reforma a vapor. Observa-se também, pela figura 44, um maior rendimento em H₂, fato este que permite um favorecimento à reação de deslocamento gás-água. A seletividade em H₂ pode estar relacionada à dispersão do cobalto sobre o suporte e também ao tamanho do cristalito de cobalto formado.

Através dos valores de área superficial (Tabela 6) e dos valores de tamanho do cristalito de cobalto (Tabela 9), pode-se relacionar esses valores à seletividade para H₂, que é maior para áreas superficiais mais extensas, além de tamanhos menores de cristalito e maior dispersão metálica. Relacionando essa grande razão CO₂/CO com a seletividade em H₂, supõe-se que as reações de reforma a vapor e decomposição do etanol, além da reação de deslocamento gás-água. (BATISTA et al., 2004).

Os catalisadores suportados em ZrO₂ e ZrO₂/Al₂O₃ apresentaram um aumento na relação CO₂/CO. Esses resultados estão de acordo com Diagne et al. (2002), que afirmam que a adição de ZrO₂ aumenta a atividade do catalisador para as reações de oxidação.

De acordo com Diagne et al. (2004), a adição de ZrO₂ aumenta a formação de vacâncias de oxigênio. Os autores sugerem que a reação deslocamento gás-água pode ocorrer por meio de dois mecanismos: o primeiro pela reação de CO com íons hidroxila da superfície, seguido de decomposição em CO₂ e água regenerando as vacâncias; o segundo mecanismo ocorre através da oxidação direta de CO a CO₂ por oxigênios da superfície, e novamente a dissociação de água regenera as vacâncias superficiais.

Figura 55 – Relação CO_2/CO dos catalisadores $20\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ método Deposição-precipitação reação a vapor e oxidativa do etanol.

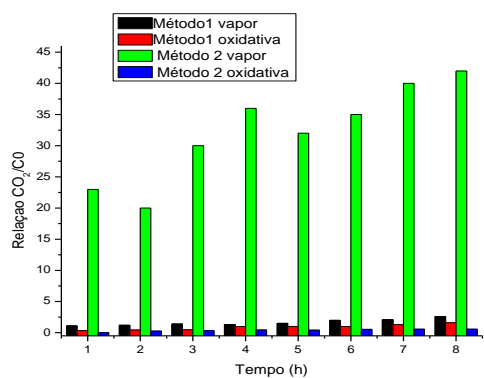


Figura 56 – Relação CO_2/CO dos catalisadores $20\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$ método Deposição-precipitação reação a vapor e oxidativa do etanol.

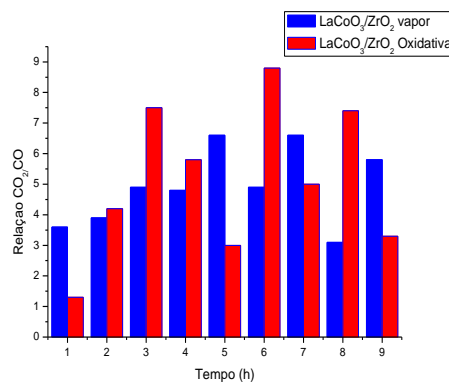
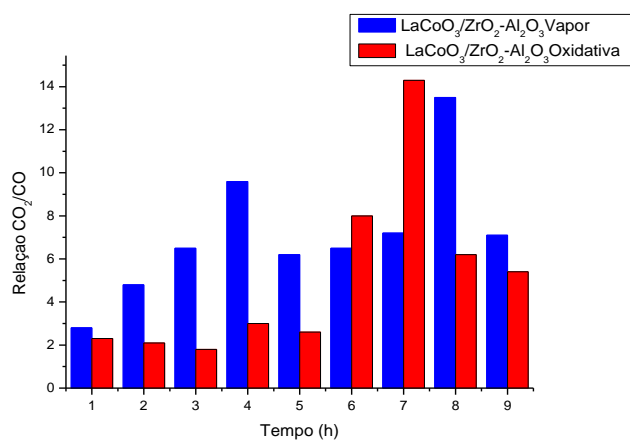


Figura 57 – Relação CO_2/CO dos catalisadores $20\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ método Deposição-precipitação reação a vapor e oxidativa do etanol.



9.7 Produtos Líquidos Formados nas Reações de Reforma do Etanol

Durante o procedimento das reações de reforma a vapor e de reforma oxidativa do etanol, verificou-se a formação de produtos líquidos que foram condensados durante a reação e recolhidos no final para análise e identificação dos produtos formados. Esse resíduo apresentou etanol não reagido e alguns produtos derivados do etanol como: acetona, éter etílico, acetato de etila, aldeído e ácido acético. Na tabela 9 são apresentados os rendimentos dos produtos líquidos em mol de produto por mol de etanol alimentado.

Observa-se que ocorreu a formação de maior quantidade de acetaldeído nas reações de reforma oxidativa do etanol, podendo esta ser atribuída à oxidação do etanol. Notou-se ainda somente a presença de traços de acetato de etila nas reações de reforma a vapor, além de uma pequena formação nas reações de reforma oxidativa do etanol. Como esse líquido é formado a partir do ácido acético, foi verificada nas reações apenas a presença de acetato de etila, mas não do ácido acético. Pode-se dizer que nesses casos, a quantidade de ácido formada foi totalmente convertida em acetato de etila.

Tabela 10 – Produtos líquidos durante as reações catalíticas de reforma a vapor e reforma oxidativa do etanol, a 500°C. Razão H₂O/etanol/O₂: 3/1/0,5 (t: traços do produto).

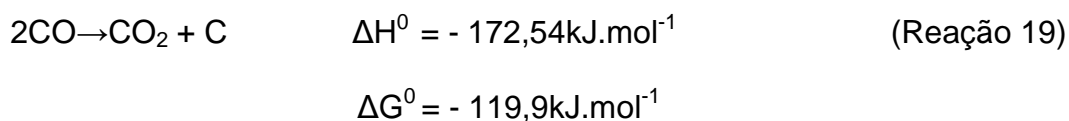
Catalisadores	Mol acetaldeído/mol etanol alimentado	Mol acetato de etila/mol etanol alimentado	Mol acetato de metila/mol etanol alimentado
LaCoO ₃ Citrato vapor 700°C	-	t	t
LaCoO ₃ Citrato oxidativa 700°C	0,13	0,022	0,001
LaCoO ₃ ppt a vapor 700°C	t	0,016	0,0014
LaCoO ₃ ppt oxidativa 700°C	0,011	0,0021	0,0017
LaCoO ₃ Citrato a vapor 800°C	0,002	t	t
LaCoO ₃ Citrato oxidativa 800°C	0,013	t	t
LaCoO ₃ ppt a vapor 800°C	0,001	-	-
LaCoO ₃ ppt oxidativa 800°C	0,016	t	t
LaCoO ₃ citrato a vapor 900°C	t	-	-
LaCoO ₃ citrato oxidativa 900°C	0,002	t	t
LaCoO ₃ ppt a vapor 900°C	0,003	0,001	0,0015
LaCoO ₃ ppt oxidativa 900°C	0,021	0,0013	0,001
LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ DP a vapor 800°C método 1	t	-	-
LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ DP oxidativa 800°C método 1	t	-	-
LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ DP a vapor 800°C método 2	t	t	t
LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ DP oxidativa 800°C método 2	-	-	-
LaCoO ₃ /ZrO ₂ DP vapor 800° C	t	-	-
LaCoO ₃ /ZrO ₂ DP oxidativa 800° C	t	-	-
LaCoO ₃ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ DP vapor 800° C	t	-	-
LaCoO ₃ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ DP oxidativa 800° C	t	-	-

9.8 Análise da formação de carbono durante as reações

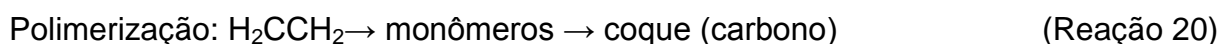
A formação de carbono sobre a superfície catalítica é um dos principais fatores que leva à desativação do catalisador, em razão do impedimento estérico que dificulta ao etanol alimentado durante a reação atingir os sítios ativos (fase metálica). Desta maneira, a formação de carbono consiste numa etapa indesejada da reação e, se evitada, leva a uma vida útil maior para o catalisador.

A formação de carbono demonstrada na tabela 10 foi menor para a reação de reforma oxidativa. A diminuição de formação de carbono ocorre também pelo aumento na formação de produtos do tipo C1 (CH₄, CO e CO₂) na fase gasosa, o que pode ser verificado nos gráficos da reação oxidativa para os catalisadores suportados e não suportados.

A formação de carbono pode ocorrer através da decomposição do CO, levando à formação de CO₂ e carbono, o que é representado pela reação de Boudouard (Reação 19).



Outra possibilidade para a formação de carbono está relacionada à produção de eteno. O eteno pode sofrer processo de polimerização que resulta na formação de carbono, levando à desativação do catalisador (Reação 20).



Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Fierro et al.(2002), que utilizaram catalisadores Cu/Ni/SiO₂ na reação de reforma oxidativa do etanol.

Essa queda no teor de carbono nas reações de reforma oxidativa está relacionada à adição de O₂ à reação de reforma, pois o O₂ auxilia na oxidação do carbono depositado sobre o catalisador, segundo as reações 21 e 22.



$$\Delta\text{G}^0 = - 453,39\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta\text{G}^0 = - 157,82\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

O processo de reforma a vapor é usualmente conduzido em altas temperaturas e, por esta razão, dentre outras, pode ocorrer a deposição de carbono grafite, levando ao decréscimo de sua atividade ou mesmo à desativação do catalisador. Várias maneiras de reduzir a formação de carbono têm sido sugeridas. Entre elas, operar o reator com excesso de água na alimentação pode ser uma alternativa para redução de coque (VIZCAÍNO, 2007).

No entanto, nas condições utilizadas e com os diferentes métodos de preparação dos catalisadores e temperatura de calcinação testados neste trabalho, observa-se a vantagem ao se trabalhar em temperatura de reação a 500°C. Os métodos de preparação dos catalisadores não resultaram em muita diferença na quantidade de carbono formado no final da reação.

A seguir, apresenta-se a tabela 11 com os valores de formação de carbono em mg/h, calculados pela pesagem do reator com o catalisador antes e depois da reação através de uma balança semi analítica, com precisão até 0,001g.

Tabela 11– Valores de formação de carbono em mg/h.

Catalisadores	Carbono (mg/h)	Carbono (%)
LaCoO ₃ citrato 700°C reação a vapor	7,6	5,1
LaCoO ₃ citrato 700°C reação oxidativa	3,4	2,2
LaCoO ₃ citrato 800°C reação a vapor	6,5	4,3
LaCoO ₃ citrato 800°C reação oxidativa	2,8	1,9
LaCoO ₃ citrato 900°C reação a vapor	9,1	6,0
LaCoO ₃ citrato 900°C reação oxidativa	1,2	0,8
LaCoO ₃ ppt 700°C reação a vapor	3,2	2,1
LaCoO ₃ ppt 700°C reação oxidativa	1,7	0,11
LaCoO ₃ ppt 800°C reação a vapor	7,1	4,7
LaCoO ₃ ppt 800°C reação oxidativa	4,6	3,1
LaCoO ₃ ppt 900°C reação a vapor	4,1	2,7
LaCoO ₃ ppt 900°C reação oxidativa	4,0	2,6
LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ DP 800°C reação a vapor método 1	6,8	4,5
LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ DP 800°C reação oxidativa método 1	5,2	3,5
LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ DP 800°C reação a vapor método 2	4,3	2,8
LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ DP 800°C reação oxidativa método 2	4,0	2,6
LaCoO ₃ /ZrO ₂ DP 800° C reação vapor	3,2	2,1
LaCoO ₃ /ZrO ₂ DP 800° C reação oxidativa	2,5	1,6
LaCoO ₃ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ DP 800° C reação vapor	4,6	3,0
LaCoO ₃ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ DP 800° C reação oxidativa	4,2	2,8

A conversão do etanol exprime o quanto os catalisadores são ativos frente à reação analisada. Porém, a atividade de um catalisador não está diretamente relacionada com a seletividade do mesmo. Um catalisador pode ser ativo e seletivo, ou então apresentar só uma dessas características ou nenhuma delas.

Normalmente os catalisadores que apresentam alta atividade catalítica produzem maiores quantidades de coque. A formação de coque pode favorecer a seletividade para o eteno, em razão da acidez do carbono.

Os catalisadores não suportados apresentaram menor conversão a etanol em relação aos catalisadores suportados. Dentre os catalisadores não suportados,

os que foram calcinados a 700 e 800°C e preparados pelo método precipitação, mostraram maior conversão ao etanol, tanto para a reação a vapor, quanto para a reação oxidativa. Os catalisadores suportados apresentaram maior conversão ao etanol preparados pelo método 2, sendo maior para a reforma oxidativa.

De acordo com a Tabela 11, a conversão do etanol foi inversamente proporcional à quantidade de efluente (líquido não reagido). Essa relação pode também ser verificada para formação de carbono. É comum aos catalisadores que apresentam alta atividade catalítica produzirem maiores quantidades de coque.

Tabela 12 – Conversão do etanol nos ensaios catalíticos (8h).

Catalisadores	Conversão do etanol (%)	Efluente líquido (mL/h)
LaCoO ₃ citrato 700°C reação a vapor	75	14
LaCoO ₃ citrato 700°C reação oxidativa	60	15
LaCoO ₃ citrato 800°C reação a vapor	89	6
LaCoO ₃ citrato 800°C reação oxidativa	77	8,5
LaCoO ₃ citrato 900°C reação a vapor	85	8,0
LaCoO ₃ citrato 900°C reação oxidativa	69	10,4
LaCoO ₃ ppt 700°C reação a vapor	90	6,1
LaCoO ₃ ppt 700°C reação oxidativa	85	9,6
LaCoO ₃ ppt 800°C reação a vapor	92	5,2
LaCoO ₃ ppt 800°C reação oxidativa	90	6,4
LaCoO ₃ ppt 900°C reação a vapor	78	16
LaCoO ₃ ppt 900°C reação oxidativa	65	18
LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ DP 800°C reação a vapor método 1	90	3,5
LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ DP 800°C reação oxidativa	88	5,7
LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ DP 800°C reação a vapor método 2	95	2,1
LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃ DP 800°C reação oxidativa método 2	99	1,3
LaCoO ₃ /ZrO ₂ DP 800°C reação a	89	9

vapor		
LaCoO ₃ /ZrO ₂ DP 800°C reação a oxidativa	72	11
LaCoO ₃ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ DP 800°C reação a vapor	85	6,4
LaCoO ₃ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ DP 800°C reação oxidativa	95	2,7

9.9 Difração de Raios X *in situ* (DRX *in situ*)

Para essa análise foram escolhidas as amostras preparadas pelo método hidrotérmico por monitoramento, sob as condições de ativação e reação. Os difratogramas foram registrados *in situ* na linha de luz síncrotron XPD-D10B do LNLS (Campinas, Brasil). As medidas foram realizadas no modo de reflexão, em 2θ de 20° a 80°, utilizando radiação Cu- K α , com uma resolução de 4.3 eV, e calibrado com um monocromador de Si (1 1 1).

As amostras oxidadas foram aquecidas, *in situ*, sob H₂ de 25-500°C a 10°C.min⁻¹ e mantidas a 650°C durante 30 minutos, após isso, a temperatura foi aumentada até 500 sob N₂. A reação foi ajustada utilizando uma razão molar de alimentação água:etanol igual a 1:3 a 500°C, e utilizou também uma razão molar 0,5 etanol:oxigênio em 500°C, realizando-se nas mesmas condições de vazão das reações realizadas nos testes catalíticos.

Difração de Raios X *in situ* durante a RTP-H₂ e reações a vapor e oxidativa do etanol

Nas Figuras 56 e 57 são apresentados os resultados de DRX *in situ* durante a RTP-H₂ e durante as reações (vapor e oxidativa) dos catalisadores, nos quais os suportes foram preparados pelo método precipitação. Através dessa análise foi possível verificar na figura 56 os difratogramas com estrutura mais amorfa, com surgimento em aproximadamente 65°C, e a presença do aluminato de cobalto CoAl₂O₄ durante as reações a vapor e oxidativa a 500°C por 1 hora para cada reação. A figura 57 apresenta a estrutura mais cristalina em que, na temperatura de

25°C, o catalisador apresentou picos de difração em $2\theta = 31,6^\circ$ e $38,8^\circ$, sendo estes típicos da fase LaCoO_3 .

Durante a RTP- H_2 e das reações foi possível identificar na temperatura 500°C a etapa de redução do Co^{+3} para Co^{+2} . Os picos em aproximadamente 60°C e 65°C sugerem-se a formação de aluminato de cobalto CoAl_2O_4 , como foi observado no DRX.

A Tabela 11 apresenta o tamanho do cristalito de cobalto para os catalisadores $20\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (nm). Os cálculos para o tamanho médio dos cristalitos foram feitos pela consideração do maior pico de difração de raio X apresentado pelos difratogramas das amostras preparadas pelo método 1 e 2 dos catalisadores $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Verifica-se que o catalisador $20\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1) apresentou o tamanho maior de cristalito durante a reação a vapor a 500°C *in situ*, sugerindo a ocorrência de sinterização do catalisador. Durante os testes catalíticos deste catalisador, foi observado na Figura 41 um aumento considerável da produção de eteno, devido ao comportamento ácido da alumina, favorecendo a formação de carbono e a desativação do catalisador.

O catalisador $20\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2) apresentou menor tamanho de cristalito de cobalto durante a reação a vapor e oxidativa *in situ*, sugerindo uma melhor dispersão metálica.

Figura 58 – XPD *in situ* para o Catalisador $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ deposição-precipitação, método 1 reação a vapor e oxidativa do etanol; ativação com H_2 a 650°C ; reação a 500°C .

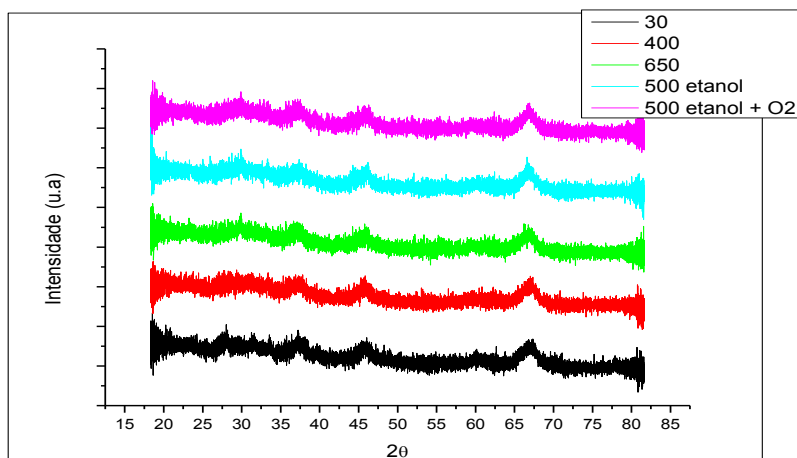


Figura 59 – XPD *in situ* para o Catalisador $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ deposição-precipitação, método 2 reação a vapor e oxidativa do etanol; ativação com H_2 a 650°C ; reação a 500°C .

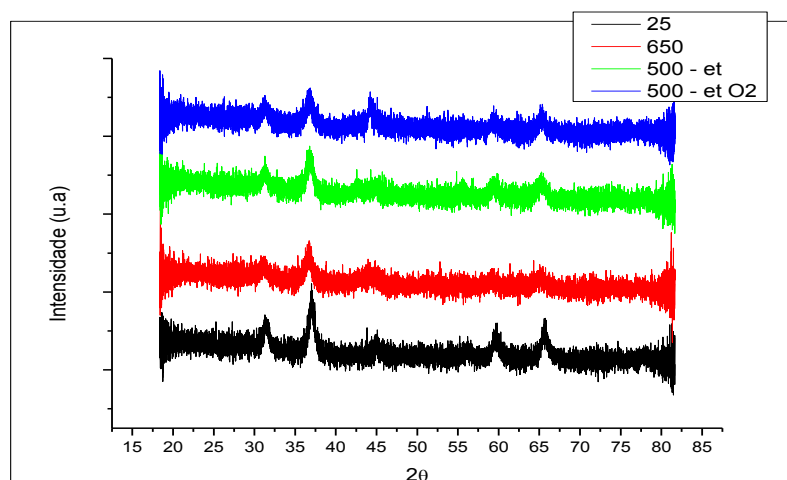


Tabela 13 – Tamanho de cristalito de cobalto para os catalisadores $20\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (nm).

Amostras	A	B	C
$20\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1)	22	34	29
$20\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2)	47	22	19

A→Tamanho de cristalito de Cobalto a 650°C durante a redução *in situ*.

B→Tamanho de cristalito de cobalto a 500°C durante a reação a vapor *in situ*

C→Tamanho de cristalito de cobalto a 500°C durante a reação oxidativa *in situ*.

9.9.1 Microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

Nas figuras 58 e 60, os pontos mais escuros representam as partículas metálicas. Verifica-se que essas partículas apresentam tamanhos variados. Na Figura 58 observa-se o catalisador $20\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado pelo método deposição-precipitação – método 1. A imagem mostra que são formadas partículas com dimensões da ordem de 20nm ou menores. Esse resultado é condizente com a baixa intensidade dos picos de difração observados nas análises de DRX.

Na Figura 59 apresenta-se o resultado da análise de EDX de uma das partículas metálicas da Figura 58. Observa-se a presença de lantânio, cobalto e alumínio. Verifica-se também a presença de silício, que sugere a ocorrência de contaminação.

Na Figura 60 observam-se as regiões com aglomerados de perovskita LaCoO_3 sobre a superfície da alumina. A imagem mostra que são formadas partículas com dimensões da ordem de 500nm. Esse resultado é condizente com picos de intensidade mais intensos do que os apresentados pela amostra obtida pelo método 1, verificados pelas análises de DRX. A formação de aglomerado pode ser devida à existência de aluminato de lantânio, conforme resultados dos ensaios de pela difração de Raios -X da amostra preparada pelo método 2.

Na Figura 60 organiza-se o resultado da análise de EDX de uma das partículas metálicas presentes na Figura 61. Observa-se a presença de lantânio, cobalto, alumínio, oxigênio e silício. Verifica-se novamente a presença de silício.

Como também na preparação desta amostra não se utilizou um composto contendo silício, isso pode ter sido causado pela ocorrência de contaminação durante a preparação da amostra.

Figura 60 – Microscopia de microscópio eletrônico de transmissão da amostra $20\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ método 1.

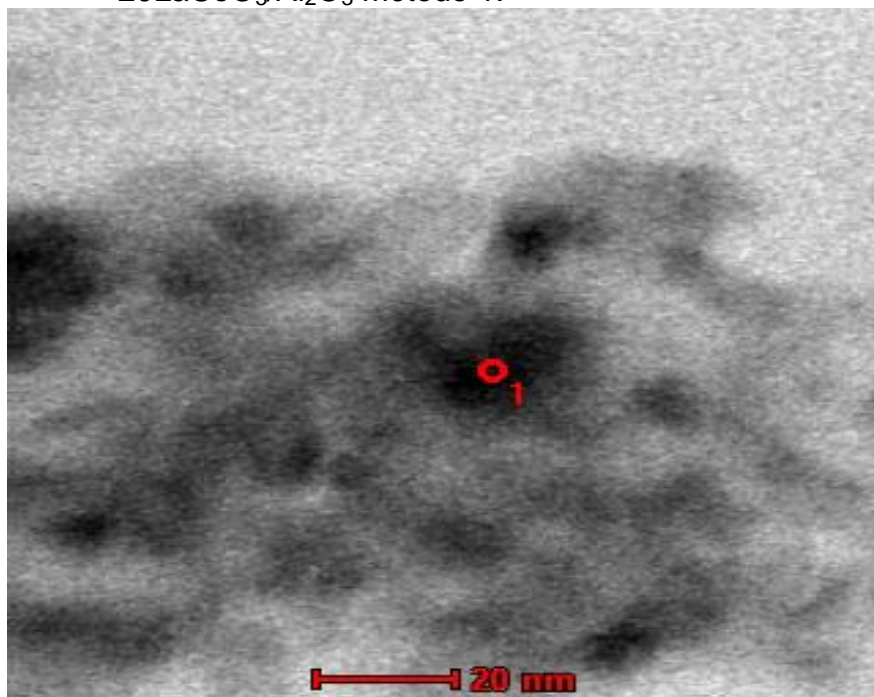


Figura 61 – Análise de EDX de uma partícula metálica da amostra $20\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ método 1.

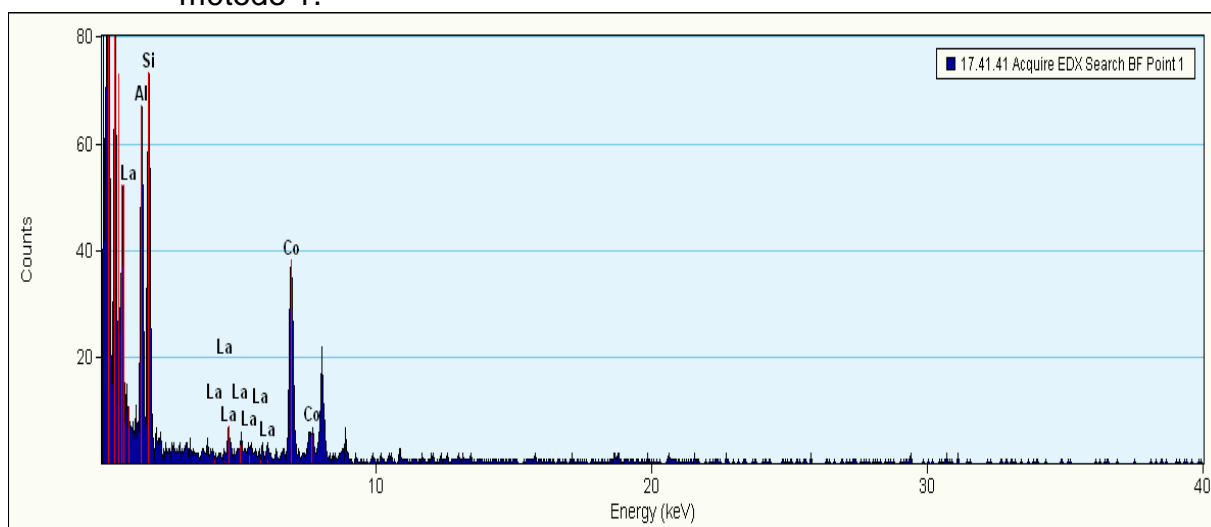


Figura 62 – Microscopia de microscópio eletrônico de transmissão da amostra $20\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ método 2.

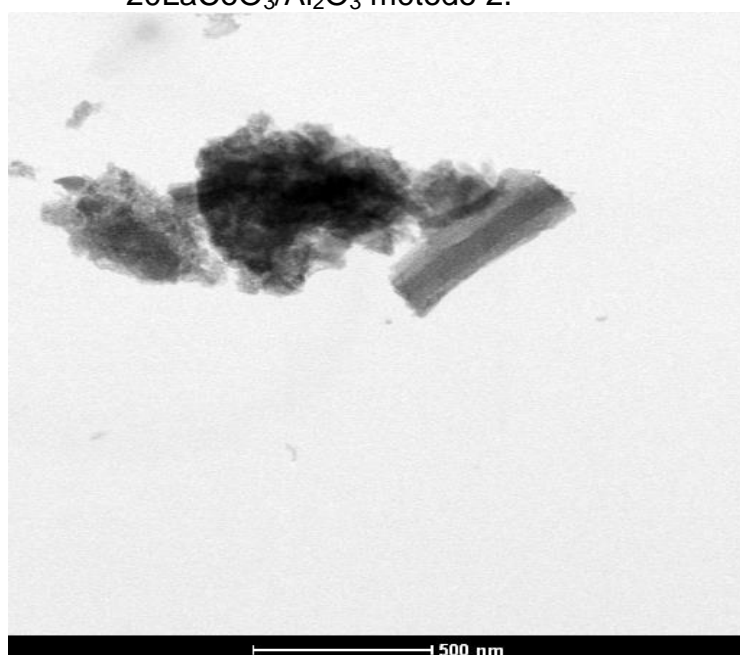
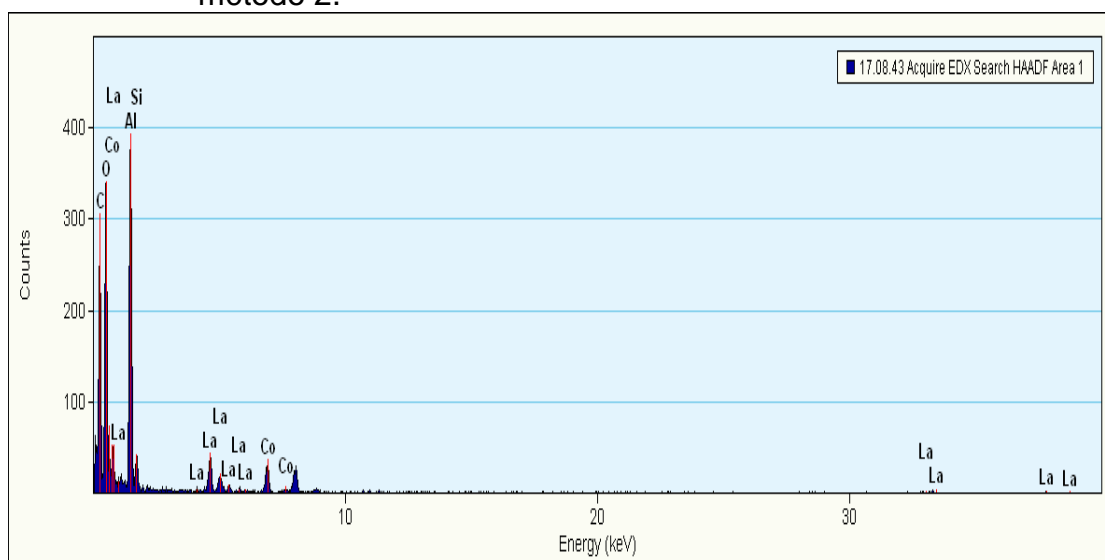


Figura 63 – Análise de EDX de uma partícula metálica da amostra $20\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ método 2.

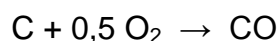


9.9.2 Microscopia eletrônica de varredura

As figuras 62 a 69 mostram as micrografias dos catalisadores suportados e não suportados antes e após a reação oxidativa a 500°C por 8h, feitas em microscópio eletrônico de varredura.

Pode-se verificar nessas micrografias que a deposição de carbono ocorre na forma de filamentos. Esses filamentos são depósitos característicos da natureza dos sítios metálicos e das reações de reforma do etanol. Para que esses depósitos ocorram, primeiramente ocorre a dissociação do etanol em carbono atômico adsorvido.

Para que não haja formação de filamento de carbono, é necessário que o carbono depositado seja imediatamente removido pelo oxigênio, sem acúmulo. Para que isso ocorra, a vazão de oxigênio adicionada deve ser, no mínimo, igual à metade da velocidade de acúmulo de carbono, considerando a oxidação deste ao monóxido de carbono, ou igual à taxa de acúmulo, considerando a formação de dióxido de carbono.



Através das figuras 62 e 64, obtidas com as amostras antes da reação, observa-se que aquela preparada pelo método citrato apresentou mais regiões com aglomerados de perovskita LaCoO_3 quando comparada a do método precipitação. Após a reforma oxidativa, as figuras 63 e 65 mostram que os dois catalisadores apresentaram pequena formação de filamentos de carbono, sendo que na amostra precipitada esta foi ainda menos intensa.

Nas figuras 66 a 68 observam-se as micrografias dos catalisadores suportados $20\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$ e $20\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparadas pelo método deposição-precipitação antes e após a reação de reforma oxidativa. Pode-se observar que não ocorreu praticamente nenhuma formação de carbono no catalisador $20\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$. Sabe-se que para a razão de alimentação de reagentes oxigênio/etanol igual a 0,5, o processo está livre da deposição de carbono, como foi observado na figura 67.

Através da análise de MEV, a qual mostrou a ausência de carbono sobre o catalisador $20\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$, não foi encontrando qualquer tipo de estrutura filamentosa, apenas partículas grandes com formato aproximadamente esférico distribuídas sobre toda a superfície dos catalisadores, como visto na figura 66. Contudo, não se descarta a presença de carbono amorfo, que recobriria partículas metálicas e o suporte.

Figura 64 – Micrografia do catalisador antes teste catalítico da amostra LaCoO_3 método citrato calcinado a 800°C .

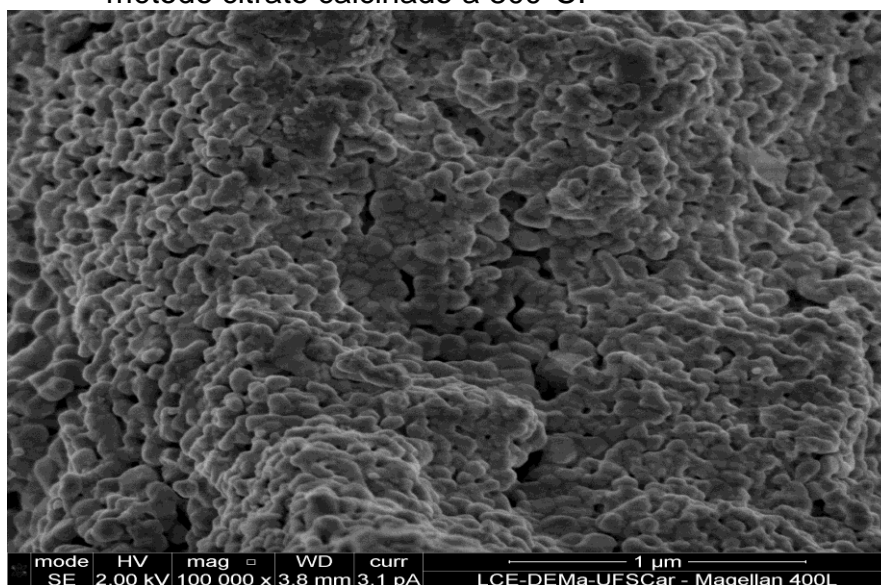


Figura 65 – Micrografia do catalisador após a reação oxidativa a 500°C tempo de reação 8h da amostra LaCoO_3 método citrato calcinado a 800°C .

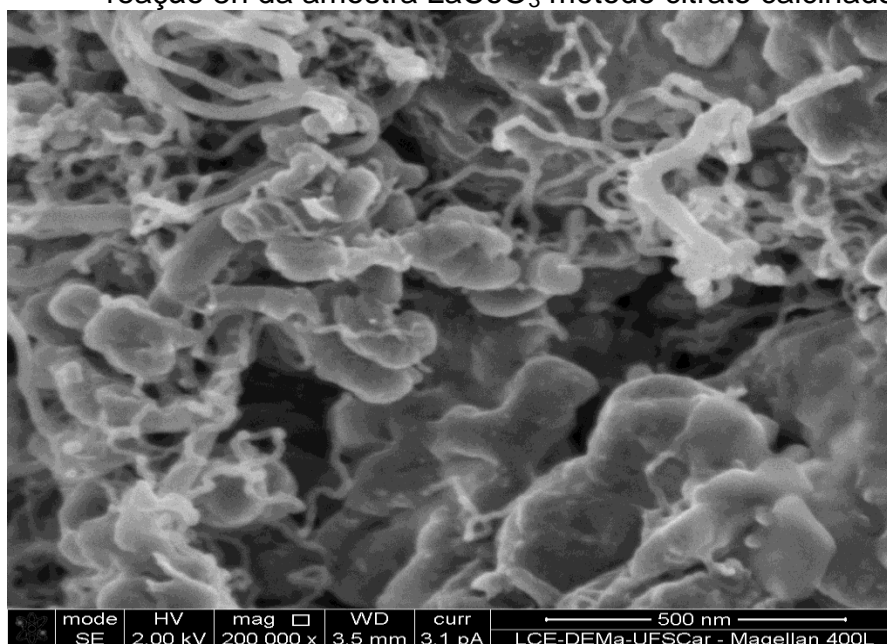


Figura 66 – Micrografia do catalisador antes teste catalítico da amostra LaCoO_3 método precipitação calcinado a 700°C .

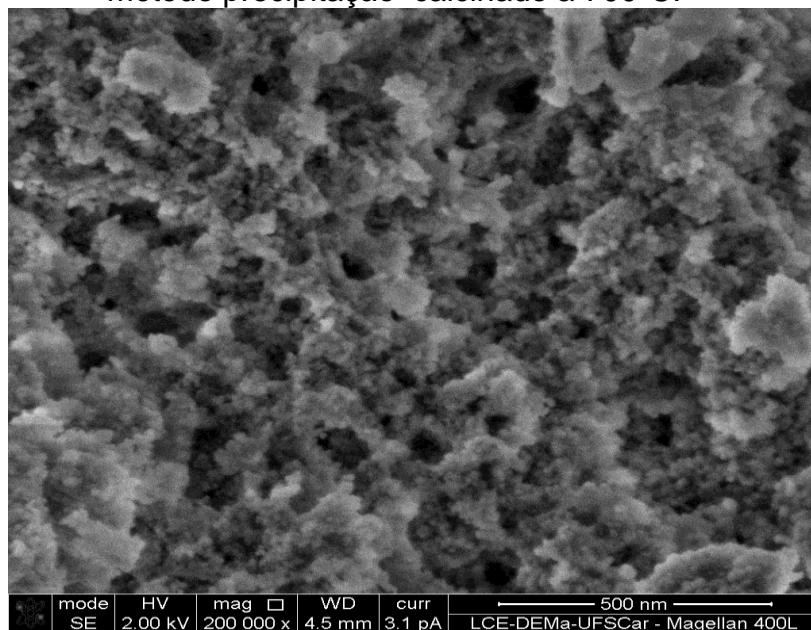


Figura 67 – Micrografia do catalisador após reação oxidativa a 500°C tempo de reação 8h da amostra LaCoO_3 método precipitação calcinado a 700°C .

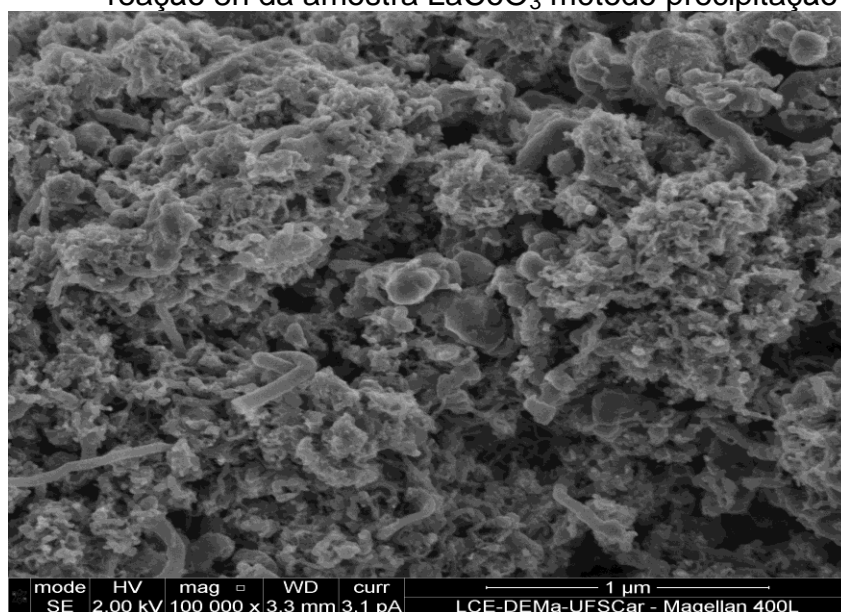


Figura 68 – Micrografia do catalisador antes teste catalítico da amostra $20\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$ método deposição-precipitação calcinado a 800°C .



Figura 69 – Micrografia do catalisador após reação oxidativa a 500°C tempo de reação 8h da amostra $20\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$ método deposição-precipitação calcinado a 800°C .

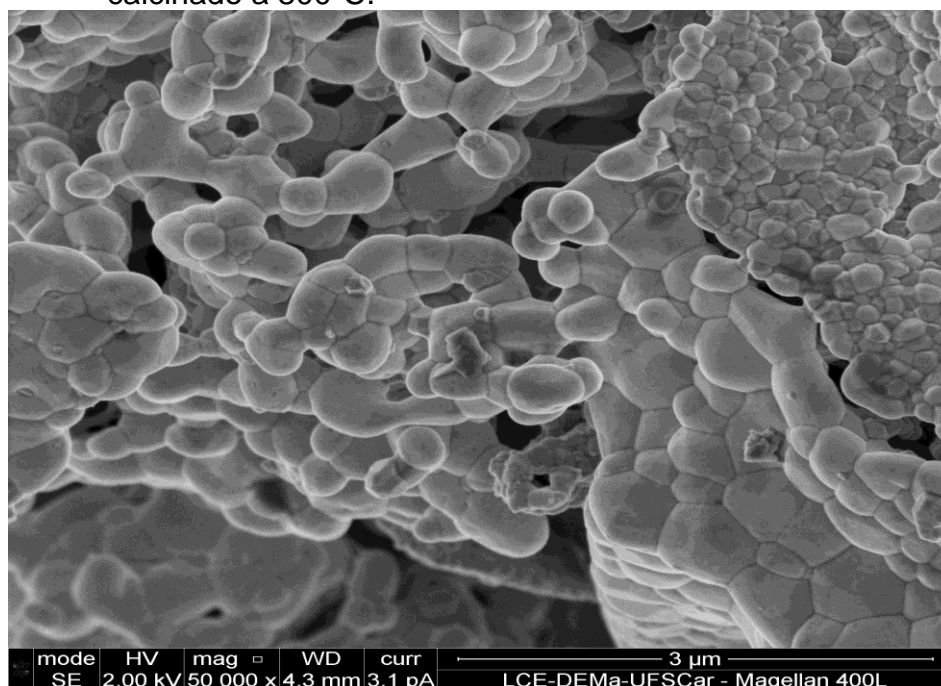


Figura 70 – Micrografia do catalisador antes teste catalítico da amostra $20\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ método deposição-precipitação calcinado a 800°C .

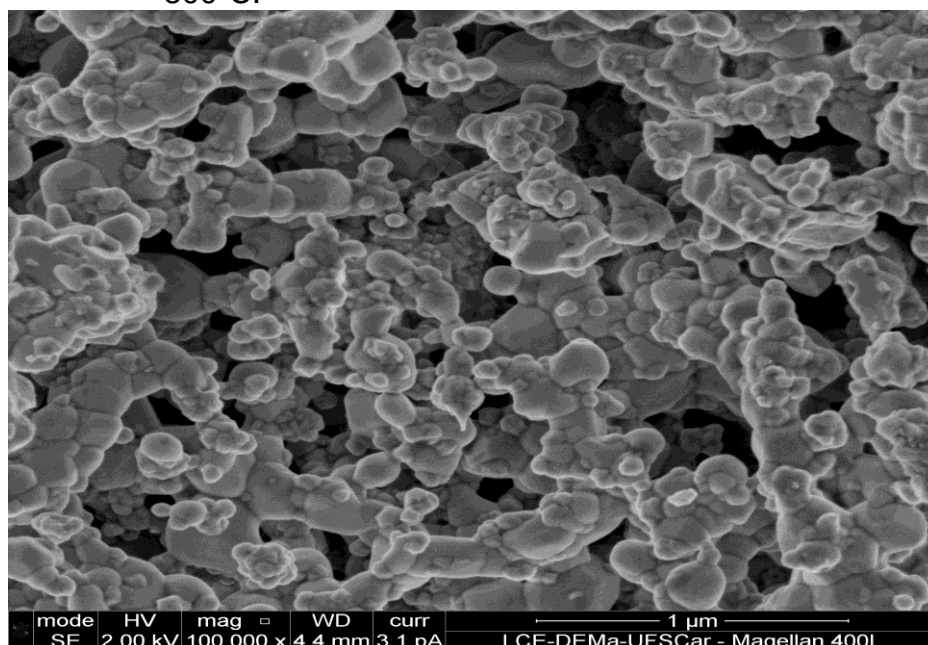
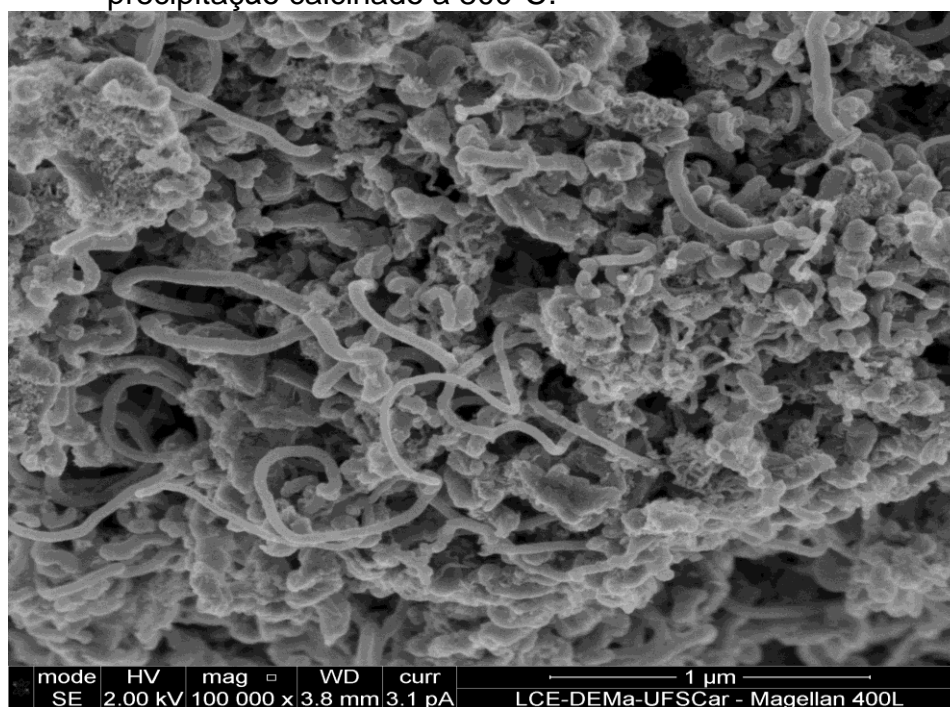


Figura 71 – Micrografia do catalisador após reação oxidativa a 500°C tempo de reação 8h da amostra $20\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ método deposição-precipitação calcinado a 800°C .



9.9.3 Dessorção de hidrogênio a temperatura programada – TPD-H₂

As análises de quimissorção observadas na literatura são realizadas segundo metodologias muito diferentes. Ainda assim, os valores encontrados de H₂ adsorvido nesse trabalho concordam com parte dos trabalhos analisados. Echchahed et.al. (2006) reduziram parcialmente a perovskita LaCoO₃ (31% de redução, correspondente à redução do Co⁺³ a Co⁺²) e realizaram medidas de adsorção de H₂ a 150°C. Esses autores obtiveram valores de 35 e 25 μmolH₂/g_{cat}, respectivamente, para o H₂ total e o H₂ quimissorvido.

A Tabela 12 apresenta os valores de área metálica, dispersão metálica e tamanho de cristalito de Co.

Tabela 14 – Dispersão e área metálica e tamanho de cristalito para perovskita LaCoO₃ suportada e não suportada reduzida.

Catalisadores	Área metálica (m²/g_{cat})	Dispersão metálica (%)	Tamanho de cristalito (nm)
LaCoO ₃ citrato 800°C	0,72	0,35	194
LaCoO ₃ precipitação 700°C	0,75	0,48	182
LaCoO ₃ /ZrO ₂ DP 800° C	1,2	0,92	83
LaCoO ₃ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ DP 800° C	0,94	1,2	52

O valor de dispersão metálica do catalisador não suportado apresenta-se aparentemente baixo, porém está de acordo com a literatura. Toniolo (2009) expõe que esse valor pode estar relacionado ao elevado teor de cobalto existente na perovskita LaCoO₃, encontrado através da análise de fluorescência (23% a 24%) em comparação aos teores utilizados em catalisadores suportados. Esse alto teor de cobalto sugere que não são todos os átomos de cobalto que atuam como sítios ativos de quimissorção de H₂.

Lago et. al. (2007) determinaram em perovskitas LaCoO₃ e GdCoO₃ que o número de átomos metálicos na superfície dos materiais reduzidos é similar ao número de íons de cobalto na superfície da perovskita original, o que sugere que, aparentemente, após a redução dos óxidos mistos com estrutura perovskita, grande parte do cobalto metálico está localizado no *bulk* do material.

A área metálica calculada é da mesma ordem de grandeza da superfície específica da perovskita (< 10m²/g). Lago et al. (1997) determinaram as áreas metálicas referentes ao elemento cobalto através da quimissorção, atividade de H₂

em perovskitas LaCoO_3 , NdCoO_3 , SmCoO_3 e GdCoO_3 reduzidas a 750°C e sob fluxo de $33\%\text{H}_2/\text{Ar}$ e obtiveram os valores de 1,26; 1,33; 1,27 e 1,07 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$, respectivamente. Esse trabalho mostra que o metal empregado na posição A da perovskita não tem grande influência sobre a área metálica.

Os valores da área metálica calculado no presente trabalho está em conformidade com os valores reportados por Lago et al. (1997). O tamanho de cristalito calculado apresenta um valor muito elevado, que pode corresponder à formação de policristalitos, assim como ocorria com a perovskita mássica antes da redução.

9.9.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permite a diferenciação entre as diferentes formas alotrópicas do carbono: nanotubos, grafite ou carbono amorfo. No caso dos nanotubos de carbono, os modos vibracionais tangenciais são responsáveis pela banda G, associada aos nanotubos perfeitos e com faixa de frequência a cerca de 1.500 e 1.600 cm^{-1} .

A Banda D, visualizada entre 1.200 e 1.400 cm^{-1} é atribuída à presença de estruturas desordenadas, com estruturas defeituosas ou carbono não cristalino. O Pico G é atribuído às ligações de estiramento dos pares de átomos sp^2 em anéis ou cadeias, enquanto que o pico D é relatado aos modos de respiração dos átomos sp^3 nos anéis.

Outro pico característico dos nanotubos, G' , é apresentado na faixa 2.500 - 2.700 cm^{-1} . Foram escolhidas amostras suportadas devido à desativação de alguns catalisadores, caso isso possa ter ocorrido pela formação de coque. Diante disso, observou-se que as amostras associadas às reações oxidativas apresentaram menor formação de carbono, destacando-se a amostra $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$, com menor formação de carbono.

As análises de Raman dos catalisadores suportados foram feitas. As figuras abaixo (72 a 77) mostram a caracterização de nanotubos de carbono formado após as reações a vapor e oxidativa.

O espectro Raman dos nanotubos de carbono mostrados nas figuras 58 a 63 exhibe o seguinte perfil:

- a) Um pico largo em torno de 1340 cm^{-1} , atribuído a estruturas gráficas desordenadas, a chamada banda D (D – desordem); podemos observar essas características nas figuras: Figura 70 – $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ reação a vapor método 1. Figura 72 – $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$ reação a vapor. Figura 75 – $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ reação oxidativa;
- b) Um pico de alta frequência entre 1500 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , chamado de banda G, que é associado aos nanotubos perfeitos, podendo-se observar em todas as figuras abaixo;
- c) As figuras 72 a 75 apresentaram bastantes ruídos e baixa de sinal, o que indica que as amostras não contêm nanotubos ou estes estão muito dispersos nas amostras, de forma que não foi possível encontra-los. (LOBO et al. 2005). Diante disso, além da baixa intensidade de picos, sugere-se que a Figura 73 – $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$ reação oxidativa apresenta menor formação de carbono.

Figura 72 – Espectros de Raman reação vapor $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ método 1.

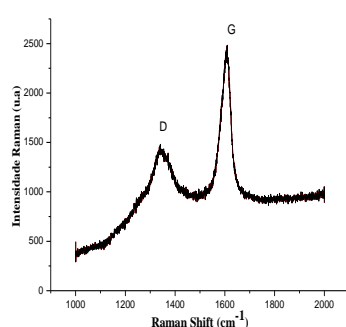


Figura 73 – Espectros de Raman reação oxidativa $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ método 1.

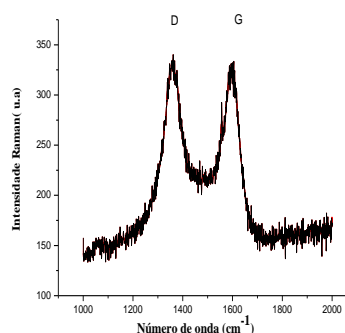


Figura 74 – Espectros de Raman reação vapor $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$.

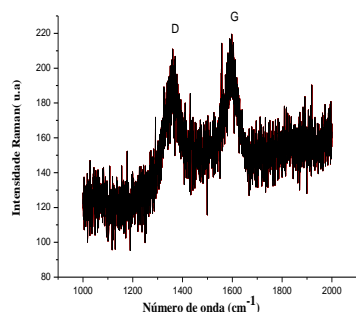


Figura 75 – Espectros de Raman reação oxidativa $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$.

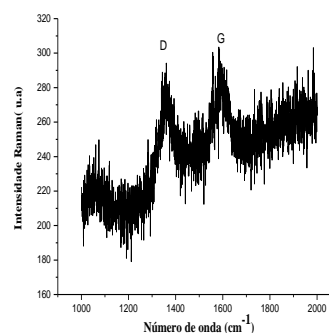


Figura 76 – Espectros de Raman reação vapor $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

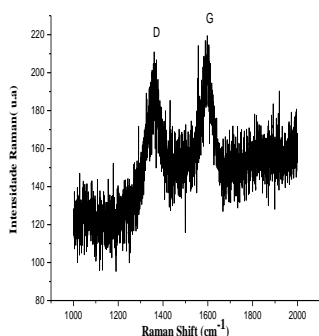
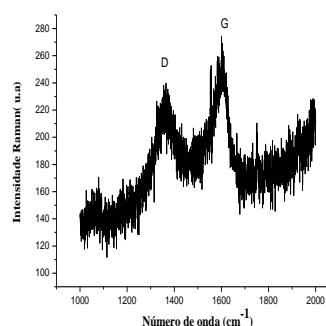


Figura 77 – Espectros de Raman reação oxidativa $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.



9.9.5 Análises Termogravimétricas (DTG/DTA)

A grande dificuldade para a manutenção da estabilidade de um catalisador é a formação de coque sobre sua superfície e a sinterização dos metais de sua fase ativa, resultando em uma diminuição da atividade catalítica do mesmo (NI et al., 2007). A quantidade de coque formada pode ser determinada pela análise da variação de massa correspondente, em equipamento de análise termogravimétrica. Esses resultados são apresentados pelas figuras 76 e 83.

As curvas em preto, lidas à esquerda de cada gráfico, representam a variação da massa durante a análise. As curvas em colorido representam a derivada desta em relação à temperatura, lidas no eixo à direita.

Foram observadas duas a três perdas de massa, em temperaturas de aproximadamente 50 °C, 300 °C e 500°C, em todos os catalisadores

apresentados. A perda de massa em temperaturas até 100°C é relacionada à remoção de água. No intervalo de 400 a 500°C, a perda de massa está relacionada com a oxidação de Co^{+2} para Co^{+3} e à decomposição do nitrato de cobalto, de acordo com a reação seguinte.

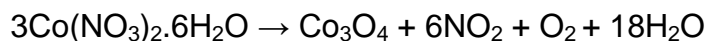


Figura 78 – LaCoO_3 calcinado a 800°C método Citrato. Reação a vapor a 500°C.

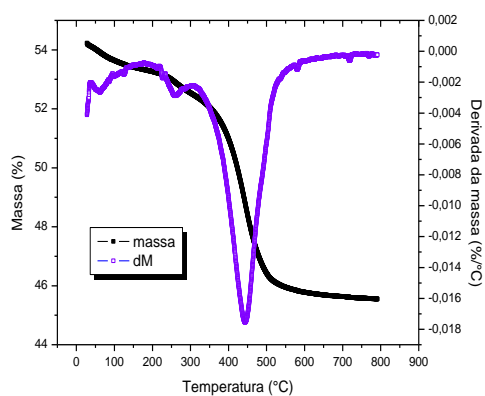


Figura 79 – LaCoO_3 calcinado a 800°C método Citrato. Reação Oxidativa a 500°C.

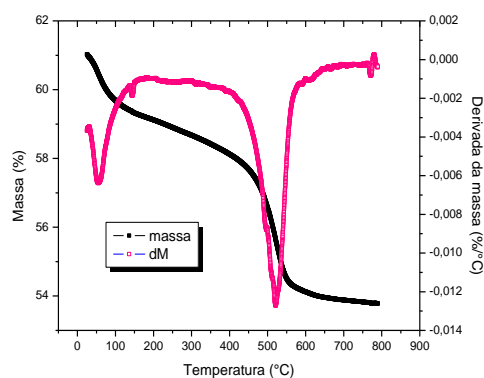


Figura 80 – LaCoO_3 calcinado a 700°C método Precipitação. Reação a vapor a 500°C.

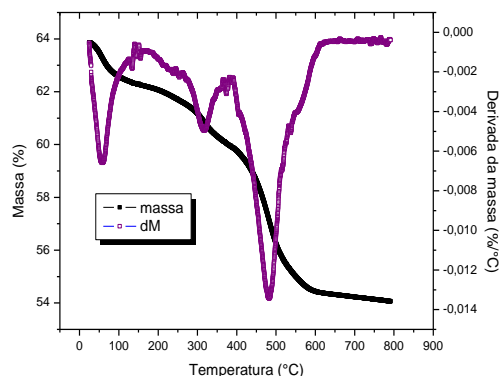


Figura 81 – LaCoO_3 calcinado a 700°C método precipitação. Reação oxidativa a 500°C

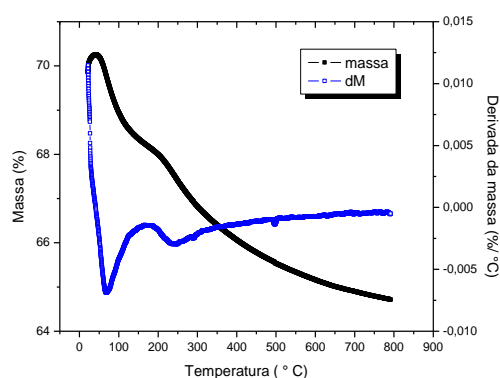


Figura 82 – 20%LaCoO₃/ZrO₂ calcinado a 800°C
Método deposição-precipitação.
Reação a vapor a 500°C.

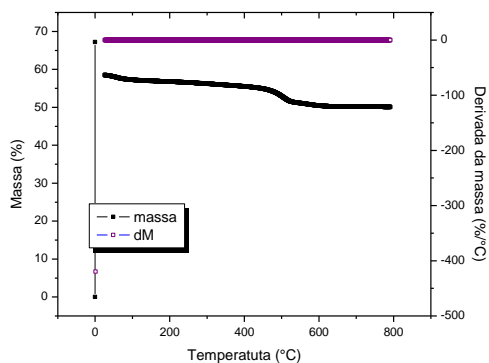


Figura 83 – 0%LaCoO₃/ZrO₂ calcinado a 800°C
Método deposição-precipitação.
Reação oxidativa a 500°C.

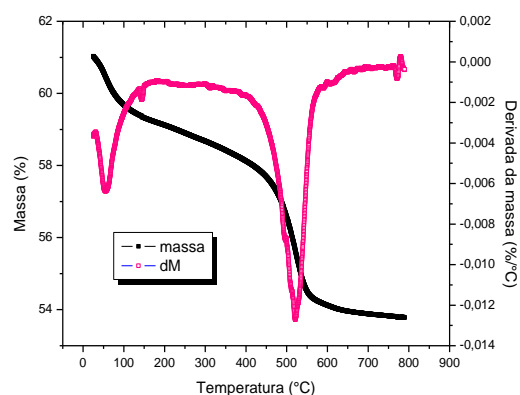


Figura 84 – 20%LaCoO₃/ZrO₂-Al₂O₃ calcinado a 800°C.Método deposição-precipitação.
Reação a vapor a 500°C.

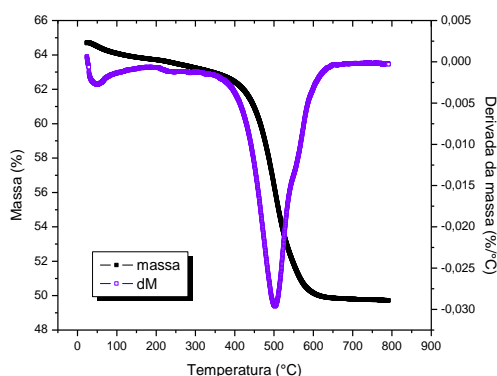
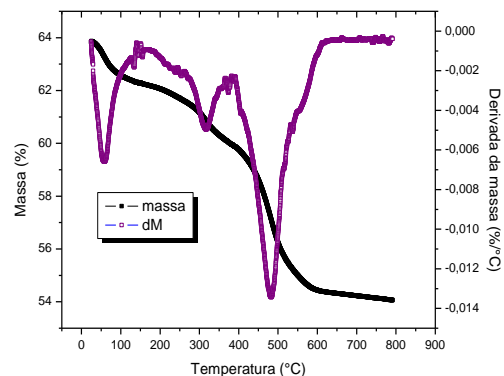


Figura 85 – 20%LaCoO₃/ZrO₂-Al₂O₃ calcinado a 800°C Método deposição-precipitação.
Reação oxidativa a 500°C.



Várias maneiras de reduzir a formação de carbono têm sido sugeridas. Entre elas, operar o reator com excesso de água na alimentação pode ser uma alternativa para a redução de coque. O excesso de água que é alimentado para conduzir à shift, convertendo CO em CO₂, pode levar à redução da deposição de coque. No entanto, nesse trabalho não foram observadas as vantagens em se trabalhar com as razões molares água:etanol:oxigênio, maiores que a estequiométricas para evitar a formação de depósitos de carbono.

Através da Tabela 15, os resultados obtidos pelas análises termogravimétricas possibilitaram observar que os catalisadores LaCoO₃ calcinado a 700°C e preparado pelo método precipitação, assim como o catalisador suportado

20%LaCoO₃/ZrO₂ preparado pelo método deposição-precipitação, apresentaram menor formação de carbono após a reação de reforma a vapor e oxidativa, a 500°C.

Tabela 15 – Quantidade de carbono formado em massa (g), após a reação de reforma a vapor e oxidativa do etanol, através da análise termogravimétrica.

Temperatura de calcinação (°C)	Catalisador	Massa (g) Reação a vapor	Massa (g) Reação oxidativa
800	LaCoO ₃ Método citrato	2,0	1,4
700	LaCoO ₃ Método precipitação	1,1	0,7
800	20%LaCoO ₃ /ZrO ₂ Método deposição-precipitação	1,7	1,5
800	20%LaCoO ₃ /ZrO ₂ - Al ₂ O ₃ Método deposição-precipitação	3,0	1,9

10 CONCLUSÕES

A preparação dos catalisadores pelas rotas de precipitação e citrato mostrou-se eficiente para a obtenção dos óxidos do tipo perovskita. Suas estruturas foram comprovadas por DRX, indicando a formação de uma única fase cristalina em todos os catalisadores preparados, sendo que nos calcinados às temperaturas de 800 e 900°C, o arranjo cristalino tornou-se mais definido, o que implica em arranjo estrutural mais compacto, ou seja, com redução da porosidade.

De acordo com os resultados de área superficial, os catalisadores não suportados calcinados em temperaturas mais altas, apresentaram menores valores, com a redução da porosidade comprovada pelo DRX.

Os catalisadores suportados apresentaram valores de área superficial maiores que os não suportados, uma vez que nesses últimos houve a formação de outras fases óxidas, devido às interações suporte-perovskita ou suporte-metal, verificadas pela diminuição no grau de redução, via análises de RTP.

Os catalisadores não suportados calcinados a 700, 800 e 900°C apresentaram melhor atividade para a reação de reforma oxidativa que os suportados. Estes últimos, por sua vez, apresentaram melhor atividade catalítica diante da reação de reforma oxidativa em relação à reforma a vapor do etanol.

Através das análises realizadas por Difração de Raios X *in situ* durante a RTP-H₂ e aos ensaios reacionais, observou-se que o catalisador 20LaCoO₃/Al₂O₃, preparado pelo método 2 - deposição-precipitação, apresentou menor tamanho de cristalito de cobalto durante as reações de reforma a vapor e oxidativa *in situ*, sugerindo uma melhor dispersão metálica.

O catalisador não suportado LaCoO₃, preparado pelo método de precipitação e calcinado a 700°C, apresentou menor formação de coque diante da reação de reforma oxidativa do etanol. Entre os suportados, o composto 20LaCoO₃/ZrO₂ foi o que apresentou menor formação de coque nessa mesma reação.

Os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura, realizadas após a reação oxidativa e de espectroscopia Raman e análise termogravimétrica, sugerem que tanto o catalisador não suportado LaCoO₃ preparado por precipitação e calcinado a 700°C, quanto o catalisador suportado 20%LaCoO₃/ZrO₂ apresentaram menor formação de carbono.

Sugestões para trabalhos futuros

Considerando os resultados obtidos neste trabalho, sugere-se:

- a) Adicionar os promotores Cálcio e Ítrio e avaliar o desempenho dos mesmos com relação à velocidade de formação de depósitos carbonáceos e distribuição dos produtos nas reações de etanol;
- b) Estudar mais profundamente a natureza química das espécies metálicas presentes nas perovskitas estudadas, determinando sua composição superficial e o estado de oxidação dos metais contidos em sua estrutura (e fora dela), através de técnicas como espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS);
- c) Sintetizar novas perovskitas por nanomoldagem, otimizando as condições de síntese e estudando mais profundamente a influência do tipo de carbono utilizado como molde na área superficial específica apresentada pelas nanomoldadas.

REFERÊNCIAS

ALIFANTI, M; KIRCHNEROVA, J; DELMON, B.; KLVANA, D. Methane and propane combustion over lanthanum transition-metal perovskites: role of oxygen mobility. **Applied Catalysis A: General** 262, 2004, p. 167-176, 2004.

ALVAREZ, S. P. P. **Catalizadores del Tipo Perovskita para la Oxidación de CO Gas Natural**. Tese (Doutorado) – Universidad Autonoma de Madrid, Madrid - Espanha, 1999.

ANVERSA, D. C. **Projeto de Catalisadores para Oxidação Total do Metano**. (Dissertação de Mestrado) – FEQ/UNICAMP, Campinas, 2003.

ARAÚJO, M. C. **Utilização de hidrotalcitas Mg/Co/Al na conversão de etanol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. Campinas, 2004.

BATISTA, M. S., SANTOS, R. K. S. , ASSAF, E. M., ASSAF, J. M., TICIANELLI, E. A., Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalyst for the steam reforming of ethanol, **Journal of Power Sources**, 124: p.99-103, 2003.

BATISTA, M. S., SANTOS, R. K. S. , ASSAF, E. M., ASSAF, J. M., TICIANELLI, E. A., High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. **Journal of Power Sources**, v.134, p. 27-32, 2004.

BURCH, R.; HARRIS, P.J.F.; PIPE, C. Preparation and characterization of supported $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3+x}$. **Applied Catalysis A: General** 210, pp. 63-73, 2001.

CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; FRENI, S. Hydrogen produced from ethanol reforming molten carbonate fuel cell. **Journal of Power Sources**, V. 102, p. 198-204, 2003.

CASTELLAN, G. W. **Físico-Química**. Trad. De Luiz Guimarães. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, Vol.2, 1972. 840p.

CIAMBELLI, P.; CIMINO, S.; DE ROSSI, S.; FATICANTI, M.; LISI, L.; MINELLI, G., PETTITI, I., PORTA, P.; RUSSO, G.; TURCO, M. AMnO_3 (A = La, Nd, Sm) and $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskites as combustion catalysts: structural, redox and catalytic properties. **Applied Catalysis B: Environmental** 24, pp. 243–253, 2000.

CIAMBELLI, P.; CIMINO, S.; LISI, L.; FATICANTI, M.; MINELLI, G.; PETTITI, I.; PORTA, P. - La, Ca and Fe oxide perovskites: preparation, characterization and

catalytic properties for methane combustion. **Applied Catalysis B: Environmental** 33, p. 193-203, 2001.

CIMINO, S.; LISI, L.; PIRONE, R.; RUSSO, G.; TURCO, M. Methane combustion on perovskites-based structured catalysts. **Catalysis Today**, 59, p. 19-3, 2000.

CIMINO, S.; COLONNA, S.; ROSSI, S.; FATICANTI, M.; LISI, L.; PETTITI, I.; PORTA, P. Methane Combustion and CO Oxidation on Zirconia-Supported La, Mn Oxides and LaMnO₃ Perovskite. **Journal of Catalysis** 205, local, p. 309–317, 2002.

CIMINO, S.; LISI, L.; DE ROSSI, S.; FATICANTI, M.; PORTA, P. Methane combustion and CO oxidation on LaAl_{1-x}Mn_xO₃ perovskite-type oxide solid solutions. **Applied Catalysis B: Environmental** 43, p. 397-406, 2003.

CIMINO, S.; PIRONE, R.; LISI, L. - Zirconia supported LaMnO₃ monoliths for the catalytic combustion of methane – **Applied Catalysis B: Environmental** 35, p. 243-254, 2000.

COLONNA, S.; ROSSI, S.; FATICANTI, M.; PETTITI, I.; PORTA, P. Zirconia supported La, Co oxides and LaCoO₃ perovskite: structural characterization and catalytic CO oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 180, p. 161–168, 2002.

CHOUDHARY, V.R.; UPHADE, B.S.; BELHEKAR, A. A. Oxidative conversion of methane to syngas over LaNiO₃ perovskite with or without simultaneous steam and CO₂ reforming reactions: influence of partial substitution of La e Ni. **Journal Catalysis** 163, 1996, p. 312 –318, 1996.

CHOUDHARY, T. V.; BANERJEE, S.; CHOUDHARY, V. R. Catalysts for combustion of methane and lower alkanes. **Applied Catalysis A: General** 234, p. 1–23, 2002.

CHURCH, J. S.; CANT, N. W.; TRIMM, D. L. Stabilisation of aluminas by rare earth and alkaline earth ions. **Applied Catalysis A: General** 101, p. 105-106, 1993.

DAMYANOVA, S.; GRANGE, P.; DELMONT, B.; Surface characterization of Zirconia-Coated Alumina and Silica Carriers. **Journal of Catalysis**, v 168, p. 421-430, 1997.

DIAS, J. A. C. **Estudo da influência de baixos teores de platina em catalisadores Ni/Al₂O₃ nos processos de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma oxidativa do metano.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos –SP, DEQ-UFSCar, 2001.

ECHCHAHEB, B., KALIAGUINE, S., ALAMDARI, H., Well dispersed Co^0 by reduction of LaCoO_3 perovskite, **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 4, n. A29, 2006.

FATSIKOSTAS, A. N.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of bio-ethanol over Ni- and Ru-based catalysts. In: **Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibitions IHEC 2005**. 2005. Turkey.

FIERRO, V.; AKDIM, O.; PROVENDIER, H. MIRODATOS, C. Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications. **Catalysis Today**, V. 75, p. 141-144, 2005.

GALLAGHER, P. K. E FLEMING, D. A. Influence of oxygen partial pressure on the synthesis of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ from a novel oxalate precursor. **Chemistry of Materials**, v.1, 1989, p. 659-664, 1989.

GIANNAKAS, A. E.; LEONTIOU, A. A.; LADAVOS, A. K.; POMONIS, P. J. Characterization and catalytic investigation of NO + CO reaction on perovskites of the general formula $\text{La}_x\text{M}_1 - x\text{FeO}_3$ (M = Sr and/or Ce) prepared via a reverse micelles microemulsion route. **Applied Catalysis A: General** 309, p. 254–262, 2006.

GOLDWASSER, M.R.; RIVAS, M.E.; PIETRI, E.; PÉREZ-ZURITA, M.J.; CUBEIRO, M.L.; GRIVOBAL-CONSTANT, A.; LECLERCQ, G. Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 228, 2005, p. 325–331, 2005

HAGA, F.; NAKAJIMA, T.; MIYA, H.; MISHIMA, S. Effect of crystallite size on the catalysis of alumina-supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol. **Catalysis Letter**, v.63, p. 253-259, 1997.

HIEN, N. T.; THUY, N. P. Preparation and magneto-caloric effect of $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.10-0.30$) perovskite compounds. **Physica B: Condensed Matter** 319, p. 168–173, 2002.

HOREL, J.; GLEISLER, J. **Global Environmental Change: An Atmospheric Perspective**. New York, John Wiley & Sons Inc, 1997.

IOANNIDES, T.; NEOPHYTIDES, S. Efficiency of a solid polymer fuel cell operating on ethanol. **Journal of Power Sources**, v. 91, n. 2, p. 150-156, 2000.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS – JCPDS. International Center of Diffraction Data, Pennsylvania USA, 2001.

KAKIHANA, M.; ARIMA, M.; YOSHIMURA, M.; NORIKO, I.; SUGITANI, Y. **Journal of Alloys and Compounds**. vol. 283, p. 102-105, 1999.

KUCHARCZYK, B.; TYLUS, W. Effect of Pd or Ag additive on the activity and stability of monolithic LaCoO₃ perovskites for catalytic combustion of methane. **Catalysis Today** **90**, p.121–126, 2004.

KUTTY, T. R. N.; VIVENKANANDAN, R.; MURUGRRAJI, P. Precipitation of rutile and anatase (TiO₂) fine powders and their conversion to metal titanate (MTiO₃) (M = Ba, Sr, Ca) by the hydrothermal method. **Materials Chemistry and Physics** **19**, p. 533 - 546, 1978.

LAGO, R., BINI, G., PEÑA, M. A., ET AL. Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Using LnCoO₃ Perovskites as Catalyst Precursors, **Journal of Catalysis**, v. 167, n. 1, pp. 198-209. 1997.

LABHSETWAR, N. K.; WATANABE, A.; BINIWALE, R. B.; KUMAR, R.; MITSUHASHI, T. Alumina supported, perovskite oxide based catalytic materials and their auto-exhaust application. **Applied Catalysis B: Environmental** **33**, p.165-173, 2001.

LIMA, F. W. J. **Catalisadores de platina suportados em ZrO₂/Al₂O₃ para a reação de reforma a vapor de etanol.** (Dissertação de Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, IQSC/USP, 2006.

LIMA, S. M. **Preparação e Caracterização de Perovskitas LaNi(1-X)FexO₃ e LaNi(1-X)CoxO₃ para reforma do metano com CO₂.** (Dissertação de Mestrado) – PPG-EQ/UFSCar, São Carlos, 2002.

LIU, Y.; ZHENG, H.; LIU, J.; ZHANG, T. Preparation of high surface area La_{1-x}AxMnO₃ (A = Ba, Sr or Ca) ultra-fine particles used for CH₄ oxidation. **Chemical Engineering Journal**, **89**, p. 213-221, 2002.

LEE, Y. N.; LAGO, R. M.; FIERRO, J. L. G.; CORTÉS, V.; SAPIÑA, F.; MARTÍNEZ, E. Surface properties and catalytic performance for ethane combustion of La_{1-x}KxMnO_{3+δ} perovskitas. **Applied Catalysis A: General** **207**, p. 17-24, 2001.

LOBO, A. O., MARTIN, A. A., ANTUNES, E. F., TRAVA-AIROLDI, V. J., CORAT, E. J., “ Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman”, **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.24, pp. 98-103, 2005.

LUCRÉDIO, A. F.; ASSAF, E. M., Methane conversion reactions on Ni catalysts promoted with Rh: Influence of support. **Journal Power Sources**, **142**, p. 154-159, 2005.

LUCRÉDIO, A. F.; JERKIENWICKZ, G.; ASSAF, E. M.; Methane conversion reactions on Ni catalysts promoted with Rh: Influence of support. **Applied catalysis A** **333**, p. 90-95, 2007.

MARCHETTI, L.; FORNI, L. Catalytic combustion of methane over perovskites – **Applied Catalysis B: Environmental** 15, p. 179-187, 1998.

NAKAMURA, T.; MISONO, M.; YONEDA, Y. **Chemical Letters**. Edição, editor, 1981. 1589p.

NI, M.; LEUNG, D.Y.C.; LEUNG, M.K.H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, 32, p.3238-3247,2007.

PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. **Chemical Reviews**, 101, p. 1981-2017, 2001.

PETTERSON, L.; WESTERHOLM, R. State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, p. 243-264, 2001.

RECHE, T. V. **Preparação e caracterização de catalisadores Co/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, Co-Cu/Al₂O₃ para geração de hidrogênio a partir de reforma a vapor do etanol**. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Paulo, São Carlos, IQSC/USP, 2004. 106f.

ROCHA, M.G.C.; FRETU, R.; LANTERI, P. A combustão catalítica do metano: Estudo estatístico do efeito das variáveis de preparação e pré-tratamento de catalisadores de paládio suportados sobre a atividade catalítica - **Química Nova**, Vol. 24, nº 2, p. 167-171, 2001.

SILVA, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. **Química Nova**, Vol. 27, nº 1, p. 35-41, 2004.

SIMIONATO, M. **Preparação e Caracterização de Catalisadores Ag/Co e Na/Co suportados em Al₂O₃ para Decomposição de NO**. Dissertação (Mestrado em Física) – IFSC/USP, São Carlos, 2003.

SRISIRIWAT, N.; THERDTHIANWONG, A.; THERDTHIANWONG, S. Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production from Ethanol in Three Different Technologies. In The 2nd **Joint International Conference on “ Sustainable energy and environment (SEE 2008)”**, Thailand, 2006.

SONG, K.-S.; CUI, H.X.; KIM, S.D.; KANG, S-K. Catalytic combustion of CH₄ and CO on La_{1-x}MxMnO₃ perovskites – **Catalysis Today** 47, p, 155-160, 1999.

SOUZA, M., M., V., M.; ARANDA, D., A, G.; Schmal, M. Reforma do Metano com CO₂ em catalisadores Pt/ZrO₂/Al₂O₃ Mecanismo e Estudos Cinéticos. **Congresso Brasileiro de Catalise**, v.2, p 1084-1089, 2001

SPINICCI, R.; DELMASTRO, A.; RONCHETTI, S.; TOFANARI, A. Catalytic behaviour of stoichiometric and non-stoichiometric LaMnO₃ perovskite towards methane combustion. **Materials Chemistry and Physics** **78**, p. 393-399, 2002.

URASAKI, K.; TOKUNAGA, K.; SEKINE, Y.; MATSUKATA, M.; KITUCHI, E. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over cobalt and nickel catalysts supported on perovskite-type oxides. **Catalysis communications**, v. 9, p. 600-604, 2008.

VAIDYA, P. D.; RODRIGUES, A. E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 117, p. 39-49, 2006.

WANAT, E. C.; VENKATARAMAN, K.; SCHIMIDT, L. D. Steam reforming and water-gas shift of ethanol on Rh-Ce catalysts in a catalytic wall reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, p. 155-162, 2004.

TANABE, E. Y. **Óxidos do tipo perovskitas para reações de decomposição direta de NO e redução de NO com CO**. Dissertação (Mestrado em Química) – IQSC/USP, São Carlos, 2006.

TANAKA, H.; MISONO, M. Advances in designing perovskite catalysts. **Current Opinion in Solid State Materials Science**, 5, p. 381-387, 2001.

TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G. **In Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides**. New York, Marcel Dekker, 1993.

TONIOLO, F. S., MAGALHÃES, R. N. S. H., PEREZ, C. A. C., ET AL., 2012, Structural investigation of LaCoO₃ perovskite-type oxides and the effect of Cu on coke deposition in the partial oxidation of methane, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117-118, pp. 156-166.

TONIOLO, F. S. **Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para a Geração de Gás de Síntese**. Tese. (Doutorado) – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

TWU, J.; GALLAGHER, P. K. **Properties and Applications of Perovskite**. Type Oxides. Marcel Dekker, Inc., p. 1- 2, 1993.

TAKEHIRA, K.; HAYAKAWA, T.; HARIHARA, H.; ANDERSEN, A. G.; SUZUKI, K.; SHIMIZU, M. Partial oxidation of methane to synthesis gas over (Ca,Sr)(Ti,Ni) oxides. **Catalysis Today** **24**, p. 237-242, 1995.

WANAT, E. C.; VENKATARAMAN, K.; SCHIMIDT, L. D. Steam reforming and water-gas shift of ethanol on Rh-Ce catalysts in a catalytic wall reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, p. 155-162, 2004.

ZHANG, J., WANG, Y.; MA, R.; WU, D. Characterization of alumina-supported Ni and Ni-Pd catalysts for partial oxidation and steam reforming of hydrocarbons. **Applied catalysis A: General**, 243, p. 251-259, 2004.