

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

Perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, suportadas em alumina e zircônia, aplicadas à Combustão do Metano

LIDIANE FARIA SANTOS

SÃO CARLOS – SP
2007

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

Perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, suportadas em alumina e zircônia, aplicadas à Combustão do Metano

LIDIANE FARIA SANTOS

*DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
EM PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS
QUÍMICOS.*

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ MANSUR ASSAF

SÃO CARLOS – SP
2007

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

S237pl

Santos, Lidiane Faria.

Perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, suportadas em alumina e zircônia, aplicadas à combustão do metano / Lidiane Faria Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2007.
106 f.

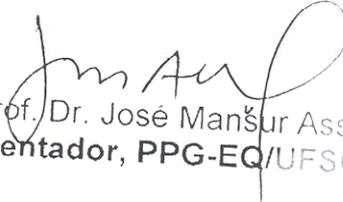
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Catálise heterogênea. 2. Reforma - metano. I. Título.

CDD: 660.2844 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
LIDIANE FARIA SANTOS, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 28 DE AGOSTO DE 2007.

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. José Mansur Assaf
Orientador, PPG-EQ/UFSCar


Profª. Drª. Elisabete Moleira Assaf
IQSC-USP


Profª. Drª. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami
DEMa/UFSCar

“O homem se torna muitas vezes o que ele próprio acredita que é. Se eu insisto em repetir para mim mesmo que não sou capaz de realizar alguma coisa, é possível que realmente me torne incapaz de fazê-la. Ao contrário, se tenho a convicção de que posso fazê-la, certamente adquirirei a capacidade de realizá-la, mesmo que não a tenho no começo.”

Mahatma Gandhi

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus**, por ter me dado fé, paciência e sabedoria.

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

Aos meus pais **José Tomé e Maria Madalena**, pelo amor incondicional e que mesmo de longe se fizeram presentes durante todo o tempo.

Aos meus irmãos **Eduardo e Viviane**, que mesmo distantes sempre me ajudaram com incentivo e companheirismo.

Ao meu sobrinho **Gabriel** por perdoar as minhas longas ausências.

Ao meu grande amor, **Ricardo**, pela confiança, compreensão e pelo seu carinho infinito.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, especialmente ao Prof. **Freire** pelo incentivo e carinho.

Aos colegas de orientação, **André, Cris e Elyzabeth**, 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 amigas **Karol, Camila e Deise** pela grande disposição em colaborar.

À **Josy** por ser muito prestativa e estar sempre bem humorada.

Aos colegas de disciplina, presentes nos momentos mais difíceis do curso.

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

À colega **Pollyane** do Departamento de Materiais, pela interpretação das análises de DRX.

Ao **IQSC/USP** pelas análises de ICP.

Às colegas de república pela convivência, paciência e pelo aprendizado durante esses dois anos.

Às minhas amigas **Cris, Nickeli e Liliane**, pelo convívio, pela amizade e por se mostrarem sempre prontas a ajudar em qualquer momento proporcionando um ambiente tranqüilo para escrever.

Às amigas de graduação, **Andréia, Cris e Vanessa**, pelo carinho e amizade.

Ao **CNPq** pelo apoio financeiro.

Resumo

A oxidação total do metano é uma importante reação e é estudada principalmente por dois motivos. Primeiro, por ser utilizada na produção de energia, e segundo, pelo controle na emissão de gases desta reação para a atmosfera. O uso de catalisadores para a combustão do metano resulta em temperaturas de trabalho menores, diminuindo assim a emissão de NO_x, que é um poluente ambiental.

Óxidos tipo perovskita da série La_{1-x}Sr_xMnO₃ (com x = 0, 0,3 e 0,5) suportados em γ-Al₂O₃ e ZrO₂, foram preparados e caracterizados para aplicação na reação de oxidação do metano. As amostras foram preparadas pelos métodos de coprecipitação e deposição-precipitação, utilizando os nitratos dos metais como sais de partida e uréia como agente precipitante. Cada catalisador foi calcinado em duas etapas: primeiro a 600°C por 5 h e depois em três condições de calcinação diferentes: 700°C/10h, 800°C/10h e 900°C/10h. As amostras foram caracterizadas por Análise Química, Difração de Raios-X (DRX), Medidas de Área Superficial (BET), Redução a Temperatura Programada (TPR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Nas análises de DRX, as perovskitas La_{1-x}Sr_xMnO₃ não-suportadas apresentaram picos correspondentes ao composto desejado, sendo a estrutura cristalina melhor definida com o aumento da temperatura de calcinação. Já as amostras suportadas, tanto em alumina quanto em zircônia, apresentaram dificuldade de visualização da fase desejada, sendo apenas confirmadas pela presença do pico principal correspondentes à perovskita. As análises de TPR mostraram reduções correspondentes às espécies Mnⁿ⁺, já que La³⁺ e Sr²⁺ não apresentam reduções nas condições estabelecidas. A influência da temperatura de

calcinação pode também ser observada na variação da área superficial específica dos catalisadores. Os ensaios catalíticos mostraram que os compostos são ativos em temperaturas relativamente baixas. Os catalisadores suportados mostraram-se mais ativos sendo que as amostras calcinadas em menor temperatura apresentaram desempenho catalítico mais satisfatório. A substituição de lantânio por estrôncio foi positiva, pois a presença do Sr aumentou significativamente a atividade catalítica dos sistemas estudados.

ABSTRACT

The total oxidation of the methane is an important environmental and industrial reaction, mainly because it is extensively used in energy production and in the control of gases emission to the atmosphere. With catalysts, the methane combustion is available at lower temperatures, thus decreasing the emission of NO_x, a gas of green house harmful to human health.

Perovskite-type oxides of the series La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x = 0, 0,3 e 0,5) supported on γ -Al₂O₃ and ZrO₂ were prepared and characterized for application in methane oxidation. The samples were prepared by co-precipitation and deposition-precipitation methods, using aqueous solutions of metals nitrates and urea as precipitant agent. Each catalysts were calcined in two steps: first at 600 °C for 5 hours and later in one of these conditions: 700 °C/10 h, 800 °C/10 h or 900 °C/10 h. Chemical analysis, X-Ray Diffraction (XRD), Specific Surface Area (BET), Temperature Programmed Reduction (TPR) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were applied to characterize the samples. The XRD spectra showed that the crystalline structures of the unsupported La_{1-x}Sr_xMnO₃ perovskite were best defined with the increase of the calcination temperature. On the other hand, in the supported samples the complete visualization of the XRD spectra was difficult, being the perovskite structure just confirmed by the presence of its more intense peak. As La³⁺ and Sr²⁺ do not reduce at the experimental conditions applied in this work, all the peaks showed in TPR analysis corresponding to reduction of the species Mnⁿ⁺. The influence of the calcination temperature can also be observed in the variation of the specific surface area of the catalysts. The catalytic essays showed that the compounds are actives at relatively low temperature. The supported catalysts

presented higher activity than the unsupported ones and the calcined at lower temperature showed more satisfactory catalytic activities. The substitution of La by Sr increased significantly the catalytic activity of the studied systems.

Sumário

Resumo	iii
ABSTRACT	v
1- Introdução	1
2- Revisão Bibliográfica	4
2.1 - Combustão catalisada do metano	4
2.2 – Óxidos tipo perovskita.....	5
2.2.1 - Estrutura	6
2.2.2 - Aplicações.....	10
2.2.3 - Métodos de preparação	10
2.2.3.1 – Sol-Gel.....	12
2.2.3.2 – Decomposição de Acetatos	13
2.2.3.3 - Citrato de Pechini	13
2.2.3.4 - Co-precipitação	14
2.2.3.5 - Deposição-precipitação	15
2.2.3.6 - Método Oxalato	16
2.2.3.7 - Mistura de Óxidos.....	16
2.2.4 - Perovskitas como catalisadores para combustão	17
2.2.5 - Perovskitas suportadas.....	27
2.2.5.1- Al ₂ O ₃	28
2.2.5.2- ZrO ₂	28
3- Objetivos	30
4- Materiais e Métodos.....	31
4.1 - Reagentes Utilizados.....	31
4.2 - Preparação dos catalisadores	32
4.2.1 - Suportes.....	32
4.2.2 - Perovskitas	32
4.3 - Caracterizações.....	35
4.3.1 – Análise Química	35

4.3.2 - Difração de Raios-X.....	37
4.3.3 - Área Superficial Específica (B.E.T.).....	39
4.3.4 - Redução a Temperatura Programada.....	41
4.3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
4.4 - Ensaio Catalítico.....	43
4.4.1 – Equipamento Utilizado.....	43
4.4.2 – Análise dos Efluentes.....	44
4.4.3 – Procedimento Experimental.....	45
5- Resultados e Discussão.....	46
5.1 – Análise Química.....	46
5.2 - Difração de Raios-X.....	47
5.3 - Área Superficial Específica (B.E.T.).....	56
5.4 - Redução a Temperatura Programada.....	57
5.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	66
5.6 - Ensaio Catalítico.....	71
6 – Conclusões.....	85
7- Sugestões.....	88
8 - Referências Bibliográficas.....	89
9- Apêndices.....	96

Lista de Figuras

	Página
Figura 2.1- Cella unitária da estrutura perovskita cúbica (ABO_3).....	8
Figura 4.1- Esquema do processo de preparação dos catalisadores não-suportados.....	34
Figura 4.2- Esquema do processo de preparação dos catalisadores suportados em Al_2O_3 e ZrO_2	35
Figura 5.1- Difratogramas dos catalisadores $LaMnO_3$ nas diferentes condições de calcinação.....	49
Figura 5.2- Difratogramas dos catalisadores $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ nas diferentes condições de calcinação	51
Figura 5.3- Difratogramas dos catalisadores $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ nas diferentes condições de calcinação	52
Figura 5.4- Difratogramas dos catalisadores $LaMnO_3 / Al_2O_3$ nas diferentes condições de calcinação.....	53
Figura 5.5- Difratogramas dos catalisadores $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3 / Al_2O_3$ nas diferentes condições de calcinação	54
Figura 5.6- Difratogramas dos catalisadores $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3 / Al_2O_3$ nas diferentes condições de calcinação	55
Figura 5.7- Difratogramas dos catalisadores $LaMnO_3 / ZrO_2$ nas diferentes condições de calcinação	56
Figura 5.8- Difratogramas dos catalisadores $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3 / ZrO_2$ nas diferentes condições de calcinação	57
Figura 5.9- Difratogramas dos catalisadores $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3 / ZrO_2$ nas diferentes condições de calcinação	57

Figura 5.10-	Perfil de TPR do LaMnO_3 para cada temperatura de calcinação	61
Figura 5.11-	Perfil de TPR do $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ para cada temperatura de calcinação	61
Figura 5.12-	Perfil de TPR do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ para cada temperatura de calcinação	62
Figura 5.13-	Perfil de TPR do $\text{LaMnO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ para cada temperatura de calcinação	64
Figura 5.14-	Perfil de TPR do $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ para cada temperatura de calcinação	64
Figura 5.15-	Perfil de TPR do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ para cada temperatura de calcinação	65
Figura 5.16-	Perfil de TPR do $\text{LaMnO}_3 / \text{ZrO}_2$ para cada temperatura de calcinação	66
Figura 5.17-	Perfil de TPR do $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3 / \text{ZrO}_2$ para cada temperatura de calcinação	67
Figura 5.18-	Perfil de TPR do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3 / \text{ZrO}_2$ para cada temperatura de calcinação	67
Figura 5.19-	Micrografia e EDS-X da amostra LaMnO_3 calcinada a $700^\circ\text{C}/10\text{h}$	69
Figura 5.20-	Micrografia e EDS-X da amostra $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ calcinada a $700^\circ\text{C}/10\text{h}$	69
Figura 5.21-	Micrografia e EDS-X da amostra $\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinada a $700^\circ\text{C}/10\text{h}$	70
Figura 5.22-	Micrografia e EDS-X da amostra $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinada a $700^\circ\text{C}/10\text{h}$	71

Figura 5.23-	Micrografia e EDS-X da amostra $\text{LaMnO}_3/\text{ZrO}_2$ calcinada a $700^\circ\text{C}/10\text{h}$	72
Figura 5.24-	Micrografia e EDS-X da amostra $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{ZrO}_2$ calcinada a $700^\circ\text{C}/10\text{h}$	72
Figura 5.25-	Conversão do metano em função da temperatura para as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ calcinadas a $700^\circ\text{C}/10\text{h}$	73
Figura 5.26-	Conversão do metano em função da temperatura para as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ calcinadas a $800^\circ\text{C}/10\text{h}$	74
Figura 5.27-	Conversão do metano em função da temperatura para as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ calcinadas a $900^\circ\text{C}/10\text{h}$	74
Figura 5.28-	Conversão do metano em função da temperatura para as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ suportadas em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinadas a $700^\circ\text{C}/10\text{h}$	75
Figura 5.29-	Conversão do metano em função da temperatura para as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ suportadas em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinadas a $800^\circ\text{C}/10\text{h}$	76
Figura 5.30-	Conversão do metano em função da temperatura para as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ suportadas em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinadas a $900^\circ\text{C}/10\text{h}$	76
Figura 5.31-	Conversão do metano em função da temperatura para as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ suportadas em ZrO_2 calcinadas a $700^\circ\text{C}/10\text{h}$	77
Figura 5.32-	Conversão do metano em função da temperatura para as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ suportadas em ZrO_2 calcinadas a $800^\circ\text{C}/10\text{h}$	78

Figura 5.33-	Conversão do metano em função da temperatura para as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ suportadas em ZrO_2 calcinadas a $900^\circ\text{C}/10\text{h}$	79
Figura 5.34-	Conversão por unidade de massa em função da temperatura de reação para LaMnO_3 em cada temperatura de calcinação	80
Figura 5.35-	Conversão por unidade de massa em função da temperatura de reação para $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ em cada temperatura de calcinação	81
Figura 5.36-	Conversão por unidade de massa em função da temperatura de reação para $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ em cada temperatura de calcinação	82
Figura 5.37-	Conversão/MassaxÁrea em função da temperatura de reação para LaMnO_3 em cada temperatura de calcinação	84
Figura 5.38-	Conversão/MassaxÁrea em função da temperatura de reação para $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ em cada temperatura de calcinação	85
Figura 5.39-	Conversão/MassaxÁrea em função da temperatura de reação para $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ em cada temperatura de calcinação	86
Figura 9.1-	Perfil de TPR do Óxido de Cobre (CuO)	96
Figura 9.2-	Perfil de TPR do LaMnO_3 para cada temperatura de calcinação..	99
Figura 9.3-	Perfil de TPR do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ para cada temperatura de calcinação	102
Figura 9.4-	Perfil de TPR do $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ para cada temperatura de calcinação	105

Lista de Tabelas

	Página
Tabela 2.1- Exemplos de íons A e B de óxidos do tipo perovskita.....	8
Tabela 5.1- Resultado da Análise Química referente aos metais presentes nos catalisadores calcinados a 600°C/5h.....	48
Tabela 5.2- Padrões JCPDS para a fase cúbica e os dados experimentais do catalisador LaMnO ₃ calcinados em diferentes temperaturas ..	50
Tabela 5.3- Valores de 2θ do pico principal das amostras não suportadas.....	53
Tabela 5.4- Resultados das Análises de Área Superficial Específica.....	58
Tabela 5.5- Área superficial específica dos suportes	59
Tabela 5.6- Valores experimentais para o excesso de oxigênio.....	63
Tabela 9.1- Dados do óxido de cobre.....	97
Tabela 9.2- Dados da perovskita LaMnO ₃ em diferentes condições de calcinação.....	99
Tabela 9.3- Dados da perovskita La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃ em diferentes condições de calcinação	102
Tabela 9.4- Dados da perovskita La _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃ em diferentes condições de calcinação	105

1- Introdução

A emissão de gases tóxicos e materiais particulados na atmosfera tem crescido em todas as grandes aglomerações urbanas e industriais do mundo, afetando a qualidade do ar local e produzindo efeitos que se manifestam a grandes distâncias e a longo prazo [1].

São cada vez mais notáveis os efeitos dos poluentes emitidos para a atmosfera. Tais efeitos refletem negativamente no equilíbrio dos ecossistemas prejudicando o meio ambiente e comprometendo a saúde humana.

A necessidade de preservar o ambiente incitou a comunidade internacional a ditar uma série de regulamentos que afetam as atividades das indústrias. Uma das primeiras medidas para minimizar o problema das emissões de poluentes foi a criação de uma política ambiental, que teve início em 1959, na Califórnia, com a elaboração de uma regulamentação que limitava a emissão de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC) [2]. A partir daí, para minimizar os danos causados ao meio ambiente, a legislação ambiental tem se tornado cada vez mais rígida, aumentando assim o interesse pela combustão catalítica.

Do ponto de vista ambiental, a combustão catalítica é uma alternativa atraente para produzir energia térmica de alta qualidade, pois permite a completa e eficiente queima do combustível em temperaturas menores que a combustão convencional e sem a produção de subprodutos indesejados, como HC, CO e NOx [3].

A combustão catalítica do metano tem sido estudada nos últimos anos em virtude da sua aplicação na área de controle ambiental. O metano é o

hidrocarboneto mais difícil de ser oxidado, e a reação em fase homogênea ocorre normalmente a temperaturas superiores a 900°C. A queima do metano é também importante do ponto de vista de geração de energia, para aquecimento em pequena escala e em turbinas a gás [4].

A combustão catalítica apresenta vantagem em relação à combustão de queima convencional no que diz respeito à emissão de óxidos de nitrogênio (NOx), que pode ser muito reduzida a baixas temperaturas operacionais [5].

A remoção de NOx durante a combustão dos gases é uma questão interessante. A formação de NOx é relatada a altas temperaturas de combustão. Acima de 1300°C o nitrogênio reage com oxigênio formando NOx. Além disso, compostos nitrogenados são combustíveis para a produção de NOx durante a combustão. Esses processos são muito rápidos, devido à alta temperatura de queima (acima de 1700°C) [6].

O processo de combustão requer altas temperaturas e com isso aumenta a necessidade de catalisadores com elevada estabilidade térmica. Os catalisadores de metais nobres têm se mostrado eficientes, porém apresentam desvantagens, como alto custo e baixa estabilidade térmica, devido à sinterização e volatilidade.

Óxidos do tipo perovskita, com fórmula ABO_3 , contendo íons de metal de transição, atraíram interesse considerável por muitos anos no campo da ciência de materiais e catálise heterogênea [7]. A boa atividade apresentada em processos de combustão catalítica, por estes óxidos, associada a uma alta estabilidade térmica, incentiva a investigação destes materiais como catalisadores que, potencialmente, podem substituir metais nobres na oxidação completa de hidrocarbonetos [8]. O

número de perovskitas com interessante potencial nas reações de oxidação é muito grande, devido ao número de cátions A e/ou B que podem entrar nesta estrutura com possibilidade de substituir parcialmente A ou B (fórmula geral $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_3$). Até agora, os melhores desempenhos catalíticos em combustão de combustível fóssil são exibidos por perovskitas contendo La ou La-Sr (na posição A) e Co, Fe ou Mn na posição B [3].

As perovskitas $LaMO_{3\pm\delta}$ são caracterizadas por estabilidade térmica substancialmente alta, e pela estabilidade correspondente ao estado de oxidação não usual dos íons do metal ativo. A alta mobilidade do oxigênio em muitas perovskitas é geralmente considerada uma vantagem adicional [9]. Na realidade, a perovskita $LaMnO_3$ é apontada como um dos catalisadores mais ativos para a oxidação total de metano [10].

A área superficial desses catalisadores depende notoriamente do método de preparação. Os métodos habituais requerem altas temperaturas de calcinação, geralmente acima de 1000°C , para formar a estrutura da perovskita. Isto leva a uma área superficial bastante pequena, geralmente menor que $5\text{ m}^2/\text{g}$ [5]. Esta área poderia ser aumentada com utilização de um suporte.

Assim, o objetivo deste trabalho é desenvolver catalisadores do tipo perovskita com fórmula $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, com $x = 0; 0,3$ e $0,5$, suportadas em Al_2O_3 e ZrO_2 , aplicados à combustão do metano, apresentando resultados de preparação, caracterização e atividade catalítica. A combustão catalisada pode levar a condições operacionais mais favoráveis, com temperaturas de reação mais baixas, diminuindo assim a geração de sub-produtos nocivos ao meio ambiente.

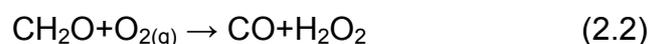
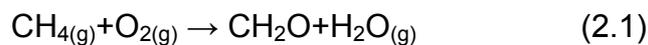
2- Revisão Bibliográfica

2.1 - Combustão catalisada do metano

O metano, que é um subproduto formado em vários processos industriais, é o principal hidrocarboneto poluente do ar vindo, também, de veículos e plantas de energia abastecidos com gás natural. Este poluente causa um efeito estufa prejudicial muito maior que o gás carbônico. A natureza inerte do metano impede a sua fácil destruição homogênea oxidativa a baixas temperaturas (abaixo de 600°C), porém, a eficácia da combustão do metano pode ser aumentada enormemente na presença de um catalisador [11].

A reação de oxidação total do metano em fase gasosa ($\text{CH}_{4(g)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$) não é uma reação estequiométrica simples, mas sim, um sistema de reações em série e em paralelo.

Dependendo das condições de reação, esse sistema pode ser representado por [12]:



Nesse sistema, as quatro reações estequiométricas ocorrem em série, onde cada uma das reações é descrita por uma seqüência de etapas elementares.

A temperatura de queima operacional varia entre 1500 e 2000°C, favorecendo termodinamicamente a formação de óxidos de nitrogênio (NO_x); resultantes do nitrogênio e oxigênio presentes no ar. A emissão de NO_x afeta a saúde humana e ecossistemas terrestres e aquáticos. Para aliviar tais emissões, nos últimos anos as empresas, principalmente no exterior, foram levadas a reforçar a utilização de combustão catalítica em plantas de energia, caldeiras industriais e fornos [11].

Nos últimos 30 anos, a combustão catalisada do metano e outros hidrocarbonetos leves tem sido o assunto de numerosos estudos. O objetivo é encontrar materiais adequados que permitam que a reação ocorra a baixa temperatura e que resistam à atmosfera corrosiva proporcionada por certos produtos da combustão [9].

2.2 – Óxidos tipo perovskita

Catalisadores são substâncias que aumentam 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, oferecendo um caminho mais acessível para que a reação ocorra [13].

O uso de óxidos tipo perovskita como catalisador foi reportado pela primeira vez por Meadowcroft em 1970 para redução eletroquímica de oxigênio [14]. Atualmente óxidos tipo perovskita vem atraindo muita atenção devido ao seu elevado potencial em aplicações comerciais como catalisadores para várias reações: oxidação do CO e hidrocarbonetos leves, combustão do gás natural, redução de NO e SO₂, hidrogenação de hidrocarbonetos, etc [15].

No âmbito da tecnologia dos processos de despoluição de gases de exaustão, as perovskitas podem ser consideradas uma alternativa promissora para substituição dos catalisadores à base de metais nobres suportados, cujo uso é predominante atualmente. Estes últimos apresentam além de alto custo, baixa seletividade a nitrogênio. As perovskitas, por outro lado, podem ser facilmente sintetizadas, com grande flexibilidade de composição, baixo custo, e alta estabilidade térmica [16]. Além disso, estes 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 [17].

2.2.1 - Estrutura

As perovskitas são óxidos mistos que, em geral, apresentam uma estrutura cristalina representada pela fórmula geral ABO_3 , na qual A podem 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, e B está inserido nos espaços octaédricos do empacotamento [18].

A cela unitária da estrutura perovskita cúbica é mostrada na Figura 2.1; nesta 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 [19], já que estes são os átomos presentes nos compostos aqui estudados.

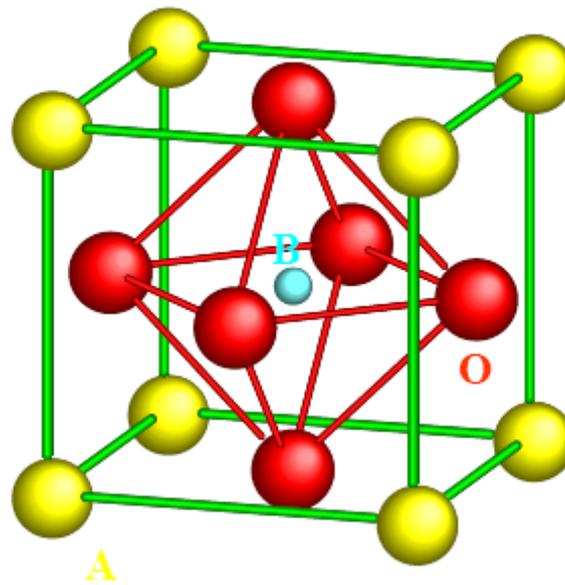


Figura 2.1 - Cella unitária da estrutura perovskita cúbica (ABO_3).

Alguns exemplos dos íons A e B estão apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Exemplos de íons A e B de óxidos do tipo perovskita [20]

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}

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 2.5).

$$t = \frac{(R_A + R_B)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.5)$$

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 [21]. Entretanto, essas estruturas aparecem freqüentemente distorcidas, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas. É possível realizar substituições parciais dos cátions A e B sem alterar a estrutura fundamental da perovskita [22].

Além da relação entre os raios iônicos, outra condição fundamental é a eletroneutralidade, isto é, a soma das cargas dos íons A e B deve ser igual ao total de cargas dos ânions O^{2-} . Para que isso aconteça, a distribuição de cargas deve ocorrer da seguinte forma: $A^{+1}B^{+5}O_3$, $A^{+2}B^{+4}O_3$ ou $A^{+3}B^{+3}O_3$. Substituições parciais dos íons A e B formando óxidos complexos são possíveis desde que a estrutura perovskita seja mantida [21]. 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 não-estequiometria destas espécies. A substituição dos sítios A e/ou B por outros cátions é acompanhada de modificações das propriedades catalíticas dos compostos [23].

Nas perovskitas ABO_3 , os íons A são, em geral, cataliticamente inativos. Os íons metálicos ativos na posição B são situados a 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 pode 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 [24], transformando e neutralizando os sítios, modificando a estrutura eletrônica do metal, mudando a atividade e seletividade catalítica [14].

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 freqüentemente estudado, enquanto o efeito da substituição de cátions do tipo B, e sua aplicação na combustão catalítica têm despertado menos o interesse dos pesquisadores [22].

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 [17].

A composição da superfície de óxidos do tipo perovskitas desvia-se, em muitos casos, da estequiometria. Esta observação está relacionada ao fato de que a síntese 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 ABO_3 pode formar óxidos isolados do tipo AO_x e BO_x [24].

2.2.2 - 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, na redução de NO com CO ou 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 [22].

Em particular, ultimamente as perovskitas têm sido extensivamente estudadas como catalisadores de oxidação por serem relativamente de baixo custo, alta atividade e boa estabilidade térmica que fazem delas alternativas potenciais para substituir metais nobres em aplicações ambientais de combustão catalítica para geração de energia [25].

2.2.3 - Métodos de preparação

Existem diversos métodos de preparação de perovskitas descritos na literatura. Para escolher o melhor procedimento é necessário ter bem claro a que fim 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 de propriedades de diferentes sistemas.

Os métodos convencionais de preparação utilizam, em geral, misturas de constituintes óxidos, hidróxidos e/ou carbonatos. Estes materiais geralmente possuem um grande tamanho de partículas requerendo, para gerar um material homogêneo e constituído por uma única fase, procedimentos de preparação que fazem uso de repetidas misturas, aquecimentos prolongados e elevadas temperaturas. Desvantagens como baixa área superficial e controle limitado da micro-estrutura inerente aos processos a altas temperaturas, tendem a ser superadas através da preparação dos precursores por métodos sol-gel ou co-precipitação de íons metálicos por agentes precipitantes, tais como, hidróxidos, cianetos, carbonatos, íons citrato, etc [26].

Com os métodos sol-gel ou de co-precipitação pode-se obter misturas moleculares ou próximas às moleculares e um meio mais reativo durante o aquecimento e decomposição subseqüentes. Devido à melhor difusão do estado sólido resultante da mistura melhorada, estes métodos precisam de uma temperatura relativamente menor para produzir materiais similares quando comparados aos métodos tradicionais (misturas de óxidos). Estes métodos freqüentemente oferecem vantagens adicionais, tais como, melhor controle de pureza e estequiometria, maior flexibilidade para formar filmes finos e novas composições e uma maior facilidade para controlar o tamanho das partículas. Conseqüentemente, têm-se aberto novos caminhos para a arquitetura molecular nas sínteses de perovskitas [14].

2.2.3.1 – Sol-Gel

A formação de hidróxidos é muitas vezes usada em consequência da 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 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, e (iv) calcinação [14].

A síntese hidrotérmica dos óxidos tipo perovskita é um exemplo do uso de preparação por formação de hidróxidos. As perovskitas $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$, SrTiO_3 e BaSnO_3 foram preparadas por esse método. Géis de TiO_2B e ZrO_3B foram formados pela adição de NH_4OH a uma solução aquosa de TiOCl_2 e ZrOCl_2 . O gel foi lavado para retirada de íons cloreto e suspenso em uma solução de 0,2M de $\text{Ba}(\text{OH})_2$. A suspensão resultante foi colocada em um recipiente de teflon lacrado e aquecido a 85-130°C por 2 - 6h sob condições hidrotérmicas. O produto foi filtrado e lavado com ácido acético diluído para remoção do excesso de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 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 [27].

2.2.3.2 – Decomposição de Acetatos

Íons acetato têm sido usados sozinhos ou acompanhados de íons nitratos para gerar diferentes perovskitas e têm mostrado algumas vantagens sobre os métodos tradicionais, como por exemplo, áreas superficiais específicas mais elevadas [14].

Compostos da série $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0; 0,2; 0,4$ e $0,6$), foram sintetizados usando precursores acetatos seguidos por calcinação a 900°C em ar por 5h [28].

2.2.3.3 - 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 obter a fase perovskita [5].

Perovskitas do tipo $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Ti}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_3$ foram sintetizadas tratando uma solução aquosa contendo nitrato de níquel, carbonato de alcalinos terrosos e isopropóxido de titânio com uma quantidade equimolar de ácido cítrico e etilenoglicol. Esta mistura foi evaporada a $80-90^\circ\text{C}$, até a formação de um gel,

seguida por dois passos de decomposição em ar: 200°C/5h e 500°C/5h e, finalmente, calcinada a 850°C/10h [29].

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 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 ácido cítrico / cátion B foi de 4, enquanto a razão molar etilenoglicol / ácido cítrico foi de 1,38. A mistura foi mantida agitada em 57°C até a obtenção de uma solução clara. O processo de evaporação procedeu por 2 dias até a formação de uma resina, que foi então seca em 150 °C/24 h e calcinada em ar por 700 °C/5 h [30].

2.2.3.4 - Co-precipitação

As soluções de partida são geralmente nitratos, que apresentam alta solubilidade, sendo 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 obtenção da estrutura [14].

Este método pode ser dividido em dois grupos: (a) a precipitação de um único composto, no qual os cátions que estarão presentes no óxido misto são separados da solução na forma de um composto misto e (b) a co-precipitação de uma mistura, no qual os precursores obtidos são bastante heterogêneos. Na precipitação de um único composto os sólidos obtidos apresentam altas homogeneidade e área superficial. 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, secos em $100^\circ\text{C}/5 \text{ h}$ e finalmente decomposto em $450^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ em ar. O material formado foi então calcinado em $800^\circ\text{C}/4 \text{ h}$ [23].

Perovskitas do tipo $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ foram preparadas usando o 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 - em quantidades necessárias), sob agitação contínua por 1h. O precipitado formado foi lavado com água destilada, seco em ar a $100^\circ\text{C}/15\text{h}$ e decomposto em ar a $500^\circ\text{C}/5\text{h}$. Após esta segunda calcinação, este 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 $100^\circ\text{C}/15\text{h}$ e, finalmente, calcinado em ar a $900^\circ\text{C}/15\text{h}$ [31].

2.2.3.5 - 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 uréia.

Para a síntese de catalisadores suportados basta que o suporte seja suspenso em uma solução com quantidades apropriadas dos nitrato (ou acetato) e uréia, com aquecimento e agitação constante. Assim a uréia vagarosamente se decompõe, formando amônia em suspensão, causando uma co-precipitação

preferencial de hidróxidos dentro dos poros do suporte. Depois de remover o excesso de água e secar a amostra, o pó é calcinado [3].

2.2.3.6 - Método Oxalato

Preparações de materiais cerâmicos e supercondutores baseados no método oxalato têm sido usadas extensivamente. Este método é baseado na digestão de carbonatos, hidróxidos ou óxidos apropriados com ácido oxálico, onde os produtos deste processo são somente os oxalatos metálicos, água e dióxido de carbono [32]. Desde que o valor do pH da solução resultante fique em torno de sete, o problema da solubilidade é minimizado.

2.2.3.7 - Mistura de Óxidos

O método de mistura de óxidos [33] é considerado como uma tradicional reação no estado sólido, amplamente empregada devido ao seu baixo custo. Necessita de queimas a altas temperaturas (acima de 1000°C), apresentando 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, óxidos metálicos, carbonatos ou ainda outros sais adequados. Os reagentes iniciais são misturados e moídos para reduzir 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.

2.2.4 - Perovskitas como catalisadores para combustão

Materiais catalíticos para serem usados na combustão devem possuir propriedades como área superficial alta, estabilidade térmica, durabilidade alta com respeito à oxidação, atividade e seletividade de produto [34].

A aplicação de perovskita ainda está limitada pela baixa área superficial e tendência forte para pré-sinterizar. Os métodos de preparação convencionais precisam de longo tempo e altas temperaturas para alcançar a estrutura ABO_3 , resultando em baixas áreas superficiais. Recentes estudos foram focados nos métodos de preparação de perovskitas visando a produção de catalisadores de maiores áreas superficiais. Apesar de alguns resultados muito interessantes alcançados com preparação a temperaturas mais baixas, a área superficial destes catalisadores diminui muito em tratamento a temperaturas elevadas (maiores que 900°C) [3].

Recentemente, muitos esforços têm sido empregados no estudo da aplicação de óxidos do tipo perovskita à combustão catalítica, por apresentarem custo consideravelmente mais baixo e alta resistência mecânica [5;23;35].

Grande parte das investigações sobre catalisadores para combustão envolve metais nobres. Entre estes, só Pd e Pt foram considerados amplamente satisfatórios para combustão de alcanos leves, devido à volatilidade mais alta dos outros metais nobres. Catalisadores baseados em metais nobres são os mais ativos a baixa temperatura, mas eles são caros e de pobre estabilidade térmica, devido à sinterização e volatilidade. 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 [11; 34].

Uma pesquisa com numerosos dados experimentais disponíveis na literatura indica que algumas estruturas, em particular perovskitas baseadas no metal de transição lantânio, exibem estabilidade substancialmente melhor que o correspondente óxido do metal de transição, além da sua alta atividade [36].

O lantânio é um elemento químico de número atômico 57 e massa atômica 138,9 u. É um metal de transição interna e pertence ao grupo 3 da tabela periódica pertencente à série das lantanídeos [37]. É um elemento metálico branco prateado encontrado em alguns minerais, geralmente em combinação com cério e outros elementos terras raras. O lantânio é maleável, dúctil, e a temperatura ambiente encontra-se no estado sólido. É 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. Oxida rapidamente quando exposto ao ar e é atacado pela água, de forma mais intensa se aumentada a temperatura [37].

O lantânio foi descoberto em 1839 por Carl Gustav Mosander, em Estocolmo, na Suécia quando foi chamado de “lantana”. O lantânio foi isolado na forma relativamente pura em 1923. A palavra lantânio vem do grego *lanthanein*, que significa “escondido” [37].

Muita atenção tem sido dada a perovskitas à base de lantânio (LaBO_3), B = Co ou Mn, devido à 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 $\delta > 0$. De outro lado, as manganitas podem tornar-se deficientes em oxigênio pela introdução de um outro sítio catiônico B, como é o caso do ferro [22].

As manganitas e cobaltitas baseadas em lantânio, como $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ com $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, etc, mostram uma variedade de propriedades elétricas, eletrônicas e magnéticas interessantes que têm grandes potenciais para aplicação. Eles 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 a fenômenos semelhantes nestas combinações [38].

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. Devido à facilidade relativa para o processo redox acontecer entre B^{4+} e B^{3+} , grandes quantidades de oxigênio ficam disponíveis a baixa temperatura, aumentando assim a atividade global do sistema [39].

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, abundante na natureza na forma de sulfatos e carbonatos [37]. É um metal de coloração prateada brilhante, pouco maleável, que rapidamente se oxida em presença do ar adquirindo uma tonalidade amarelada devido à formação do óxido. Devido à sua elevada reatividade, o metal se encontra na natureza combinado com

outros elementos. À temperatura ambiente, o estrôncio encontra-se no estado sólido [37]. Foi identificado em 1790 por Adair Crawford e isolado, pela primeira vez, por Humphry Davy. Sua principal aplicação é em cristais para tubos de raios catódicos de televisores coloridos [37].

O metal de transição B da perovskita pode ser bastante ativo na catálise oxidativa se o seu estado de oxidação puder variar 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 através 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 [40].

Perovskitas contendo manganês estão entre os catalisadores mais ativos para oxidação do CO e hidrocarbonetos, com atividades comparadas a catalisadores baseados em Pd e Pt [5]. O manganês é elemento químico de símbolo Mn, número atômico 25 e massa atômica 55 u. Este elemento é um metal de transição e situa-se no grupo 7 da classificação periódica dos elementos [37]. O manganês tem coloração branco cinzento parecido com o ferro. Encontrado no estado sólido a temperatura ambiente, este metal pode ser classificado como duro, muito frágil e facilmente oxidável [37]. Foi descoberto em 1774 pelo sueco Johan Gottlieb Gahn, reduzindo o seu óxido com carbono. No século XVII, o químico alemão Johann R. Glauber produziu pela primeira vez o permanganato, um reagente de laboratório bastante utilizado. Em meados do século XVIII, o dióxido de manganês foi empregado para a produção de cloro. O químico sueco Carl Scheele foi o primeiro a descobrir que o manganês era um elemento, porém foi J. G. Gahn quem o isolou por

redução do óxido com carbono. No início do século XIX teve início a aplicação do manganês em ligas de aço. Em 1816 comprovou-se que o seu uso endurecia o aço, sem torná-lo mais frágil [37].

Dois tipos de oxigênio participam do processo nas reações de oxidação: alfa-oxigênio, resultante do oxigênio adsorvido na superfície catalítica e beta-oxigênio, que se difunde para o interior da rede do composto e pode ser encontrado tanto nas amostras substituídas como nas não-substituídas. O primeiro é mais ativo e reage com os hidrocarbonetos em temperaturas mais baixas que o segundo, que necessita de maior quantidade de energia para ser ativado. O oxigênio alfa acomoda-se nas vacâncias formadas quando ocorre 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 estas inserções tanto nos sítios A como nos B, resultando em estruturas do tipo $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ [40].

Burch et al. [4] 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 usando soluções de nitratos. Os catalisadores suportados em NiAl_2O_4 foram preparados por dois métodos: impregnação e precipitação. Os difratogramas da perovskita suportada em $\text{La-Al}_2\text{O}_3$ mostram diferenças quando as amostras foram calcinadas em condições mais severas. Quando calcinadas a $950^\circ\text{C}/13\text{h}$ aparecem 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 hexa-aluminato. 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 com a 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 [4].

Marchetti et al. [5] 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, usando soluções de nitratos dos metais e ácido cítrico. Os autores observaram grande influência da temperatura de calcinação na área superficial. As amostras calcinadas a 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 α e β . Adicionando uma quantidade relativamente pequena de Sr (20%), vacâncias catiônicas e o excesso de oxigênio diminuem e o pico correspondente a β fica menor. Substituindo 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 a 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+} , são suprimidas as vacâncias aniônicas e a atividade de catalisador diminui [5].

Song et al. [23] estudaram a combustão do metano e oxidação do CO, enfatizando a influência do método de preparação na atividade catalítica da série $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (M=Sr e Ce; e $x=0,3$), da série $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,1-0,4$) e de LaMnO_3 . As amostras foram preparadas por dois métodos diferentes para comparar as áreas superficiais específicas. O primeiro foi o convencional método de co-precipitação e o segundo foi um método novo e simples chamado *spray* decomposição, que combina os métodos citrato e *spray drying*.

Para o método de co-precipitação, quantidades apropriadas dos nitratos dos metais foram dissolvidas em água destilada. Para a precipitação foram adicionados ácido oxálico e 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* decomposição, um excesso de ácido cítrico foi acrescentado à solução de nitrato do metal para substituir todos os grupos nitrato. As misturas foram borrifadas em um reator tubular de quartzo com uma temperatura constante de 550°C . Ao borrifar a solução formaram-se pequenas gotas, que secaram imediatamente, seguido por decomposição dos íons de metálicos complexados. Os óxidos foram triturados e calcinados a $700^\circ\text{C}/4\text{h}$.

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 a 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 que as preparadas por co-precipitação. As amostras apresentaram área superficial na faixa de 12 a $18 \text{ m}^2/\text{g}$.

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 temperatura de aproximadamente 100°C . Sendo que a conversão do metano foi 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 [23].

No trabalho desenvolvido por Silva [22], perovskitas do tipo LaMnO_3 e LaCoO_3 foram testadas para a reação de oxidação do CO e oxidação total do propano. Estes catalisadores foram preparados por um método que se baseia na co-precipitação de sais para obtenção de materiais com elevadas áreas superficiais. As perovskitas a base de cobalto foram preparadas a partir de soluções de nitrato de cobalto II e nitrato de lantânio. Na preparação da perovskita a 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 atmosfera inerte de nitrogênio, adicionou-se gota-a-gota e sob 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, em seguida, 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 aumentou a área superficial, sendo a perovskita LaCoO₃ mais ativa que a de manganês [22].

Cimino et al. [3] prepararam perovskitas LaMnO₃ suportadas em γ -Al₂O₃ estabilizada com La e MgO. Estes catalisadores foram caracterizados para a aplicação na combustão catalítica do metano. A alumina foi estabilizada com La₂O₃ usando a 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 e as amostras foram calcinadas em duas condições: 800°C/3h e 1100°C/3h. Preparou-se amostra de perovskita não suportada, através do método de co-precipitação, usando uréia como uma base, como no método de DP, seguindo as mesmas condições de calcinação.

O óxido de magnésio foi obtido por decomposição térmica do carbonato. Quantidades apropriadas de nitrato de lantânio e acetato de manganês foram dissolvidas em água e pó de MgO foi adicionado sob agitação constante. Devido a sua natureza básica, o MgO dissolveu parcialmente e o pH aumentou para um valor constante de 10,5, causando a precipitação de hidróxidos do metal. A água em excesso foi retirada no rota-evaporador, a 55°C e pressão reduzida. Depois de seco a 120°C, o pó foi calcinado a 800 e 1100°C por 3 h.

Os resultados de DRX mostraram que para a amostra não suportada, a calcinação a 800°C não foi suficiente para obter uma fase perovskita LaMnO_3 pura, sendo observada a presença de La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$. No caso das amostras suportadas em $\text{La}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, observou-se que este suporte tem baixa cristalinidade e o tratamento a 800°C não apresentou aumento no tamanho do cristalino.

A dispersão de LaMnO_3 em MgO não resultou em qualquer interação que inibisse a formação da fase de perovskita quando calcinadas a 800°C ou a 1100°C. Porém, tratamento térmico a 1100°C reduziu significativamente a área superficial, devido ao aumento do tamanho cristalino, como confirmado pelas análises de DRX.

Os perfis de TPR mostraram pelo menos dois sinais principais atribuídos a redução de Mn^{4+} para Mn^{3+} e de Mn^{3+} para Mn^{2+} . As amostras suportadas mostraram algumas diferenças peculiares que foram atribuídas à interação com o suporte.

As perovskitas suportadas, tanto em $\text{La}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ quanto em MgO, apresentaram alta atividade catalítica na combustão do metano. Os ensaios

realizados com catalisadores não suportados apresentaram resultados inferiores comparados às perovskitas suportadas.

As amostras calcinadas a 800°C apresentaram melhor desempenho catalítico, atingindo 90% de conversão em temperaturas de reação próximas a 600°C para as perovskitas suportadas.

As amostras suportadas em La/ γ -Al₂O₃ revelaram uma dramática desativação nos catalisadores calcinados a 1100°C devido a uma forte interação entre a fase ativa e o suporte. Promissores resultados foram obtidos para as amostras suportadas em MgO, cuja alta atividade foi associada a uma considerável estabilidade térmica [3].

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 [25].

2.2.5 - Perovskitas suportadas

Uma alternativa para aumentar tanto a área superficial quanto à resistência mecânica da perovskita é a sua dispersão sobre um suporte com alta área superficial [3].

A preparação de perovskitas suportadas que sejam estáveis em altas temperaturas apresenta dificuldades consideráveis, devido a reações entre a fase ativa e o suporte [4].

Deve-se tomar alguns cuidados necessários, no entanto, para evitar uma forte interação entre o suporte e os precursores da perovskita durante a etapa de

preparação, para que não haja formação de outros compostos indesejáveis. Deste modo, além da área maior, o suporte deve apresentar características físico-químicas que não interfiram negativamente na formação da perovskita sobre sua superfície e na atividade catalíticas destas.

2.2.5.1- Al_2O_3

O óxido de alumínio (Al_2O_3) é um composto químico de alumínio e oxigênio, também conhecido como alumina [37]. É o principal componente da bauxita, o principal minério de alumínio. Industrialmente, a bauxita é purificada em óxido de alumínio através do processo de Bayer, e o óxido é depois convertido em alumínio metálico pelo processo de *Hall-Heroult* [37]. 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. Mas é em 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 [41].

Amostras com uma camada protetora de óxido de lantânio podem apresentar uma melhor estabilidade térmica comparada com a alumina sem esse revestimento, a respeito da área superficial específica [42].

2.2.5.2- ZrO_2

Zircônia é a denominação química do óxido de zircônio (ZrO_2). Esse óxido ocorre na natureza na forma de um mineral raro, chamado *baddeleyita*, que cristaliza no sistema monoclinico [43]. A zircônia tem mostrado grande destaque entre as

cerâmicas avançadas, atraindo muito interesse de pesquisadores em seus vários campos de atuação. A zircônia pura apresenta três fases cristalinas, à pressão ambiente, que são: monoclinica - m (até 1170°C), tetragonal - t (de 1170 até 2370°C), e cúbica - c (de 2370 a 2680°C). A zircônia apresenta elevada resistência quando na fase tetragonal, mas a fase estável a temperatura ambiente é a monoclinica [43]. O uso do óxido de zircônio em vários processos catalíticos tem crescido muito, tanto como fase ativa quanto suporte, promovendo estabilidade térmica e química, acoplando propriedades ácido-base e capacidade de armazenar oxigênio. De fato, catalisadores para a exaustão de automóveis e reações de oxidação foram beneficiados pela adição de zircônio, tendo metais nobres, óxidos metálicos ou perovskitas como fase ativa [35].

3- Objetivos

O objetivo geral do trabalho é o desenvolvimento de catalisadores do tipo perovskita com fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, com $x = 0; 0,3$ e $0,5$, suportadas em Al_2O_3 e ZrO_2 , que apresentem bom desempenho para a reação de oxidação total (combustão) do metano, em temperaturas mais baixas que a combustão convencional.

Os objetivos específicos são:

- Caracterizar os catalisadores para o melhor entendimento das propriedades físico-químicas dos óxidos tipo perovskita;

- Avaliar o efeito das condições de calcinação na formação das estruturas e conseqüentemente na atividade catalítica;

- Estudar o desempenho dos catalisadores quando dispersos sobre suportes: Al_2O_3 e ZrO_2 ;

- Avaliar o efeito da substituição parcial de La por Sr nas séries $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{ZrO}_2$, na reação de combustão do metano.

4- Materiais e Métodos

4.1 - Reagentes Utilizados

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

• Nitrato de lantânio – $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	Aldrich
• Nitrato de estrôncio – $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Synth
• Nitrato de manganês – $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	J.T. Baker
• Uréia – $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Synth
• Hidróxido de zircônio – $\text{Zr}(\text{OH})_4$	Aldrich
• γ -Alumina – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Merck
• Mistura 5% H_2/N_2	White Martins
• Nitrogênio Líquido	White Martins
• Metano	AGA
• Ar sintético	AGA
• Nitrogênio	AGA
• Hélio	AGA

4.2 - Preparação dos catalisadores

4.2.1 - Suportes

Os suportes foram inicialmente submetidos a um tratamento térmico a 650°C/3h. No caso da alumina esse procedimento é importante para promover uma melhor estabilização e também a purificação do composto. Para o $Zr(OH)_4$, o tratamento térmico faz com que ocorra a formação do óxido de zircônio, que será utilizado como suporte.

4.2.2 - Perovskitas

Os catalisadores foram preparados segundo os métodos descritos por Cimino et. al. [3]: as amostras não-suportadas foram preparadas pelo método de co-precipitação, usando uréia como solução de caráter básico. Num béquer contendo água deionizada adicionaram-se quantidades apropriadas de nitrato de manganês, nitrato de lantânio, nitrato de estrôncio e uréia (razão molar uréia/espécies catiônicas de 9:1). Esta solução foi mantida a 80°C, sob agitação constante, até que a água evaporasse. Após remover o excesso de água, o pó resultante foi seco em estufa a 110°C/24h. Posteriormente as amostras foram levadas à calcinação a 600°C/5h em forno tubular com atmosfera renovada por fluxo de ar sintético. As amostras foram então divididas e submetidas a outras etapas de calcinação em diferentes condições, como indicado na Figura 4.1.

A Figura 4.1 representa esquematicamente o processo de preparação dos catalisadores não-suportados pelo método de Co –Precipitação.

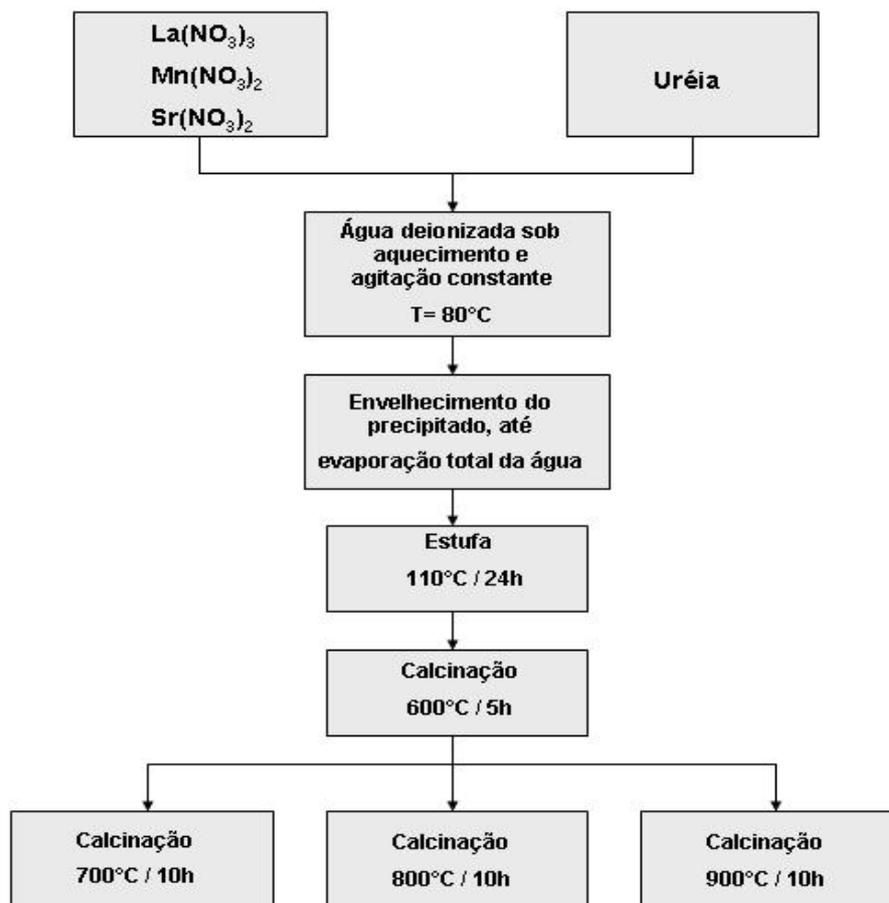


Figura 4.1. Esquema do processo de preparação dos catalisadores não-suportados

As amostras suportadas foram preparadas pelo método de deposição-precipitação. Neste 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.

A quantidade mássica de perovskita utilizada na preparação dos catalisadores suportados foi de 20%. O suporte foi colocado em contato com solução aquosa preparada com quantidades apropriadas de nitrato de manganês, nitrato de lantânio, nitrato de estrôncio e uréia (razão molar uréia/espécies catiônicas de 9:1). Esta solução foi mantida a 80°C sob agitação constante, num processo de envelhecimento do precipitado, até que a água evaporasse. A secagem se

completou em estufa a 110°C/24h. Em seguida, as amostras foram levadas à calcinação em forno tubular com atmosfera renovada por fluxo de ar sintético, a 600 °C/5h. As amostras foram então divididas e submetidas a outras etapas de calcinação em diferentes condições. Este procedimento foi realizado tanto com as amostras suportadas em γ - alumina quanto em óxido de zircônio.

A Figura 4.2 apresenta, esquematicamente, o processo de preparação dos catalisadores pelo método de Deposição –Precipitação.

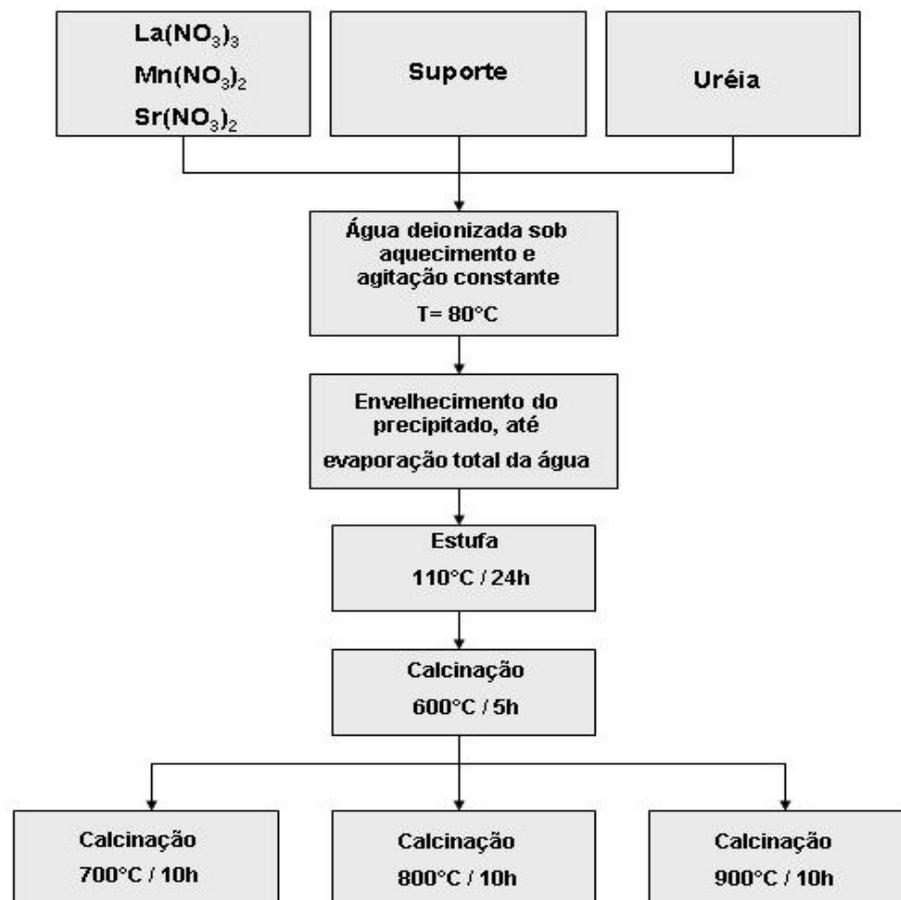


Figura 4.2. Esquema do processo de preparação dos catalisadores suportados em Al_2O_3 e ZrO_2

Todas as amostras, suportadas e não-suportadas, foram calcinadas em duas etapas: uma primeira a 600°C/5h para eliminação dos componentes orgânicos e formação de óxidos intermediários e uma calcinação final em temperatura mais elevada e por tempo maior, para formação das estruturas do tipo perovskita. Nesta segunda etapa, três condições de calcinação foram utilizadas, com a finalidade de observar seus efeitos na estrutura cristalina e na textura dos compostos: 700°C/10 h, 800°C/10 h e 900°C/10 h.

O processo de calcinação foi realizado com fluxo de ar sintético numa vazão de aproximadamente 80cm³/min, com rampa de aquecimento de 3°C/min na primeira etapa e 5°C/min na segunda.

4.3 - Caracterizações

Após a preparação dos catalisadores, é necessária uma atenção especial para sua caracterização, pois as suas principais propriedades físico-químicas têm grande importância na compreensão do comportamento catalítico destes.

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

4.3.1 – Análise Química

A análise da composição dos catalisadores é uma etapa posterior à preparação e para isso vários métodos podem ser utilizados. Neste trabalho, a determinação dos teores dos componentes das amostras foi feita por Espectrometria

de Emissão Atômica por Plasma Induzido (ICP-AES), em um espectrômetro PERKIN ELMER OPTIMA 3000 instalado no Instituto de Química de São Carlos/USP.

O princípio da Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido é baseado na produção de um plasma pelo efeito do campo magnético de radiofrequência no gás fluente. O argônio flui através de um tubo de quartzo, envolto por uma espiral de cobre. Esta espiral é energizada por um gerador de radiofrequência criando um campo magnético no gás dentro do tubo. Isso produz uma corrente circular no gás condutor, que o aquece. O argônio é rapidamente aquecido pela descarga da espiral de cobre, produzindo um plasma bastante estável [2].

A amostra é levada para dentro do plasma pelo argônio e o aquecimento promove a passagem dos elétrons mais externos do seu estado fundamental para estados excitados. Depois de um microssegundo ou menos, os átomos excitados retornam ao seu estado fundamental e liberam essa energia como fótons de radiação visível ou ultravioleta [2].

Para quantificar os componentes das amostras é necessário que os catalisadores sejam solubilizados via preparação de soluções aquosas dos mesmos. Neste processo foram utilizadas as amostras calcinadas a 600°C/5h, sendo que os procedimentos de abertura das amostras foram diferentes para as amostras suportadas e não suportadas:

- Amostras não suportadas

Uma massa conhecida de catalisador foi solubilizada em um béquer com uma mistura de ácido clorídrico e ácido nítrico na proporção de 2:1. Estas soluções foram

então aquecidas a 50°C para total digestão, sendo então transferidas para balões volumétricos de volume conveniente para que as concentrações de lantânio, manganês e estrôncio ficassem na faixa de concentração dos padrões utilizados.

- Amostras suportadas em Al₂O₃ e ZrO₂

Uma massa conhecida dos catalisadores foi solubilizada em 5,0 mL de HF e gotas de H₂SO₄ em cadinhos de teflon. As soluções foram secas a 80°C e ressuspensas em HCl concentrado. Estas soluções foram então diluídas em água deionizada e transferidas para balões volumétricos de volume conveniente, de forma que as concentrações de lantânio, manganês e estrôncio ficassem na faixa de concentração dos padrões utilizados.

4.3.2 - Difração de Raios-X

Para bem caracterizar as amostras é necessário determinar a natureza e estrutura dos compostos químicos; para isso são efetuadas 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 de 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 que, então, os difrata em determinado ângulo. Assim, os raios difratados são detectados e transformados em sinais. Estes sinais emitidos são dados como um gráfico de intensidade, cuja

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 a nível atômico e, em planos de distância reticular d , obedece a condição de reflexão de Bragg (Equação 4.1).

$$\lambda = 2 d \sin\theta \quad (4.1)$$

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 desta equação, pode-se avaliar os espectros de difração e conhecer 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.

Esta técnica tem 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 padrão [14].

Os difratogramas das amostras foram obtidos pelo Difratômetro Rigaku Multiflex nas seguintes condições:

- Radiação: $\text{CuK}\alpha$;

-Velocidade de varredura: 2°/min

- Variação do ângulo 2θ : 0-90°.

4.3.3 - 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.

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 e as energias liberadas na formação da segunda e demais camadas sobre a primeira são iguais entre si [44].

Sendo assim, este método baseia-se na determinação do volume de N_2 adsorvido a diversas pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido, a 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. Esta 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 na forma de picos. A área dos picos é proporcional à massa de nitrogênio dessorvido. Então, a partir do volume de nitrogênio e da equação 4.2, conhecida como equação de

B.E.T., determina-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada.

$$\frac{P}{V \cdot (P^{Sat} - P)} = \frac{1}{c \cdot V_m} + \frac{(c-1) \cdot P}{V_m \cdot c \cdot P^{Sat}} \quad (4.2)$$

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 4.3 apresentada abaixo:

$$S = \frac{V_M \cdot \alpha \cdot N_A}{V \cdot M} \quad (4.3)$$

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.

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

4.3.4 - Redução a Temperatura Programada

A técnica de Redução a Temperatura Programada é utilizada para obter informações sobre a redutibilidade das espécies oxidadas, usualmente óxidos de metais dispersos sobre o suporte. Através 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 a temperatura é aumentada uniformemente. O hidrogênio é consumido durante a redução das espécies, e essa quantidade é medida através de um detector de condutividade térmica. Os perfis obtidos por esta técnica apresentam uma série de picos, onde 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 foram registradas 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.

4.3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada à microanálise eletrônica possibilita a visualização de detalhes da morfologia das partículas sintetizadas, em dimensões nanométricas, e a análise química localizada na região de interesse.

As imagens do MEV são construídas ponto a ponto a partir de um feixe de elétrons de alta energia que é focalizado num ponto da amostra, o que causa emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é utilizado para modular a intensidade de um feixe de elétrons num tubo de raios catódicos (TRC). Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido sobre uma área da superfície da amostra enquanto que um feixe no TRC é varrido sincronicamente sobre um rastro geometricamente similar [45].

Na preparação da amostra, uma pequena quantidade de catalisador foi dispersa em acetona e em seguida submetida a tratamento por ultra-som para provocar a desaglomeração das partículas. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, a amostra foi depositada em um porta-amostras de alumínio, previamente polido. Após a evaporação da acetona, o porta-amostras foi recoberto com uma fina camada de ouro para propiciar condutividade elétrica a amostra.

As análises de MEV foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural – DeMa/UFSCar. O equipamento utilizado para análise foi um microscópio

Philips modelo XL 30, operando com tensão de 20 kV e uma distância focal de 10 mm.

4.4 - Ensaios Catalíticos

Os catalisadores foram submetidos a testes catalíticos para verificar o comportamento dos mesmos em reações de oxidação do metano. Foram realizados ensaios catalíticos com as amostras suportadas e não suportadas, calcinadas a 700°C/10 h, 800°C/10 h e 900°C/10 h.

4.4.1 – Equipamento Utilizado

Os ensaios catalíticos foram realizados com alimentação de metano, ar sintético, hélio e nitrogênio. A vazão dos gases foi controlada por um controlador de fluxo mássico MKS – Instruments – modelo 247 com 4 canais.

Variou-se a temperatura de reação em intervalos de 50°C, com medida de conversão dos reagentes em produtos a cada patamar. Nos testes catalíticos utilizou-se reator tubular de quartzo de leito fixo com um poço para acondicionamento de um termopar, que mede a temperatura do leito catalítico durante a reação. O reator é posicionado verticalmente no interior de um forno tubular elétrico (EDG-FT-3) equipado com um controlador de temperatura (Flyever FE50RP). Na saída do reator, há um termopar que controla a temperatura e envia os dados para um indicador digital de temperatura. A pressão dos gases na entrada do cromatógrafo é controlada através de um manômetro de mercúrio e ajustada por uma válvula, que desvia parte do fluxo para o sistema de exaustão. A vazão de entrada foi controlada e medida através de um fluxímetro de bolha e um medidor de fluxo mássico, que são colocados em série para garantir sempre o mesmo fluxo de

entrada. A vazão dos efluentes que não passa pelo cromatógrafo é medida através de outro fluxímetro de bolha, determinando-se assim a vazão total de efluentes.

4.4.2 – Análise dos Efluentes

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

As análises cromatográficas foram realizadas com injeção direta dos gases de saída do reator através de uma válvula de 10 vias e outra de 6 vias que alternavam o caminho dos gases a serem analisados. Os componentes gasosos foram adsorvidos e separados através de duas peneiras moleculares 13X, para reter CH_4 , CO , H_2 e N_2 , e uma 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 [14].

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.

4.4.3 – Procedimento Experimental

A quantidade de amostra utilizada foi sempre 100mg, sendo o leito do reator formado por lã de quartzo como suporte e catalisador. O reator foi posicionado verticalmente no interior do forno e no poço foi colocado um termopar para medir a temperatura do leito. Para verificar possíveis vazamentos, pressurizava-se a linha de reação com nitrogênio. Após esta verificação, a linha era despressurizada e acionava-se o programador de temperatura do forno para fornecer energia com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

Para dar início ao ensaio catalítico, aquecia-se o reator até 750°C, com passagem de nitrogênio. Ao atingir esta temperatura, pressurizava-se o reator e, utilizando-se um *by-pass* ao reator, ajustavam-se as vazões dos gases reagentes e estes eram injetados no cromatógrafo em condições pré-estabelecidas, para se obter o “branco”.

Depois de feitas as injeções do branco, o reator era despressurizado alterando-se o fluxo de gases da posição *by-pass* para a de alimentação do reator, dando-se início à reação.

Para o sistema entrar em regime permanente, um tempo de aproximadamente 30 minutos era necessário. Assim, depois de estabilizado o sistema, iniciavam-se as injeções sendo o reator alimentado com CH₄ (fluxo 5 mL/min) e oxigênio (na forma de ar sintético, fluxo de 15 mL/min O₂).

Ao término das análises os fluxos dos gases reagentes eram interrompidos, permanecendo o fluxo de nitrogênio pra resfriar e limpar o sistema.

5- Resultados e Discussão

5.1 – Análise Química

Os valores nominais e os resultados da análise química quantitativa de lantânio, manganês e estrôncio, obtidos por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido estão apresentados na Tabela 5.1. Estes valores expressam a porcentagem em peso de cada elemento e mostram que as quantidades de metais nos óxidos apresentam um balanço satisfatório entre os valores teóricos e experimentais.

Tabela 5.1 – Resultado da Análise Química referente aos metais presentes nos catalisadores calcinados a 600°C/5h.

Catalisador	% Teórica			% Real		
	La	Mn	Sr	La	Mn	Sr
LaMnO ₃	57,4	22,7	-	58,4	21,7	-
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃	42,9	24,3	11,6	45,3	22,7	10,8
La _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃	32,1	25,4	20,3	32,9	25,6	19,3
LaMnO ₃ / Al ₂ O ₃	57,4	22,7	-	60,3	19,8	-
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃ / Al ₂ O ₃	42,9	24,3	11,6	42,9	24,7	11,2
La _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃ / Al ₂ O ₃	32,1	25,4	20,3	34,7	24,9	18,2
LaMnO ₃ /ZrO ₂	57,4	22,7	-	57,8	22,4	-
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃ /ZrO ₂	42,9	24,3	11,6	44,9	23,4	10,5
La _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃ /ZrO ₂	32,1	25,4	20,3	31,8	26,1	19,9

* Resultados não determinados

5.2 - Difração de Raios-X

Os resultados das análises de DRX, realizadas para identificação das fases dos compostos formados, são apresentados nas figuras a seguir.

Os difratogramas do catalisador LaMnO_3 , em diferentes condições de calcinação, podem ser vistos na Figura 5.1.

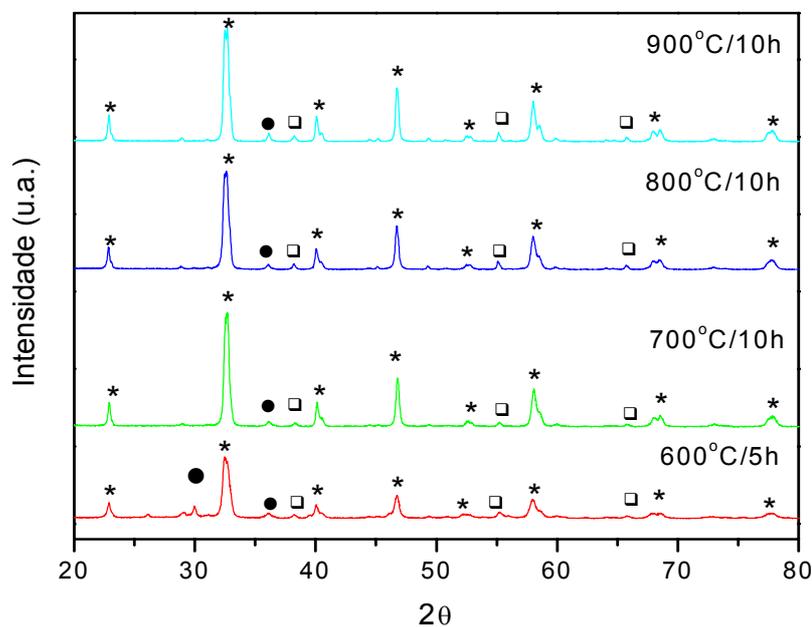


Figura 5.1 – Difratogramas dos catalisadores LaMnO_3 nas diferentes condições de calcinação. LaMnO_3 (*), Mn_2O_3 (□), Mn_3O_4 (●)

Pode-se verificar que ainda no primeiro estágio de calcinação as estruturas do tipo perovskita já foram definidas e que estas se tornaram mais cristalinas nas etapas subsequentes de tratamento térmico. Foram também observadas as presenças de óxidos de manganês segregados, Mn_2O_3 e Mn_3O_4 .

Cimino *et al.* sintetizaram perovskitas do tipo LaMnO_3 e observaram, em amostras calcinadas a 800°C por 3h, que a fase perovskita pura não foi formada, sendo identificadas as presenças de La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$ [1]. Song *et al.* também

observaram, para o catalisador LaMnO_3 preparado por co-precipitação, que a formação de fase cristalina bem definida só foi obtida em temperaturas acima de 800°C [29].

Comparando os resultados com as fichas-padrão do banco de dados JCPDS, verifica-se que a estrutura LaMnO_3 apresentou uma transição da fase cúbica (JCPDS:75-0440) para a fase hexagonal (JCPDS:82-1152) com o aumento da temperatura de calcinação.

A posição dos picos principais, característicos da estrutura LaMnO_3 , confere com os valores encontrados no banco de dados JCPDS, conforme apresentado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Padrões JCPDS para a fase cúbica e os dados experimentais do catalisador LaMnO_3 calcinados em diferentes temperaturas

Dados JCPDS (2θ)	Dados Experimentais (2θ)			
	$600^\circ\text{C}/5\text{h}$	$700^\circ\text{C}/10\text{h}$	$800^\circ\text{C}/10\text{h}$	$900^\circ\text{C}/10\text{h}$
22,90	22,94	22,94	22,94	22,80
32,61	32,56	32,62	32,56	32,62
40,22	40,17	40,12	40,16	40,15
46,79	46,75	46,84	46,67	46,71
58,19	58,05	58,09	58,02	58,02
68,32	68,22	68,28	68,22	68,28
77,77	77,67	77,81	77,81	77,81

As Figuras 5.2 e 5.3 mostram os difratogramas dos catalisadores com adição de estrôncio, segundo a série $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ com $x = 0,3$ e $0,5$.

É possível observar que, também para estes compostos, a variação das condições de calcinação leva a um aumento da intensidade dos picos, mostrando a tendência da formação da fase perovskita em temperaturas mais altas.

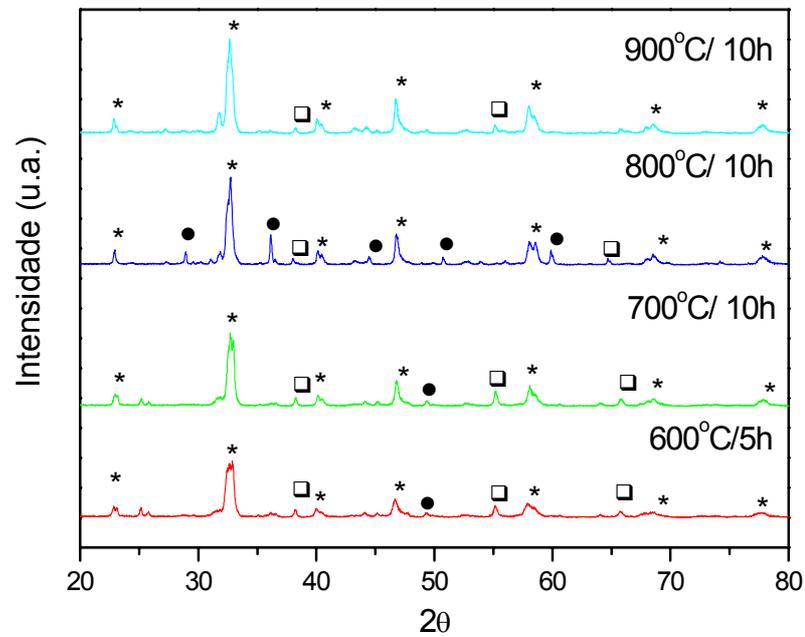


Figura 5.2 – Difratomogramas dos catalisadores $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ nas diferentes condições de calcinação. LaMnO_3 (*), Mn_2O_3 (\square), Mn_3O_4 (\bullet)

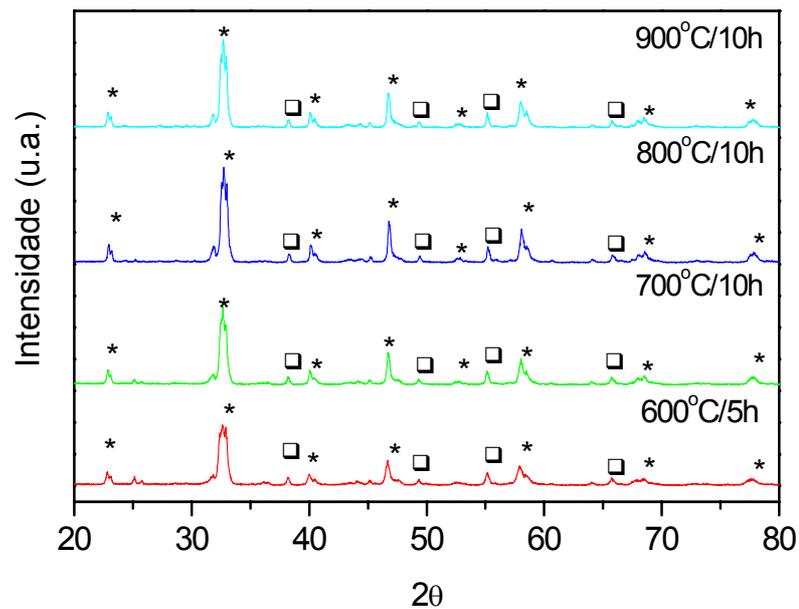


Figura 5.3 – Difratomogramas dos catalisadores $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ nas diferentes condições de calcinação. LaMnO_3 (*), Mn_2O_3 (□)

Como mostrado nas figuras acima, junto à fase desejada, ocorre a presença de óxidos segregados, Mn_2O_3 e Mn_3O_4 .

Pode-se dizer que o estrôncio foi incorporado na estrutura do óxido original, formando soluções sólidas nas quais ocupa posições na rede originalmente ocupadas pelo La, resultando numa perovskita do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$.

Observa-se um pequeno deslocamento do pico principal quando o Sr foi incorporado à estrutura, conforme a Tabela 5.3, indicando pequena distorção provocada pela diferença de tamanho dos átomos de La e Sr.

Tabela 5.3 - Valores de 2θ do pico principal das amostras não suportadas

Catalisador	2θ			
	600°C/5h	700°C/10h	800°C/10h	900°C/10h
LaMnO ₃	32,56	32,62	32,56	32,62
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃	32,60	32,63	32,72	32,69
La _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃	32,66	32,72	32,69	32,66

Os difratogramas dos catalisadores LaMnO₃ suportados em alumina, e também do suporte, são mostrados na Figura 5.4.

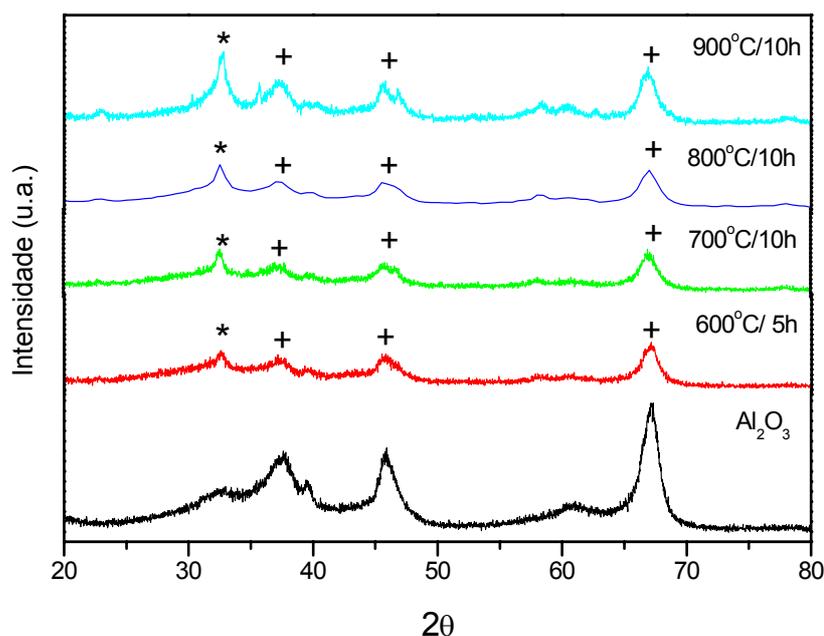


Figura 5.4 – Difratogramas dos catalisadores LaMnO₃/Al₂O₃ nas diferentes condições de calcinação. LaMnO₃ (*), Al₂O₃ (+)

A presença do suporte parece interferir numa melhor organização cristalina da fase suportada. Estes compostos podem ser identificados pela presença do pico em aproximadamente 32,6°, que corresponde ao pico principal da perovskita LaMnO₃

não-suportada. O aumento da temperatura de calcinação favorece a formação da estrutura desejada, visto que ocorre uma melhor definição dos picos.

Pelos arquivos do JCPDS, é constatado que a alumina se encontra em duas simetrias, ortorrômbica e monoclinica, em todas as condições de calcinação aplicadas.

As Figuras 5.5 e 5.6 mostram os difratogramas dos catalisadores suportados em alumina com substituição parcial de lantânio por estrôncio.

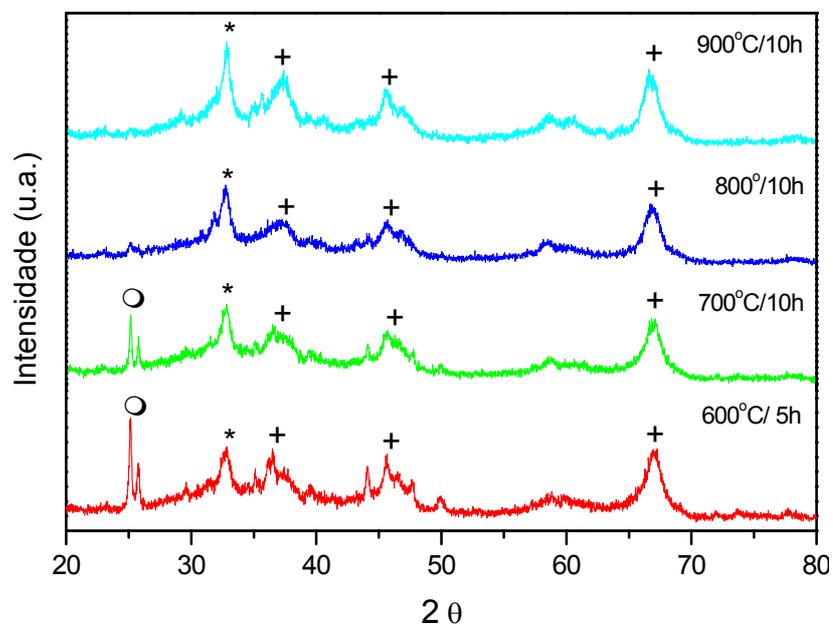


Figura 5.5 – Difratogramas dos catalisadores $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ nas diferentes condições de calcinação. $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (*), SrCO_3 (○), Al_2O_3 (+)

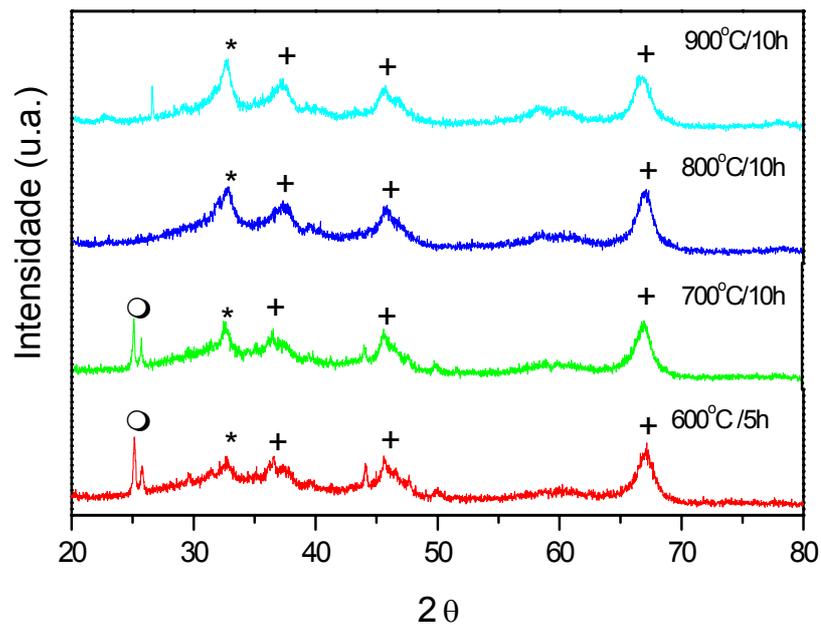


Figura 5.6 – Difratomogramas dos catalisadores $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ nas diferentes condições de calcinação. $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (*), SrCO_3 (○), Al_2O_3 (+)

Nas amostras calcinadas a 600°C/5h e 700°C/10h pode-se observar a presença de picos em aproximadamente 25°, correspondentes ao SrCO_3 que desaparece à medida que se eleva a temperatura de calcinação.

Os difratogramas dos catalisadores LaMnO_3 suportados em zircônia e do suporte são mostrados na Figuras 5.7.

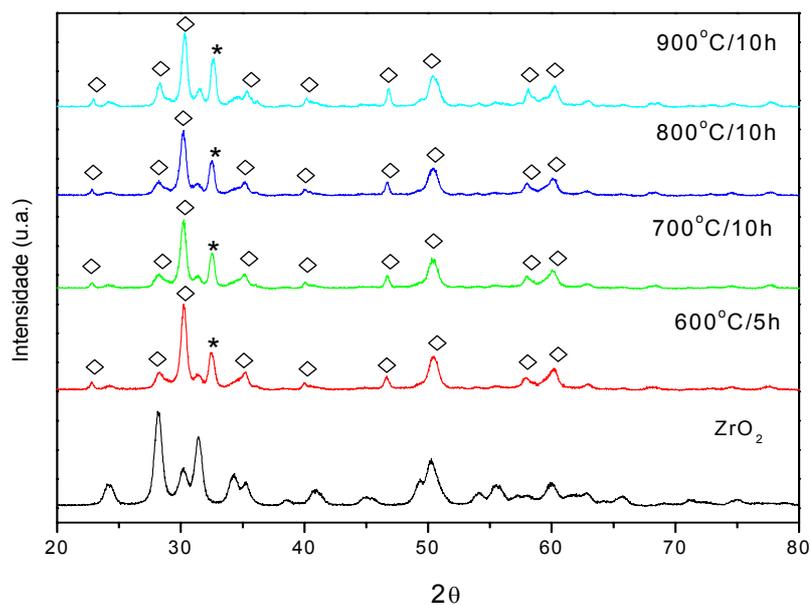


Figura 5.7 – Difratoogramas dos catalisadores LaMnO₃/ZrO₂ nas diferentes condições de calcinação. LaMnO₃ (*), ZrO₂ (◊)

Nota-se que apenas o pico principal da estrutura desejada pode ser identificado, uma vez que o suporte apresenta picos que coincidem com o padrão da perovskita, dificultando a identificação.

Nas Figuras 5.8 e 5.9 estão apresentados os difratogramas dos catalisadores La_{1-x}Sr_xMnO₃ suportados em zircônia para x = 0,3 e 0,5.

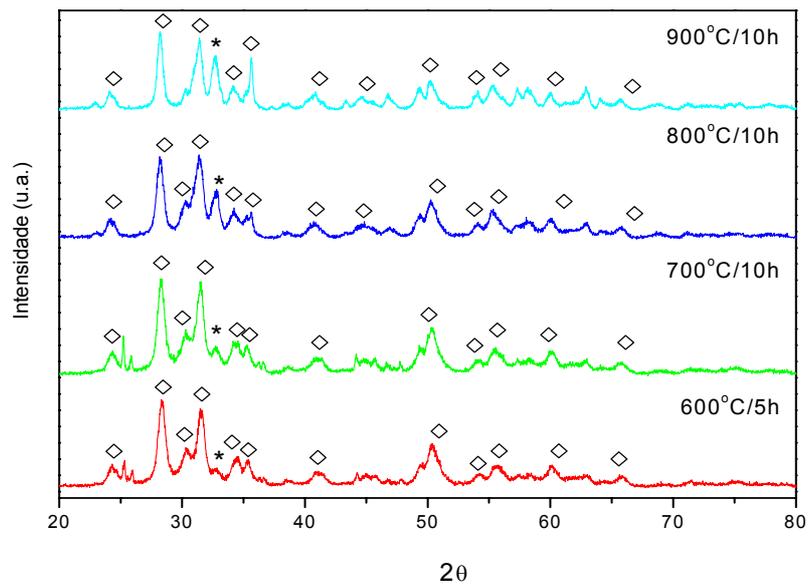


Figura 5.8 – Difratomogramas dos catalisadores $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{ZrO}_2$ nas diferentes condições de calcinação. $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (*), ZrO_2 (◇)

Pelo difratograma, observa-se que a calcinação a 600°C por 5h não foi suficiente para formar a fase perovskita desejada. Para o catalisador calcinado a 700°C surge o pico correspondente à estrutura perovskita, sendo que a 900°C a perovskita fica mais definida.

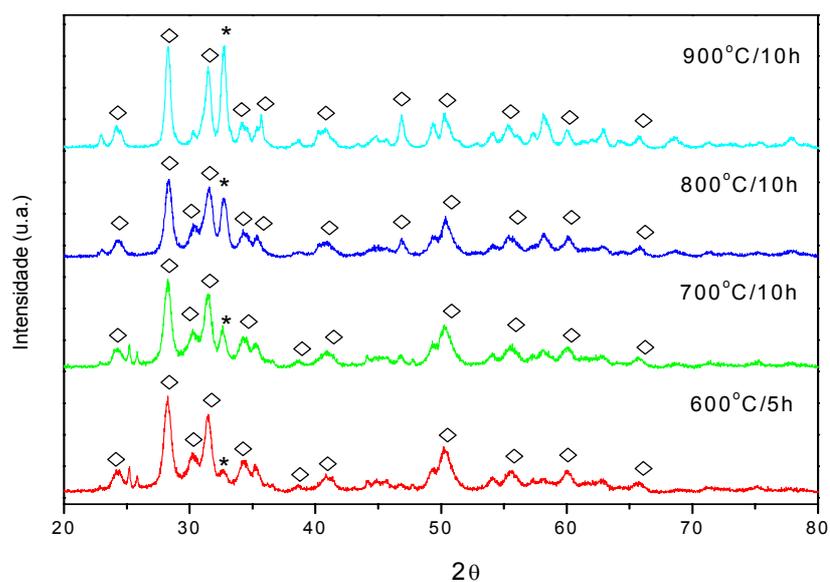


Figura 5.9 – Difratomogramas dos catalisadores $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{ZrO}_2$ nas diferentes condições de calcinação. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (*), ZrO_2 (◇)

Observa-se na Figura 5.9 um comportamento semelhante ao da série anterior, ou seja, a fase perovskita não foi formada quando a amostra foi calcinada a 600°C, sendo que só a partir de 700°C surge o pico correspondente à estrutura desejada; o arranjo cristalino ficou mais definido quando a amostra foi calcinada a 900°C/10h.

5.3 - Área Superficial Específica (B.E.T.)

Os óxidos do tipo perovskita geralmente apresentam baixos valores de área superficial quando submetidos a altas temperaturas de calcinação. A Tabela 5.4 apresenta o resultado da análise de área superficial específica dos todos os catalisadores preparados, e a Tabela 5.5 mostra as áreas superficiais dos suportes.

Tabela 5.4 - Resultados das Análises de Área Superficial Específica

Catalisador	Área Superficial Específica (m ² /g)			
	600°C/5h	700°C/10h	800°C/10h	900°C/10h
LaMnO ₃	11,5	4,1	2,6	2,5
LaMnO ₃ /Al ₂ O ₃	69,9	66,5	59,2	52,0
LaMnO ₃ /ZrO ₂	-	19,9	18,6	17,3
La _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃	5,3	3,5	2,5	1,4
La _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃ /Al ₂ O ₃	65,6	66,3	67,3	52,5
La _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃ /ZrO ₂	25,9	24,5	22,8	22,1
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃	4,2	3,5	2,3	1,7
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃ /Al ₂ O ₃	65,9	62,5	58,1	47,9
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃ /ZrO ₂	23,5	24,2	16,9	16,7

Tabela 5.5 - Área superficial específica dos suportes.

Suportes	Área BET (m ² /g)
γ -Al ₂ O ₃	80,9
ZrO ₂	67,1

Pelos dados apresentados verifica-se que a temperatura de calcinação tem grande influência na definição da área superficial. As amostras de LaMnO₃ não-suportadas apresentaram uma redução de aproximadamente cinco vezes na área, quando a temperatura de calcinação foi aumentada de 600°C para 900°C. As amostras não suportadas, com adição de estrôncio, apresentaram área superficial menor, ao contrário do que foi observado por Tanabe [2], que usou o método de coprecipitação para preparar os catalisadores. Estas amostras também apresentaram redução de área quando submetidas a condições mais severas de calcinação.

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 arranjo estrutural mais compacto, com redução da porosidade e, conseqüentemente, dos valores de área superficial.

A deposição dos catalisadores em suportes de alta área superficial proporcionou um aumento na área total. Nota-se que a área superficial dos catalisadores suportados também sofre redução quando calcinados em temperaturas mais elevadas.

5.4 - Redução a Temperatura Programada

Os resultados de ensaios de TPR são apresentados neste trabalho como ferramenta para auxiliar na caracterização dos materiais, uma vez que nas reações estudadas, as amostras foram utilizadas no estado oxidado.

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

Uma das grandes características do óxido de manganês (Mn_2O_3) é a presença de dois diferentes estados de oxidação do manganês. Este pode se apresentar como Mn^{3+} e Mn^{4+} , sendo que a razão $\text{Mn}^{4+}/(\text{Mn}^{3+}+\text{Mn}^{4+})$ pode variar de 15% a 35%, dependendo do método de preparação. Essa mesma característica pode ser observada nos óxidos do tipo perovskita contendo manganês [25,46].

Os perfis de TPR do catalisador LaMnO_3 são apresentados na Figura 5.10. Observa-se a presença de picos em duas regiões, mostrando que ocorrem duas etapas de redução, primeiro de Mn^{4+} para Mn^{3+} , com pico entre 400°C e 550°C e depois de Mn^{3+} para Mn^{2+} , numa temperatura maior, de aproximadamente 800°C . O surgimento de “ombros” pode ser atribuído à presença de óxidos segregados na estrutura perovskita, pois os íons manganês destes óxidos podem se reduzir em temperaturas diferentes daqueles presentes no LaMnO_3 , por apresentarem estabilidades térmicas diferentes.

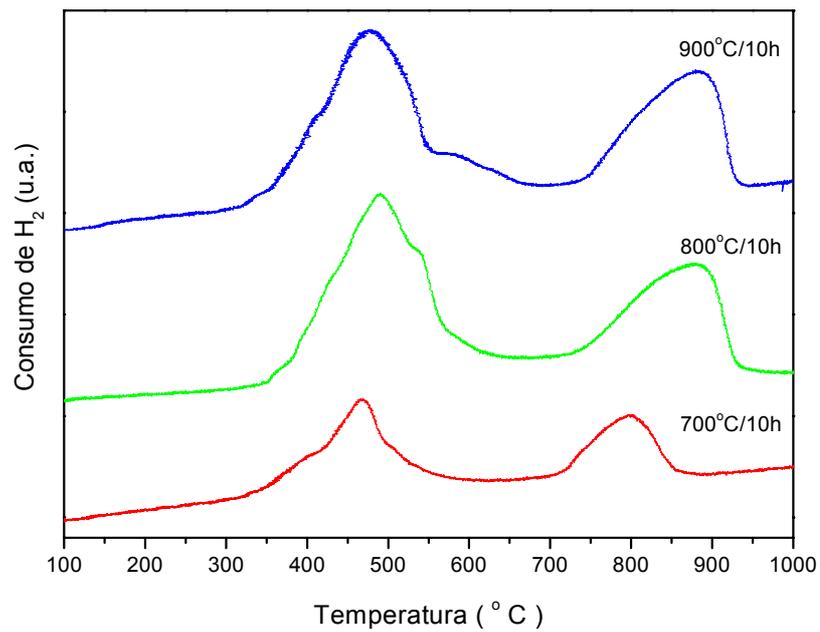


Figura 5.10 - Perfil de TPR do LaMnO₃ para cada temperatura de calcinação.

Os perfis de TPR dos catalisadores La_{0,5}Sr_{0,5}MnO₃ e La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ são apresentados na Figuras 5.11 e 5.12.

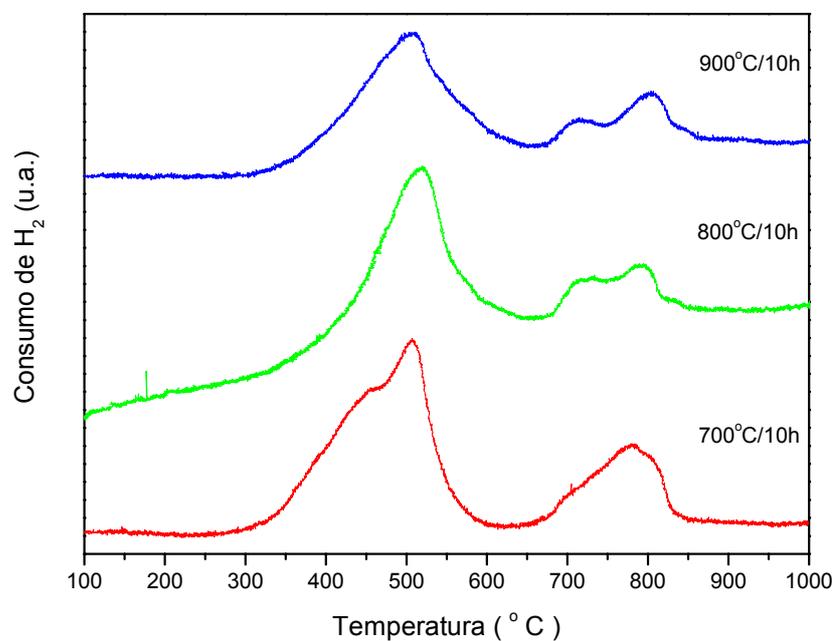


Figura 5.11 - Perfil de TPR do La_{0,5}Sr_{0,5}MnO₃ para cada temperatura de calcinação.

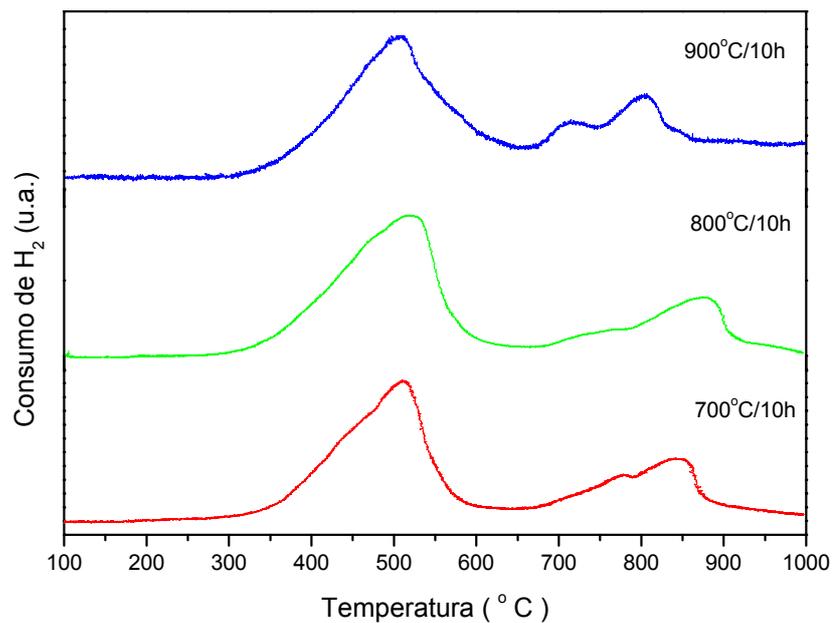


Figura 5.12 - Perfil de TPR do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ para cada temperatura de calcinação.

A substituição parcial do La^{3+} por Sr^{2+} provoca uma diminuição de cargas no sistema e, esse efeito pode acarretar tanto uma variação no estado de oxidação do manganês, quanto um aumento de oxigênio na sua estrutura. A presença de oxigênio adicional na estrutura do composto faz com que esta seja mais rigorosamente representada por $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$.

Idealmente o conteúdo de oxigênio ($3 + \delta$) na perovskita deveria ser 3.00 quando a terra rara e os íons metálicos 3d forem trivalentes; porém, o manganês tende a oxidação para um estado tetravalente. Qualquer desequilíbrio de carga introduzido é compensado por vacâncias nos sítios do La e Mn em iguais proporções, o que implica num incremento no conteúdo nominal de oxigênio.

A área de cada pico, em unidades de área, foi convertida para mols de hidrogênio utilizando uma curva de redução de óxido de cobre (CuO) como padrão. A partir do consumo total de hidrogênio foi possível estimar a quantidade total de

oxigênio em excesso nas estruturas das perovskitas. Os cálculos e as considerações feitas para o cálculo do δ são apresentados detalhadamente nos Apêndices A, B, C e D. Os valores obtidos experimentalmente na análise quantitativa relacionada ao excesso de oxigênio, estão apresentados na Tabela 5.6

Tabela 5.6 – Valores experimentais para o excesso de oxigênio

	700°C/10h	800°C/10h	900°C/10h
	δ	δ	δ
LaMnO _{3+δ}	0,23	0,23	0,25
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO _{3+δ}	0,14	0,20	0,14
La _{0,5} Sr _{0,5} MnO _{3+δ}	0,16	0,15	0,11

A perovskita do tipo LaMnO₃ é o único composto que apresenta um notável excesso de oxigênio.

O excesso de oxigênio é calculado a partir da área sob os picos de redução das espécies Mnⁿ⁺. Estes picos são correspondentes aos íons de manganês da perovskita e dos óxidos de manganês que, embora em menor quantidade, também estão presentes, conforme visto nas análises de DRX. Sendo assim, o consumo total de hidrogênio quantifica todos os íons Mnⁿ⁺ reduzidos e com isso pode-se dizer que os valores de δ calculados podem exceder os valores esperados, correspondentes ao excesso de oxigênio das perovskitas.

Os perfis de TPR dos catalisadores suportados em alumina são apresentados nas Figuras 5.13, 5.14 e 5.15.

O La³⁺ e o Sr²⁺ não são redutíveis nas condições de análises utilizadas. Assim, os picos observados nestas figuras são relativos apenas às reduções das

espécies Mn^{n+} . Os perfis de TPR das amostras suportadas mostram algumas diferenças peculiares que podem ser atribuídos à interação com o suporte.

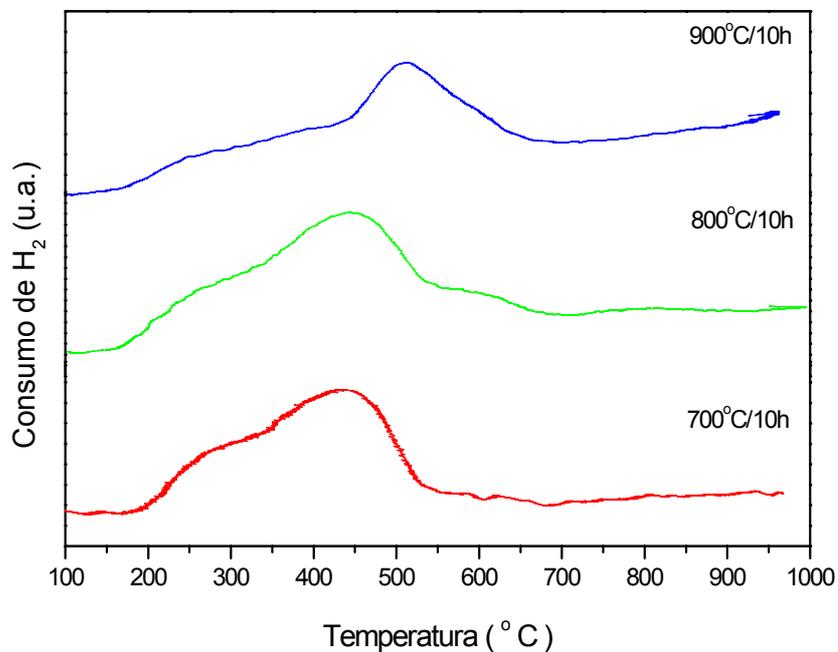


Figura 5.13 - Perfil de TPR do $LaMnO_3/Al_2O_3$ para cada temperatura de calcinação.

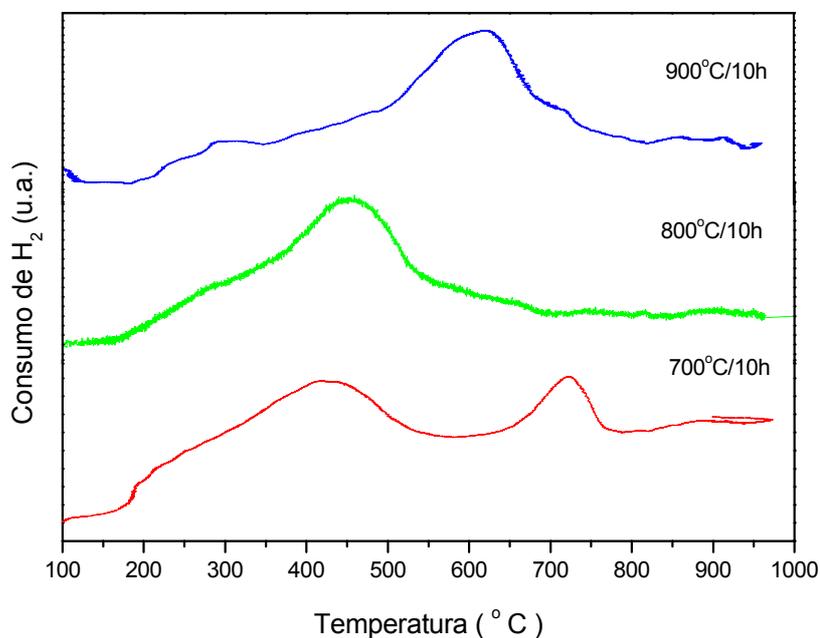


Figura 5.14 - Perfil de TPR do $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3/Al_2O_3$ para cada temperatura de calcinação.

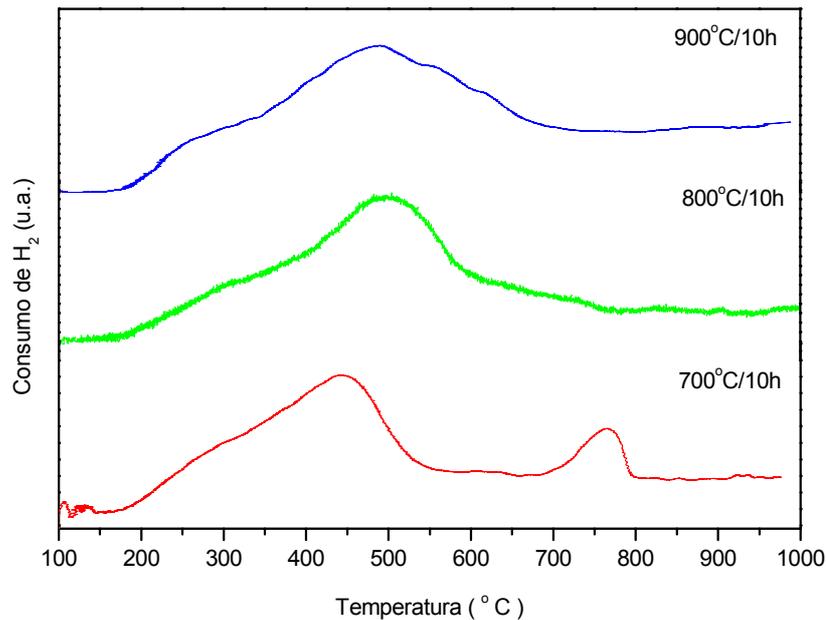


Figura 5.15 - Perfil de TPR do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ para cada temperatura de calcinação.

Segundo Cimino et. al. [3], uma fração de Mn não está disponível para a redução, devido à incorporação química deste na rede da alumina quando submetida a tratamento térmico a 800°C. Para amostras tratadas a 1100°C foi observada uma grande redução na intensidade dos picos devido à interação ainda mais forte do manganês com a alumina, promovidos pela temperatura de calcinação mais alta.

O pico na região de 750°C, para as amostras calcinadas a 700°C/10h, observado nas Figuras 5.14 e 5.15, desaparece em condições mais severas de tratamento térmico indicando uma incorporação do manganês no suporte. Na Figura 5.13 este pico não foi observado em nenhuma das condições de calcinação apontando que nestes casos ocorreu uma maior interação com o suporte.

Os perfis de TPR dos catalisadores LaMnO_3 suportados em zircônia são apresentados na Figura 5.16.

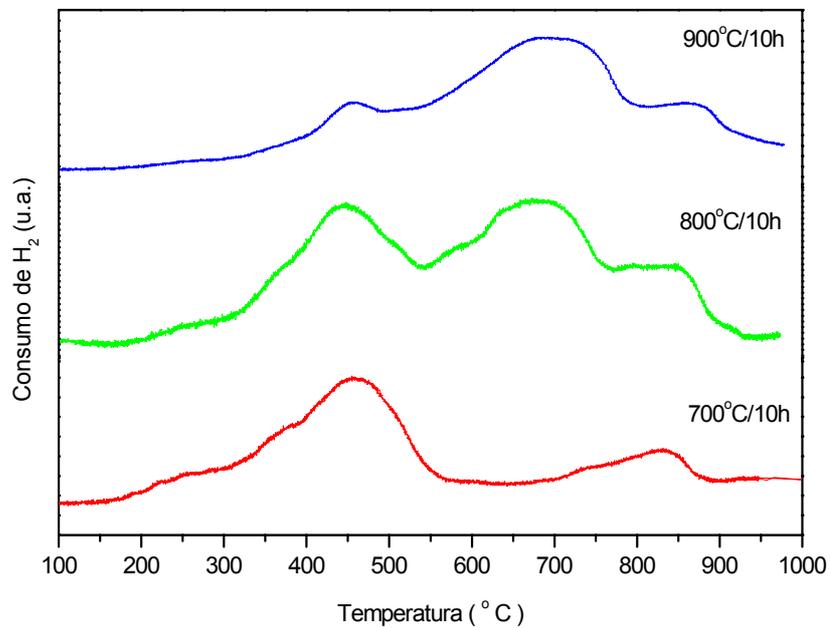


Figura 5.16 - Perfil de TPR do $\text{LaMnO}_3/\text{ZrO}_2$ para cada temperatura de calcinação.

Vê-se claramente que as amostras suportadas em alumina apresentam pouca redutibilidade, ao contrário das amostras suportadas em zircônia. Esta situação está relacionada ao fato do manganês apresentar baixa tendência de se incorporar à rede da zircônia.

Nas Figuras 5.17 e 5.18 estão apresentados os perfis de TPR dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ suportados em zircônia para $x = 0,3$ e $0,5$.

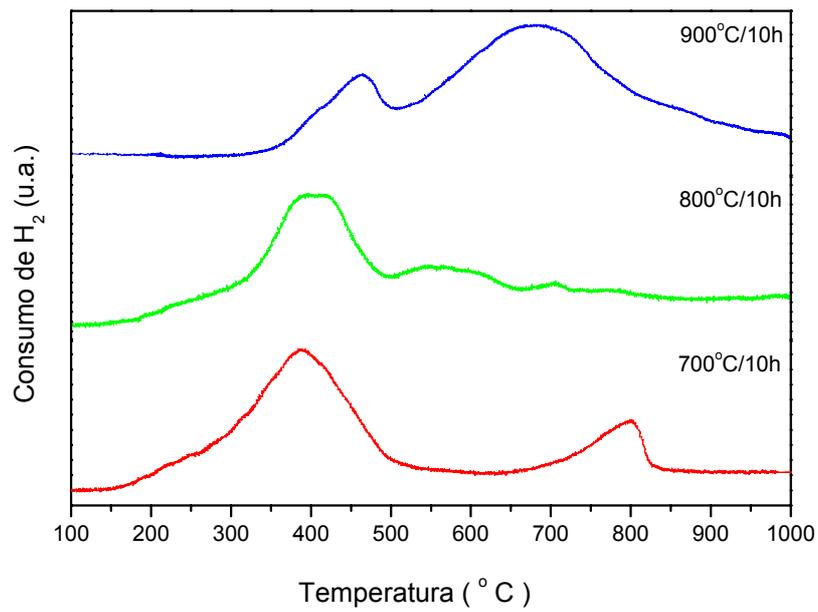


Figura 5.17 - Perfil de TPR do do $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{ZrO}_2$ para cada temperatura de calcinação.

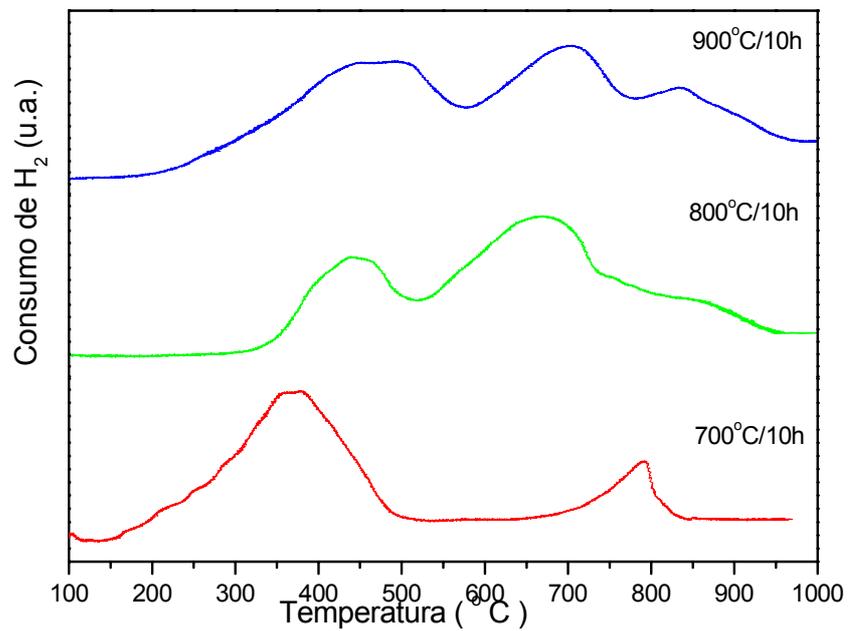


Figura 5.18 - Perfil de TPR do $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{ZrO}_2$ para cada temperatura de calcinação.

O trabalho de Cimino et al. [10] apresenta perfis de TPR de perovskita do tipo LaMnO_3 suportadas em zircônia com várias quantidades de fase ativa. Mostrando claramente que o aumento do conteúdo de La–Mn intensifica um sinal na faixa de 400–430°C. Este sinal foi atribuído à redução de Mn^{4+} para Mn^{3+} em analogia com o catalisador LaMnO_3 sem suporte.

Assim, os perfis de TPR obtidos neste trabalho, para os catalisadores suportados em zircônia, mostram picos que também podem ser atribuídos às reduções das espécies Mn^{n+} . Ou seja, apresentam picos nas regiões características da redução de Mn^{4+} para Mn^{3+} e em temperaturas maiores ocorre a redução de Mn^{3+} para Mn^{2+} . O surgimento de outros picos pode ser atribuído à presença de óxidos segregados na estrutura perovskita, mesmo que não identificados nas análises de DRX.

5.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A seguir estão apresentados os resultados obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Nas Figuras 5.19 e 5.20 estão as micrografias das amostras LaMnO_3 e $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ calcinadas a 700°C/10h.

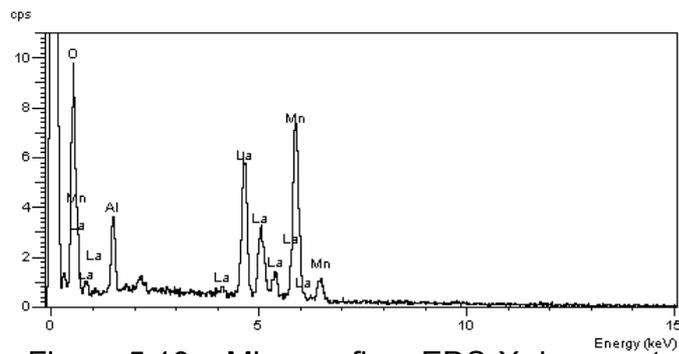
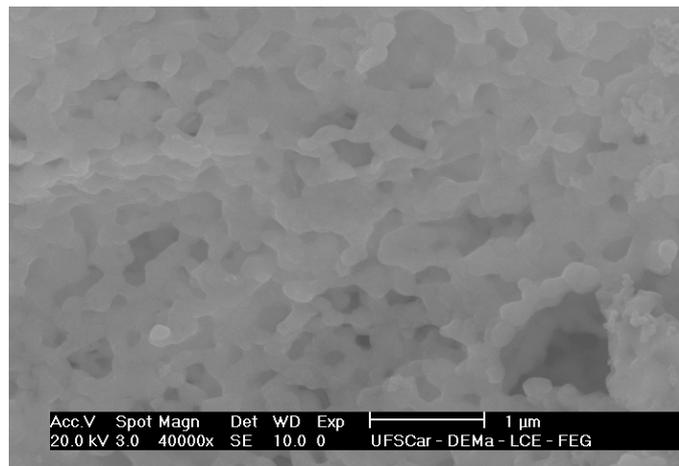


Figura 5.19 – Micrografia e EDS-X da amostra LaMnO_3 calcinada a $700^\circ\text{C}/10\text{h}$

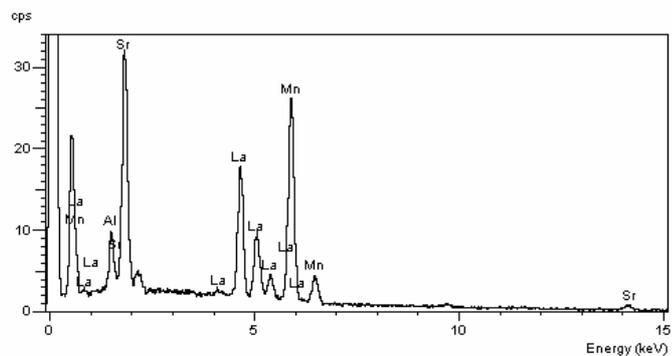
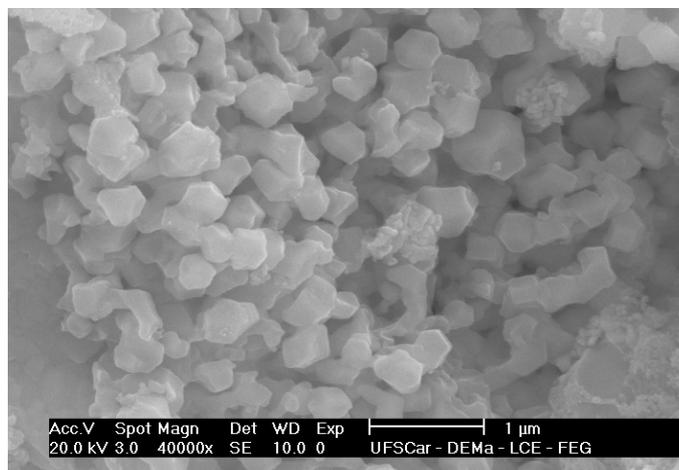


Figura 5.20 – Micrografia e EDS-X da amostra $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ calcinada a $700^\circ\text{C}/10\text{h}$

A Figura 5.19 mostra uma estrutura granular com grande conectividade entre os grãos e a Figura 5.20 apresenta uma estrutura homogênea em relação ao tamanho de partículas, porém sem forma definida.

As micrografias das amostras $\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinadas a $700^\circ\text{C}/10\text{h}$ são mostradas nas Figuras 5.21 e 5.22.

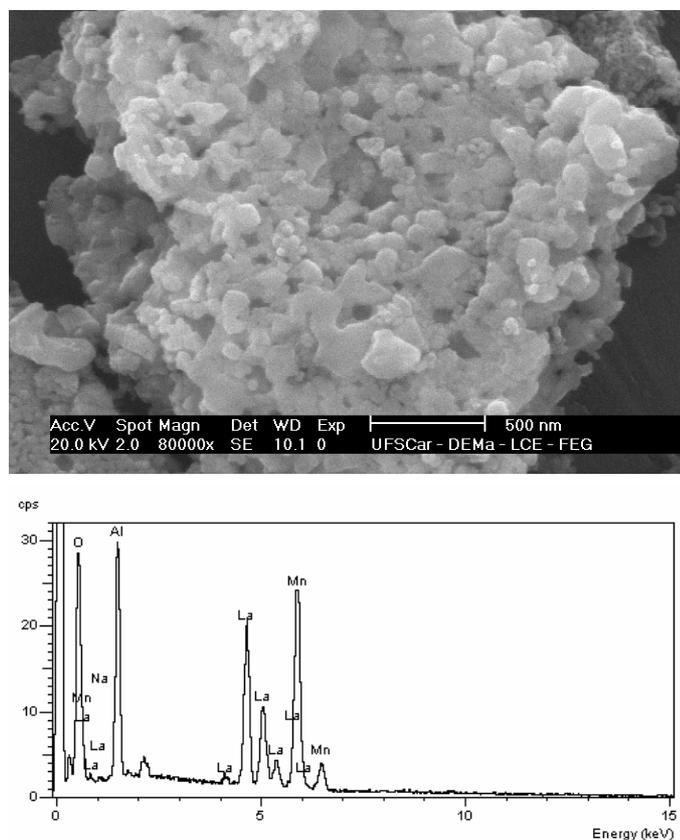


Figura 5.21 – Micrografia e EDS-X da amostra $\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinada a $700^\circ\text{C}/10\text{h}$

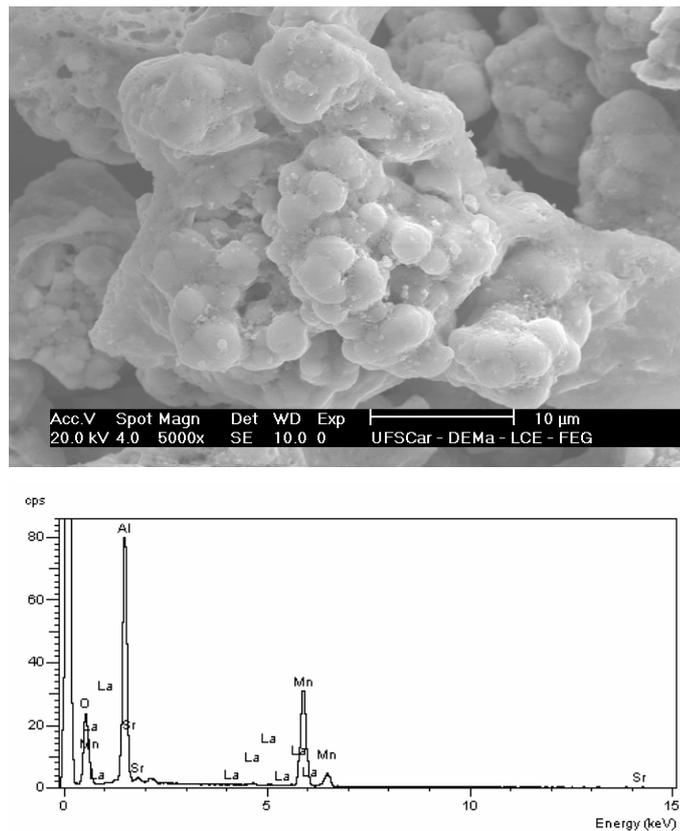


Figura 5.22 – Micrografia e EDS-X da amostra $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinada a $700^\circ\text{C}/10\text{h}$

Na Figura 5.21 pode-se ver uma estrutura granular com pouca homogeneidade das partículas e na Figura 5.22 vê-se um material muito aglomerado, com grãos arredondados apresentando regiões com crescimento diferenciado.

Nas Figuras 5.23 e 5.24 são mostradas as micrografias das amostras $\text{LaMnO}_3/\text{ZrO}_2$ e $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{ZrO}_2$ calcinadas a $700^\circ\text{C}/10\text{h}$.

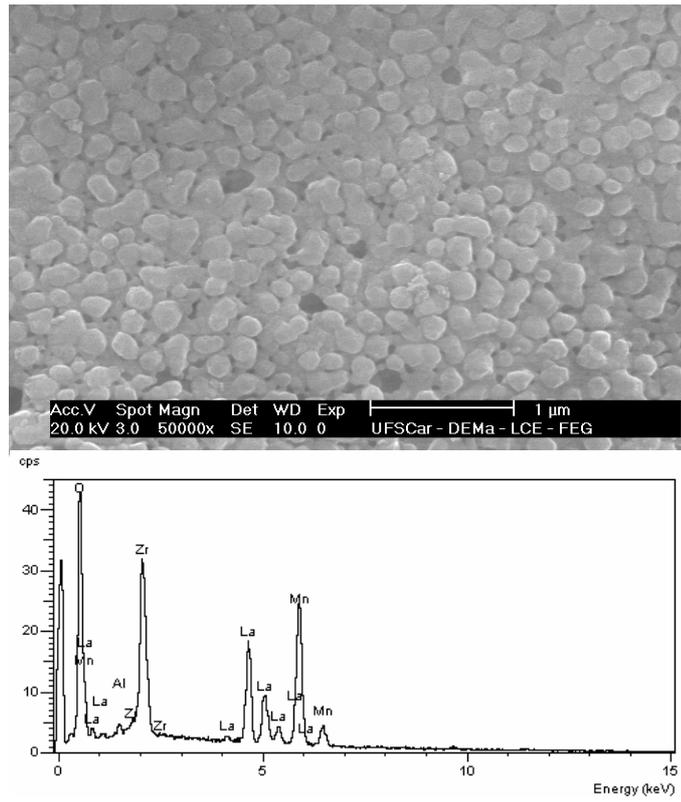


Figura 5.23 – Micrografia e EDS-X da amostra $\text{LaMnO}_3/\text{ZrO}_2$ calcinada a $700^\circ\text{C}/10\text{h}$

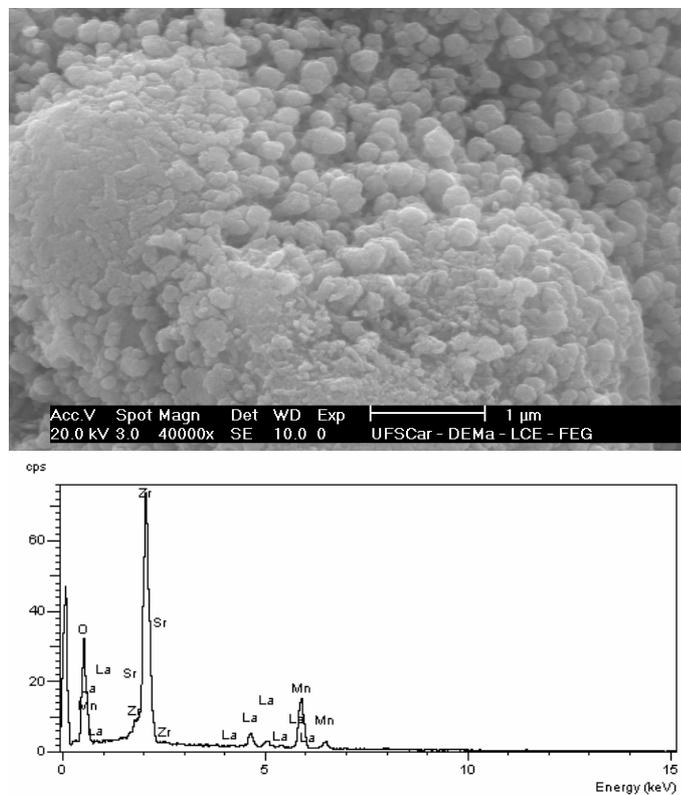


Figura 5.24 – Micrografia e EDS-X da amostra $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3/\text{ZrO}_2$ calcinada a $700^\circ\text{C}/10\text{h}$

A Figura 5.23 mostra uma estrutura com uniformidade em relação ao tamanho dos grãos e na Figura 5.24 vê-se uma estrutura granular apresentando regiões com crescimento diferente e conseqüentemente uma distribuição heterogênea no que se refere à formação dos grãos.

5.6 - Ensaio Catalítico

Os catalisadores da série $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0; 0,3; 0,5$), calcinados a 700°C por 10h, foram testados frente à reação de combustão do metano, variando a temperatura de reação de 450°C a 750°C . Os resultados destes ensaios são mostrados na Figura 5.25.

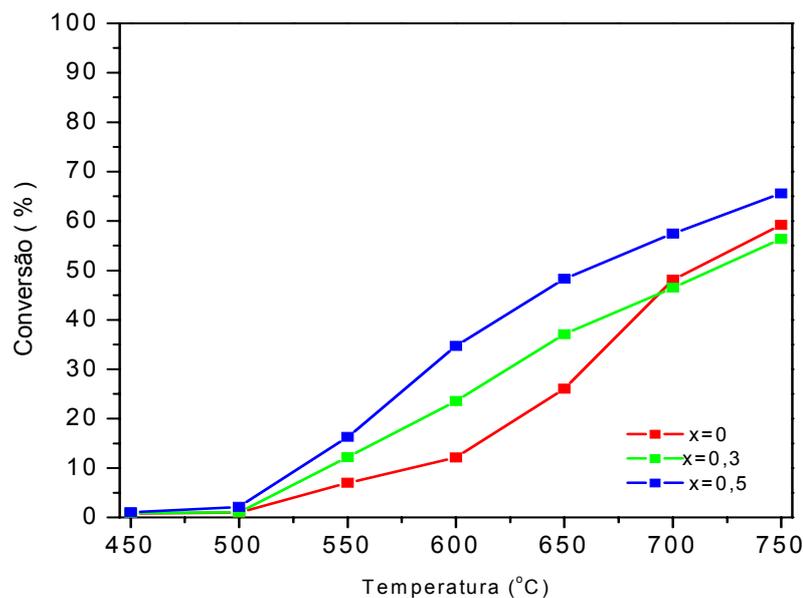


Figura 5.25 - Conversão do metano em função da temperatura para as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ calcinadas a $700^\circ\text{C}/10\text{h}$.

A substituição parcial de La por Sr fez com que as amostras apresentassem atividades mais altas, sendo os catalisadores com substituição de 50% os que apresentaram melhor desempenho. As amostras com 30% de substituição se comportaram de forma semelhante às não-substituídas em temperaturas mais

elevadas de reação. Abaixo de 700°C, nota-se atividade catalítica inferior para catalisadores sem adição de estrôncio.

Os resultados dos ensaios catalíticos das amostras não suportadas, calcinadas as 800°C e 900°C por 10 h, estão apresentados nas Figuras 5.26 e 5.27.

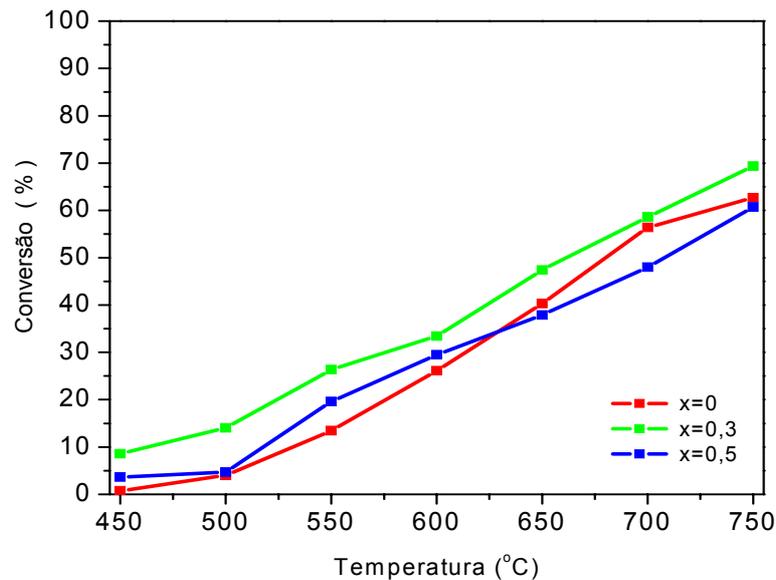


Figura 5.26 - Conversão do metano em função da temperatura para as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ calcinadas a 800°C/10h.

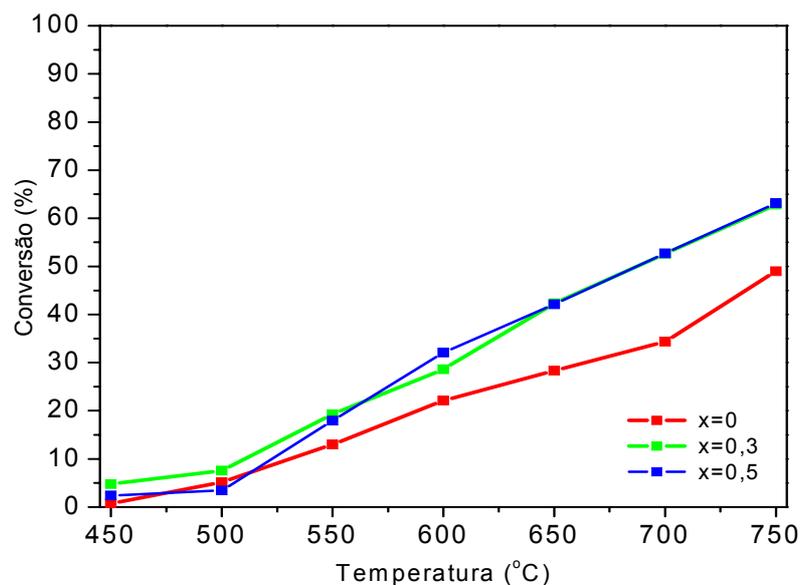


Figura 5.27 - Conversão do metano em função da temperatura para as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ calcinadas a 900°C/10h.

Na Figura 5.26 observa-se que estas amostras calcinadas a 800°C não apresentam tendência definida com relação ao efeito da incorporação de Sr na estrutura da perovskita.

Na Figura 5.27 fica mais evidente a influência positiva da substituição parcial do lantânio por estrôncio na atividade catalítica. Esta série apresentou conversões de 49% para $x=0$; 63% para $x=0,3$ e $x=0,5$.

Os resultados referentes aos catalisadores suportados em alumina estão apresentados nas Figuras 5.28, 5.29 e 5.30. Pode-se observar que a temperatura de calcinação proporcionou um efeito significativo na atividade dos catalisadores. Os melhores resultados foram obtidos com as amostras calcinadas a 700°C/10h. Nesta condição, a conversão máxima foi de 87% com a amostra com substituição de 50 % de Sr, sendo que as amostras com $x=0$ e $x=0,3$ apresentam pequena variação na atividade catalítica.

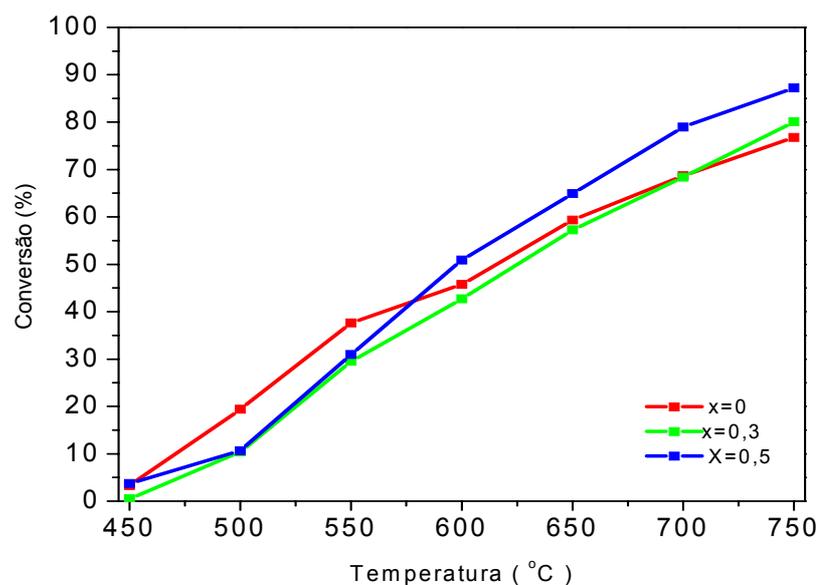


Figura 5.28 - Conversão do metano em função da temperatura para as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ suportadas em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinadas a 700°C/10h;

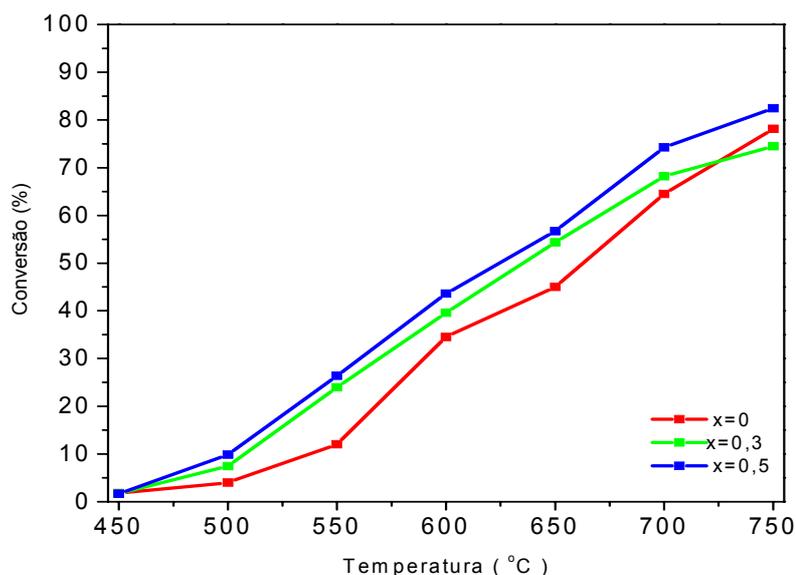


Figura 5.29 - Conversão do metano em função da temperatura para as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ suportadas em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinadas a 800°C/10h;

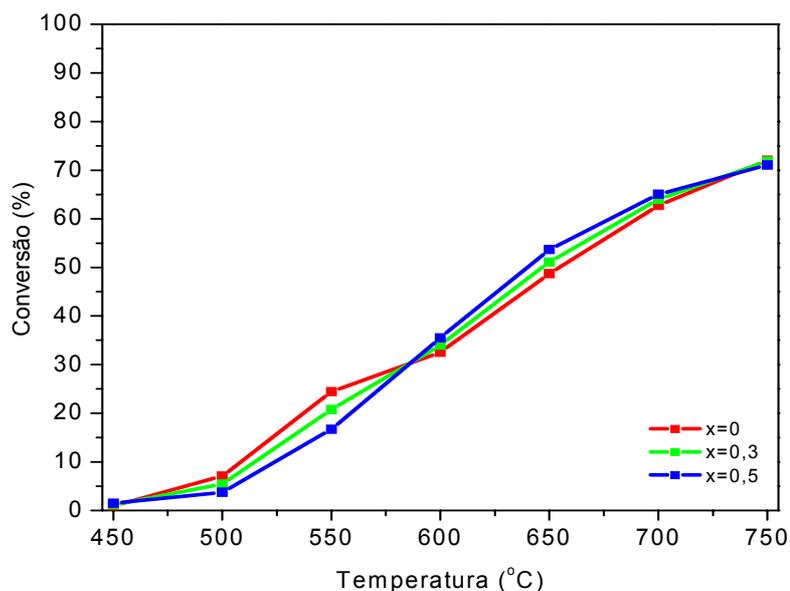


Figura 5.30 - Conversão do metano em função da temperatura para as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ suportadas em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinadas a 900°C/10h;

Os catalisadores calcinados a 800°C/10h apresentaram conversão máxima de 82%, para a amostra com 50% de substituição. Nota-se também nesta amostra um decréscimo do efeito da adição de Sr quando se opera o reator em temperaturas mais altas.

Para os catalisadores calcinados a 900°C/10h a conversão máxima não apresentou grandes alterações com a variação do teor de estrôncio na estrutura, ficando por volta de 71%.

Observa-se que as amostras calcinadas a 700°C apresentam maiores níveis de conversão, indicando que o melhor arranjo cristalino das amostras calcinadas a 900°C tem influência pouco significativa, visto que a área superficial é bastante afetada pela temperatura de calcinação.

Os resultados dos ensaios com catalisadores suportados em zircônia, calcinados a 700°, 800°C e 900°C por 10 h, estão apresentados nas Figuras 5.31, 5.32 e 5.33 respectivamente.

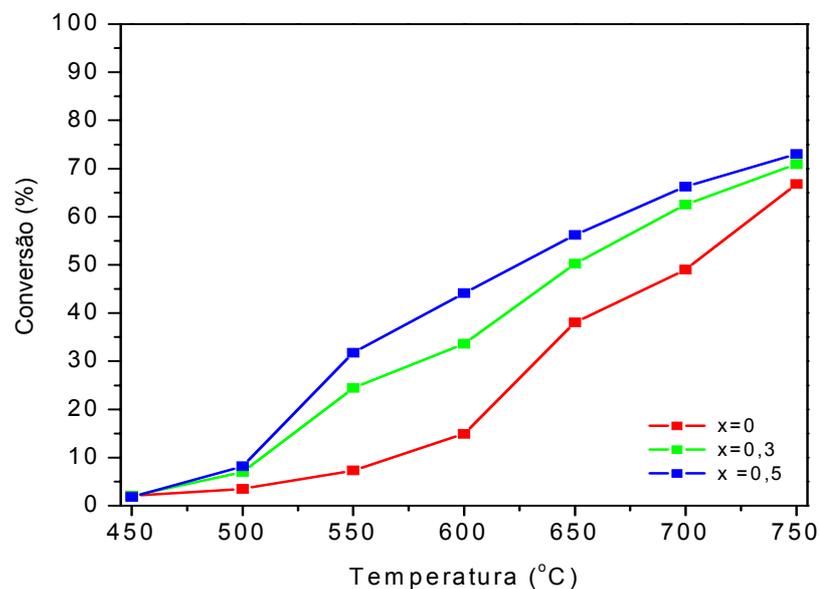


Figura 5.31 - Conversão do metano em função da temperatura para as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ suportadas em ZrO_2 calcinadas a 700°C/10h;

A série de catalisadores suportados em zircônia, calcinados a 700°C, apresenta conversões de 49%, 62% e 66% para $x=0$; 0,3 e 0,5 respectivamente. Abaixo de 750°C observam-se conversões menores para o catalisador sem

incorporação de estrôncio, ficando evidente a influência desta substituição parcial na atividade catalítica das perovskitas.

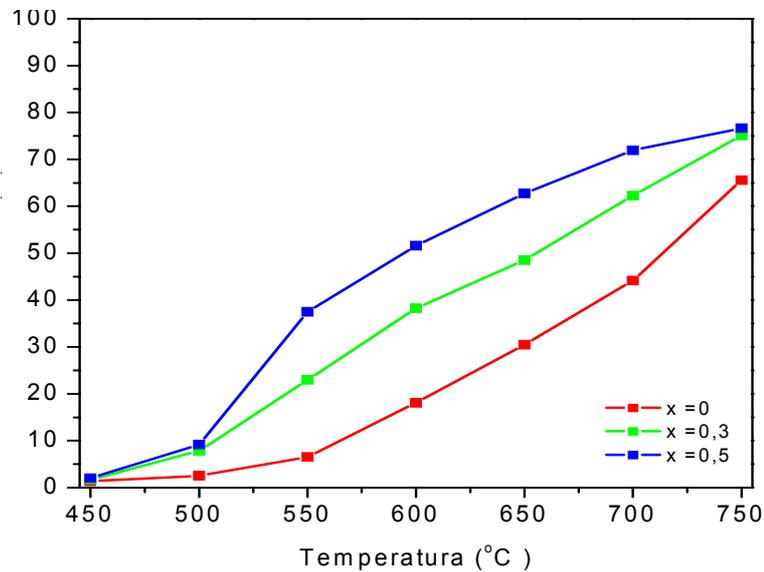


Figura 5.32 - Conversão do metano em função da temperatura para as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ suportada em ZrO_2 calcinada a $800^\circ\text{C}/10\text{h}$;

A série $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{ZrO}_2$ calcinada a 800°C apresentou rendimentos bem distintos, sendo que a substituição parcial de 50% proporcionou maiores conversões. A 750°C a amostra com $x=0$ apresentou rendimento bem inferior que as demais, ficando por volta de 66%, enquanto as outras estão em aproximadamente 75%.

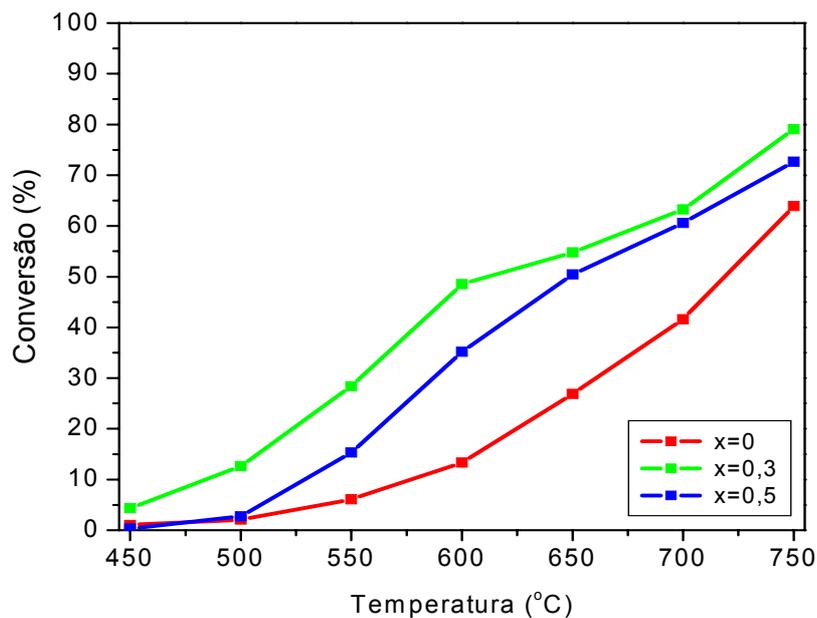


Figura 5.33 - Conversão do metano em função da temperatura para as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ suportadas em ZrO_2 calcinadas a $900^\circ\text{C}/10\text{h}$;

Na Figura 5.33 observa-se melhor desempenho da amostra com $x=0,3$ sendo que a amostra sem adição de estrôncio apresentou rendimento muito inferior às demais. Para estes catalisadores a conversão máxima foi de aproximadamente 80%.

De um modo geral, em temperaturas mais altas de reação, quando o oxigênio de rede fica disponível, os catalisadores com $x=0$ apresentam bons resultados de conversão, devido ao excesso de oxigênio em sua estrutura.

Os resultados de conversão por unidade de massa em função da temperatura de reação são mostrados nas Figuras 5.34, 5.35 e 5.36. A análise desses dados é necessária, pois as amostras suportadas apresentam apenas 20% em massa correspondente a fase ativa. Com isso é possível minimizar o efeito desta variável.

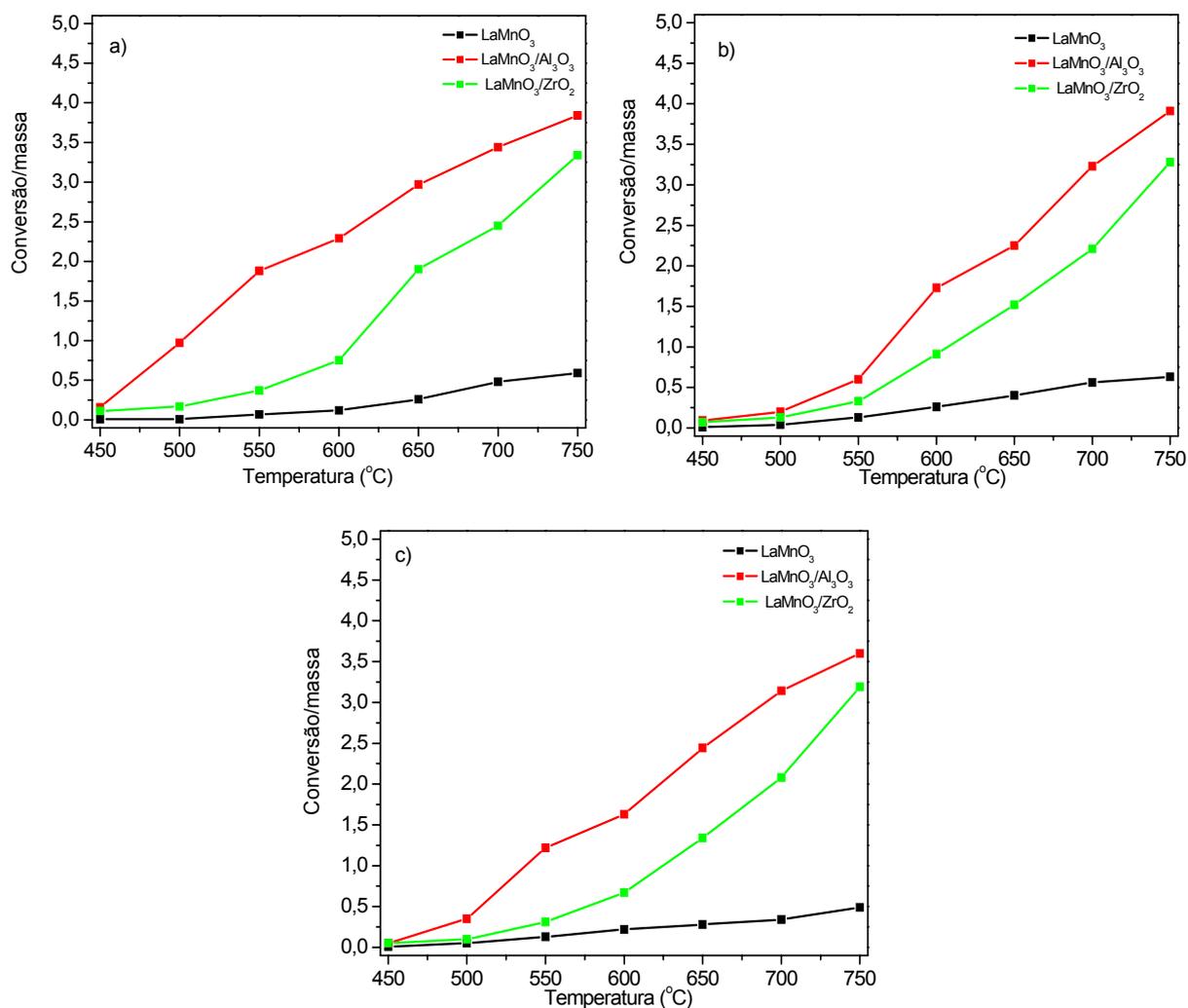


Figura 5.34 - Conversão por unidade de massa em função da temperatura de reação para LaMnO_3 em cada temperatura de calcinação:

(a) 700°C/10h; (b) 800°C/10h; (c) 900°C/10h

Os resultados de conversão por unidade de massa em função da temperatura de reação para as amostras com substituição parcial de estrôncio são mostrados a seguir.

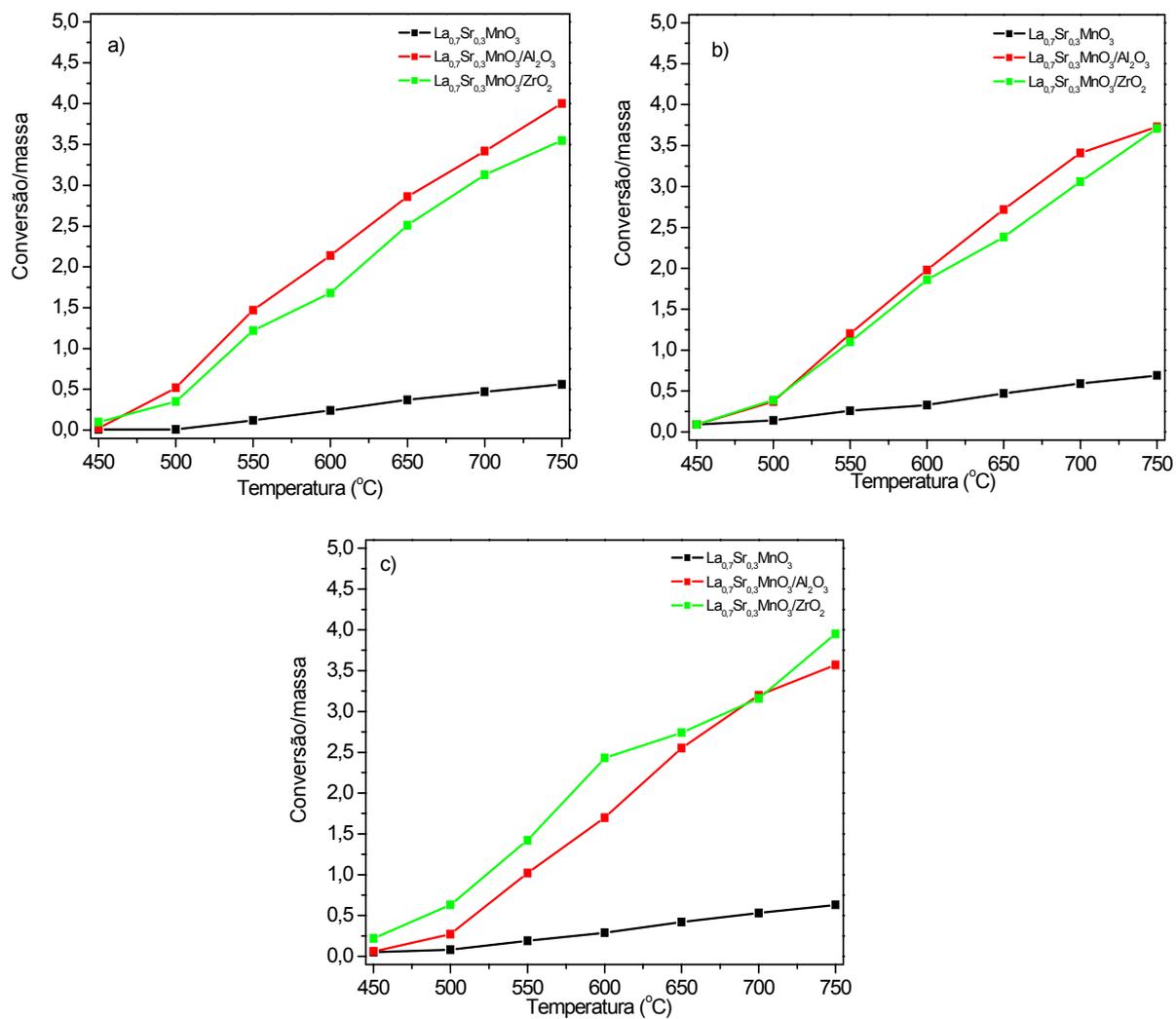


Figura 5.35 - Conversão por unidade de massa em função da temperatura de reação para $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ em cada temperatura de calcinação:

(a) 700°C/10h; (b) 800°C/10h; (c) 900°C/10h

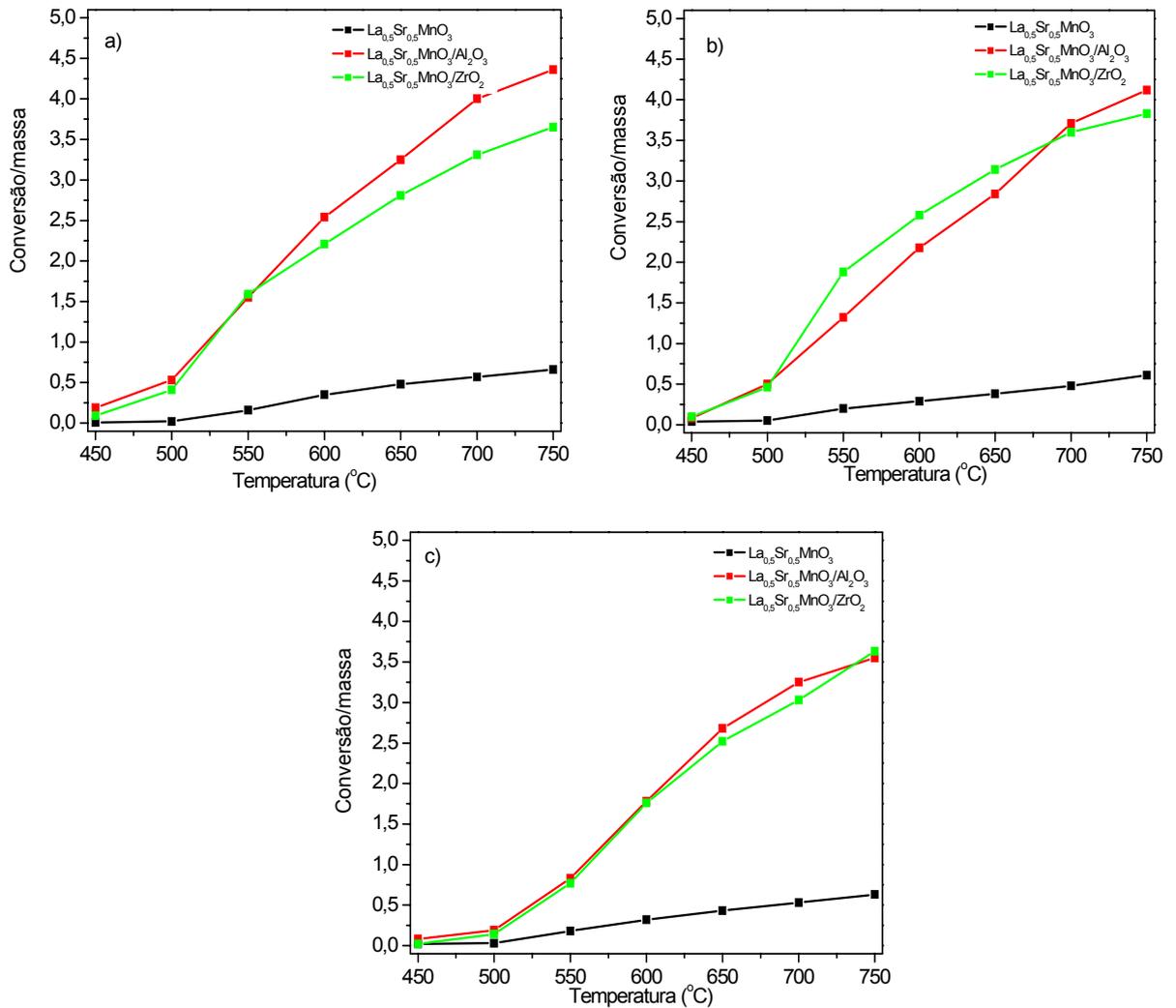


Figura 5.36 - Conversão por unidade de massa em função da temperatura de reação para $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ em cada temperatura de calcinação:
(a) 700°C/10h; (b) 800°C/10h; (c) 900°C/10h

Nos gráficos de Conversão/Massa nota-se um comportamento semelhante aos observados nas curvas de conversão em função da temperatura de reação, com um maior destaque para as amostras suportadas. Eliminando-se a influência das diferenças de quantidade de massa presente no meio reacional, observa-se que o sistema perovskita-suporte apresenta melhor desempenho frente à combustão do metano. Este melhor desempenho pode estar relacionado com uma melhor exposição do material disponível, ou seja, as amostras quando suportadas disponibilizam um maior número de sítios ativos por unidade de massa de material.

Como a maioria das micrografias das amostras suportadas mostrou somente a presença de perovskita, sem que se conseguisse distinguir o suporte, pode-se supor que estes estejam recobertos pela fase ativa e que as áreas superficiais mensuradas correspondem basicamente à fase perovskita. Assim, serão apresentados gráficos de conversão por massa x área, na tentativa de esclarecer a influência do aumento de área no desempenho dos sistemas catalíticos analisados.

As Figuras 5.37, 5.38 e 5.39 mostram os gráficos de Conversão/Massa x Área em função da temperatura de reação. Com esse tratamento dos dados, tende-se a minimizar o efeito das variáveis massa e área perante os resultados de conversão.

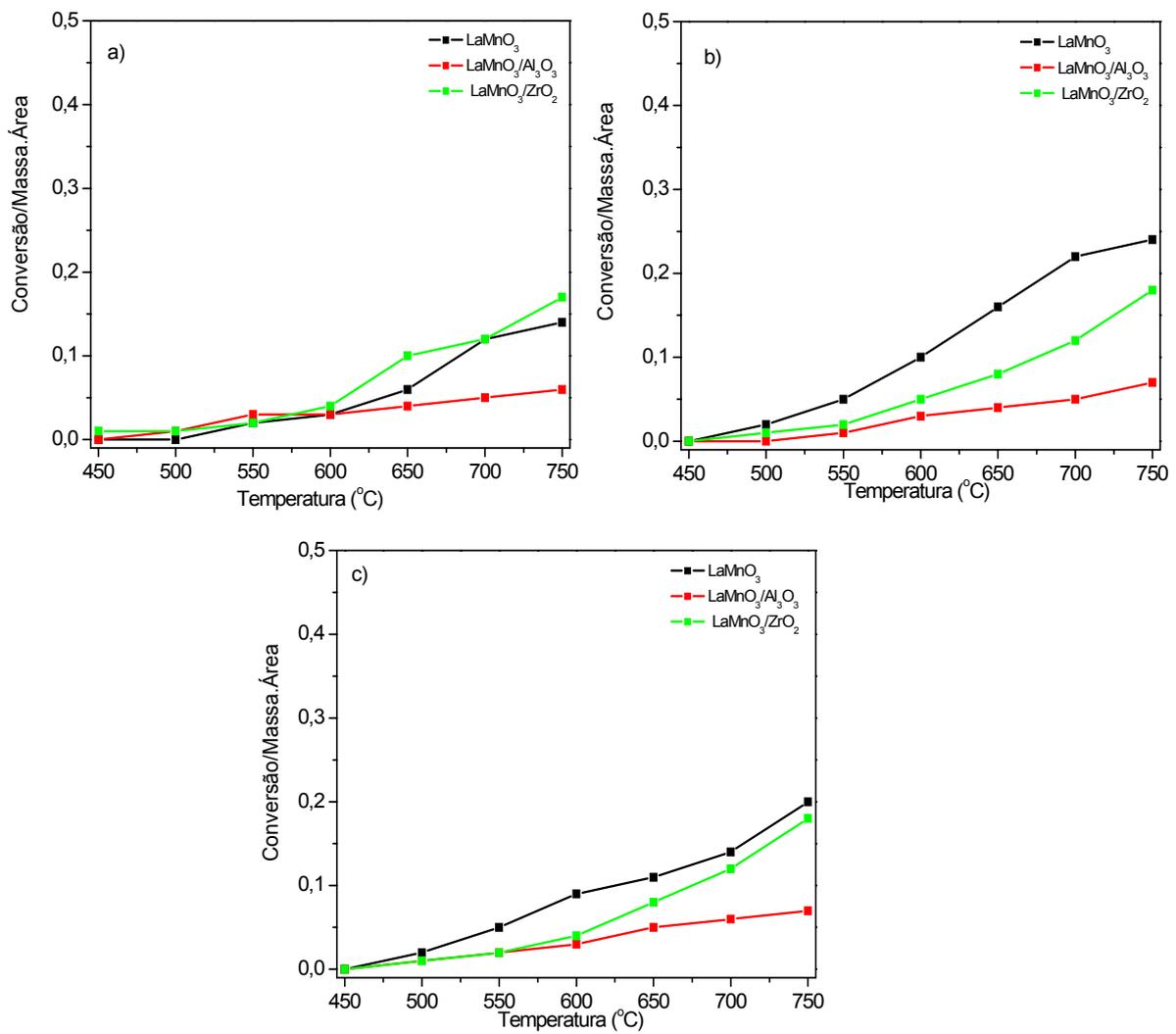


Figura 5.37 – Conversão/Massa.Área em função da temperatura de reação para LaMnO_3 em cada temperatura de calcinação: (a) 700°C / 10h; (b) 800°C / 10h; (c) 900°C / 10h

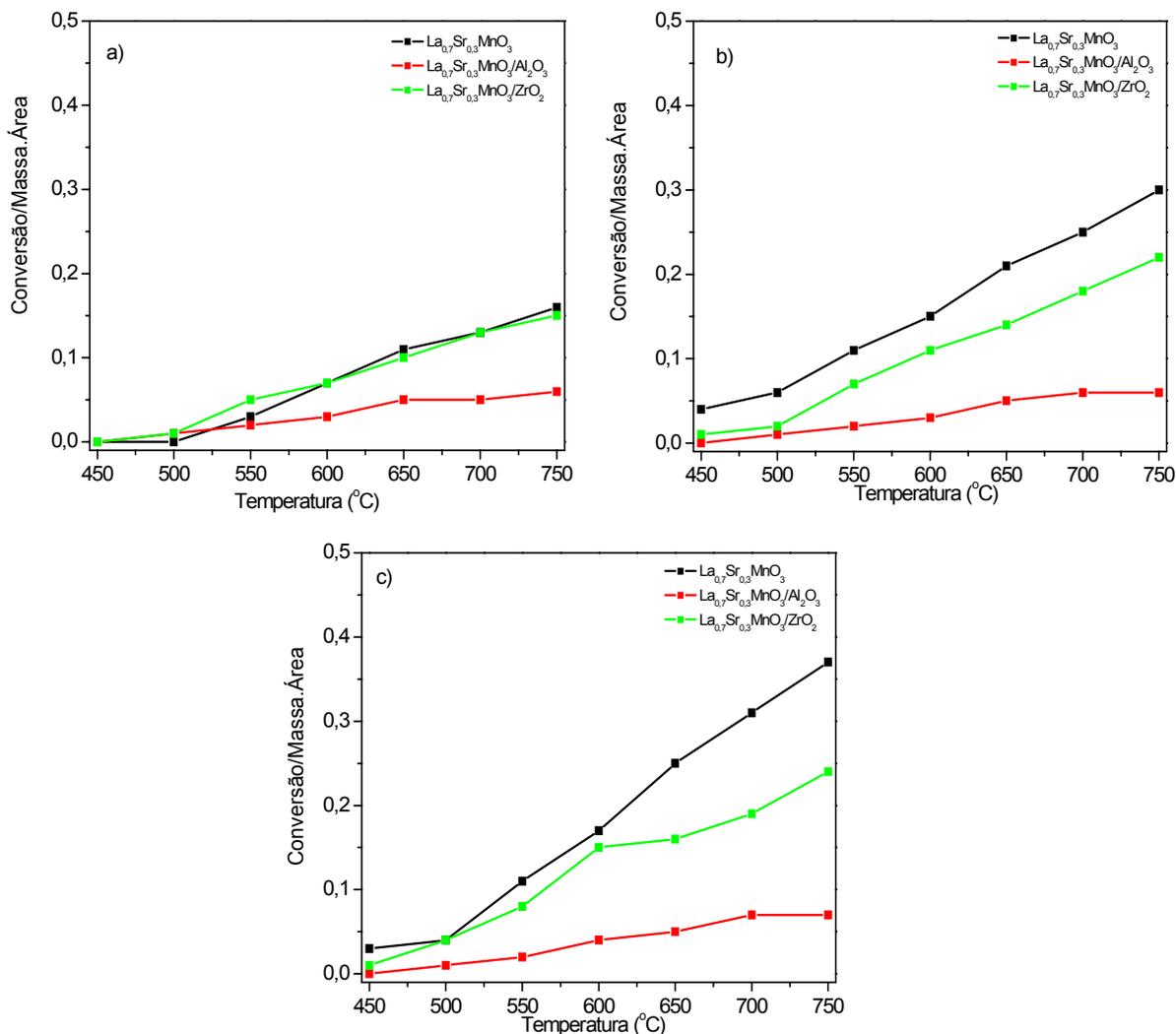


Figura 5.38 – Conversão/Massa.Área em função da temperatura de reação para $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ em cada temperatura de calcinação: (a) 700°C/10h; (b) 800°C/10h; (c) 900°C/10h

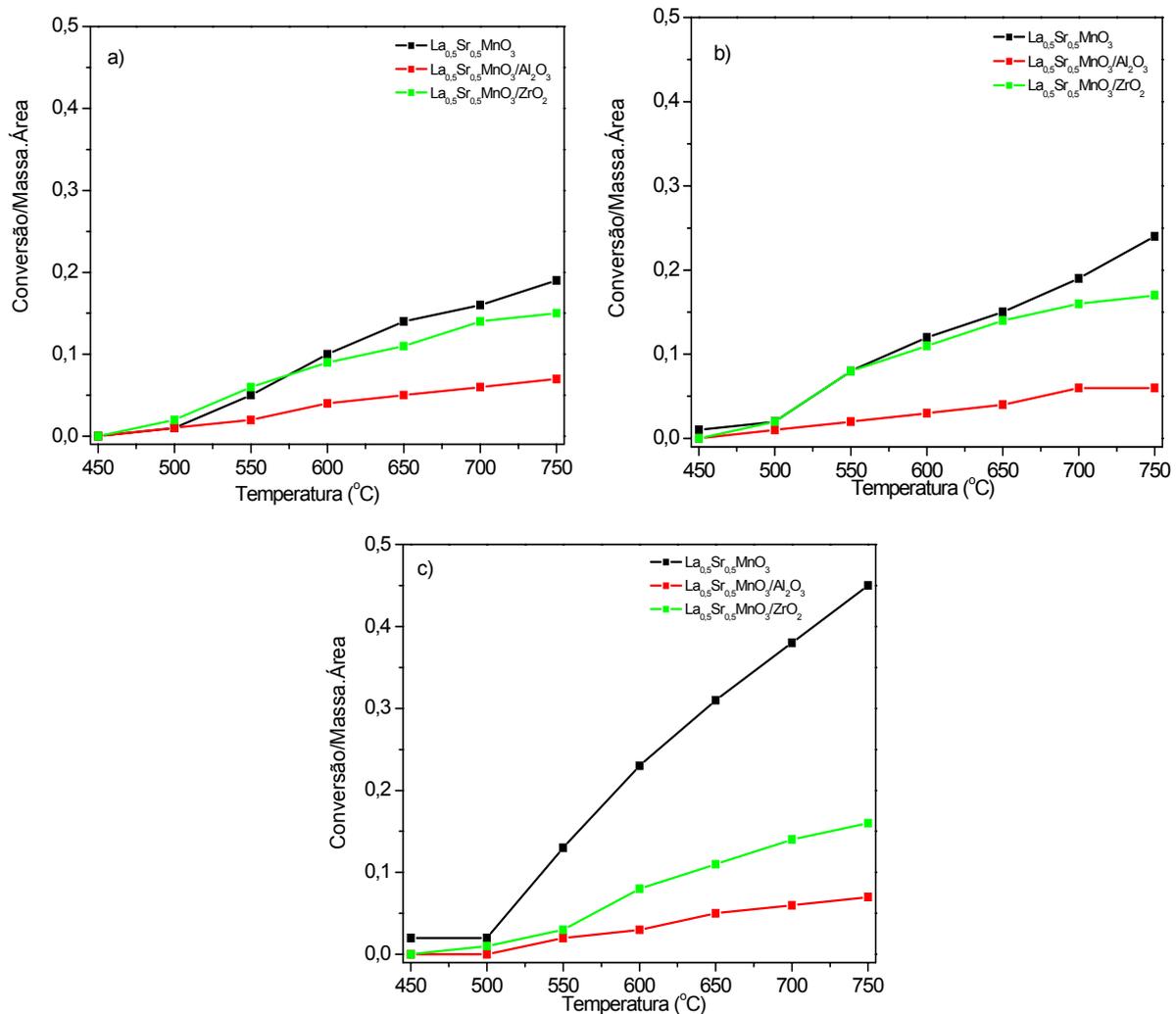


Figura 5.39 – Conversão/MassaxÁrea em função da temperatura de reação para $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ em cada temperatura de calcinação: (a) 700°C/10h; (b) 800°C/10h; (c) 900°C/ 10h

As curvas de conversão/massaxárea, apresentadas acima, mostram o grande efeito exercido pela área superficial das amostras nos resultados de conversão, ficando evidente o efeito benéfico da dispersão da fase ativa sobre suportes de maior área. Por outro lado, fica também evidente que, minimizando-se os efeitos de área superficial, as amostras suportadas em zircônia passam a apresentar, sistematicamente, um desempenho superior àquelas suportadas em alumina.

6 – Conclusões

Sobre a preparação dos catalisadores pode-se concluir que:

- Os métodos utilizados se mostraram simples e eficazes para a obtenção dos catalisadores desejados levando à formação da fase perovskita majoritária em todas as séries preparadas.

As análises de DRX mostraram que:

- As estruturas desejadas tornaram-se mais cristalinas em temperaturas de calcinação mais elevadas.

- Os catalisadores da série $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ apresentaram a fase perovskita bem definida, mas também foi observada a presença de óxidos de manganês segregados.

- Na série suportada em alumina observou-se a formação da perovskita já a 600°C . Nas amostras contendo estrôncio foi identificada uma fase intermediária, que desapareceu com o aumento da temperatura de calcinação.

- Na série suportada em zircônia, a fase perovskita desejada foi formada a partir da calcinação a 700°C .

Os resultados das análises de área superficial específica mostraram que:

- A dispersão das perovskitas em alumina e zircônia favoreceu o aumento da área superficial específica quando comparadas com as amostras não-suportadas.

- A temperatura de calcinação influenciou na formação das perovskitas, sendo os compostos com menores áreas superficiais aqueles calcinados em temperaturas mais altas. Este comportamento foi observado nas amostras suportadas e não suportadas.

Pelas análises de redução a temperatura programada conclui-se que:

- Os catalisadores não-suportados, mostraram picos em duas regiões principais, correspondentes à redução do manganês da perovskita e dos óxidos segregados.

- As amostras suportadas em alumina mostraram picos que diferem da série não suportada, pois o manganês é facilmente incorporado à rede da alumina, ocorrendo assim interação com o suporte.

- Para as amostras LaMnO_3 suportadas em zircônia foram obtidos perfis de TPR semelhantes ao catalisador não-suportado, devido ao fato do manganês não se incorporar à rede da zircônia, como acontece com a alumina.

Os ensaios catalíticos constataram que:

- De uma maneira geral todos os catalisadores apresentaram bons rendimentos para a oxidação total do metano em temperaturas mais baixas que a combustão não-catalisada.

- O comportamento dos catalisadores preparados é fortemente influenciado pela temperatura de calcinação.

- A substituição parcial do La^{3+} por Sr^{2+} resultou num aumento expressivo na atividade catalítica, sendo que o melhor desempenho foi observado para as amostras com substituição de 50%, tanto para os catalisadores suportados quanto os não-suportados.

- Os catalisadores suportados em alumina apresentaram melhores conversões. Por outro lado, quando os efeitos de área superficial foram minimizados, as amostras suportadas em zircônia passaram a apresentar desempenho superior à alumina.

7- Sugestões

Sugestões que poderiam melhorar e dar continuidade a este trabalho:

- Preparação dos catalisadores por outros métodos, para comparar os resultados obtidos pelas técnicas utilizadas;

- Utilizar a Microscopia Eletrônica de Transmissão para determinação da dispersão e do tamanho das partículas suportadas;

- Utilizar suportes revestidos por uma camada protetora de óxido de lantânio para evitar a formação de fases indesejadas resultantes da interação química precursor-suporte, na etapa de formação das perovskitas.

8 - Referências Bibliográficas

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

[2] TANABE, E. Y.; - *Óxidos do tipo perovskitas para reações de decomposição direta de NO e redução de NO com CO* – Dissertação de Mestrado, São Carlos-SP, IQSC/USP, 2006;

[3] CIMINO, S.; LISI, L.; PIRONE, R.; RUSSO, G.; TURCO, M. – *Methane combustion on perovskites-based structured catalysts* – *Catalysis Today* 59, 2000, páginas 19-31;

[4] BURCH, R.; HARRIS, P.J.F.; PIPE, C. – *Preparation and characterization of supported $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3+x}$* – *Applied Catalysis A: General* 210, 2001, páginas 63-73;

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

[6] 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, 2001, páginas 167-171;

[7] COLONNA, S.; ROSSI, S.; FATICANTI, M.; PETTITI, I.; PORTA, P. - *Zirconia supported La, Co oxides and $LaCoO_3$ perovskite: structural characterization and catalytic CO oxidation*- *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 180, 2002, páginas 161–168;

[8] 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, 2001, páginas 193-203;

[9] ALIFANTI, M.; KIRCHNEROVA, J; DELMON, B. - *Effect of substitution by cerium on activity of LaMnO₃ perovskite in methane combustion* – Applied Catalysis A: General 245, 2003, páginas 231-243;

[10] 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, 2002, páginas 309–317;

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

[12] ANVERSA, D. C. - *Projeto de Catalisadores para Oxidação Total do Metano* – Dissertação de Mestrado, Campinas-SP, FEQ/UNICAMP, 2003;

[13] CASTELLAN, G. W. – *Físico-Química* - Trad. De Luiz Guimarães. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, Vol.2, 1972, página 840;

[14] LIMA, S. M.; - *Preparação e Caracterização de Perovskitas LaNi_(1-x)Fe_xO₃ e LaNi_(1-x)Co_xO₃ para reforma do metano com CO₂* - Dissertação de Mestrado, São Carlos-SP, PPG-EQ/UFSCar, 2002;

[15] LIU, Y.; ZHENG, H.; LIU, J.; ZHANG, T. – *Preparation of high surface area $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A = Ba, Sr or Ca) ultra-fine particles used for CH_4 oxidation* – Chemical Engineering Journal, 89, 2002, páginas 213-221;

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

[17] 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 $La_xM_{1-x}FeO_3$ (M = Sr and/or Ce) prepared via a reverse micelles microemulsion route* - Applied Catalysis A: General 309, 2006, páginas 254–262;

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

[19] SIMIONATO, M.; - *Preparação e Caracterização de Catalisadores Ag/Co e Na/Co suportados em Al_2O_3 para Decomposição de NO* – Dissertação de Mestrado, São Carlos-SP, IFSC/USP, 2003;

[20] TEJUCA, L. G.; FIERRO, L. G.; TASCÓN, J. D. – *Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxide* – Academic Press, New York, Adv. Catalysis, Vol.36, 237, 1989;

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

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

[23] SONG, K.-S.; CUI, H.X.; KIM, S.D.; KANG, S-K. – *Catalytic combustion of CH₄ and CO on La_{1-x}M_xMnO₃ perovskites* – *Catalysis Today* 47, 1999, páginas 155-160;

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

[25] 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, 2003, páginas 397-406;

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

[27] 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, 1978, páginas 533-546;

[28] NAKAMURA, T.; MISONO, M.; YONEDA, Y.; *Chemical Letters*, 1981, página 1589;

[29] 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, 1995, páginas 237-242;

[30] 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, páginas 325–331;

[31] 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, páginas 312-318;

[32] GALLAGHER, P. K. E FLEMING, D. A. - *Influence of oxygen parcial pressure on the synthesis of Ba₂YCu₃O₇ from a novel oxalate precursor* – Chemistry of Materials 1, 1989, páginas 659-664;

[33] KAKIHANA, M.; ARIMA, M.; YOSHIMURA, M.; NORIKO, I.; SUGITANI, Y. – *Journal of Alloys and Compounds* – Vol. 283, 1999, páginas 102-105;

[34] CIAMBELLI, P.; CIMINO, S.; DE ROSSI, S.; FATICANTI, M.; LISI, L.; MINELLI, G., PETTITI, I., PORTA, P.; RUSSO, G.; TURCO, M. – *AMnO₃ (A = La, Nd, Sm) and Sm_{1-x}Sr_xMnO₃ perovskites as combustion catalysts: structural, redox and catalytic properties* – Applied Catalysis B: Environmental 24, 2000, páginas 243–253;

[35] CIMINO, S.; PIRONE, R.; LISI, L. - *Zirconia supported LaMnO₃ monoliths for the catalytic combustion of methane* – Applied Catalysis B: Environmental 35, 2002, páginas 243-254;

[36] 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, páginas 167-176;

[37] Portal WIKIPÉDIA – Disponível em <http://www.wikipedia.org>;

[38] HIEN, N. T.; THUY, N. P. – *Preparation and magneto-caloric effect of $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ ($x=0.10-0.30$) perovskite compounds* – Physica B: Condensed Matter 319, páginas 168–173, 2002;

[39] KUCHARCZYK, B.; TYLUS, W. – *Effect of Pd or Ag additive on the activity and stability of monolithic $LaCoO_3$ perovskites for catalytic combustion of methane* – Catalysis Today 90, 2004, páginas 121–126;

[40] SPINICCI, R.; DELMASTRO, A.; RONCHETTI, S.; TOFANARI, A. – *Catalytic behaviour of stoichiometric and non-stoichiometric $LaMnO_3$ perovskite towards methane combustion* – Materials Chemistry and Physics 78, 2002, páginas 393-399;

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

[42] 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, 2001, páginas 165-173;

[43] KURANAGA, C., RIBEIRO, F. S., FILGUEIRA, M. - *Estudo da sinterização da zircônia dopada com óxidos de terras raras a 5 GPa de pressão.*- Cerâmica 51, nº318, 2005, páginas 163-167;

[44] MACIEL, C. G.; - *Catalisadores de Pd e Cu suportados para a reação de oxidação preferencial do CO* - Dissertação de Mestrado, São Carlos-SP, PPG-EQ/UFSCar, 2006;

[45] JÚNIOR, A. M. J.; FILHO, W.J.B. – *Introdução à Microscopia de Varredura e Microanálise* – São Carlos-SP, LCE-DeMa/UFSCar, 2005;

[46] 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 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ perovskitas - *Applied Catalysis A: General* 207, 2001, páginas 17-24;

9- Apêndices

9.1- Apêndice A - Curva de calibração

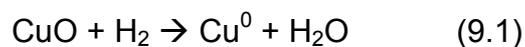
O cálculo do excesso de oxigênio foi feito a partir da construção de uma curva de calibração utilizando óxido de cobre (CuO) como padrão. Foi realizada uma análise de Redução a Temperatura Programada com o CuO e a área do pico, em unidades de área, foi convertida para mols de hidrogênio.

m CuO = 10,0 mg

M CuO = 79,55 g.mol⁻¹

Gás redutor: mistura 5%H₂/N₂ (30mLmin⁻¹)

Reação química envolvida:



O perfil de TPR do óxido de cobre é apresentado na Figura 9.1

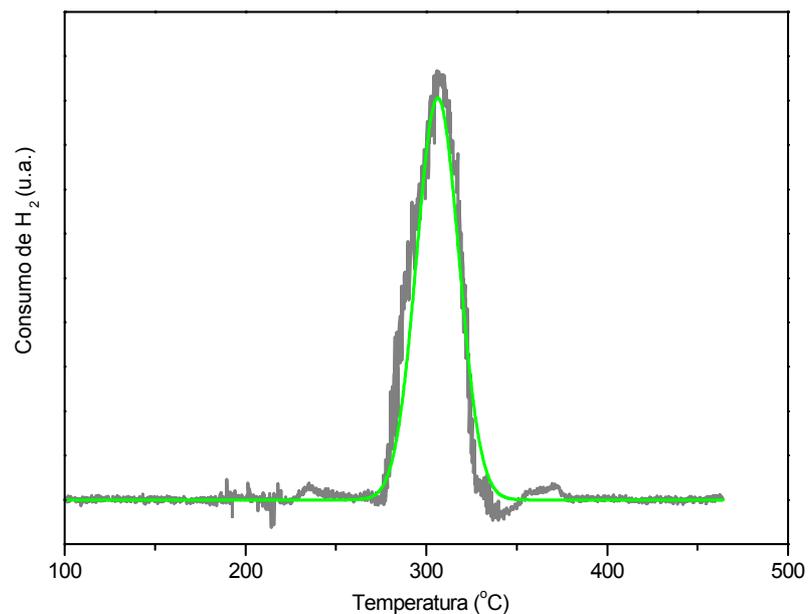


Figura 9.1: Perfil de TPR do Óxido de Cobre (CuO)

A área correspondente ao pico de redução do óxido de cobre é $17,68 \times 10^2$ u.a.

Através da massa de CuO utilizada e da estequiometria da reação mostrada na Equação 9.1, é possível determinar a quantidade de hidrogênio consumido.

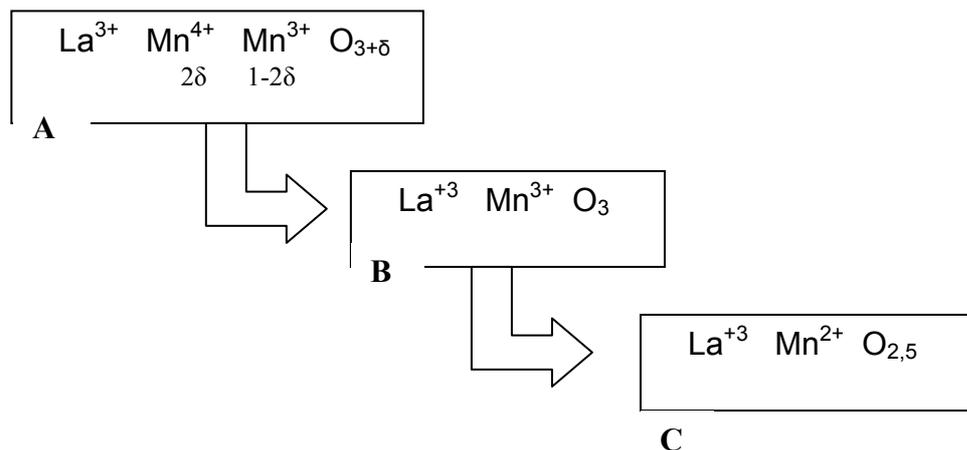
Tabela 9.1 – Dados do óxido de cobre

Massa (mg)	Massa molar (g mol^{-1})	Número de mols (mol)
10,0	79,55	$1,26 \times 10^{-4}$

Sendo assim, a área de $17,68 \times 10^2$ u.a corresponde a $1,26 \times 10^{-4}$ mols de H_2 .

Apêndice B – Cálculo do excesso de oxigênio para a perovskita LaMnO_3 em diferentes condições de calcinação.

O esquema a seguir mostra as etapas de redução das espécies Mn^{n+} :



A → B : redução da espécie Mn^{4+} para Mn^{3+} .

B → C : redução do Mn^{3+} para Mn^{2+} .

No esquema acima, as etapas $A \rightarrow B$ e $B \rightarrow C$ são fórmulas representativas para facilitar a compreensão das etapas de redução, onde a variação da quantidade de oxigênio equivale ao estado de oxidação do manganês.

Balço de cargas: $\text{La} \quad \text{Mn}^{4+} \quad \text{Mn}^{3+} \quad \text{O}_{3+\delta}$, com $\text{O}_{3+\delta} = \text{O}_3 + \text{O}_\delta$.

O excesso de oxigênio (O_δ) representa $2e^-$, assim, 1δ oxigênio oxida 2 átomos de manganês.

O manganês pode ser representado por: $\text{Mn}^{4+} \quad \text{Mn}^{3+}$
 $2\delta \quad (1-2\delta)$

Os perfis de TPR, mostrando os picos correspondentes á redução das espécies de manganês das perovskitas, são apresentados na Figura 9.2.

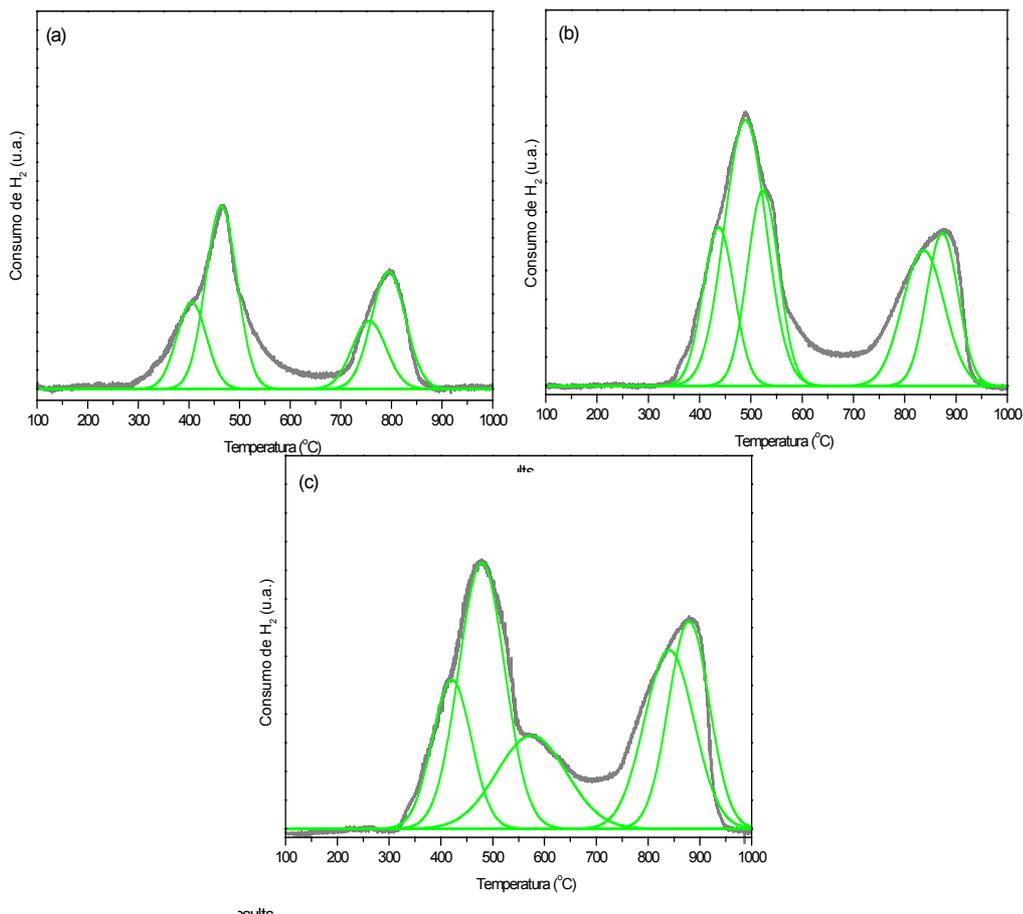


Figura 9.2: Perfil de TPR do LaMnO₃ para cada temperatura de calcinação:
 (a) 700°C/10h; (b) 800°C/10h; (c) 900°C/ 10h

Os dados de área total e consumo de hidrogênio são mostrados na Tabela 9.2 , sendo os cálculos baseados na estequiometria da Equação 9.2

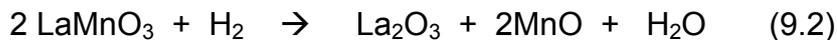


Tabela 9.2: Dados da perovskita LaMnO₃ em diferentes condições de calcinação

Amostra	Massa (mg)	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Número de mols teórico do catalisador	Número de mols teórico de H ₂	Área obtida (u.a.)	Número de mols de H ₂ experimental
LaMnO ₃ 700°C/10h	50,3	241,84	2,08x10 ⁻⁴ mols	1,04x10 ⁻⁴ mols	21,21x10 ²	1,51x10 ⁻⁴ mols
LaMnO ₃ 800°C/10h	108,7	241,84	4,49x10 ⁻⁴ mols	2,25x10 ⁻⁴ mols	46,22x10 ²	3,29x10 ⁻⁴ mols
LaMnO ₃ 900°C/10h	105,3	241,84	4,35x10 ⁻⁴ mols	2,18x10 ⁻⁴ mols	46,14x10 ²	3,28x10 ⁻⁴ mols

Através da Tabela 9.2 verifica-se que a quantidade de mols de H₂ obtido pela análise de TPR é maior que a quantidade teórica. Essa diferença se deve ao excesso de oxigênio na estrutura.

→ Cálculo para o excesso de oxigênio (δ) para a amostra LaMnO₃ calcinada a 700°C/10h

$$(3 + \delta) - 2,5 = E$$

E = Oxigênio removido

$$\text{Número de mols de H}_2 = 1,51 \times 10^{-4} \text{ mols}$$

$$\text{Massa molecular do LaMnO}_3 = 241,84 \text{ g mol}^{-1}$$

O número de mols de H₂ consumido na análise de TPR é igual ao número de mols ou átomos de oxigênio removido (E)

$$1,51 \times 10^{-4} \text{ mols} \text{ ----- } 50,3 \text{ mg da amostra}$$

$$E \text{ ----- } 241,84 \times 10^3 \text{ mg mol}^{-1} \quad \rightarrow \quad E = 0,726$$

como $(3 + \delta) - 2,5 = E$, cujo $E = 0,726$, tem-se:

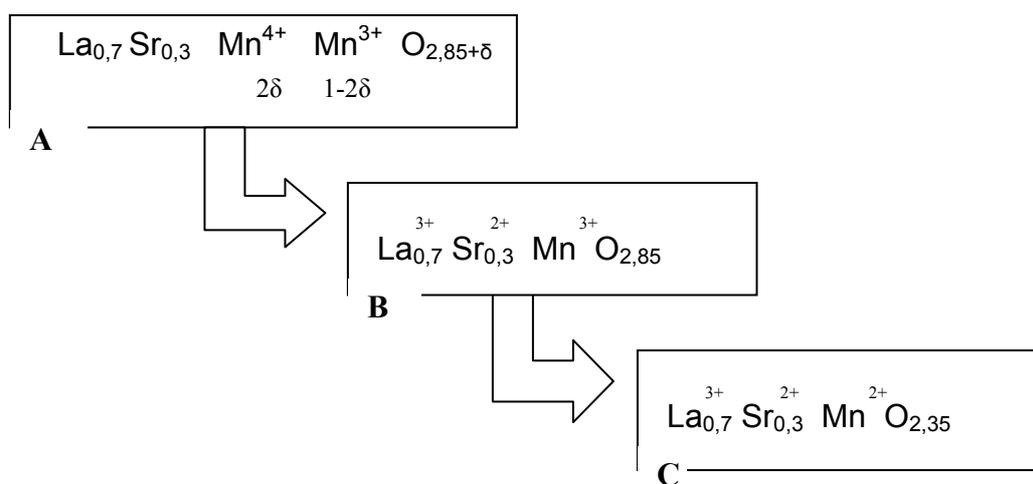
$$3 + \delta - 2,5 = 0,726 \rightarrow \delta = 0,23$$

Então: LaMnO_{3+δ} = LaMnO_{3,23}

Os cálculos para as amostras calcinadas a 800 e 900°C/10h foram feitos da mesma forma com δ igual a 0,23 e 0,25 respectivamente.

Apêndice C – Cálculo do excesso de oxigênio para a perovskita $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ em diferentes condições de calcinação.

O esquema a seguir mostra as etapas de redução das espécies Mn^{n+} :



A → B : redução da espécie Mn^{4+} para Mn^{3+} .

B → C : redução do Mn^{3+} para Mn^{2+} .

No esquema acima, as etapas $A \rightarrow B$ e $B \rightarrow C$ são fórmulas representativas para facilitar a compreensão das etapas de redução, onde a variação da quantidade de oxigênio equivale ao estado de oxidação do manganês.

Balço de cargas: $\text{La}_{0,7} \text{Sr}_{0,3} \text{Mn}^{4+} \text{Mn}^{3+} \text{O}_{2,85+\delta}$, com $\text{O}_{3+\delta} = \text{O}_3 + \text{O}_\delta$.
 $\qquad\qquad\qquad 2\delta \quad 1-2\delta$

O excesso de oxigênio (O_δ) representa $2e^-$, assim, 1δ oxigênio oxida 2 átomos de manganês.

Os perfis de TPR, mostrando os picos correspondentes á redução das espécies de manganês das perovskitas, são apresentados na Figura 9.3.

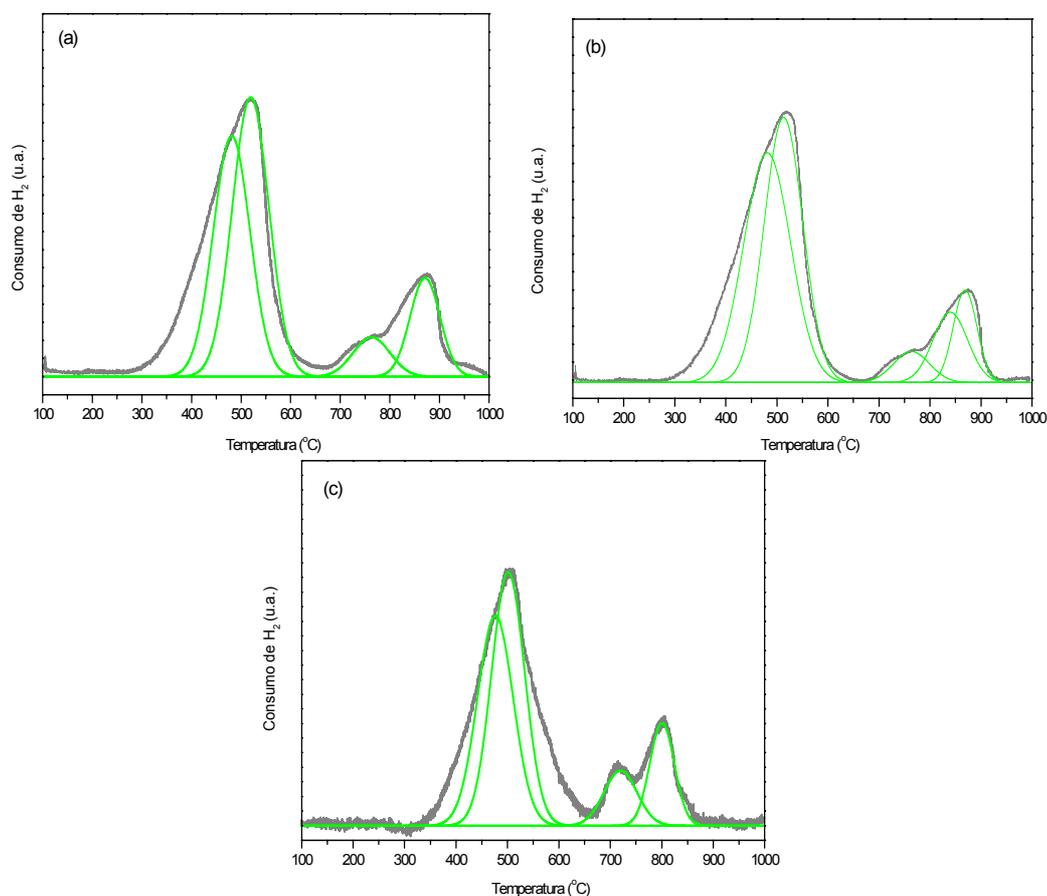


Figura 9.3 - Perfil de TPR do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ para cada temperatura de calcinação:
(a) $700^\circ\text{C}/10\text{h}$; (b) $800^\circ\text{C}/10\text{h}$; (c) $900^\circ\text{C}/10\text{h}$

Os dados de área total e consumo de hidrogênio são mostrados na Tabela 9.3, sendo os cálculos baseados na estequiometria da Equação 9.3



Tabela 9.3: Dados da perovskita $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ em diferentes condições de calcinação

Amostra	Massa (mg)	Massa Molar (g mol^{-1})	Número de mols teórico do catalisador	Número de mols teórico de H_2	Área obtida (u.a.)	Número de mols de H_2 experimental
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ $700^\circ\text{C}/10\text{h}$	103,4	226,46	$4,57 \times 10^{-4}$ mols	$2,28 \times 10^{-4}$ mols	$40,91 \times 10^2$	$2,91 \times 10^{-4}$ mols
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ $800^\circ\text{C}/10\text{h}$	103,6	226,46	$4,57 \times 10^{-4}$ mols	$2,28 \times 10^{-4}$ mols	$45,46 \times 10^2$	$3,23 \times 10^{-4}$ mols

$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ 900°C/10h	102,3	226,46	$4,52 \times 10^{-4}$ mols	$2,26 \times 10^{-4}$ mols	$40,36 \times 10^2$	$2,87 \times 10^{-4}$ mols
---	-------	--------	----------------------------	----------------------------	---------------------	----------------------------

Através da Tabela 9.3 verifica-se que a quantidade de mols de H_2 obtido pela análise de TPR é maior que a quantidade teórica. Essa diferença se deve ao excesso de oxigênio na estrutura.

→ Cálculo para o excesso de oxigênio (δ) para a amostra $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ calcinada a 700°C/10h

$$(2,85 + \delta) - 2,35 = E$$

E = Oxigênio removido

$$\text{Número de mols de } \text{H}_2 = 2,91 \times 10^{-4} \text{ mols}$$

$$\text{Massa molecular do } \text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3 = 226,46 \text{ g mol}^{-1}$$

O número de mols de H_2 consumido na análise de TPR é igual ao número de mols ou átomos de oxigênio removido (E)

$$2,91 \times 10^{-4} \text{ mols} \text{ ----- } 103,4 \text{ mg da amostra}$$

$$E \text{ ----- } 226,46 \times 10^3 \text{ mg mol}^{-1} \quad \rightarrow \quad E = 0,637$$

como $(2,85 + \delta) - 2,35 = E$, cujo $E = 0,637$, tem-se:

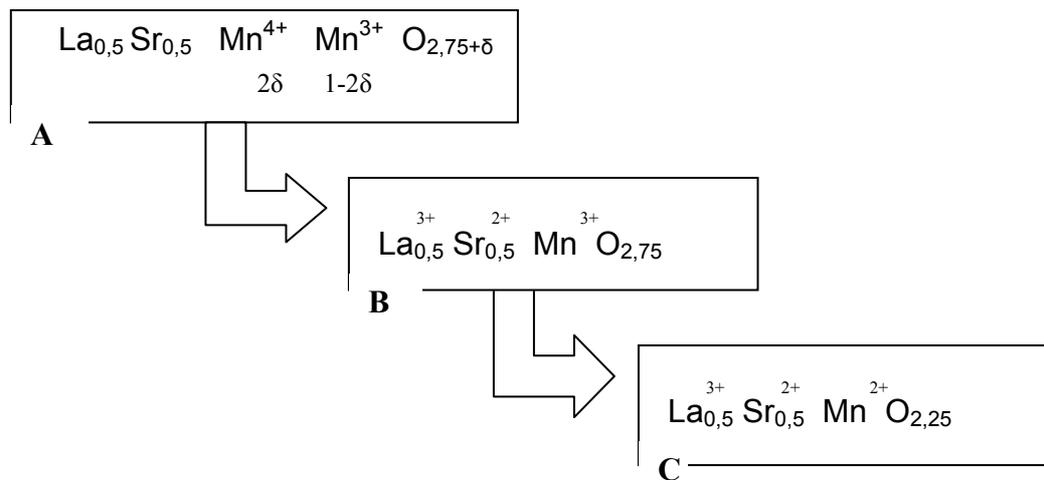
$$2,85 + \delta - 2,35 = 0,637 \rightarrow \delta = 0,14$$

Então: $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{2,85+\delta} = \text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{2,99}$

Os cálculos para as amostras calcinadas a 800 e 900°C/10h foram feitos da mesma forma com δ igual a 0,20 e 0,14 respectivamente.

Apêndice D – Cálculo do excesso de oxigênio para a perovskita $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ em diferentes condições de calcinação.

O esquema a seguir mostra as etapas de redução das espécies Mn^{n+} :



A → B : redução da espécie Mn^{4+} para Mn^{3+} .

B → C : redução do Mn^{3+} para Mn^{2+} .

No esquema acima, as etapas $A \rightarrow B$ e $B \rightarrow C$ são fórmulas representativas para facilitar a compreensão das etapas de redução, onde a variação da quantidade de oxigênio equivale ao estado de oxidação do manganês.

Balço de cargas: $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}^{4+}_{2\delta}\text{Mn}^{3+}_{1-2\delta}\text{O}_{2,75+\delta}$, com $\text{O}_{3+\delta} = \text{O}_3 + \text{O}_\delta$.

O excesso de oxigênio (O_δ) representa $2e^-$, assim, 1δ oxigênio oxida 2 átomos de manganês.

Os perfis de TPR, mostrando os picos correspondentes á redução das espécies de manganês das perovskitas, são apresentados na Figura 9.4.

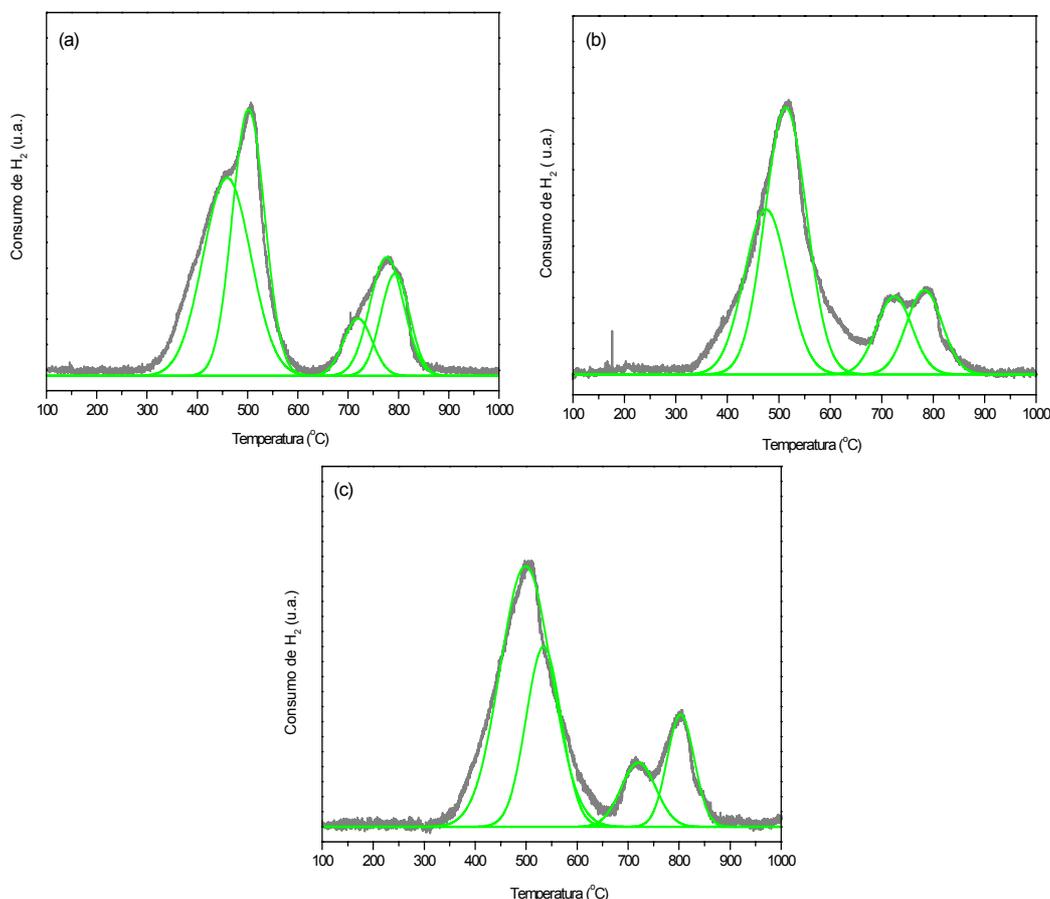


Figura 9.4 - Perfil de TPR do $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ para cada temperatura de calcinação:
 (a) $700^\circ\text{C}/10\text{h}$; (b) $800^\circ\text{C}/10\text{h}$; (c) $900^\circ\text{C}/10\text{h}$

Os dados de área total e consumo de hidrogênio são mostrados na Tabela 9.4 , sendo os cálculos baseados na estequiometria da Equação 9.4



Tabela 9.4: Dados da perovskita $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ em diferentes condições de calcinação

Amostra	Massa (mg)	Massa Molar (g mol^{-1})	Número de mols teórico do catalisador	Número de mols teórico de H_2	Área obtida (u.a.)	Número de mols de H_2 experimental
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ $700^\circ\text{C}/10\text{h}$	105,1	216,19	$4,57 \times 10^{-4}$ mols	$2,28 \times 10^{-4}$ mols	$44,81 \times 10^2$	$3,19 \times 10^{-4}$ mols
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ $800^\circ\text{C}/10\text{h}$	105,7	216,19	$4,57 \times 10^{-4}$ mols	$2,28 \times 10^{-4}$ mols	$44,77 \times 10^2$	$3,18 \times 10^{-4}$ mols

$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ 900°C/10h	105,4	216,19	$4,52 \times 10^{-4}$ mols	$2,26 \times 10^{-4}$ mols	$41,47 \times 10^2$	$2,95 \times 10^{-4}$ mols
---	-------	--------	----------------------------	----------------------------	---------------------	----------------------------

Através da Tabela 9.4 verifica-se que a quantidade de mols de H_2 obtido pela análise de TPR é maior que a quantidade teórica. Essa diferença se deve ao excesso de oxigênio na estrutura.

→ Cálculo para o excesso de oxigênio (δ) para a amostra $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ calcinada a 700°C/10h

$$(2,75 + \delta) - 2,25 = E$$

E = Oxigênio removido

$$\text{Número de mols de } \text{H}_2 = 3,19 \times 10^{-4} \text{ mols}$$

$$\text{Massa molecular do } \text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3 = 216,19 \text{ g mol}^{-1}$$

O número de mols de H_2 consumido na análise de TPR é igual ao número de mols ou átomos de oxigênio removido (E)

$$3,19 \times 10^{-4} \text{ mols} \text{ ----- } 105,1 \text{ mg da amostra}$$

$$E \text{ ----- } 216,19 \times 10^3 \text{ mg mol}^{-1} \quad \rightarrow \quad E = 0,656$$

como $(2,75 + \delta) - 2,25 = E$, cujo $E = 0,656$, tem-se:

$$2,75 + \delta - 2,25 = 0,656 \rightarrow \delta = 0,16$$

Então: $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_{2,75+\delta} = \text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_{2,91}$

Os cálculos para as amostras calcinadas a 800 e 900°C/10h foram feitos da mesma forma com δ igual a 0,15 e 0,11 respectivamente.