

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

PEROVSKITAS CONTENDO LANTÂNIO, FERRO E COBALTO -  
MELHORAMENTO DE PROPRIEDADES TEXTURAIS VIA SÍNTESE  
POR NANOMOLDAGEM E AVALIAÇÃO COMO CATALISADORES NA  
REDUÇÃO DE NO COM CO

RITA KAROLINNY CHAVES DE LIMA

SÃO CARLOS  
2008

RITA KAROLINNY CHAVES DE LIMA

PEROVSKITAS CONTENDO LANTÂNIO, FERRO E COBALTO -  
MELHORAMENTO DE PROPRIEDADES TEXTURAIS VIA SÍNTESE  
POR NANOMOLDAGEM E AVALIAÇÃO COMO CATALISADORES NA  
REDUÇÃO DE NO COM CO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador:  
Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez

SÃO CARLOS  
2008

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

L732pc

Lima, Rita Karolinny Chaves de.

Perovskitas contendo lantânio, ferro e cobalto -  
melhoramento de propriedades texturais via síntese por  
nanomoldagem e avaliação como catalisadores na redução  
de NO com CO / Rita Karolinny Chaves de Lima. -- São  
Carlos : UFSCar, 2008.

134 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,  
2008.

1. Óxidos mistos. 2. Nanopartículas. 3. Área superficial. 4.  
Redução de NO com CO. I. Título.

CDD: 660.2995 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE RITA KAROLINNY CHAVES DE LIMA, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 20 DE OUTUBRO DE 2008.

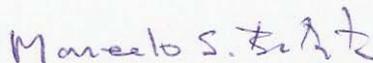
BANCA EXAMINADORA:



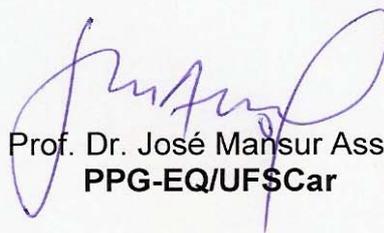
Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez  
**Presidente, PPG-EQ/UFSCar**



Prof. Dr. José Geraldo Nery  
**DF/IBILCE/UNESP**



Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista  
**PPG-CM/UNIVASF**



Prof. Dr. José Mansur Assaf  
**PPG-EQ/UFSCar**



Dr. Rodolfo Eugênio Roncolato  
**CENPES/PETROBRAS**

*Dedico este trabalho à minha tão amada família. Em especial, aos meus pais, Antônio Humberto e Nazaré; meus avós, Teodózio e Neite; e minhas irmãs, Amanda e Leticia. E a você Daniel, que mesmo de longe, sempre foi meu amparo e porto seguro durante todos esses anos.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus que sempre está comigo em todas as fases da minha vida.

Ao professor Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez pela orientação e, sobretudo pela amizade, confiança, oportunidades e incentivo.

À minha querida família, à qual ofereço não só minha sincera gratidão por mais esta conquista, mas acima de tudo meu amor, admiração e respeito.

Ao Daniel, pelo incentivo, apoio incondicional às minhas escolhas, consolo nas horas difíceis, pela paciência e compreensão nos momentos de ausência, pelo amor e presença na minha vida.

Ao professor Robert Mokaya e ao seu grupo de pesquisa da *School of Chemistry - University of Nottingham (UK)* pela acolhida calorosa em seu laboratório, permitindo a realização de parte deste trabalho, e pelos valiosos ensinamentos.

Aos doutores Ljubomir Dimitrov, Martin Wallau e Marcelo Batista pela colaboração no desenvolvimento desta tese.

Aos técnicos Ademir, Francisco (Espanhol), Oscar e Rômulo pela disposição e ajuda imprescindíveis para realização dos trabalhos experimentais. Tudo pra ontem!

Aos professores, funcionários e alunos que integram o grupo de pesquisa do laboratório de catálise (LabCat) do DEQ/UFSCar. Josy, obrigada pela eficiência!

Aos funcionários da secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, pela prestatividade.

Às minhas amigas de república Dasciana Rodrigues, Geísa Leite e Letícia Marciniuk por dividirem seu espaço comigo, pelas muitas risadas e principalmente pela amizade.

Aos amigos e conterrâneos Cássia, Dasci, Geísa, Luíza e Wellington por trazerem uma parte da “Terra da Luz” (Fortaleza) para São Carlos, por me aliviarem um pouco a saudade de casa e por estarem sempre presentes nesses quatro anos de doutorado. E viva o sol, o mar, o baião-de-dois e a tapioca!

Aos colegas de orientação Alano Vieira, Antônio Vieira Neto, Cristina Passos, Cristiane Sierra, Ediane Karine e Eduardo Baston pela convivência tranqüila e bom ambiente de trabalho. Em especial, às amigas Camila Ramos da Silva (Cá), Edilene Deise da Silva (Deisita) e Marli Lansoní Gonçalves (Marli Marley) por tornarem os meus dias no laboratório mais felizes e fazerem os incontáveis e longos experimentos parecerem mais curtos. Obrigada meninas não só pela companhia, mas também, pela ajuda, apoio e presença em todas as horas (boas ou más!).

À amiga Miriam Tokumoto pela ajuda sempre certa e pronta (não importava pra o quê fosse!), pela alegria, paciência e amizade. *Alô! Miriam? Vem me buscar na federal, por favor, que eu perdi o último ônibus...mas ainda vou demorar mais um pouquinho (horário: meia noite e meia).* “Santa” Miriamzita, pra você falta aqui um letreiro luminoso com seu nome piscando! Prometo que um dia eu providencio!

Aos amigos do laboratório e aos “agregados” do LabCat, Adriana (Dri), Alcinéia, Ana Beatriz (Bia) e Carlos (Japinha), André (Andrezildo) e Sânia (Amada), Cristiane (Cris), Demian, Fabrício (Ramirez), Janete, Karina, Karla (Karlita), Leandro, Lidiane (Lidi), Lílian (Liloca), Natália, Rodrigo (Baiano), Romilda, Vanessa e César, e Wellington, pelo convívio sempre tão alegre e agradável. Patrícia Moreira Lima (Paty queridíssima), obrigada em especial a você pelo carinho e amizade.

Às secretárias da diretoria do CCET, Vera e Camila, sempre simpáticas, atentas e dispostas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), pelas bolsas concedidas; ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Processo 505157/2004-7, e ao Cenpes/Petrobras pelo apoio financeiro.

“O futuro tem muitos nomes. Para os fracos, é o inatingível. Para os temerosos, o desconhecido. Para os valentes, é a oportunidade”.

Victor Hugo

## PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

### Trabalhos Completos em Periódicos

LIMA, R. K. C.; BATISTA, M. S.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. "High specific surface area perovskites: Synthesis by nanocasting and catalytic application in the reduction of NO with CO". Submetido em 2008 a Applied Catalysis B: Environmental.

SILVA, C. R.; WALLAU, M.; PRADO, E. B.; LIMA, R. K. C.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. "Porous carbons cast from meso- or nonporous silica nanoparticles". *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 165, p. 337-380, 2007.

### Trabalhos Completos em Anais de Congressos

LIMA, R. K. C.; SILVA, E. D.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. "Aplicação de carbonos não-porosos e porosos como molde para a síntese de perovskitas com alta área superficial específica". In: Anais (CD) do XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Recife (PE), 2008.

SILVA, E. D.; LIMA, R. K. C.; BATISTA, M. S.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. "Redução de NO com CO sobre catalisadores à base de óxido de Cu, Co ou Fe suportados em zeólita HUSY". In: Anais (CD) do XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Recife (PE), 2008.

ALBUQUERQUE, R. V. T.; LIMA, R. K. C.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A.; ALBORNOZ, A.; RANGEL, M. C. "Influência do precursor de cobre no desempenho de catalisadores de zircônia na redução do óxido nítrico com

monóxido de carbono”. In: Anais (CD) do XXI Simpósio Ibero Americano de Catálise, Málaga-Benalmádena-Costa (Espanha), 2008.

FERREIRA, H. S.; ALBUQUERQUE, R. V. T.; FERREIRA, M. L. O.; LIMA, R. K. C.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A.; RANGEL, M. C. “Redução do Óxido Nítrico por Monóxido de Carbono sobre Catalisadores Baseados em Ouro sobre Óxidos de Zircônio e Cério”. In: Anais (CD) do XXI Simpósio Ibero Americano de Catálise, Málaga-Benalmádena-Costa (Espanha), 2008.

LIMA, R. K. C.; SILVA, C. R.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. “Uso de carbonos porosos na preparação por nanomoldagem de perovskitas com alta área superficial específica”. In: Anais (CD) do IV Congresso Brasileiro de Carbono, Gramado (RS), 2007.

SILVA, C. R.; LIMA, R. K. C.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. “Aplicação de Carbonos Porosos na Síntese de Zeólitas ZSM-5 contendo Mesoporos”. In: Anais (CD) do IV Congresso Brasileiro de Carbono, Gramado (RS), 2007.

LIMA, R. K. C.; SILVA, E. D.; BATISTA M. S.; RONCOLATTO R.; LAM Y. L.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. “Catalisadores  $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$  para a redução catalítica de NO com CO”. In: Anais (CD) do XIV Congresso Brasileiro de Catálise, Porto de Galinhas (PE), 2007.

ALBUQUERQUE, R. V. T.; LIMA, R. K. C.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A.; ALBORNOZ, A.; RANGEL, M. C. “Influência do suporte no desempenho de catalisadores baseados em cobre na redução do óxido nítrico com monóxido de carbono”. In: Anais (CD) do XIV Congresso Brasileiro de Catálise, Porto de Galinhas (PE), 2007.

ALBUQUERQUE, R. V. T.; LIMA, R. K. C.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A.; ALBORNOZ, A.; RANGEL, M. C. “Redução de NO com CO sobre catalisadores à base de cobre e ferro suportados em óxido de cério”. In: Anais (CD) do XX Simpósio Ibero Americano de Catálise, Gramado (RS), 2006.

LIMA, R. K. C.; DIMITROV, L.; BATISTA M. S.; RONCOLATTO R.; LAM Y. L.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. “Redução catalítica de NO com CO sobre perovskitas contendo La, Co e/ou Fe”. In: Anais (CD) do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Santos (SP), 2006.

BUOSI, L.; LIMA, R. K. C.; DIMITROV, L.; BATISTA M. S.; RONCOLATTO R.; LAM Y. L.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. “Redução de NO a N<sub>2</sub> sobre óxidos de cobre, cobalto ou ferro suportados em zeólita HZSM-5 – uso de CO como agente redutor”. In: Anais (CD) do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Santos (SP), 2006.

LIMA, R. K. C.; DIMITROV, L.; BATISTA M. S.; RONCOLATTO R.; LAM Y. L.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. “Abatimento de NO em exaustões industriais – Uso de perovskitas à base de lantânio e ferro contendo cobalto, cobre ou níquel”. In: Anais (CD) do II ENBTEC Encontro Brasileiro sobre Tecnologia na Indústria Química, São Paulo (SP), 2006.

ALBUQUERQUE, R. V. T.; LIMA, R. K. C.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A.; RANGEL, M. C. “Redução de NO com CO – Uso de catalisadores à base de ferro e/ou cobre suportados em óxido de cério”. In: Anais (CD) do II ENBTEC Encontro Brasileiro sobre Tecnologia na Indústria Química, São Paulo (SP), 2006.

### **Resumos Expandidos em Anais de Congressos**

LIMA, R. K. C.; SILVA, E. D.; BATISTA, M. S.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. “Síntese de Perovskitas LaFeO<sub>3</sub> e LaFe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> por Nanomoldagem”. Resumo expandido. In: Anais do VIII Encontro Regional de Catálise, Campinas/Paulínia (SP), p. 363-366, 2008.

SILVA, E. D.; LIMA, R. K. C.; BATISTA, M. S.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. “Redução de NO com CO sobre catalisadores à base de cobalto suportado ou

intercambiado em zeólita USY”. Resumo expandido. In: Anais do VIII Encontro Regional de Catálise, Campinas/Paulínia (SP), p. 311-314, 2008.

LIMA, R. K. C.; DIMITROV, L.; BATISTA M. S.; RONCOLATTO R.; LAM Y. L.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. “Redução de NO com CO sobre perovskitas  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ”. Resumo expandido. In: Anais do VII Encontro Regional de Catálise, Lorena/Cachoeira Paulista (SP), p. 69-70, 2006.

LIMA, R. K. C.; DIMITROV, L.; BATISTA M. S.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. “Catalisadores tipo perovskita para a redução de NO a  $\text{N}_2$  com CO”. Resumo expandido. In: Anais do XIII Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu (PR), p. 1802-1803, 2005.

## RESUMO

Óxidos mistos com estrutura perovskita apresentam alto potencial como catalisadores em processos de despoluição de gases e particularmente no abatimento de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ). Tais sólidos são uma alternativa promissora para substituição de catalisadores à base de metais nobres, cujo uso é predominante. Vantagens como grande flexibilidade de composição, fácil síntese, baixo custo e elevada estabilidade térmica justificam o especial interesse por esses materiais. Contudo, as baixas áreas superficiais específicas desses sólidos ( $< 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ), quando sintetizados por métodos convencionais, limitam o seu uso em processos catalíticos. Algumas tentativas têm sido feitas no sentido de contornar essa desvantagem. No entanto, a obtenção de óxidos ternários ou multinários de alta área superficial específica é especialmente difícil, uma vez que sua síntese está associada a reações no estado sólido realizadas em temperaturas elevadas. Considerando o contexto discutido, neste trabalho foram obtidas perovskitas através de método convencional ou via nanomoldagem seqüencial. No primeiro caso, perovskitas com composição nominal  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1$ ) foram preparadas utilizando o método do citrato e sais de nitratos como precursores inorgânicos. No segundo caso, perovskitas  $\text{LaFeO}_3$  e  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  foram obtidas por nanomoldagem utilizando carbono ativado Fluka 05120, negro de fumo Black Pearls 2000 (Cabot Corporation), e carbonos porosos nanomoldados em sílica pirogênica Aerosil 200 e peneira molecular mesoporosa sílica-SBA-15. Difração de raios X (DRX), medidas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , fluorescência de raios X (FRX), redução com hidrogênio a temperatura programada (RTP- $\text{H}_2$ ), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (IV) e termogravimetria (TG) foram utilizadas para caracterizar os sólidos estudados. A atividade catalítica das perovskitas preparadas foi avaliada na redução de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$  com  $\text{CO}$  e na oxidação desse último composto a  $\text{CO}_2$ . De acordo com os resultados obtidos, ficou evidente que em comparação com a rota convencional, a técnica de nanomoldagem utilizando moldes de carbono foi eficiente na obtenção da fase perovskita pura com área superficial específica substancialmente maior ( $25$  a  $49 \text{ m}^2/\text{g}$ ). As perovskitas preparadas foram altamente ativas e seletivas na redução de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$  com  $\text{CO}$ , bem como na oxidação desse último composto a  $\text{CO}_2$ , sendo mais ativas aquelas cujos sítios B contêm até cerca de  $30 \%$  de  $\text{Co}$ . A presença de  $\text{O}_2$  ou vapor de água, entretanto, reduz fortemente a atividade desses catalisadores. As perovskitas binárias  $\text{La-Fe}$  nanomoldadas apresentaram, nas reações estudadas, atividade catalítica consideravelmente superior a da perovskita com a mesma composição preparada pelo método convencional. A maior atividade desses materiais foi relacionada com o aumento da sua área superficial específica. As perovskitas nanomoldadas ternárias com composição  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ , apesar do significativo aumento na sua área superficial específica, não apresentaram um aumento considerável na atividade, fato esse condizente com o comportamento de perovskitas ternárias  $\text{La-Fe-Co}$ , nas quais o  $\text{Co}$  ocupa uma proporção de sítios B superior a  $30 \%$ .

Palavras-chave: Perovskitas; Área Superficial Específica; Carbonos; Nanomoldagem; Redução de  $\text{NO}$ ;  $\text{CO}$ ; Oxidação de  $\text{CO}$ .

## ABSTRACT

Mixed oxides with perovskite structure have high potential as catalysts in gas depollution processes and particularly in the abatement of nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ). Such solids could be considered as a promising alternative for the replacement of noble metals based catalysts, whose use is predominant. Great flexibility of composition, easy synthesis, low cost and high thermal stability justify the special interest in these materials. However, the low specific surface areas ( $<10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) of these solids, when prepared by conventional methods, limit your use in catalytic processes. Some efforts have been made in order to overcome that disadvantage. Nevertheless, the preparation of high surface area ternary or multinary oxides is not easy once their synthesis is associated with solid state reactions carried out at high temperatures. Considering the discussed context, perovskites were obtained in this work by means of a conventional method or via sequential nanocasting. In the first case, perovskites with  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$  and  $1$ ) nominal compositions were prepared using the citrate method and nitrate salts as inorganic precursors. In the second case,  $\text{LaFeO}_3$  and  $\text{LaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  perovskites were obtained by nanocasting using Fluka 05120 activated carbon, Black Pearls 2000 black carbon (Cabot Corporation), and porous carbons nanocasted in Aerosil 200 pyrogenic silica and sílica-SBA-15 mesoporous molecular sieve. X-ray diffraction (XRD),  $\text{N}_2$  sorption measurements, X-ray fluorescence (XRF), hydrogen temperature programmed reduction ( $\text{H}_2$ -TPR), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetry (TG) were used to characterize the studied solids. The catalytic activity of the prepared perovskites was evaluated in the reduction of NO to  $\text{N}_2$  with CO and in the oxidation of the latter compound to  $\text{CO}_2$ . According to the obtained results, it was evident that in comparison with the conventional route, the nanocasting technique using carbons as hard template was efficient to obtain the pure perovskite phase with specific surface areas substantially higher ( $25$  a  $49 \text{ m}^2/\text{g}$ ). The prepared perovskites were highly active and selective in the reduction of NO to  $\text{N}_2$  with CO, as well as in the oxidation of the latter compound to  $\text{CO}_2$ . The most active samples were those whose B sites contain up to about 30 % Co. However, the activity of these catalysts decreases strongly with the presence of  $\text{O}_2$  or water steam. The La-Fe nanocasted binary perovskites showed, in the studied reactions, remarkable higher catalytic activity than the perovskite with the same composition prepared using the conventional method. The higher activity of these materials was related with the increase of their specific surface area. The nanocasted ternary perovskites with  $\text{LaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  composition, despite of the significant increase in their specific surface area, did not show a considerable increase in their activity. This result is in agreement with the behaviour of La-Fe-Co ternary perovskites, in which Co occupies a proportion of B sites greater than 30 %.

Keywords: Perovskites; Specific Surface Area; Carbons; Nanocasting; NO Reduction; CO; CO Oxidation.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 –	Ciclo dos óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) na atmosfera. Fonte: < <a href="http://www.atmosphere.mpg.de/enid/24z.html">http://www.atmosphere.mpg.de/enid/24z.html</a> >. Acesso em 31 jul. 2008.....	12
FIGURA 2.2 –	Estrutura perovskita ( $\text{ABO}_3$ ). ● Sítio A; ○ Sítio B; ○ Íons $\text{O}^{2-}$ (TANAKA e MISONO, 2001).....	18
FIGURA 2.3 –	Migração de $\text{F}^-$ através da $\text{LaF}_3$ dopada com $\text{EuF}_2$ . A diferença de carga dos íons $\text{Eu}^{+2}$ e $\text{La}^{+3}$ gera uma vacância ou lacuna aniônica. Um $\text{F}^-$ vizinho pode migrar de uma lacuna para outro lugar.....	21
FIGURA 2.4 –	Rotas de preparação de materiais inorgânicos por nanomoldagem (VALDÉS-SOLÍS e FUERTES, 2006).....	32
FIGURA 2.5 –	Esquema representativo da formação do óxido de magnésio mesoporoso ordenado via nanomoldagem seqüencial (ROGGENBUCK e TIEMANN, 2005).....	34
FIGURA 2.6 –	Síntese de carbonos mesoporosos por nanomoldagem (RYOO et al., 1999).....	37
FIGURA 2.7 –	Síntese por nanomoldagem do carbono CMK-1 a partir da MCM-48 (VINU et al., 2006).....	38
FIGURA 2.8 –	Síntese por nanomoldagem do carbono CMK-3 a partir da SBA-15 (VINU et al., 2006).....	38
FIGURA 3.1 –	Esquema de preparação de perovskitas pelo método citrato.....	41
FIGURA 3.2 –	Preparação de perovskitas pelo método citrato: (a) solução precursora; (b) material de aspecto esponjoso obtido após secagem em estufa.....	42
FIGURA 3.4 –	Esquema de preparação da sílica SBA-15.....	42
FIGURA 3.5 –	Principais etapas da preparação por nanomoldagem do carbono poroso $\text{C}_{\text{AEROSIL}}$ .....	44
FIGURA 3.6 –	Principais etapas da preparação por nanomoldagem do carbono poroso $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ .....	45
FIGURA 3.7 –	Esquema da preparação de perovskitas por nanomoldagem.....	46

FIGURA 3.7	Ilustração da unidade utilizada nos testes catalíticos.....	56
FIGURA 4.1 –	Termogravimetria de perovskitas $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ e $1,0$ ) preparadas pelo método citrato (a) $\text{LaFeO}_3$ ; (b) $\text{LaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ; (c) $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ ; (d) $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ ; (e) $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ; (f) $\text{LaCoO}_3$ .....	59
FIGURA 4.2 –	Difratogramas de raios X de perovskitas $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ e $1,0$ ) preparadas pelo método citrato .....	61
FIGURA 4.3 –	Difratogramas de raios X de perovskitas $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ e $1,0$ ) preparadas pelo método citrato. (a) $\text{LaFeO}_3$ ; (b) $\text{LaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ; (c) $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ ; (d) $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ ; (e) $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ; (f) $\text{LaCoO}_3$ . Fase identificada: (P) Perovskita .....	62
FIGURA 4.4 –	Espectros de IV com refletância difusa por transformada de Fourier de perovskitas $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ e $1,0$ ) preparadas pelo método citrato.....	65
FIGURA 4.5 –	Espectros de IV com refletância difusa por transformada de Fourier de perovskitas $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ e $1,0$ ) preparadas pelo método citrato. (a) $\text{LaFeO}_3$ ; (b) $\text{LaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ; (c) $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ ; (d) $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ ; (e) $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ; (f) $\text{LaCoO}_3$ .....	66
FIGURA 4.6 –	Imagens obtidas por MEV de perovskitas $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ e $1,0$ ) preparadas pelo método citrato. (a) $\text{LaFeO}_3$ ; (b) $\text{LaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ; (c) $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ ; (d) $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ ; (e) $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ; (f) $\text{LaCoO}_3$ .....	68
FIGURA 4.7 –	Perfis de RTP- $\text{H}_2$ de perovskitas $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ e $1,0$ ) preparadas pelo método citrato.....	70
FIGURA 4.8 –	Conversão de NO a $\text{N}_2$ (%) sobre perovskitas $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ e $1,0$ ) preparadas pelo método citrato.....	72
FIGURA 4.9 –	Conversão de CO a $\text{CO}_2$ (%) sobre perovskitas $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ e $1,0$ ) preparadas pelo método citrato.....	72
FIGURA 4.10 –	Conversões de NO a $\text{N}_2$ e CO a $\text{CO}_2$ (%) sobre as perovskitas $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ e $1,0$ ) preparadas pelo método citrato. (a) $\text{LaFeO}_3$ ; (b) $\text{LaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ; (c) $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ ; (d) $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ ; (e) $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ; (f) $\text{LaCoO}_3$ . .....	73

FIGURA 4.11 –	Conversões de NO a N <sub>2</sub> e CO a CO <sub>2</sub> (%) sobre a perovskita LaFeO <sub>3</sub> , a 700 °C. Influência da presença de vapor d'água e oxigênio .....	77
FIGURA 4.12 –	Conversões de NO a N <sub>2</sub> e CO a CO <sub>2</sub> (%) sobre a perovskita LaFe <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> , a 700 °C. Influência da presença de vapor d'água e oxigênio.....	78
FIGURA 4.13 –	Conversões de NO a N <sub>2</sub> e CO a CO <sub>2</sub> (%) sobre a perovskita LaCoO <sub>3</sub> , a 700 °C. Influência da presença de vapor d'água e oxigênio .....	78
FIGURA 4.14 –	Imagem obtida por MEV do carbono C <sub>FLUKA</sub> .....	80
FIGURA 4.15 –	Imagem obtida por MEV do carbono C <sub>BLACK PEARLS</sub> .....	80
FIGURA 4.16 –	Imagem obtida por MEV da sílica pirogênica Aerosil 200 ...	81
FIGURA 4.17 –	Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> dos carbonos C <sub>AEROSIL</sub> e C <sub>SACAROSE</sub> .....	82
FIGURA 4.18 –	Distribuição BJH de tamanho de poros dos carbonos C <sub>AEROSIL</sub> e C <sub>SACAROSE</sub> .....	82
FIGURA 4.19 –	Imagem obtida por MEV do carbono C <sub>AEROSIL</sub> .....	83
FIGURA 4.20 –	Espectros de infravermelho por transformada de Fourier do compósito Aerosil/sacarose e do carbono C <sub>AEROSIL</sub> .....	85
FIGURA 4.21 –	Termogravimetria: (a) compósito Aerosil/sacarose; (b) carbono C <sub>AEROSIL</sub> .....	85
FIGURA 4.22 –	Difratograma de raios X da sílica mesoporosa SBA-15 .....	86
FIGURA 4.23 –	Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> do molde de sílica SBA-15.....	87
FIGURA 4.24 –	Distribuição BJH de tamanho de poros do molde de sílica SBA-15.....	87
FIGURA 4.25 –	Imagem obtida por MEV do molde de sílica SBA-15.....	89
FIGURA 4.26 –	Imagem obtida por MET do molde de sílica SBA-15.....	89
FIGURA 4.27 –	Difratograma de raios X do carbono C <sub>SBA-15</sub> .....	90
FIGURA 4.28 –	Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> do carbono C <sub>SBA-15</sub> .....	91

FIGURA 4.29 –	Distribuição BJH de tamanho de poros do carbono C <sub>SBA-15</sub> .....	91
FIGURA 4.30 –	Imagem obtida por MEV do carbono C <sub>SBA-15</sub> .....	93
FIGURA 4.31 –	Difratogramas de raios X de perovskitas LaFeO <sub>3</sub> e LaFe <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> preparadas por método convencional (citrato) e por nanomoldagem a partir dos carbonos C <sub>FLUKA</sub> , C <sub>BLACK PEARLS</sub> , C <sub>AEROSIL</sub> e C <sub>SBA-15</sub> .....	93
FIGURA 4.32 –	Difratogramas de raios X das perovskitas LaFeO <sub>3</sub> preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos (a) C <sub>FLUKA</sub> ; (b) C <sub>BLACK PEARLS</sub> ; (c) C <sub>AEROSIL</sub> ; (d) C <sub>SBA-15</sub> . Fases identificadas: (P) Perovkita; (L) La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	94
FIGURA 4.33 –	Difratogramas de raios X de perovskitas LaFe <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos (a) C <sub>FLUKA</sub> ; (b) C <sub>BLACK PEARLS</sub> ; (c) C <sub>AEROSIL</sub> ; (d) C <sub>SBA-15</sub> . Fases identificadas: (P) Perovkita; (L) La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (O) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e (F) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	95
FIGURA 4.34 –	Difratogramas de raios X em ângulos menores de perovskitas (a) LaFeO <sub>3</sub> e (b) LaFe <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> preparadas por nanomoldagem a partir do carbono C <sub>SBA-15</sub> .....	97
FIGURA 4.35 –	Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> e distribuição BJH de tamanho de poros de perovskitas (a) LaFeO <sub>3</sub> e (b) LaFe <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> preparadas por método convencional (citrato) .....	98
FIGURA 4.36 –	Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> e distribuição BJH de perovskitas LaFeO <sub>3</sub> nanomoldadas a partir dos carbonos: (a) C <sub>FLUKA</sub> ; (b) C <sub>BLACK PEARLS</sub> ; (c) C <sub>AEROSIL</sub> e (d) C <sub>SBA-15</sub> , e de perovskitas LaFe <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> nanomoldadas a partir dos carbonos: (e) C <sub>FLUKA</sub> ; (f) C <sub>BLACK PEARLS</sub> ; (g) C <sub>AEROSIL</sub> e (h) C <sub>SBA-15</sub> .....	99
FIGURA 4.37 –	Imagens obtidas por MET de perovskitas LaFeO <sub>3</sub> preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos: (a) C <sub>FLUKA</sub> ; (b) C <sub>BLACK PEARLS</sub> ; (c) C <sub>AEROSIL</sub> ; (d) C <sub>SBA-15</sub> .....	101
FIGURA 4.38 –	Imagens obtidas por MET de perovskitas LaFe <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos: (a) C <sub>FLUKA</sub> ; (b) C <sub>BLACK PEARLS</sub> ; (c) C <sub>AEROSIL</sub> ; (d) C <sub>SBA-15</sub> .....	102
FIGURA 4.39 –	Termogravimetria de perovskitas LaFeO <sub>3</sub> nanomoldadas a partir dos carbonos: (a) C <sub>FLUKA</sub> ; (b) C <sub>BLACK PEARLS</sub> ; (c) C <sub>AEROSIL</sub> e (d) C <sub>SBA-15</sub> , e de perovskitas LaFe <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> nanomoldadas a partir dos carbonos: (e) C <sub>FLUKA</sub> ; (f) C <sub>BLACK PEARLS</sub> ; (g) C <sub>AEROSIL</sub> e (h) C <sub>SBA-15</sub> .....	103

FIGURA 4.40 –	Conversão de NO a N <sub>2</sub> (%) sobre perovskitas LaFeO <sub>3</sub> preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos C <sub>FLUKA</sub> , C <sub>BLACK PEARLS</sub> , C <sub>AEROSIL</sub> e C <sub>SBA-15</sub> .....	104
FIGURA 4.41 –	Conversão de CO a CO <sub>2</sub> (%) sobre perovskitas LaFeO <sub>3</sub> preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos C <sub>FLUKA</sub> , C <sub>BLACK PEARLS</sub> , C <sub>AEROSIL</sub> e C <sub>SBA-15</sub> .....	104
FIGURA 4.42 –	Conversão de NO a N <sub>2</sub> (%) sobre perovskitas LaFe <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos C <sub>FLUKA</sub> , C <sub>BLACK PEARLS</sub> , C <sub>AEROSIL</sub> e C <sub>SBA-15</sub> .....	105
FIGURA 4.43 –	Conversão de CO a CO <sub>2</sub> (%) sobre perovskitas LaFe <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos C <sub>FLUKA</sub> , C <sub>BLACK PEARLS</sub> , C <sub>AEROSIL</sub> e C <sub>SBA-15</sub> .....	105
FIGURA 4.44 –	Conversões de NO a N <sub>2</sub> e CO a CO <sub>2</sub> (%) sobre perovskitas LaFeO <sub>3</sub> nanomoldadas a partir dos carbonos: (a) C <sub>FLUKA</sub> ; (b) C <sub>BLACK PEARLS</sub> ; (c) C <sub>AEROSIL</sub> e (d) C <sub>SBA-15</sub> , e de perovskitas LaFe <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> nanomoldadas a partir dos carbonos: (e) C <sub>FLUKA</sub> ; (f) C <sub>BLACK PEARLS</sub> ; (g) C <sub>AEROSIL</sub> e (h) C <sub>SBA-15</sub> . .....	106
FIGURA 4.45 –	Conversão de NO a N <sub>2</sub> (%) para dois ciclos de testes sobre perovskitas LaFeO <sub>3</sub> nanomoldadas a partir dos carbonos: (a) C <sub>FLUKA</sub> ; (b) C <sub>BLACK PEARLS</sub> ; (c) C <sub>AEROSIL</sub> e (d) C <sub>SBA-15</sub> , e de perovskitas LaFe <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> nanomoldadas a partir dos carbonos: (e) C <sub>FLUKA</sub> ; (f) C <sub>BLACK PEARLS</sub> ; (g) C <sub>AEROSIL</sub> e (h) C <sub>SBA-15</sub> . Ciclo 1: símbolos fechados, Ciclo 2: símbolos abertos. ....	108
FIGURA 4.46 –	Conversão de CO a CO <sub>2</sub> (%) para dois ciclos de testes sobre perovskitas LaFeO <sub>3</sub> nanomoldadas a partir dos carbonos: (a) C <sub>FLUKA</sub> ; (b) C <sub>BLACK PEARLS</sub> ; (c) C <sub>AEROSIL</sub> e (d) C <sub>SBA-15</sub> , e de perovskitas LaFe <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> nanomoldadas a partir dos carbonos: (e) C <sub>FLUKA</sub> ; (f) C <sub>BLACK PEARLS</sub> ; (g) C <sub>AEROSIL</sub> e (h) C <sub>SBA-15</sub> . Ciclo 1: símbolos fechados, Ciclo 2: símbolos abertos. ....	109
FIGURA 4.47 –	Conversão de NO e CO (%) a 700 °C após dois ciclos de testes sobre perovskitas LaFeO <sub>3</sub> nanomoldadas a partir dos carbonos: (a) C <sub>FLUKA</sub> ; (b) C <sub>BLACK PEARLS</sub> ; (c) C <sub>AEROSIL</sub> e (d) C <sub>SBA-15</sub> , e de perovskitas LaFe <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> nanomoldadas a partir dos carbonos: (e) C <sub>FLUKA</sub> ; (f) C <sub>BLACK PEARLS</sub> ; (g) C <sub>AEROSIL</sub> e (h) C <sub>SBA-15</sub> . ....	110

**LISTA DE QUADROS**

QUADRO 2.1 –	Principais poluentes atmosféricos e suas fontes (GREENPEACE, 1997).....	7
QUADRO 2.2 –	Principais poluentes atmosféricos e seus efeitos à saúde (SMA, 1997) .....	9
QUADRO 2.3 –	Exemplos de íons que podem ocupar os sítios A ou B da estrutura perovskita (TEJUCA et al., 1989).....	19
QUADRO 2.4 –	Principais perovskitas estudadas como catalisadores para a redução de NO com CO na década de 90 .....	22

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 –	Composição do ar (REEVE, 1999).....	6
TABELA 2.2 –	Limites de tolerância para alguns poluentes atmosféricos (BAIRD, 2004).....	10
TABELA 4.1 –	Valores mássicos nominais dos metais presentes nas perovskitas $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ e $1,0$ ) preparadas pelo método citrato.....	63
TABELA 4.2 –	Valores mássicos experimentais dos metais presentes nas perovskitas $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ e $1,0$ ) preparadas pelo método citrato.....	63
TABELA 4.3 –	Área superficial específica de perovskitas $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ e $1,0$ ) preparadas pelo método citrato .....	67
TABELA 4.4 –	Propriedades texturais dos carbonos $\text{C}_{\text{AEROSIL}}$ e $\text{C}_{\text{SACAROSE}}$ .....	83
TABELA 4.5 –	Distâncias interplanares e parâmetro de célula unitária do arranjo mesoporoso do molde de sílica SBA-15 .....	86
TABELA 4.6 –	Propriedades texturais do molde de sílica SBA-15 .....	86
TABELA 4.7 –	Distâncias interplanares e parâmetro de célula unitária do arranjo poroso do carbono $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ .....	90
TABELA 4.8 –	Propriedades texturais do carbono $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ .....	92
TABELA 4.9 –	Tamanho dos cristais de perovskitas $\text{LaFeO}_3$ e $\text{LaF}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos $\text{C}_{\text{FLUKA}}$ , $\text{C}_{\text{BLACK PEARLS}}$ , $\text{C}_{\text{AEROSIL}}$ e $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ .....	96
TABELA 4.10 –	Propriedades texturais de perovskitas $\text{LaFeO}_3$ e $\text{LaF}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ preparadas por método convencional e por nanomoldagem a partir dos carbonos $\text{C}_{\text{FLUKA}}$ , $\text{C}_{\text{BLACK PEARLS}}$ , $\text{C}_{\text{AEROSIL}}$ e $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ .....	98

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ATG	Análise Termogravimétrica
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CENPES	Centro de Pesquisas da PETROBRAS
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CMK-3	<i>Carbon Mesostructure from Kaist No. 3</i>
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DF	Departamento de Física
DRX	Difração de Raios X
DTP-CO	Dessorção a Temperatura Programada com CO
DTP-NO	Dessorção a Temperatura Programada com NO
DTP-O <sub>2</sub>	Dessorção com Oxigênio a Temperatura Programada
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
EO	Óxido de Etileno
EUA	Estados Unidos da América
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FCC	Craqueamento Catalítico Fluido
FRX	Fluorescência de Raios X
IBILCE	Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas
IV	Infravermelho

JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
KIT-6	<i>Korea Advanced Institute of Science and Technology No. 6</i>
LabCat	Laboratório de Catálise
LT	Limites de Tolerância
MCM -41	<i>Mobil Composition of Matter No. 41</i>
MCM -48	<i>Mobil Composition of Matter No. 48</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MP	Material Particulado
NO <sub>x</sub>	Óxidos de Nitrogênio
PE	Pernambuco
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S/A
PO	Óxido de Propileno
PPG-EQ	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
PR	Paraná
RCS-NH <sub>3</sub>	Redução Catalítica Seletiva com Amônia
RS	Rio Grande do Sul
RTP-H <sub>2</sub>	Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada
SO <sub>x</sub>	Óxidos de Enxofre
SBA-15	<i>Santa Barbara Amorphous No. 15</i>
SMA	Secretaria do Meio Ambiente
SNU-x	<i>Seoul National University</i>
TEOS	Tetraetilortossilicato
SP	São Paulo
TCD	Detector de Condutividade Térmica

TG	Termogravimetria
TLV	<i>Threshold Limit Values</i>
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UK	<i>United Kingdom</i>
UNESP	Universidade Estadual Paulista
UNIVASF	Universidade Federal do Vale do São Francisco
USP	Universidade de São Paulo
VOC's	Compostos Orgânicos Voláteis
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>iii</b>
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	<b>viii</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>ix</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	<b>x</b>
<b><u>CAPÍTULO I</u></b> .....	<b>1</b>
1. INTRODUÇÃO.....	2
<b><u>CAPÍTULO II</u></b> .....	<b>5</b>
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	6
2.1 Poluição Atmosférica e suas Fontes .....	6
2.1.1 Principais Poluentes .....	7
2.1.2 Efeitos Adversos à Saúde Humana.....	8
2.1.3 Limites de Tolerância .....	9
2.1.4 Óxidos de Nitrogênio (NO <sub>x</sub> ).....	10
2.1.5 Fontes Antropogênicas de NO <sub>x</sub> .....	12
2.2 Uso de Processos Catalíticos para o Controle das Emissões de NO <sub>x</sub> ...	13
2.3 Redução Catalítica de NO na Presença de CO .....	14
2.3.1 Catalisadores para Redução de NO com CO.....	15
2.4 Perovskitas.....	17
2.4.1 Uso como Catalisadores para Redução de NO com CO .....	21
2.4.2 Mecanismo de Reação para Redução de NO com CO .....	25
2.4.3 Métodos de Preparação .....	27
2.5 Preparação de Materiais Inorgânicos por Nanomoldagem .....	30
2.5.1 O Carbono e suas Variedades .....	35
2.5.2 Carbonos Mesoporosos .....	36
<b><u>CAPÍTULO III</u></b> .....	<b>39</b>
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40

3.1 Materiais.....	40
3.2 Métodos .....	41
3.2.1 Síntese de Perovskitas pelo Método Convencional .....	41
3.2.2 Síntese da Sílica SBA-15 .....	43
3.2.3 Síntese dos Carbonos Porosos.....	44
3.2.4 Síntese de Perovskitas por Nanomoldagem .....	46
3.2.5 Caracterização dos Materiais .....	47
3.2.5.1 Difração de Raios X (DRX) .....	47
3.2.5.2 Fluorescência de Raios X (FRX).....	49
3.2.5.3 Medidas de Adsorção/Dessorção de N <sub>2</sub> .....	49
3.2.5.4 Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H <sub>2</sub> ).....	52
3.2.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	52
3.2.5.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	53
3.2.5.7 Espectroscopia no Infravermelho (IV) por Transformada de Fourier .....	54
3.2.5.8 Análise Termogravimétrica (ATG).....	54
3.2.6 Testes Catalíticos.....	55
<b><u>CAPÍTULO IV</u></b> .....	<b>57</b>
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	58
4.1 Perovskitas Preparadas por Método Convencional.....	58
4.1.1 Caracterização .....	58
4.1.1.1 Análise Termogravimétrica (ATG).....	58
4.1.1.2 Difração de Raios X (DRX) .....	60
4.1.1.3 Fluorescência de Raios X (FRX).....	63
4.1.1.4 Espectroscopia no Infravermelho (IV) com Refletância Difusa por Transformada de Fourier .....	64
4.1.1.5 Medidas de Adsorção/Dessorção de N <sub>2</sub> .....	67
4.1.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	68
4.1.1.7 Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H <sub>2</sub> ).....	69
4.1.2 Testes Catalíticos.....	71

4.1.2.1 Redução de NO com CO .....	71
4.1.2.2 Influência do Oxigênio e da Água na Redução de NO com CO .....	76
4.2 Carbonos Utilizados como Molde na Síntese das Perovskitas Nanomoldadas .....	79
4.2.1 Carbono Ativado Fluka 05120 e o Negro de Fumo Black Pearls 2000 .....	79
4.2.2 Carbono C <sub>AEROSIL</sub> .....	81
4.2.3 Carbono C <sub>SBA-15</sub> .....	85
4.3 Perovskitas Preparadas por Nanomoldagem .....	93
4.3.1 Difração de Raios X (DRX).....	93
4.3.2 Medidas de Adsorção/Dessorção de N <sub>2</sub> .....	97
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	101
4.3.4 Análise Termogravimétrica (ATG).....	102
4.3.5 Testes Catalíticos.....	104
<b><u>CAPÍTULO V</u></b> .....	<b>111</b>
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>112</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>114</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>115</b>
<b>APÊNDICES</b> .....	<b>129</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>133</b>

# **CAPÍTULO I**

## 1. INTRODUÇÃO

A redução das emissões de gases tóxicos, particularmente os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e dentre eles principalmente o  $\text{NO}$ , é um dos grandes desafios atuais direcionados à preservação do meio ambiente no mundo. Nos Estados Unidos, desde 1970, a *Environmental Protection Agency* (EPA) monitora as emissões de seis dos poluentes mais nocivos à atmosfera – monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ), compostos orgânicos voláteis (VOC's), material particulado (MP) e chumbo. Ao longo dos anos, a liberação de todos esses poluentes no ar diminuiu significativamente, exceto as emissões de  $\text{NO}_x$  que até 2001 aumentaram em torno de 10 % (NATIONAL AIR QUALITY, 2001).

Na maioria das grandes cidades os veículos automotores desempenham um papel fundamental nos níveis de poluição do ar por  $\text{NO}_x$  e constituem sem dúvida as fontes de emissões mais significativas desses gases (ATKINSON, 2000). Embora as indústrias contribuam em menor escala, os  $\text{NO}_x$  por elas gerados são centralizados geralmente em pequenas áreas. Isso pode contribuir consideravelmente para a grande concentração local desses poluentes e para o conseqüente desenvolvimento de diversos problemas ambientais, tais como chuva ácida, formação de *smog* urbano, aquecimento global e enfraquecimento da camada de ozônio (STOCKWELL e KELKAR, 2004). No âmbito das emissões industriais de  $\text{NO}_x$  destacam-se as refinarias de petróleo e nelas especialmente o processo de craqueamento catalítico fluido (FCC). As unidades de FCC podem contribuir com cerca de 50 % do total de  $\text{NO}_x$  emitido em uma refinaria (HARDING et al., 2001).

Nas últimas décadas, diversas tecnologias de controle foram desenvolvidas com o intuito de minimizar o problema da poluição causada por compostos nitrogenados (GÓMEZ-GARCIA et al., 2005). Nesse contexto, a catálise oferece soluções técnicas atrativas e tem se mostrado como uma das ferramentas mais vantajosas e econômicas para o controle das emissões de gases poluentes (INDOVINA et al., 2000). A redução catalítica seletiva com amônia (RCS- $\text{NH}_3$ ) é o processo mais utilizado para o abatimento dos  $\text{NO}_x$  contidos em gases oriundos de

---

unidades industriais (EPLING et al., 2004). Por outro lado, uma alternativa promissora é o uso de CO como agente redutor. A reação de NO com CO é de grande interesse, uma vez que os dois reagentes estão presentes nos gases efluentes de fontes móveis e estacionárias e podem ser removidos simultaneamente (BELESSI et al., 1999). A reação leva a formação de dióxido de carbono e nitrogênio como produtos (WU et al., 2000).

Óxidos mistos com estrutura perovskita apresentam alto potencial para serem utilizados como catalisadores nos processos de redução de NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub>. Tais sólidos podem ser considerados uma alternativa promissora para substituição de catalisadores à base de metais nobres suportados, cujo uso atualmente é predominante. Estes últimos apresentam além de alto custo, alta desativação por enxofre e baixa seletividade a nitrogênio. As perovskitas, por outro lado, podem ser facilmente sintetizadas, com grande flexibilidade de composição, baixo custo e alta estabilidade térmica (PENA e FIERRO, 2001).

Várias perovskitas têm sido estudadas como catalisadores para reação de NO com CO (BELESSI et al., 2000). Os sólidos contendo lantânio, por sua estabilidade termodinâmica em altas temperaturas e comprovada atividade catalítica, são os mais utilizados. A presença de ferro e cobalto como constituintes de tais materiais também é relatada com sucesso na literatura (PETER et al., 2001).

Uma desvantagem que limita a aplicação das perovskitas em processos catalíticos é que elas, quando sintetizadas por métodos convencionais, apresentam baixa área superficial específica (< 10 m<sup>2</sup>/g) (TANAKA e MISONO, 2001). A fim de aumentar a atividade catalítica, otimizando e reduzindo custos na aplicação desses materiais, algumas tentativas têm sido feitas no sentido de se produzir perovskitas com propriedades texturais melhoradas. Contudo, a obtenção de óxidos ternários ou multinários de alta área superficial específica é especialmente difícil, uma vez que sua síntese está associada, em geral, a reações no estado sólido, realizadas em temperaturas elevadas (SCHWICKARDI et al., 2002). Nessas condições pode ocorrer sinterização severa, resultando na formação de partículas grandes e, conseqüentemente, baixa área superficial específica. Alguns métodos de síntese que não envolvem elevadas temperaturas na formação dos óxidos

---

encontram-se descritos na literatura (SHAO et al., 1998, MIZUNO et al., 1986). Embora uma maior área, dá ordem de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , seja alcançada com o uso desses métodos, esta diminui rapidamente quando o sólido é submetido a testes catalíticos em altas temperaturas. Outra possibilidade para aumentar a área exposta desses materiais é a dispersão da perovskita, na forma de uma monocamada ou de nanopartículas, sobre um suporte de alta área superficial (BRADOW et al., 1995). O inconveniente é que as elevadas temperaturas de calcinação, necessárias para formação da fase perovskita, podem provocar reações no estado sólido entre os precursores da perovskita e o suporte. Estudos recentes demonstram que essas inconveniências podem ser superadas pelo uso da técnica de nanomoldagem, uma estratégia de síntese simples que dispensa o uso de reagentes caros e etapas sofisticadas de preparação (ROGGENBUCK et al., 2007).

Diante do contexto exposto, o objetivo principal deste trabalho foi estudar a síntese por nanomoldagem de perovskitas contendo lantânio, ferro e/ou cobalto, com alta área superficial específica, para aplicação na redução catalítica de NO na presença de CO.

Para tal, perovskitas foram obtidas seguindo duas metodologias distintas de preparação. Amostras com composição nominal  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1,0$ ) foram sintetizadas pelo método convencional citrato, utilizando sais de nitratos como precursores inorgânicos. Perovskitas  $\text{LaFeO}_3$  e  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  foram preparadas usando a técnica de nanomoldagem. Dois carbonos comerciais, o carbono ativado Fluka 05120 e o negro de fumo Black Pearls 2000 (Cabot Corporation), e dois carbonos porosos obtidos a partir de sílica pirogênica Aerosil 200 e da sílica SBA-15 foram usados como molde. Difração de raios X (DRX), medidas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , fluorescência de raios X (FRX), redução com hidrogênio a temperatura programada (RTP- $\text{H}_2$ ), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia no infravermelho (IV) por transformada de Fourier e termogravimetria (TG) foram utilizadas para caracterizar os sólidos estudados. A atividade catalítica das perovskitas preparadas foi avaliada na redução de NO a  $\text{N}_2$ , usando CO como agente redutor, na presença e ausência de vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  e/ou  $\text{O}_2$ . A oxidação do CO a  $\text{CO}_2$  sobre esses catalisadores também foi considerada.

---

# **CAPÍTULO II**

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Poluição Atmosférica e suas Fontes

Poluente atmosférico é toda e qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (CONAMA, 1990). Os constituintes gasosos da atmosfera e seus níveis, quando o ar é considerado limpo, são apresentados na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 – Composição do ar (REEVE, 1999).

Constituinte	Composição (%, V/V)	Constituinte	Composição (ppb, V/V)	Constituinte	Composição (ppb, V/V)
N <sub>2</sub>	78,1	Kr	1000	NH <sub>3</sub>	6
O <sub>2</sub>	20,9	H <sub>2</sub>	500	SO <sub>2</sub>	2
Ar	0,934	N <sub>2</sub> O	300	CH <sub>3</sub> Cl	0,5
CO <sub>2</sub>	0,033	CO	100	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,1
Ne	0,002	Xe	90	CCl <sub>4</sub>	0,1
He	0,0005	O <sub>3</sub>	40	CCl <sub>3</sub> F	0,1
CH <sub>4</sub>	0,0002	NO <sub>2</sub> + NO	10-0,001		

Os fatores que determinam o acúmulo de substâncias tóxicas na atmosfera podem ser de ordem natural (aqueles que têm causas nas forças da natureza, como tempestades de areia, queimadas e atividades vulcânicas) ou; antropogênica (causados pelas atividades do homem, como a queima de combustíveis fósseis em indústrias e automóveis e incineração de resíduos). Os fatores antropogênicos são de longe os mais relevantes e podem ser oriundos de fontes estacionárias ou móveis. As fontes estacionárias geram emissões provenientes da queima de óleo cru em indústrias, termoelétricas, incineradores de

resíduos, etc. As fontes móveis, por outro lado, são constituídas pelos diversos meios de transporte, dos quais se podem destacar os caminhões, ônibus e automóveis.

### 2.1.1 Principais Poluentes

Os óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), monóxido de carbono (CO), material particulado (MP) e compostos orgânicos voláteis (VOCs) são, por sua toxicidade e frequência de ocorrência, os principais poluentes que afetam a qualidade do ar que respiramos. As fontes de emissões mais relevantes desses compostos são apresentadas no Quadro 2.1.

QUADRO 2.1 – Principais poluentes atmosféricos e suas fontes (GREENPEACE, 1997).

Poluentes	Principais fontes
$\text{SO}_x$	Combustores, olarias, usinas termoelétricas, refinarias de petróleo, usinas de ferro/aço, indústrias de fertilizantes e plantas químicas.
$\text{NO}_x$	Emissões de veículos, indústrias de fertilizantes e refinarias de petróleo.
CO	Emissões de veículos e oxidação de terpenos (vegetação).
MP	Emissões de veículos, refinarias de petróleo, usinas a gás, geração de eletricidade, incineradores, fábricas de cimento, estufas e fornos.
VOCs	Queima incompleta e evaporação de combustíveis e outros produtos voláteis.

Os compostos poluidores do ar podem apresentar-se na forma de partículas sólidas, aerossóis ou gases e, dividem-se em dois grupos (LEONE e SEINFELD, 1985):

- (i) poluentes primários (CO, NO<sub>x</sub>, HCs, material particulado, etc): emitidos diretamente de fontes identificáveis e;
- (ii) poluentes secundários (ozônio, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nitrato de peróxiacila, etc): produzidos na atmosfera pela interação entre dois ou mais poluentes primários, ou por reação com os constituintes atmosféricos normais, com ou sem fotoativação.

### **2.1.2 Efeitos Adversos à Saúde Humana**

Causar prejuízos à saúde do ser humano é sem dúvida uma das conseqüências mais graves da poluição. Doenças respiratórias como bronquite, rinite e asma levam milhares de pessoas aos hospitais todos os anos e causam um prejuízo econômico de grandes proporções para o mercado de trabalho e sistemas de saúde pública. Pesquisadores europeus que avaliaram os efeitos da poluição do ar em três países (Áustria, Suíça e França), estimam que neles essa seja a causa de 40 mil mortes anuais, metade das quais ligadas diretamente à poluição produzida por veículos automotores (FOLHA DE SÃO PAULO, 2000).

O ar poluído também é apontado como responsável por 25 mil novos casos anuais de bronquite crônica e mais de 500 mil ataques de asma. Esses dados confirmam informações de pesquisas anteriores, realizadas no Reino Unido, que mostraram que a poluição abrevia a vida de 12 a 24 mil pessoas por ano e provoca outras 24 mil internações (FOLHA DE SÃO PAULO, 2000). Os dados brasileiros revelam, também, prejuízos significativos à saúde, em particular de gestantes, crianças e idosos. Um grupo da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo (USP) constatou, em 1997, que a concentração de poluentes atmosféricos em São Paulo, principalmente nos meses de inverno, pode aumentar em até 12 % o risco de mortes por doenças respiratórias (REVISTA FAPESP, 1997).

---

O Quadro 2.2 apresenta os efeitos causados à saúde humana pelos poluentes atmosféricos mais nocivos.

QUADRO 2.2 – Principais poluentes atmosféricos e seus efeitos à saúde (SMA, 1997).

Poluentes	Efeitos sobre a saúde humana
SO <sub>x</sub>	Provocam problemas respiratórios, aumentam a incidência de rinite, faringite e bronquite.
NO <sub>x</sub>	Causam irritação dos olhos e do aparelho respiratório. Têm efeito potencial no desenvolvimento de enfisema.
CO	Fatal em altas doses afeta os sistemas nervoso, cardiovascular e respiratório. Dificulta o transporte de oxigênio no sangue, diminui os reflexos e gera sonolência.
MP	Irrita olhos, nariz e garganta. Provoca náusea e dificuldade respiratória.
VOCs	Causam sonolência, tosse e irritação nos olhos.

### 2.1.3 Limites de Tolerância

Os limites de tolerância (LT), do inglês *threshold limit values* (TLV), estabelecem as concentrações máximas das mais diversas substâncias presentes no ar compatíveis com a salubridade do ambiente ao qual o trabalhador é submetido na sua carga horária de trabalho. Conforme mostra a Tabela 2.2, que apresenta os valores dos limites de tolerância para alguns poluentes do ar, o LT pode ser expresso em ppm ou mg/m<sup>3</sup>.

A legislação brasileira toma como base valores para jornadas de 40 horas semanais de trabalho (BAIRD, 2004). Portanto, se o limite de tolerância for 30 ppm para um determinado poluente, isso significa que em nenhum momento a

concentração dessa substância, deve ultrapassar esse valor no ambiente em que operários atuam por 40 horas semanais.

TABELA 2.2 – Limites de tolerância para alguns poluentes atmosféricos (BAIRD, 2004).

Poluente	LT (ppm)	LT (mg/m <sup>3</sup> )
Monóxido de carbono	39	43
Monóxido de nitrogênio	20	28
Dióxido de nitrogênio	4	7
Dióxido de enxofre	4	10
Aldeído fórmico	1,6	2,3
Aldeído acético	76	140
Ozônio	0,8	-
Material Particulado	-	0,62
Chumbo	-	0,1

#### 2.1.4 Óxidos de Nitrogênio (NO<sub>x</sub>)

Os NO<sub>x</sub> constituem um grupo de gases altamente reativos, cuja composição é formada de nitrogênio e oxigênio em proporções variadas. O óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) são os mais comuns e toxicologicamente significantes. Eles podem ser gerados naturalmente, mediante transformações microbianas no solo ou por descargas elétricas na atmosfera, ou serem decorrentes da atividade humana em vários aspectos (ARMOR, 1997).

Mais de 95 % das emissões de NO<sub>x</sub> apresentam-se sob a forma de óxido nítrico (NO) (HARRISON et al., 1982). O NO é um gás incolor a temperatura ambiente, que quando puro é praticamente inofensivo e não oferece riscos à saúde humana (ARMOR, 1992). Pode, entretanto, oxidar-se facilmente formando dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), através da reação com oxigênio, com ozônio e até com radicais

peróxidos presentes na atmosfera (Equações 2.1, 2.2 e 2.3, respectivamente) (ALLOWAY e AYRES, 1994).



O  $\text{NO}_2$ , por outro lado, é um gás muito tóxico, de odor característico e que acima de 70 °F apresenta tom marrom-avermelhado. Tal como a maioria dos gases irritantes é capaz de induzir alterações permanentes no organismo dos seres humanos, especialmente ao sistema respiratório. A inalação desse gás provoca imediatamente ardência nos olhos, no nariz e nas mucosas em geral. Em caso de intoxicação grave, a inalação provoca edema pulmonar, hemorragias alveolares e insuficiência respiratória, podendo causar morte. Se a exposição for aguda, porém não fatal, aparecerão traqueítes e bronquites crônicas, enfisema pulmonar, espessamento da barreira alvéolo-capilar e broncopneumonias químicas ou infecciosas (ARMOR, 1992).

Além de ter efeito prejudicial e direto sobre a saúde do seres humanos, as emissões de óxidos de nitrogênio contribuem para ocorrência de uma série de sérios problemas ambientais tais como chuva ácida, *smog* urbano, efeito estufa e depleção da camada de ozônio.

Os  $\text{NO}_x$  participam da maioria das reações que ocorrem na atmosfera. Nela, as moléculas que constituem esses gases são rapidamente quebradas e reagem com outras substâncias comumente encontradas no ar (Figura 2.1). No ciclo fotoquímico dos óxidos de nitrogênio (STERN et al., 1973), inicialmente o  $\text{NO}_2$  se decompõe na presença de luz solar, de acordo com a Equação 2.4, produzindo monóxido de nitrogênio ( $\text{NO}$ ) e oxigênio atômico ( $\text{O}$ ). Em seguida, segundo mostra a Equação 2.5, o oxigênio atômico ( $\text{O}$ ) reage com o oxigênio da atmosfera ( $\text{O}_2$ ) e leva a formação de ozônio ( $\text{O}_3$ ). Por fim, o ozônio é decomposto em  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_2$  por uma reação com o  $\text{NO}$  (Equação 2.6) até que o equilíbrio seja alcançado (Equação 2.7).

---

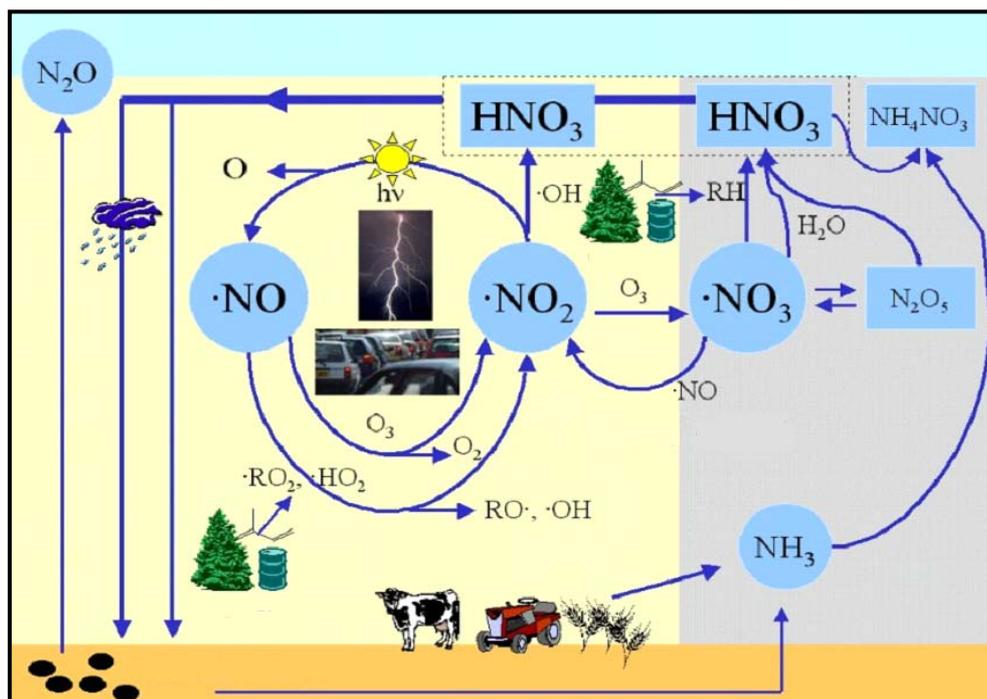


FIGURA 2.1 – Ciclo dos óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) na atmosfera. Fonte: <<http://www.atmosphere.mpg.de/enid/24z.html>>. Acesso em 31 jul. 2008.

### 2.1.5 Fontes Antropogênicas de $\text{NO}_x$

Em 1999, as emissões de  $\text{NO}_x$  no mundo somavam 10 milhões ton/ano provenientes de fatores naturais e 40 milhões ton/ano oriundas de fatores antropogênicos. Esses valores são atribuídos principalmente aos processos que envolvem a combustão de derivados fósseis (ATKINSON, 2000).

Na maioria das grandes cidades, os veículos contribuem significativamente nos níveis de poluição do ar por  $\text{NO}_x$  e constituem sem dúvida as maiores fontes de emissões desses gases. No interior do motor, as altas

temperaturas e o excesso de oxigênio promovem a formação do NO pela oxidação do nitrogênio proveniente dos compostos orgânicos nitrogenados presentes nos combustíveis. No Brasil, em regiões congestionadas como a cidade de São Paulo, o tráfego de veículos corresponde à cerca de 80 a 90 % das emissões de NO<sub>x</sub> (CETESB, 2006).

Além da frota veicular, as indústrias destacam-se cada vez mais como importantes fontes geradoras de NO<sub>x</sub>. As altas temperaturas, aliadas ao excesso de O<sub>2</sub>, geralmente utilizadas nos processos industriais favorecem fortemente a geração desses poluentes. As instalações que se incluem nessas condições são as mais diversas. Quem morar nas proximidades de uma indústria de fertilizantes, por exemplo, corre sério risco de sofrer de uma grande variedade de problemas respiratórios causados pela inalação de óxidos de nitrogênio. Outras fontes industriais preocupantes são as refinarias de petróleo e nelas especialmente as unidades de craqueamento catalítico fluido (FCC). Existe em todo o mundo um número considerável de grandes unidades FCC em operação. Estas são consideradas fontes de alto potencial poluidor, uma vez que durante a queima do coque no regenerador do catalisador de FCC, são geradas e emitidas na atmosfera quantidades significantes de NO<sub>x</sub> e de outros poluentes. Vários países industrializados já adotam regulamentação ambiental específica que restringe rigorosamente a emissão de NO<sub>x</sub> nas refinarias de petróleo (CHENG et al., 1998; ZHAO et al., 1997).

## **2.2 Uso de Processos Catalíticos para o Controle das Emissões de NO<sub>x</sub>**

Nos últimos anos, fortes esforços foram investidos na pesquisa por soluções que minimizem o problema da poluição causado pelas emissões de NO<sub>x</sub>. Nesse cenário, a catálise oferece alternativas econômicas e tecnicamente atrativas.

Segundo Pârvulescu et al. (1998) as reações que resultam na transformação de NO podem ser aceleradas por um grande número de catalisadores e são classificadas em quatro categorias, descritas a seguir.

---

- (i) Redução catalítica seletiva de NO com NH<sub>3</sub>, comum em plantas químicas industriais e estações de geração de energia;
- (ii) redução catalítica de NO na presença de CO e/ou H<sub>2</sub>, típica do controle de poluição automotiva;
- (iii) redução catalítica seletiva de NO na presença de hidrocarbonetos, método que ainda não alcançou uso industrial relevante, e;
- (iv) decomposição direta de NO, no qual se elimina a necessidade do uso de agentes redutores.

A reação de NO com CO é particularmente de grande interesse cinético/industrial, uma vez que os dois reagentes estão presentes nos gases efluentes de fontes móveis e estacionárias e podem ser removidos simultaneamente (BELESSI et al., 1999).

### 2.3 Redução Catalítica de NO na Presença de CO

A reação de NO com CO ocorre de acordo com a Equação 2.8 e gera dióxido de carbono e nitrogênio como produtos (WU et al., 2000).



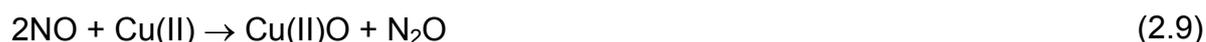
Dada a relevância dessa reação para o controle das emissões de NO<sub>x</sub> em gases de exaustão veiculares o uso de CO como agente redutor já é intensamente estudado (ILIOPOULOU et al., 2004). Os chamados catalisadores de três vias permitem o controle dos NO<sub>x</sub> emitidos nos motores a gasolina convencionais, sempre que a relação ar/combustível é mantida perto da estequiométrica. Atualmente, esses catalisadores são formados por um suporte, geralmente alumina modificada com promotores como óxido de cério, zircônia, céria/zircônia e metais, os mais utilizados são Pd, Pt e Rh. A alumina, por sua vez, é suportada sobre um monolito cerâmico, geralmente de cordeirita (MOULIJN et al., 2003).

---

Durante a redução catalítica de NO com CO o catalisador metálico participa do mecanismo de reação, no qual ele é oxidado pelo NO e reduzido pelo carbono, através de uma transferência de oxigênio do metal oxidado para o carbono. Como consequência, o comportamento do catalisador está relacionado com:

- (i) estado inicial do metal;
- (ii) afinidade do catalisador pelo NO;
- (iii) propriedades redox, isto é, a tendência do catalisador ser oxidado pelo NO e, posteriormente, ser reduzido pelo carbono durante a reação.

Como exemplo, as equações 2.9, 2.10 e 2.11 descrevem resumidamente o mecanismo proposto originalmente por Shelef e Kummer (1972) para redução de NO na presença de CO sobre catalisadores constituídos por óxido de cobre(II) (PÂRVULESCU et al., 1998). O processo ocorre em duas etapas principais: inicialmente o NO é reduzido a N<sub>2</sub>O (Equação 2.9) e posteriormente, ocorre a redução do N<sub>2</sub>O gerado a N<sub>2</sub> (Equação 2.10). Cada uma dessas etapas corresponde a oxidação de um sítio reduzido, na qual o oxigênio do NO é liberado como óxido metálico, que por sua vez, oxida o CO a CO<sub>2</sub> de acordo com a Equação 2.11.



### 2.3.1 Catalisadores para Redução de NO com CO

Na busca por catalisadores ativos na redução de NO com CO os materiais que mais atraem a atenção de pesquisadores são os óxidos metálicos e os metais suportados.

---

Nesse contexto, os catalisadores à base de óxidos metálicos foram os primeiros a serem estudados (KUNG e KUNG, 1985). De acordo com o descrito na literatura por Pârvulescu et al. (1998), Shelef e Kummer (1972) ao preparar óxidos de diferentes metais de transição suportados sobre alumina (95 %) e sílica (5 %) encontraram, para redução de NO com CO, reatividades na seguinte ordem:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CuCr}_2\text{O}_4 > \text{Cu}_2\text{O} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{NiO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MnO} > \text{V}_2\text{O}_5$ . Os experimentos apresentaram uma boa seletividade a  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$  para os catalisadores contendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  suportados. A boa atividade desses óxidos para a reação de NO com CO, na ausência de vapor de água, foi verificada também por Kobilinsky e Taylor (1973). No início da década de 90, óxidos mistos de Cu e Cr suportados em alumina foram investigados por Stegenga et al. (1991) e apresentaram boa atividade mesmo na presença de  $\text{O}_2$ . Posteriormente, Kapteijn et al. (1993) demonstraram que óxidos mistos de Cu e Co suportados em carbono também são muito ativos e seletivos a  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$  em temperaturas acima de 800 K.

A baixa estabilidade de óxidos metálicos suportados levou ao estudo de catalisadores à base de metais nobres suportados. Nesse tipo de material os principais fatores que controlam a redução de NO com CO são temperatura e natureza do metal e do suporte. Além disso, a dispersão e o tamanho das partículas metálicas também são importantes. No que diz respeito à natureza dos metais, ródio, paládio e platina, são os elementos mais empregados, especialmente no controle das emissões automotivas (FUNABIKI et al., 1991). Os catalisadores à base de rutênio também são altamente ativos, mas por apresentar perdas de atividade com a presença de pequenas concentrações de  $\text{O}_2$  seu uso é evitado (KLIMISH e TAYLOR, 1993).

A despeito dos metais nobres, cobre depositado sobre diferentes suportes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc.) também tem sido bastante estudado. Esse elemento, quando bem disperso, pode interagir e ativar a molécula de NO. Como mostra Balkenende et al. (1993), na presença de NO o  $\text{Cu}^\circ$  se oxida rapidamente a  $\text{Cu(I)}$  e em seguida, mas em menor extensão, a  $\text{Cu(II)}$ . Além disso, espécies nitrato e nitrito também são observadas.

---

Estudos a respeito da redução de NO com CO em metais suportados sobre zeólitas indicam que, em geral, a atividade desses materiais é menos efetiva do que aquela apresentada por catalisadores à base de metais suportados em óxidos. Tzou et al. (1991) estudaram a atividade de catalisadores de Pt-Rh/Na-Y e mostraram que na redução de NO com CO, partículas da liga de Pt-Rh<sub>2</sub> incorporadas em zeólitas Na-Y são mais ativas que componentes monometálicos. Segundo Kato et al. (1992), metais nobres (Rh, Pt ou Pd) suportados em zeólitas promovidas com Ti, Mo, V, Cr ou óxidos de W também são ativos para essa reação.

## 2.4 Perovskitas

Óxidos mistos com estrutura perovskita apresentam excelente potencial para serem utilizados como catalisadores em processos de despoluição de gases de exaustão (FORNI et al., 1997; YASUDA et al., 1994). Tais sólidos possuem uma estrutura cristalina bem definida, representada pela fórmula geral ABO<sub>3</sub> (Figura 2.2), na qual o sítio A representa íons de terras raras, metais alcalinos, alcalinos terrosos ou outros íons volumosos, como Pb<sup>+2</sup> e Bi<sup>+3</sup> e o sítio B representa íons de metais de transição dos grupos 3d, 4d ou 5d (KOPONEN et al., 2005; SIMONOT et al., 1997; TEJUCA e FIERRO, 1993).

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. O elemento do sítio A e os oxigênios formam um empacotamento cúbico fechado, no qual B está inserido nos espaços octaédricos. Substituições parciais dos sítios A e B, gerando óxidos complexos, são possíveis e podem produzir uma grande variedade de compostos com diferentes composições (GOLDWASSER et al., 2005; DAI et al., 2004).

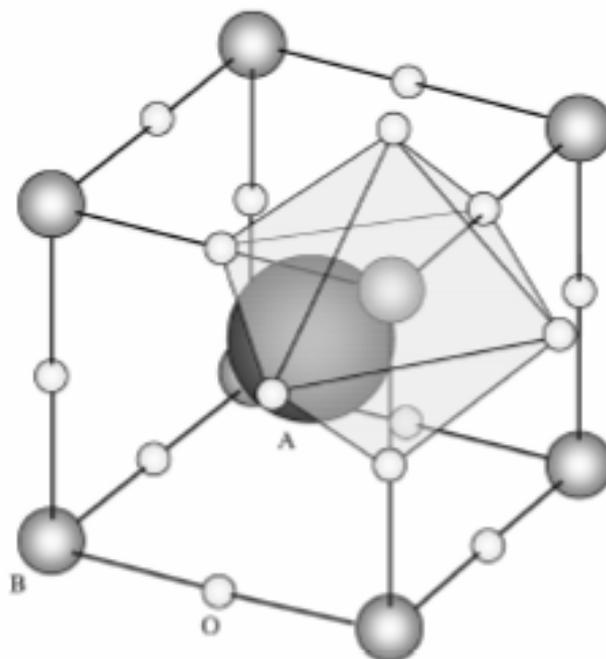


FIGURA 2.2 – Estrutura perovskita ( $ABO_3$ ). ● Sítio A; ● Sítio B; ○ Íons  $O^{2-}$  (TANAKA e MISONO, 2001).

Com base em considerações geométricas, foram definidos os limites toleráveis do tamanho dos íons que formam a estrutura perovskita mediante um fator de tolerância  $t$ , descrito na Equação 2.12, na qual  $R$  é o raio iônico dos íons A, B ou do oxigênio.

$$t = \frac{(R_A + R_B)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.12)$$

A estrutura perovskita se forma quando os valores do fator de tolerância estiverem na faixa de 0,8 a 1,0. Quando  $t$  é aproximadamente igual a 1, a estrutura obtida é a cúbica ideal. Em outras condições, aparecem distorções da estrutura, as mais conhecidas são a ortorrômbica e a romboédrica (ALVAREZ, 1999). Alguns exemplos de íons que podem ocupar os sítios A ou B da estrutura perovskita são apresentados no Quadro 2.3.

QUADRO 2.3 – Exemplos de íons que podem ocupar os sítios A ou B da estrutura perovskita (TEJUCA et al., 1989).

Sítio A (dodecaédrico)		Sítio B (octaédrico)	
Na <sup>+</sup>	Bi <sup>+3</sup>	Li <sup>+2</sup>	Ti <sup>+4</sup>
K <sup>+</sup>	Ce <sup>+4</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Mn <sup>+4</sup>
Rb <sup>+</sup>	Th <sup>+4</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ru <sup>+4</sup>
Ag <sup>+</sup>		Ti <sup>+3</sup>	Pt <sup>+4</sup>
Ca <sup>+2</sup>		V <sup>+3</sup>	Nb <sup>+5</sup>
Sr <sup>+2</sup>		Cr <sup>+3</sup>	Ta <sup>+5</sup>
Ba <sup>+2</sup>		Mn <sup>+3</sup>	W <sup>+6</sup>
Pb <sup>+2</sup>		Fe <sup>+3</sup>	Mo <sup>+6</sup>
La <sup>+3</sup>		Co <sup>+3</sup>	
Pr <sup>+3</sup>		Ni <sup>+3</sup>	
Nd <sup>+3</sup>		Rh <sup>+3</sup>	

Além da relação entre os raios iônicos, outra condição fundamental para formação da estrutura perovskita é a sua eletroneutralidade, isto é, a soma das cargas dos íons A e B deve ser igual ao total de cargas dos ânions O<sup>-2</sup>. Para que isso aconteça, a distribuição de cargas deve ocorrer, por exemplo, da seguinte forma: A<sup>+1</sup>B<sup>+5</sup>O<sub>3</sub>, A<sup>+2</sup>B<sup>+4</sup>O<sub>3</sub> ou A<sup>+3</sup>B<sup>+3</sup>O<sub>3</sub>. Os compostos gerados pelas substituições parciais dos íons A e/ou B podem ser representados pela fórmula geral A<sub>1-x</sub>A'<sub>x</sub>B<sub>1-y</sub>B'<sub>y</sub>O<sub>3±δ</sub>, na qual δ representa o excesso ou a deficiência de oxigênio devido a não estequiometria dessas espécies.

A grande flexibilidade de composição permitida pela estrutura perovskita é de grande importância para a catálise heterogênea, uma vez que a substituição de sítios A e/ou B por outros íons é acompanhada por modificações nas propriedades catalíticas do material (UTAKA et al., 2003). Além disso, vantagens como fácil síntese, baixo custo e elevada estabilidade térmica determinam e justificam o especial interesse atraído por esses materiais nas últimas décadas (LABHSETWAR et al., 2001).

Na estrutura  $ABO_3$  das perovskitas, os íons A são, em geral, cataliticamente inativos. Estudando a relação da atividade catalítica e o fator de tolerância  $t$ , Falcón et al. (2000) verificou que os íons de terras raras somente exercem a função de modificar a ligação B-O, não sendo diretamente envolvidos na reação. Em seus trabalhos, para uma série de soluções sólidas do tipo  $Sm_{0,5}A_{0,5}CoO_3$  (A = Ca, Sr ou Ba) observou-se que a atividade catalítica para a reação de oxidação do CO aumenta com o aumento do fator de tolerância do íon A.

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. Os defeitos estruturais podem alterar algumas propriedades físico-químicas favorecendo, por exemplo, o transporte de íons dentro da estrutura, modificando assim seu desempenho catalítico (TEJUCA e FIERRO, 1993).

Um exemplo do efeito que as vacâncias podem provocar nas propriedades de um material pode ser claramente observado no eletrodo íon-seletivo de estado sólido (HARRIS, 2003). Um caso comum é o eletrodo de fluoreto constituído de um cristal de  $LaF_3$  dopado com  $Eu^{+2}$  ( $EuF_2$ ). Na dopagem, ânions livres são criados dentro do cristal e os espaços por eles gerados são denominados de vacâncias ou lacunas. Dessa forma, um íon fluoreto adjacente pode migrar para um espaço vazio, deixando um novo lugar atrás. Esse efeito é ilustrado na Figura 2.3.

Um efeito semelhante pode ser observado com a presença de vacâncias em óxidos metálicos, incluindo as perovskitas. Porém, nesse caso, ocorre a migração do oxigênio ao invés do  $F^-$ . Na dopagem de  $La_2O_3$  com SrO, por exemplo, ocorre a substituição parcial de íons  $La^{+3}$  por  $Sr^{+2}$  gerando um óxido misto não estequiométrico contendo vacâncias causadas pela deficiência de oxigênio.

---

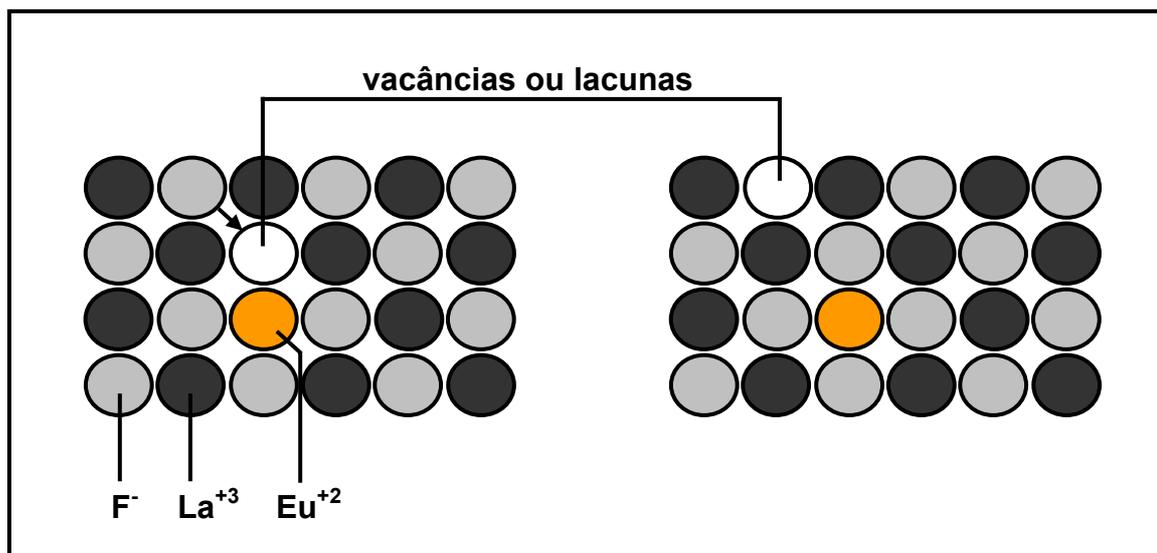


FIGURA 2.3 – Migração de F<sup>-</sup> através da LaF<sub>3</sub> dopada com EuF<sub>2</sub>. A diferença de carga dos íons Eu<sup>+2</sup> e La<sup>+3</sup> gera uma vacância ou lacuna aniônica. Um F<sup>-</sup> vizinho pode migrar de uma lacuna para outro lugar.

#### 2.4.1 Uso como Catalisadores para Redução de NO com CO

Várias perovskitas têm sido estudadas como catalisadores para reação de NO com CO. Os sólidos contendo lantânio, por sua estabilidade termodinâmica em altas temperaturas e comprovada atividade catalítica, são os mais utilizados (PAI et al., 2006).

A substituição parcial dos sítios A e B nesses lantanídeos modificam as propriedades catalíticas de diferentes formas. Sabe-se, por exemplo, que a substituição de íons La<sup>+3</sup>, por Ca<sup>+2</sup>, Sr<sup>+2</sup> ou Ba<sup>+2</sup> aumenta a mobilidade do íon oxigênio e conseqüentemente a redutibilidade do cátion no sítio B. Similarmente, múltiplas substituições nos sítios B, cataliticamente ativos, por outros cátions de metais de transição levam ao aumento da atividade catalítica devido a mudanças de valências e a introdução de defeitos não estequiométricos micro-estruturais na estrutura da perovskita (PAI et al., 2006). No Quadro 2.4 são apresentadas as principais perovskitas constituídas à base de lantânio estudadas como catalisadores para a redução de NO com CO durante a década de 90. De acordo com a literatura, dentre as perovskitas contendo lantânio e elementos da primeira série de metais de

transição, as lantanitas de cobre e ferro são consideradas as mais ativas para redução catalítica de NO com CO (PETER et al., 2001).

QUADRO 2.4 – Principais perovskitas estudadas como catalisadores para a redução de NO com CO na década de 90.

Tipos de Perovskitas	Autores/Ano
LaMnO <sub>3</sub> e La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MO <sub>3</sub> (M = Fe, Co, Mn, Cr, Ni)	Mizuno et al., 1992. Lindstedt et al., 1994. Shen e Weng, 1998.
LaMnO <sub>3</sub> e LaMn <sub>0,99</sub> Pt <sub>0,01</sub> O <sub>3</sub>	Kudo et al., 1990.
La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Al <sub>1-2y</sub> Cu <sub>y</sub> Ru <sub>y</sub> O <sub>3</sub>	Skoglundh et al., 1994.
LaCoO <sub>3</sub>	Öcal et al., 1994. Simonot et al., 1997.
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Co <sub>1-2y</sub> Cu <sub>y</sub> Ru <sub>y</sub> O <sub>3</sub>	Teraoka et al., 1996.
La <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> NiO <sub>4-δ</sub>	Ladavos e Pomonis, 1991. Ladavos e Pomonis, 1992. Ladavos e Pomonis, 1997.
La <sub>1-x</sub> FeO <sub>3</sub>	Belessi et al., 1999.
La <sub>1-x-y</sub> Sr <sub>x</sub> Ce <sub>y</sub> CoO <sub>3</sub>	Maijanen et al., 1991.

Ainda durante os anos 90, Dieckmann e Labrador, acreditando no potencial catalítico e comercial de sólidos do tipo perovskita, patentearam aditivos ao catalisador do processo de craqueamento catalítico fluido contendo em sua constituição perovskitas com composição LnCu<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> e LnMn<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>Cu<sub>z</sub>O<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Nd ou Ce) que atuam efetivamente como material ativo na redução dos NO<sub>x</sub> que se formam durante a etapa de regeneração do catalisador de FCC (DIECKMANN e LABRADOR; 1994, 1996).

Várias perovskitas substituídas, ou não, foram também estudadas na reação de NO na presença de CO nos últimos anos. Belessi et al. (2000) sintetizaram perovskitas  $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$  verificando um aumento significativo na conversão de NO ao substituir cátions  $\text{La}^{+3}$  no sítio A por cátions bivalentes  $\text{Sr}^{+2}$  e tetravalentes  $\text{Ce}^{+4}$ . De acordo com seus resultados, sólidos contendo Sr e Ce são catalisadores muito mais ativos para a redução de NO com CO do que aqueles contendo somente Sr ou Ce. O desempenho catalítico de perovskitas  $\text{SrFeO}_{3-x}$  foi fortemente melhorado pela presença de  $\text{CeO}_2$ . Observou-se, também, uma correlação direta entre a porcentagem de fases contendo Fe na estrutura cristalina  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_z$  e sua atividade catalítica. Análises de dessorção de  $\text{O}_2$  e NO a temperatura programada confirmaram que a atividade catalítica desses materiais está relacionada às posições dos defeitos na estrutura do catalisador (por exemplo, vacâncias de oxigênio).

Peter et al. (2001) tentaram preparar perovskitas do tipo  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  e medir sua atividade catalítica na redução de NO com CO. Embora a estrutura perovskita não tenha sido obtida com sucesso, os resultados mostraram que sistemas do tipo  $\text{LaCu}_{1-x}+\text{LaFe}_x$  são muito ativos nessa reação. Foi observado um efeito sinérgico entre o cobre e o ferro. A atividade catalítica foi melhorada por um fator de 3, quando o conteúdo de ferro era de 30 % nesses sistemas ternários. Esse comportamento foi atribuído ao aumento da concentração de cobre metálico na superfície do catalisador. Além disso, concluiu-se que a atividade e a acessibilidade dos sítios de Cu metálico variam da mesma forma quando o Cu no sistema  $\text{LaCu}_{1-x}+\text{LaFe}_x$  é gradualmente substituído por Fe, com um valor máximo de x igual a 0,3.

A redução catalítica de NO com CO sobre perovskitas do tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+})\text{O}_{3\pm\delta}$  (x = 0; 0,15; 0,3; 0,4; 0,6; 0,7; 0,8 e 0,9) foi estudada por Leontiou et al. (2003). Análises de espectroscopia Mössbauer mostraram que a substituição gradual de La por Sr nesses sólidos resulta na transformação de  $\text{Fe}^{+3}$  para  $\text{Fe}^{+4}$ , existindo a presença da fase  $\text{SrFe}^{+4}\text{O}_3$  na estrutura da perovskita. Os resultados obtidos indicam que a atividade catalítica desses materiais decresce com o grau de substituição de lantânio por estrôncio, que provoca o aumento da porcentagem de  $\text{Fe}^{+4}$  na fase cristalina  $\text{SrFeO}_3$ . Os sólidos mais ativos foram aqueles que

---

apresentaram menores teores de  $\text{Fe}^{+4}$  e maiores quantidades de  $\text{Fe}^{+3}$ . Leontiou et al. (2004) investigaram também a cinética da reação NO com CO em perovskitas contendo La, Sr e Mn. Foi observado que a mobilidade do oxigênio desempenha um papel importante na reação. Testes catalíticos para redução de NO com CO sobre perovskitas substituídas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}})\text{O}_{3\pm\delta}$  foram realizados na faixa de temperatura de 220 a 560 °C. A atividade desses materiais decresceu linearmente com a substituição de La por Sr e com o aumento gradual da razão  $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ .

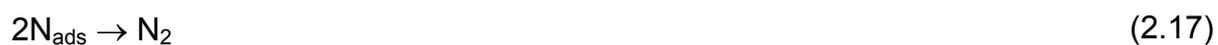
Zhu et al. (2005) preparam perovskitas  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (0; 0,5 e 1,0) pelo método citrato e testaram sua atividade catalítica na reação de NO com CO. Os catalisadores foram caracterizados por medidas de DTP- $\text{O}_2$ , RTP- $\text{H}_2$  e voltametria cíclica. Os resultados mostraram que o desempenho catalítico desses materiais foi fortemente dependente do número de vacâncias de oxigênio resultantes da incorporação de Sr na estrutura. Dos sólidos testados,  $\text{LaSrCuO}_4$  apresentou a melhor atividade.

Mais recentemente, Zhang et al. (2006) estudaram perovskitas com composição nominal  $\text{LaFe}_{1-x}(\text{Cu,Pd})_x\text{O}_3$  e verificaram que a atividade catalítica da perovskita binária  $\text{LaFeO}_3$  pode ser consideravelmente melhorada pela substituição parcial de Fe por 20 % de Cu. Com essa composição nominal a conversão de NO a  $\text{N}_2$ , a 350 °C e uma velocidade espacial de  $50.000 \text{ h}^{-1}$ , foi de 74 % enquanto que a conversão de CO foi de 72 %. A mistura reacional consistiu de 3000 ppm de NO e 3000 ppm de CO diluídos em He. A maior atividade das perovskitas após a incorporação de Cu na sua estrutura foi atribuída a maior facilidade de geração de vacâncias aniônicas, que desempenham um papel fundamental na adsorção e dissociação de moléculas de NO. Além disso, a redutibilidade do Fe no sólido  $\text{LaFeO}_3$  foi também substancialmente melhorada depois da incorporação de Pd em sua estrutura, apresentando picos de redução em temperatura bastante baixas, em torno de 78 °C. As excelentes propriedades redox do sólido  $\text{LaFe}_{0,97}\text{Pd}_{0,03}\text{O}_3$  o levou apresentar um ótimo comportamento na redução de NO e oxidação do CO em temperaturas na faixa de 300 a 500 °C.

---

## 2.4.2 Mecanismo de Reação para Redução de NO com CO

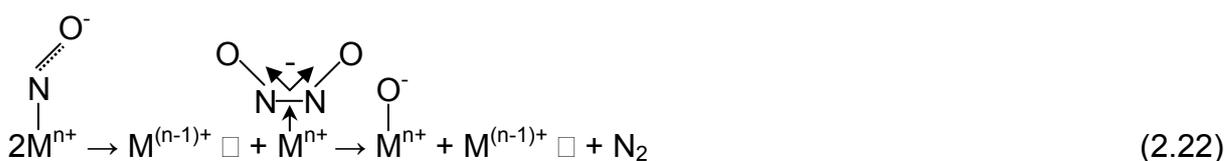
Ladavos e Pomonis (1992) consideram que a reação entre o óxido nítrico e o monóxido de carbono na superfície de perovskitas corresponde à seqüência de processos elementares representada a seguir pelas Equações 2.13, 2.14, 2.15, 2.16, 2.17, 2.18, 2.19 e 2.20.



Segundo esses autores, em temperaturas de até 350 °C, a redução catalítica de NO com CO sobre perovskitas é controlada pelo oxigênio gerado pela decomposição do óxido nítrico (Equação 2.14). Por outro lado, acima de 350 °C o processo é controlado pela reação do  $\text{CO}_{\text{ads}}$  com  $\text{O}_{\text{ads}}$ , descrita na Equação 2.16.

Em baixas temperaturas, a superfície das perovskitas é coberta por  $\text{NO}_{\text{ads}}$  (que se dissocia com dificuldade) e  $\text{N}_2\text{O}_{\text{ads}}$ . Em altas temperaturas, a dissociação do NO adsorvido ocorre rapidamente e nessas condições a superfície do sólido é recoberta principalmente pelo  $\text{O}_{\text{ads}}$ .

De acordo com Zhang et al. (2006), em baixas temperaturas a dissociação das espécies NO adsorvidas ocorrendo sobre a perovskita e produzindo  $N_2O$  e  $N_2$  é a etapa determinante para redução catalítica de NO com CO. As duas reações paralelas descritas nas Equações 2.21 e 2.22, com  $N_2O$  e  $N_2$  como produtos, foram adotadas para representar a dissociação do NO quimissorvido ocorrendo sobre a superfície reduzida da perovskita. O CO pode ser oxidado por espécies  $M^{n+}O^-$ , como descrito na Equação 2.23, junto com a regeneração de vacâncias aniônicas por uma dissociação contínua do NO.



Nas equações 2.21, 2.22 e 2.23, M é a espécie metálica no sítio B ou B', n o número de oxidação do metal e  $\square$  representa uma vacância aniônica.

A reação entre CO e  $N_2O$ , bem como a decomposição de  $N_2O$ , são aceleradas pelo aumento da temperatura. Como resultado todo o  $N_2O$  gerado durante a dissociação do NO pode ser rapidamente consumido e a reação ocorrendo em elevadas temperaturas é aquela descrita pela Equação 2.8 (ZHANG et al., 2006).

### 2.4.3 Métodos de Preparação

A síntese de óxidos mistos do tipo perovskita é, em geral, realizada em altas temperaturas (normalmente acima de 900 K), iniciando-se com a decomposição dos precursores dos cátions que ocuparão os sítios A e B da estrutura. A reação incompleta para gerar a fase  $ABO_3$  pode formar óxidos isolados do tipo  $AO_x$  e  $BO_x$  (TEJUCA e FIERRO, 1993). A obtenção da estrutura perovskita como uma fase única, sem a presença de óxidos segregados, depende fortemente do método de preparação.

Várias rotas de síntese encontram-se descritas na literatura. Para escolher o melhor procedimento é necessário ter bem claro a que fim se destina o óxido que se deseja obter. Para o uso desses materiais como catalisadores a técnica ideal deve produzir sólidos com excelentes propriedades catalíticas, além de ser altamente reprodutível, de forma que permita a comparação de propriedades de diferentes sistemas. As propriedades texturais, os estados de oxidação dos cátions e a estequiometria do oxigênio, dependem em grande parte da rota de síntese.

Os métodos convencionais de preparação utilizam, em geral, misturas de constituintes óxidos, hidróxidos e/ou carbonatos. Esses precursores geralmente possuem grandes tamanhos de partículas e requerem, para gerar um material homogêneo e constituído por uma só fase, procedimentos de preparação que fazem uso de repetidas etapas de misturas, aquecimentos prolongados e elevadas temperaturas. Desvantagens como baixa área superficial e controle limitado da micro-estrutura inerente aos processos a altas temperaturas, tentam ser minimizadas através da preparação dos precursores por métodos sol-gel ou co-precipitação de íons metálicos com agentes precipitantes, tais como hidróxidos, cianetos, carbonatos, íons citrato, etc. (TWU E GALLAGHER, 1993).

De um modo geral, os métodos de síntese mais utilizados para obtenção de perovskitas podem ser diferenciados entre aqueles que fazem uso de reações no estado sólido, através da simples mistura de precursores, e aqueles que são realizados por via úmida, dos quais se destacam a co-precipitação, o processo

---

sol-gel e o método citrato (ou Pechini) (WEST, 1997). As características mais relevantes de cada um dos métodos citados serão descritas sucintamente a seguir.

- Mistura de Óxidos – Consiste basicamente de uma reação sólido-sólido. Inicia-se com uma mistura mecânica de óxidos simples que é posteriormente submetida a elevadas temperaturas (geralmente maiores que 1273 K) para completar a transformação das fases precursoras. É um método amplamente utilizado por ser bastante simples e de baixo custo. Entretanto, possui a desvantagem de produzir óxidos com caráter multifásico, com grande distribuição de tamanho de partículas e conseqüentemente baixas áreas superficiais. Devido à perda de estequiometria, causada pela volatilização dos reagentes em temperaturas elevadas, a reprodutibilidade do método é dificultada. O método cerâmico, assim denominado por ser muito aplicado na preparação de materiais cerâmicos, embora apresente a nomenclatura de mistura de óxidos, também pode utilizar hidróxidos e/ou carbonatos como reagentes de partida.
  - Co-precipitação – Baseia-se na preparação de soluções homogêneas, comumente constituídas de nitratos como sais de partida (em razão de sua elevada solubilidade). A precipitação simultânea e estequiométrica dos cátions em solução geralmente é realizada usando hidróxidos, oxalatos ou carbonatos como agentes precipitantes (LIU et al., 2002). Um sólido insolúvel é formado a partir da solução precursora. O precipitado obtido deve ser filtrado, lavado e calcinado para promover a formação da estrutura perovskita. A qualidade do produto final é diretamente associada a um rígido controle de pH, de temperatura e do tipo e concentração de reagentes. Mudanças de pH, do tipo de solvente ou a adição de um ânion precursor de sal insolúvel favorecem a precipitação simultânea. A fim de minimizar a formação de aglomerados, os precipitados normalmente são submetidos a tratamentos de lavagem com líquidos orgânicos, já que estes reduzem as forças capilares presentes nos precipitados durante a secagem.
-

- Método sol-gel – Baseia-se na agregação de partículas coloidais ou polimerização de precursores em solução. Apresenta vantagens como melhor controle de pureza e estequiometria, maior flexibilidade para formar filmes e novas composições e maior facilidade para controlar o tamanho das partículas. O termo *sol* designa a formação de uma dispersão em meio líquido, formada por partículas com diâmetros típicos de 1 a 100 nm. A expressão *gel* refere-se à estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que se forma no meio reacional. Os géis coloidais são resultantes da aglomeração de partículas primárias geradas devido à alteração das condições físico-químicas da suspensão. Os géis poliméricos, por outro lado, são preparados a partir de dispersões, nas quais se promovem reações de polimerização (HIRATSUKA et al., 1995).
  - Método Citrato ou Pechini – Foi sugerido para aumentar a área superficial dos sólidos sintetizados, uma vez que esta depende fortemente da temperatura de calcinação. Através desse método um óxido misto com estrutura perovskita bem cristalina pode ser obtido em temperaturas na faixa de 600 a 700 °C. Outros procedimentos usuais de preparação requerem altas temperaturas de calcinação, em geral maiores que 1000 °C, para obtenção da fase perovskita (MARCHETTI e FORNI, 1998). O processo de síntese ocorre em fase líquida e consiste inicialmente na formação de quelatos estáveis entre os cátions metálicos, dissolvidos como sais numa solução aquosa homogênea, e um ácido carboxílico (tipicamente ácido cítrico). A adição de um poliálcool (normalmente etilenoglicol) provoca facilmente a esterificação do composto, havendo liberação de gases nitrosos (NO<sub>x</sub>) juntamente com a formação de água, que é posteriormente eliminada por aquecimento. Terminada a evaporação do excesso de água, o aquecimento e o meio ainda aquoso proporcionam a polimerização do composto. Os íons metálicos apresentam-se uniformemente distribuídos sobre toda a rede polimérica resultante. Em posterior tratamento térmico ocorre nova perda de massa na qual o etilenoglicol abandona a corrente polimérica, restando apenas a estrutura que contém os íons metálicos (HAYAKAWA et al., 1997). O método citrato se destaca em relação aos outros procedimentos de síntese por garantir a
-

obtenção de sólidos com composição química reprodutível, granulometria controlada, estrutura cristalina estável e alta pureza.

O preparo de perovskitas a partir de soluções apresenta duas grandes vantagens: melhor homogeneidade e reatividade. Como consequência o produto desejado pode ser obtido com partículas de tamanhos menores e mais reativas (TWU e GALLAGHER, 1993).

## 2.5 Preparação de Materiais Inorgânicos por Nanomoldagem

Desde 1970, nos processos de despoluição de gases de exaustão, as perovskitas vêm sendo descritas como substituintes promissores dos catalisadores à base de metais nobres (ZHANG et al., 2006). No entanto, as baixas áreas superficiais específicas ( $< 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) por elas apresentadas, quando preparadas por métodos convencionais de preparação, limitam sua eficiência nos processos catalíticos (GIANNAKAS et al., 2004).

Diversos métodos alternativos de preparação foram pesquisados na tentativa de se obter perovskitas com propriedades texturais melhoradas (GIANNAKAS et al., 2006). As estratégias de sínteses mais estudadas são baseadas nas técnicas sol-gel (LIVAGE et al., 1988) ou métodos de microemulsão (WEIDENKAFF, 2004). Em geral, esses métodos requerem grandes quantidades de líquidos orgânicos, reagentes e/ou precursores caros, além de complexas seqüências de preparação. Contudo, estudos recentes demonstram que essas inconveniências podem ser superadas pelo uso de uma estratégia de síntese simples baseada na técnica de nanomoldagem (ROGGENBUCK et al., 2007).

No preparo de compostos inorgânicos por nanomoldagem (do inglês *nanocasting*), os materiais são formados nos espaços fornecidos pelos vazios de um sólido poroso, denominado molde rígido (WAKAYAMA et al., 2001; VALDÉS-SOLÍS e FUERTES, 2006). Após a síntese do material, a estrutura do molde é

---

seletivamente removida e o produto inorgânico obtido. A técnica envolve basicamente três etapas:

- (i) infiltração nos vazios do molde poroso de uma solução contendo os precursores do composto inorgânico;
- (ii) tratamento térmico sob atmosfera controlada do molde impregnado para converter o precursor infiltrado no material inorgânico e,
- (iii) remoção do molde poroso por dissolução ou por oxidação em temperaturas elevadas.

Dois tipos de molde rígidos são geralmente utilizados para a síntese de materiais inorgânicos pela técnica de nanomoldagem: sílica ou carbonos porosos (YANG et al., 2005; SOLER-ILLIA et al., 2002). A conectividade dos poros do molde afeta diretamente a estrutura do sólido obtido. Quando o molde poroso consiste de uma fase sólida completamente contínua e de um sistema contínuo de poros (p.ex. carbonos ativados ou sílica gel), o material inorgânico obtido deve apresentar uma estrutura 3D contendo poros confinados. O produto é uma réplica da estrutura do molde e pode ser designado de material nanoestruturado. Para obtenção de tais nanoestruturas é necessário que o grau de preenchimento dos poros do molde pela solução contendo os precursores metálicos seja alto.

Moldes porosos cuja porosidade é de poros não conectados (p. ex. sílica MCM-41) produzirão estruturas sem poros confinados, constituídas de pequenas partículas (< 100 nm). Esses materiais podem ser denominados de nanoparticulados. A preparação por nanomoldagem de materiais inorgânicos, em geral, é ilustrada na Figura 2.4.

Em muitos casos é difícil determinar se o sólido obtido é uma nanoestrutura ou um agregado de nanopartículas. Valdés-Solís e Fuertes (2006) sugerem que o melhor critério para diferenciar esses materiais é a presença ou a ausência de uma estrutura porosa. Essa característica pode ser revelada pela interpretação de isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> e análises de microscopia eletrônica de transmissão.

---

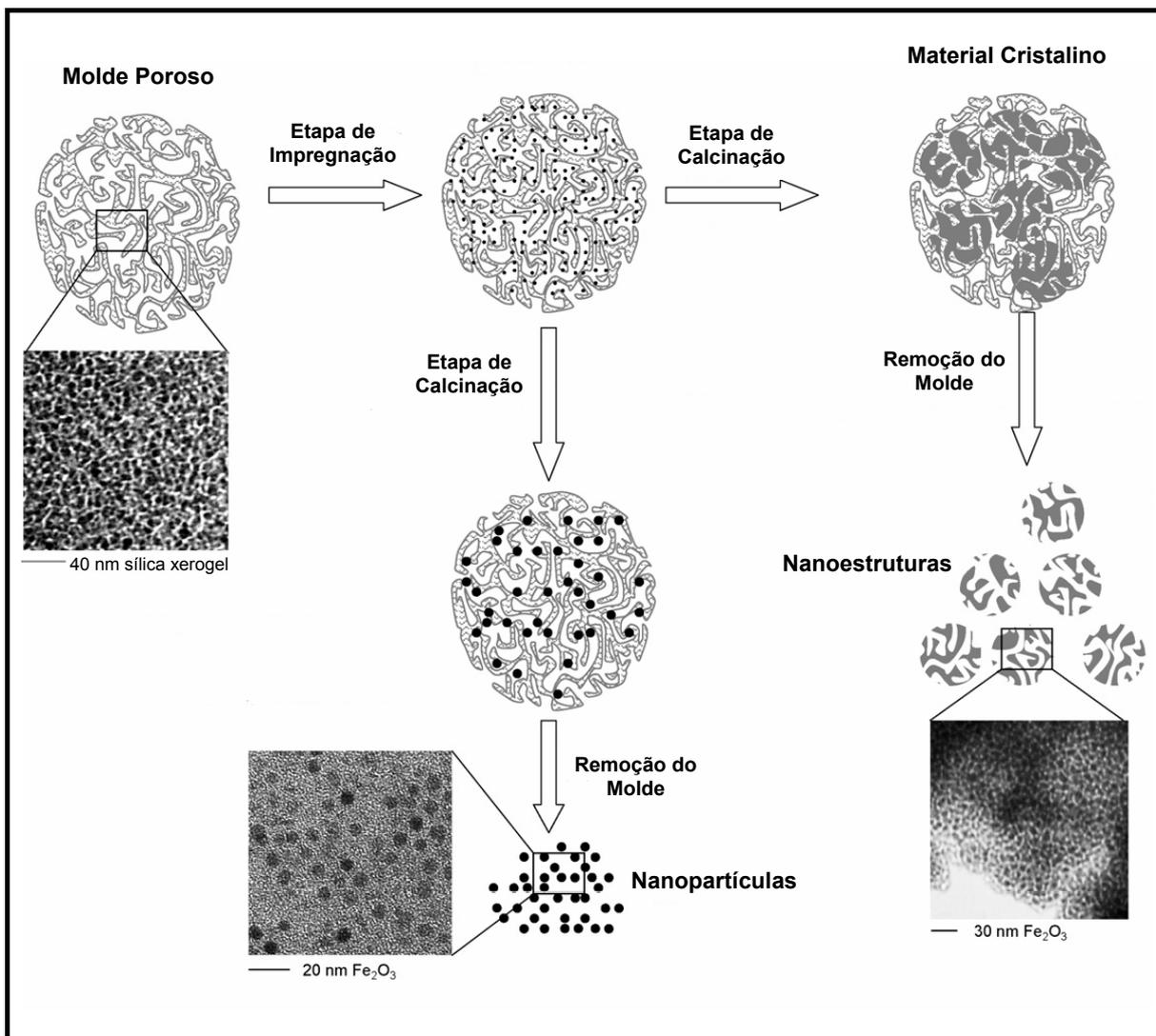


FIGURA 2.4 – Rotas de preparação de materiais inorgânicos por nanomoldagem (VALDÉS-SOLÍS e FUERTES, 2006).

Na técnica de nanomoldagem, o fato de a síntese ocorrer em nanoespaços confinados restringe a sinterização das partículas e possibilita a preparação de materiais com altas áreas superficiais específicas. Desse modo, diversos compostos inorgânicos com propriedades texturais melhoradas podem ser obtidos apesar das elevadas temperaturas normalmente necessárias para sua formação.

Schwickardi et al. (2002) prepararam por nanomoldagem vários materiais inorgânicos de diversas composições usando diferentes carbonos ativados como molde rígido. Para todas as sínteses realizadas foi consistentemente observado que o uso da técnica de nanomoldagem resultou na obtenção de

amostras com área superficial específica substancialmente maior (4-20 vezes) que as apresentadas por sólidos preparados pela decomposição direta de sais de nitrato. As propriedades texturais do produto final foram fortemente influenciadas pelo tipo de carbono usado como molde. Os carbonos utilizados nesses experimentos foram o Fluka 05120, Darco KB-B (Aldrich) e Fluka 03866. Os óxidos simples  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtidos apresentaram áreas superficiais de 100, 171 e 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente. O óxido misto do tipo perovskita  $\text{LaFeO}_3$  também foi preparado e obtido com área superficial consideravelmente maior (em torno de 50  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Zhu et al. (2003) prepararam um óxido simples  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nanoestruturado usando a sílica mesoporosa SBA-15 como molde. O material obtido apresentou área superficial específica de 58  $\text{m}^2/\text{g}$  e constituiu uma réplica inversa do arranjo hexagonal de poros da SBA-15. As sílicas SBA-15 e SBA-16, também foram usadas como molde por Tian et al. (2003) para preparar nanotubos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e nanoesferas de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , respectivamente. As áreas superficiais obtidas foram de 137  $\text{m}^2/\text{g}$  para os nanotubos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e 123  $\text{m}^2/\text{g}$  para as nanoesferas ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ).

Nos últimos anos, vários estudos foram realizados utilizando o carbono poroso CMK-3, obtido a partir da sílica SBA-15, como molde rígido na síntese por nanomoldagem de óxidos metálicos nanoestruturados. Os materiais inorgânicos obtidos apresentaram, por vezes, uma estrutura ordenada como no caso do  $\text{MgO}$  (ROGGENBUCK e TIEMANN, 2005) ou relativamente ordenada como no caso da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (KANG et al., 2004). Entretanto, a maioria dos óxidos obtidos mostrou ser constituída por nanoestruturas não organizadas, exibindo áreas superficiais na faixa de 64 a 310  $\text{m}^2/\text{g}$ .

A Figura 2.5 ilustra a síntese por nanomoldagem do  $\text{MgO}$  mesoporoso preparado por Roggenbuck e Tiemann (2005) a partir do carbono CMK-3. O material produzido exibiu alta estabilidade térmica e estreita distribuição de tamanho de poros, em torno de 5,6 nm, apresentando área superficial específica de 306  $\text{m}^2/\text{g}$  e volume de poro de 0,51 mL/g.

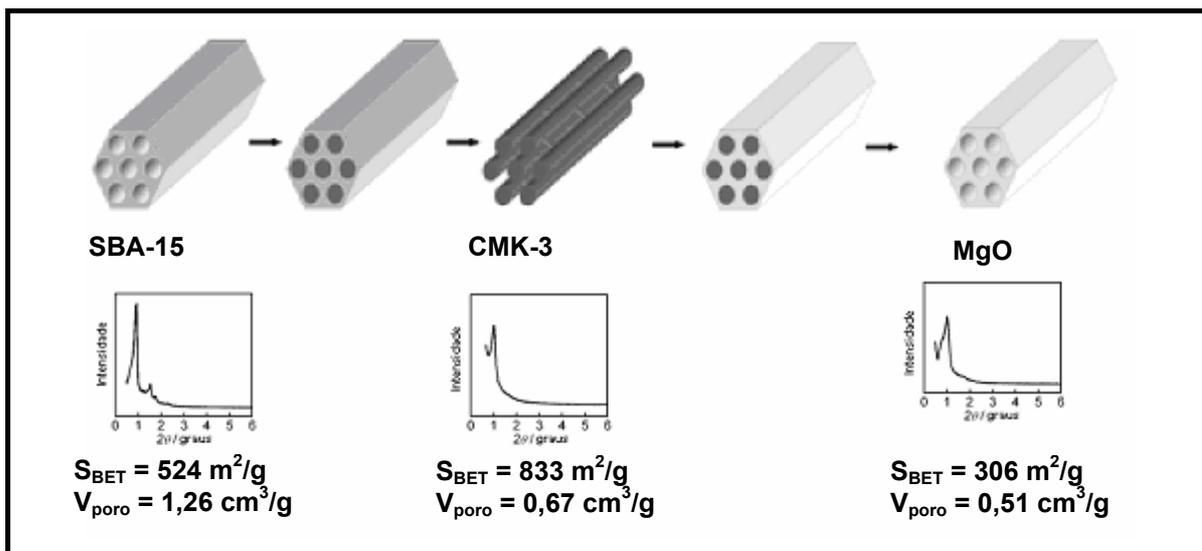


FIGURA 2.5 – Esquema representativo da formação do óxido de magnésio mesoporoso ordenado via nanomoldagem seqüencial (ROGGENBUCK e TIEMANN, 2005).

Xia e Mokaya (2005) nanomoldaram esferas de óxidos metálicos cristalinos usando esferas de um carbono mesoporoso como molde rígido. Notavelmente, apenas um ciclo de infiltração foi necessário para introduzir os precursores metálicos nos poros do molde de carbono. A remoção do carbono por calcinação (500-600 °C) resultou em óxidos metálicos com morfologia predominantemente esférica, indicando a replicação da morfologia original do carbono. Os óxidos obtidos (titânia, zircônia, alumina e magnésia) apresentaram estruturas altamente cristalinas e áreas superficiais específicas relativamente elevadas. Os valores de área superficial foram particularmente altos para alumina (212  $m^2/g$ ) e para titânia (100  $m^2/g$ ). Óxidos mistos do tipo  $MgO-Al_2O_3$  e  $MgTiO_3$  também foram relativamente bem formados com morfologia esférica e apresentaram áreas superficiais de 154 e 322  $m^2/g$ , respectivamente.

Roggenbuck et al. (2007) prepararam céria mesoporosa por nanomoldagem, usando o carbono CMK-3 como estrutura molde. O material obtido apresentou poros uniformes com diâmetros de 5 nm em um arranjo bidimensional hexagonal periódico, com paredes cristalinas e porosidade interpartícula. A área superficial específica verificada foi de 148  $m^2/g$ . Testes catalíticos revelaram que o óxido mesoporoso  $CeO_2$  apresenta atividade catalítica, na decomposição do metanol, substancialmente maior que a exibida por amostras não porosas desse mesmo óxido.

Mais recentemente, Zhu et al. (2008) prepararam por nanomoldagem uma série de óxidos mistos  $\text{CuCeO}_2$ , com diferentes teores de cobre, através da replicação da sílica KIT-6. Soluções mistas de nitratos de  $\text{Cu(II)}$  e  $\text{Ce(III)}$  foram usadas como fonte de metais. Os produtos obtidos exibiram altas áreas superficiais específicas e elevado volume de poros, independente do teor de cobre incorporado no óxido final. Os valores de áreas superficiais apresentadas por todas as composições preparadas foram superiores a  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ . O excelente desempenho catalítico mostrado por esses materiais na oxidação do CO foi associado em grande parte as suas propriedades texturais melhoradas e a elevada dispersão das partículas de cobre sobre a matriz de céria.

### 2.5.1 O Carbono e suas Variedades

O carbono é o nono elemento químico mais abundante na natureza e encontra-se combinado em centenas de milhares de compostos, dentre os quais se inclui a totalidade das substâncias orgânicas (SOLOMONS, 1996). Está presente, em todas as espécies vivas, animais e vegetais, e nos resíduos fósseis, como o carvão e o petróleo. Na forma não-combinada, o carbono elementar, ou livre, constitui o componente predominante de vários produtos com grande importância industrial, dentre eles o coque, o carvão vegetal, o grafite, o carbono ativado e o negro de fumo. Tais produtos são utilizados em uma ampla gama de aplicações, cabendo mencionar o uso como redutor na produção de metais; como material básico na fabricação de componentes elétricos (p. ex., eletrodos e escovas de motores); na purificação de ar, água e de produtos alimentícios e farmacêuticos diversos.

O carbono ativado (ou carvão ativado) é aquele que foi tratado com oxigênio para abrir milhares de pequeninos poros entre os átomos (BANSAL e GOYAL, 2005). O uso de técnicas de fabricação especiais gera sólidos altamente porosos com áreas superficiais que, em geral, situam-se na faixa de 300 até  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ . O uso de carbonos ativados como molde rígido para preparação de compostos inorgânicos por nanomoldagem é de grande interesse. A principal vantagem desses

---

materiais, quando comparados com outros tipos de molde, é o fato de serem comercialmente disponíveis, com preços acessíveis e com uma ampla faixa de propriedades estruturais e texturais. Contudo, ao usar carbonos ativados como molde, deve-se ficar atento a reatividade do carbono e as interações da matriz carbonácea com os precursores do material inorgânico.

Uma outra variedade popular de carbono é o chamado negro de fumo. Este, também conhecido como negro de carbono (do inglês *black carbon*), é constituído por partículas finamente divididas, e é obtido por decomposição térmica (pirólise) ou combustão parcial de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos. O negro de fumo possui duas propriedades que definem a maioria absoluta das suas aplicações; elevado poder de pigmentação e capacidade de em mistura com borrachas elevar substancialmente a resistência mecânica desses materiais (BANSAL e GOYAL, 2005).

### **2.5.2 Carbonos Mesoporosos**

Desde o final da década de 90, carbonos porosos vêm sendo sintetizados a partir de matrizes regularmente estruturadas, tais como as zeólitas e sílicas mesoporosas (YANG et al., 2003; INAGAKI et al., 2004; VINU e ARIGA, 2005). Nos últimos anos, esses materiais contendo nanoporos preparados a partir de matrizes inorgânicas de sílicas ordenadas, têm atraído bastante atenção por conta de sua versatilidade e variedades de seletividade de forma. Tais características são interessantes para o uso em uma grande variedade de sistemas, por exemplo, separação por cromatografia, catalisadores, nanoreatores, eletrodos de baterias, capacitores, dispositivos para estocagem de energia e aparelhos biomédicos.

Os carbonos porosos dotados de estruturas regulares são geralmente obtidos pela técnica da nanomoldagem. Seguindo essa metodologia, Kyotani et al. (1997) prepararam com sucesso carbonos com ampla distribuição de microporos. Os primeiros carbonos mesoporosos relatados na literatura foram sintetizados por Ryoo et al. (1999) usando sacarose como fonte carbonácea e sílicas mesoporosas (MCM-

---

48, SBA-1 e SBA-15) como matriz de origem. (ou molde rígido). Esses carbonos receberam a nomenclatura CMK-x (RYOO et al., 1999; JUN et al., 2000; JOO et al., 2001; SOLOVYOV et al., 2002). Lee et al. (1999) relataram, independentemente e algum tempo depois, uma classe similar de carbonos mesoporosos bem ordenados denominados SNU-x (HAN et al., 2003).

A Figura 2.6 ilustra a síntese de carbonos mesoporosos por nanomoldagem. Nesse procedimento, uma fonte carbonácea, como a sacarose, é inicialmente impregnada na estrutura de uma matriz mesoporosa (sílica), seguida pela carbonização e remoção do molde, resultando em um carbono mesoporoso nanoestruturado.

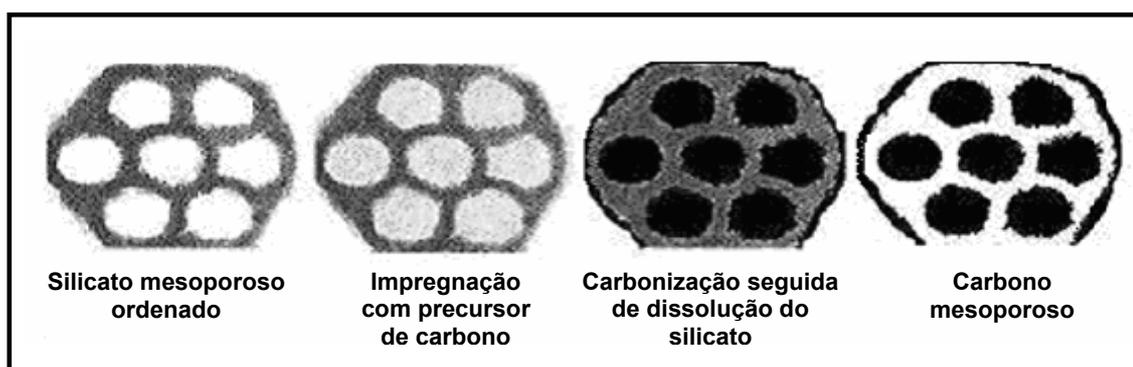


FIGURA 2.6 – Síntese de carbonos mesoporosos por nanomoldagem (RYOO et al., 1999).

A estrutura da matriz de sílica (ou molde) desempenha um papel fundamental para a qualidade do material mesoporoso obtido, uma vez que o carbono replicado deve possuir uma fase contínua para manter sua estrutura. A sílica mesoporosa MCM-48, de fase cúbica, por conta de sua geometria de poros contínua e tridimensional é um dos moldes mais apropriados para obter um carbono mesoporoso representativo (Figura 2.7). A MCM-41, por outro lado, apesar de pertencer à mesma família de materiais mesoporosos, não é indicada para o processo de replicagem devido à natureza unidimensional de seu sistema hexagonal de canais com poros não interconectados.

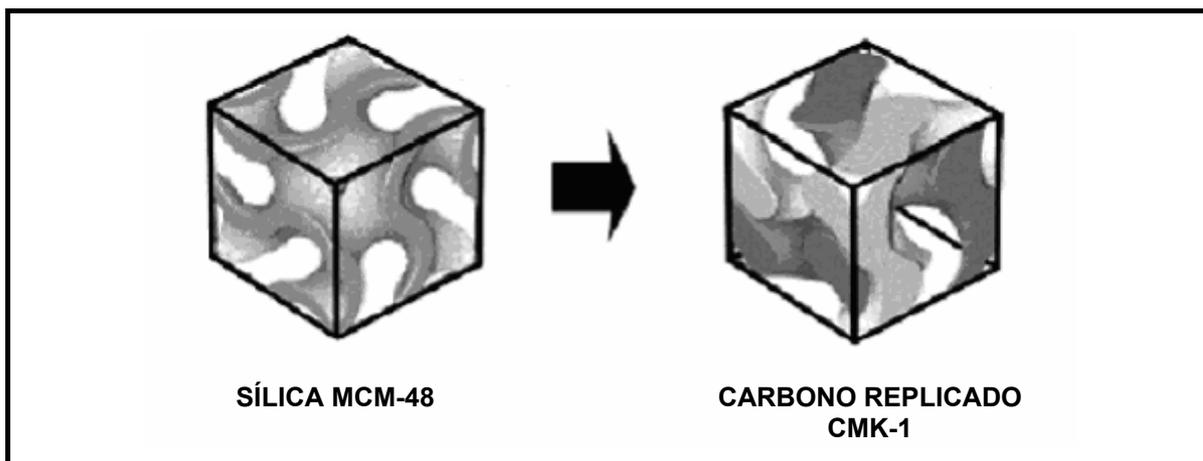


FIGURA 2.7 – Síntese por nanomoldagem do carbono CMK-1 a partir da MCM-48 (VINU et al., 2006).

Embora a SBA-15 (sílica mesoporosa) possua um arranjo hexagonal de poros cilíndricos similar ao da MCM-41, a interconectividade de seus canais mesoporosos com microporos, também presentes em sua estrutura, permite a preservação do arranjo regular do carbono (Figura 2.8). O carbono obtido a partir da sílica SBA-15 é denominado CMK-3 (VINU et al., 2006) e é, como relatado no item 2.2.4, um dos mais utilizados como molde rígido na síntese por nanomoldagem de materiais inorgânicos.

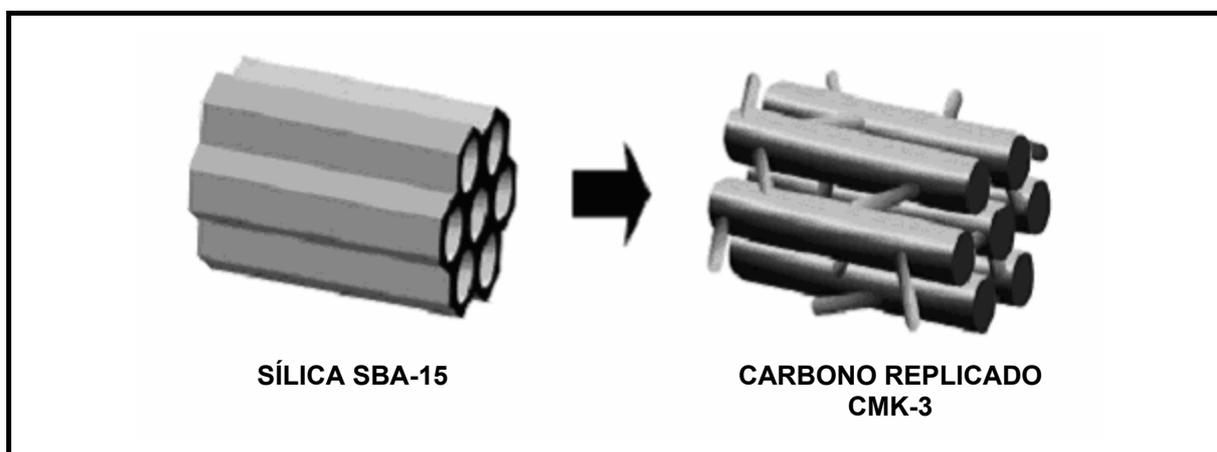


FIGURA 2.8 – Síntese por nanomoldagem do carbono CMK-3 a partir da SBA-15 (VINU et al., 2006).

# **CAPÍTULO III**

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão descritos os principais materiais e métodos utilizados na realização das etapas experimentais envolvidas neste trabalho.

#### 3.1 Materiais

Para a síntese das perovskitas, da sílica SBA-15 e dos carbonos C<sub>SBA-15</sub> e C<sub>AEROSIL</sub> foram utilizados os seguintes reagentes:

- Nitrato de Lantânio Hexahidratado,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka,  $\geq 99.0\%$ );
- Nitrato de Ferro Nonahidratado,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Fluka,  $\geq 97.0\%$ );
- Nitrato de Cobalto Hexahidratado,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Riedel-de Haën,  $\geq 99.0\%$ );
- Ácido Cítrico Monohidratado,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Vetec,  $95.0\%$ );
- Etilenoglicol,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (Synth,  $99.5\%$ );
- Água desionizada,  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- Pluronic (P123),  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  (BASF);
- Tetraetilortossilicato, TEOS (Aldrich,  $98\%$ );
- Ácido Sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Synth,  $95-98\%$ );
- Sacarose,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (Aldrich);
- Aerosil 200 (Degussa);
- Ácido Fluorídrico, HF (Vetec,  $40\%$ );
- Etanol, EtOH (J.T. Backer,  $99.95\%$ );
- Carbono ativado Fluka 05120 (Fluka);
- Black Pearls 2000 (Cabot Corporation).

Para a realização dos testes catalíticos os gases utilizados foram monóxido de carbono (CO) com balanço em hélio (AGA, 1:99); monóxido de nitrogênio (NO), com balanço em hélio (AGA, 1:99); e oxigênio ( $\text{O}_2$ ), com balanço em hélio (AGA, 5:95).

---

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Síntese de Perovskitas pelo Método Convencional

Perovskitas com composição  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1,0$ ) foram obtidas, de maneira convencional, segundo o método citrato (TAKEHIRA et al., 1995). Inicialmente prepararam-se soluções contendo sais de nitrato dos respectivos metais. Sais de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  foram usados como precursores metálicos. Posteriormente, acrescentou-se ácido cítrico e em seguida etilenoglicol em quantidades equimolares. A mistura foi agitada em temperatura ambiente por alguns minutos e o excesso de água foi evaporado em estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  até a formação de um material com aspecto esponjoso ( $\sim 24$  horas). O material seco foi desaglomerado e, em seguida, submetido a tratamento térmico sob fluxo de ar em duas etapas:  $550\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h e  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 h (taxa de aquecimento de  $4\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ). A Figura 3.1 apresenta o diagrama esquemático do processo. As soluções precursoras e o material de aspecto esponjoso obtido após a etapa de secagem em estufa são ilustrados na Figura 3.2.

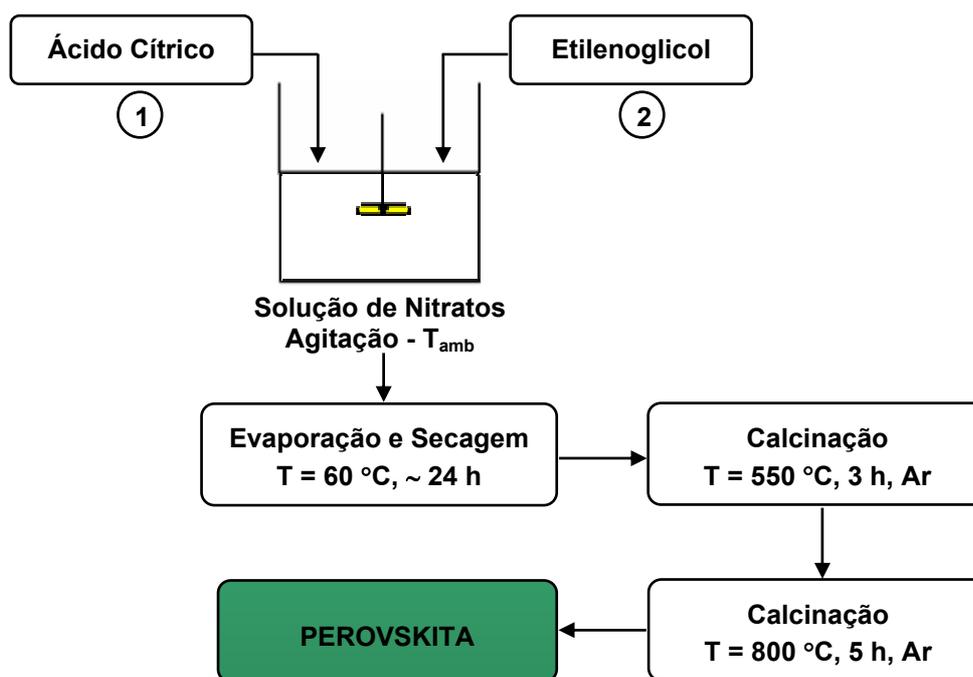
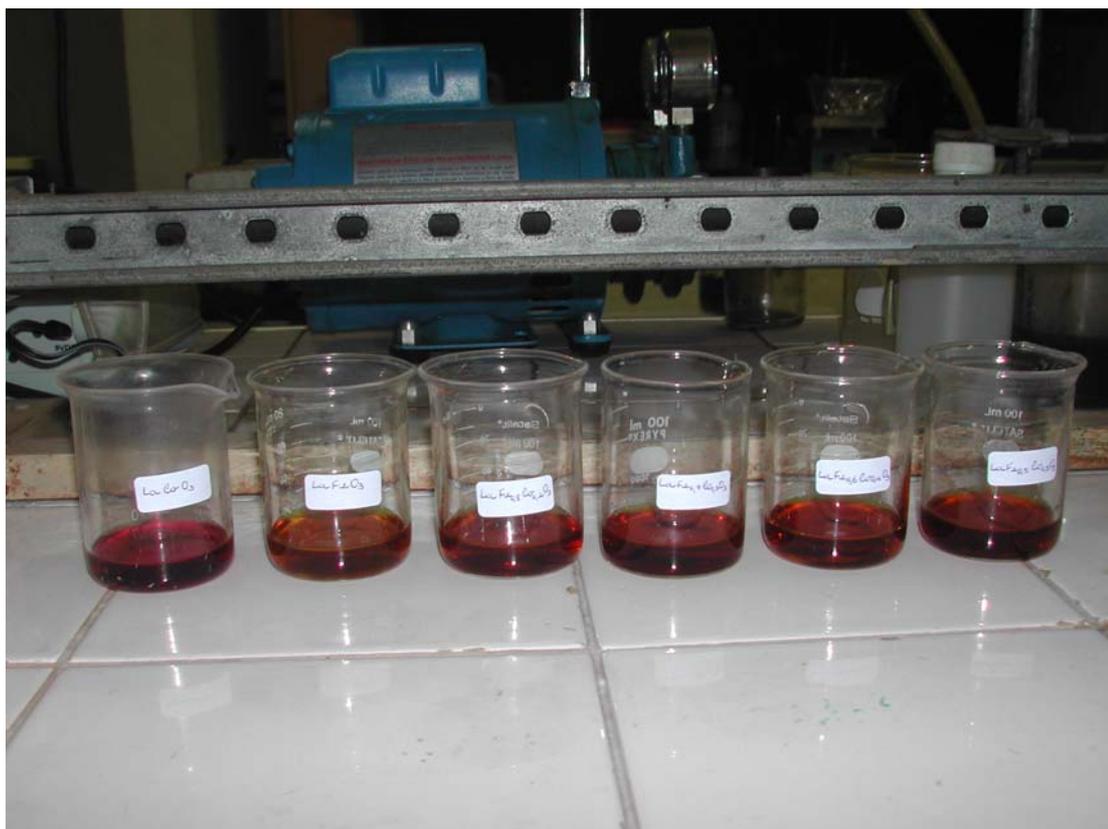


FIGURA 3.1 – Esquema de preparação de perovskitas pelo método citrato.



(a)



(b)

FIGURA 3.2 – Preparação de perovskitas pelo método citrato: (a) solução precursora; (b) material de aspecto esponjoso obtido após secagem em estufa.

### 3.2.2 Síntese da Sílica SBA-15

A sílica mesoporosa SBA-15 foi sintetizada seguindo o procedimento descrito por Campos (2005) (Figura 3.3). Inicialmente, Pluronic P123, um tribloco copolímero contendo óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO) na razão empírica de  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ , foi dissolvido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluído. A completa dissolução do Pluronic P123 foi promovida por agitação magnética durante 24 h em temperatura ambiente. Posteriormente, adicionou-se a fonte de silício, tetraetilortossilicato (TEOS), e deixou-se a mistura sob agitação por 10 min. A composição molar da mistura reacional foi de  $1 \text{ SiO}_2 : 0,02 \text{ P123} : 3,1 \text{ H}_2\text{SO}_4 : 200 \text{ H}_2\text{O}$ . Essa mistura foi em seguida mantida sob condições de refluxo a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h e, posteriormente, a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por mais 24 h. O sólido precipitado foi retirado por filtração, lavado com água desionizada, seco em estufa a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h e tratado termicamente em uma primeira etapa a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h sob atmosfera de nitrogênio (para a retirada da água adsorvida nos poros do material) e, numa segunda etapa, à temperatura de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , na qual o sólido foi mantido sob fluxo de ar por 20 h para queima do surfactante ocluído no interior dos poros da SBA-15. A taxa de aquecimento adotada em ambas as etapas do tratamento térmico foi de  $2 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ .

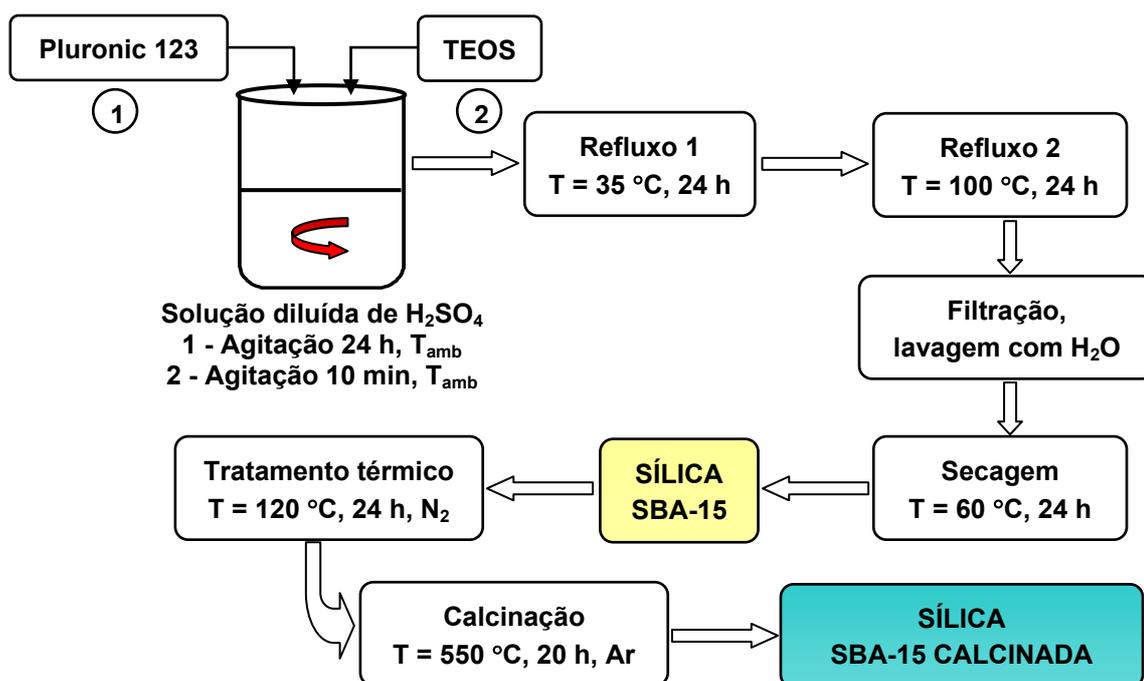


FIGURA 3.3 – Esquema de preparação da sílica SBA-15.

### 3.2.3 Síntese dos Carbonos Porosos

- Carbono C<sub>AEROSIL</sub>

O carbono poroso C<sub>AEROSIL</sub> utilizado na síntese de perovskitas por nanomoldagem foi preparado seguindo o método de Yu et al. (2001) levemente modificado. Sílica pirogênica Aerosil 200 (Degussa), constituída por esferas de sílica agregadas com diâmetro médio de 12 nm, foi utilizada como molde. Primeiramente, o molde de sílica foi embebido com uma solução aquosa concentrada de sacarose e ácido sulfúrico (0,1 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 1 g de sacarose). A mistura foi homogeneizada com o auxílio de uma espátula e posteriormente deixada em repouso para secagem à temperatura ambiente por 24 h e subsequente a 100 °C durante 5 h (taxa de aquecimento de 1 °C.min<sup>-1</sup>). A etapa de impregnação com sacarose foi repetida para que se promovesse o completo preenchimento dos poros do molde de sílica. O compósito Aerosil/sacarose foi carbonizado sob atmosfera de N<sub>2</sub> a 800 °C por 5 h (taxa de aquecimento 1 °C.min<sup>-1</sup>), dando origem ao compósito Aerosil/carbono. A parte inorgânica desse último compósito foi dissolvida com ácido fluorídrico (20 % m/m). Após lavagem com água desionizada, o molde de carbono foi seco a 100 °C. O carbono poroso obtido por fim foi denominado C<sub>AEROSIL</sub>. Uma parte da solução aquosa concentrada de sacarose e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi, também, seca e posteriormente carbonizada sob as mesmas condições, mas na ausência de sílica. O carbono assim obtido foi denominado C<sub>SACAROSE</sub>. As principais etapas da síntese por nanomoldagem do carbono C<sub>SACAROSE</sub> são apresentadas na Figura 3.4.

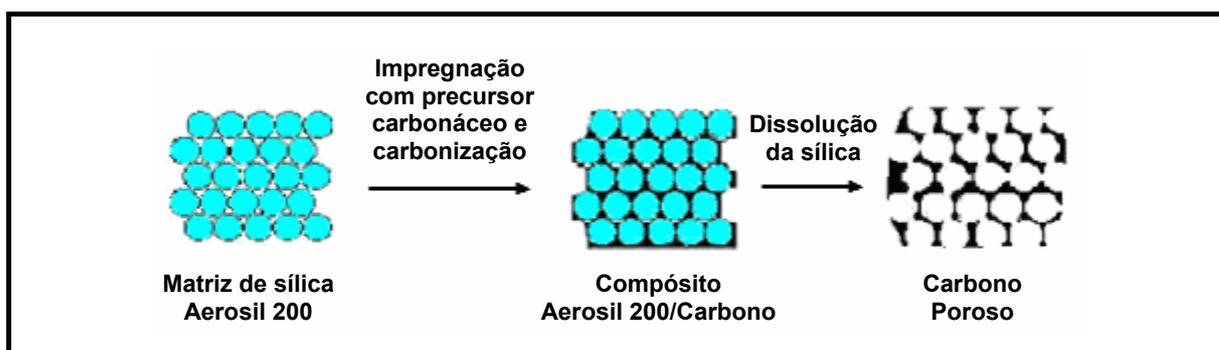


FIGURA 3.4 – Principais etapas da preparação por nanomoldagem do carbono poroso C<sub>AEROSIL</sub>.

**• Carbono C<sub>SBA-15</sub>**

O carbono poroso obtido a partir da sílica mesoporosa SBA-15 calcinada (preparada conforme procedimento descrito nos itens 3.2.2) foi preparado, também, seguindo o procedimento descrito por Yu et al. (2001), levemente modificado. Primeiramente, a sílica mesoporosa foi submersa em uma solução de sacarose (60 % m/m) por aproximadamente 48 h, até os aglomerados tornarem-se transparentes. Posteriormente, esses aglomerados foram separados por filtração e lavados com uma pequena quantidade de etanol para a remoção da sacarose da superfície. O composto sílica/sacarose foi seco a 100 °C por 24 h (taxa de aquecimento de 1 °C/min). Em seguida, esse procedimento foi novamente repetido, porém adicionando-se às amostras de sílica uma solução de sacarose (60 % m/m) contendo ácido sulfúrico na relação 0,1 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para cada 1 g de sacarose. Nesse caso, os aglomerados não foram lavados com etanol, seguindo direto para a etapa de secagem. O sólido resultante foi carbonizado sob fluxo de nitrogênio a 800 °C por 5 h (taxa de aquecimento de 1 °C/min). Após a carbonização, a sílica foi dissolvida em ácido fluorídrico (20 % m/m) e o carbono poroso obtido foi retirado da suspensão por filtração, lavado com água desionizada e seco a 110 °C por 20 h. O carbono assim obtido foi denominado C<sub>SBA-15</sub>. As principais etapas da síntese por nanomoldagem do carbono C<sub>SBA-15</sub> são apresentadas na Figura 3.5.

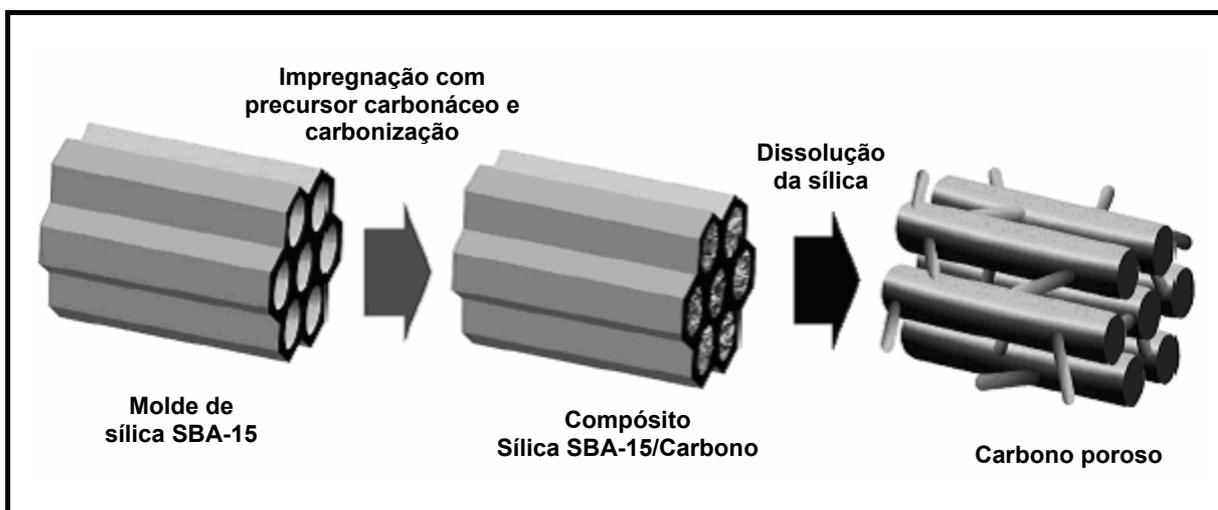


FIGURA 3.5 – Principais etapas da preparação por nanomoldagem do carbono poroso C<sub>SBA-15</sub>.

### 3.2.4 Síntese de Perovskitas por Nanomoldagem

Inicialmente, prepararam-se soluções aquosas precursoras de perovskitas com composição nominal  $\text{LaFeO}_3$  e  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ , conforme o procedimento descrito no item 3.2.1. Em seguida, os carbonos comerciais Fluka 05120 ( $C_{\text{FLUKA}}$ ) e Black Pearls 2000 ( $C_{\text{BLACK PEARLS}}$ ) e os carbonos preparados a partir da sílica Aerosil 200 e da sílica SBA-15,  $C_{\text{AEROSIL}}$  e  $C_{\text{SBA-15}}$ , respectivamente, foram embebidos com essas soluções. Sua infiltração nos poros dos carbonos foi promovida através de agitação magnética por um período de 1 h. O excesso de água das misturas foi evaporado em estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por cerca de 24 h. Os materiais secos foram desaglomerados e, posteriormente, submetidos a tratamento térmico para obtenção dos compósitos perovskita/carbono. O procedimento foi realizado sem fluxo de ar e em duas etapas:  $550\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h e  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 h (taxa de aquecimento de  $4\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Por fim, os moldes de carbonos foram completamente removidos por oxidação a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 h (taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), sob fluxo de ar. A Figura 3.6 apresenta o diagrama esquemático do processo.

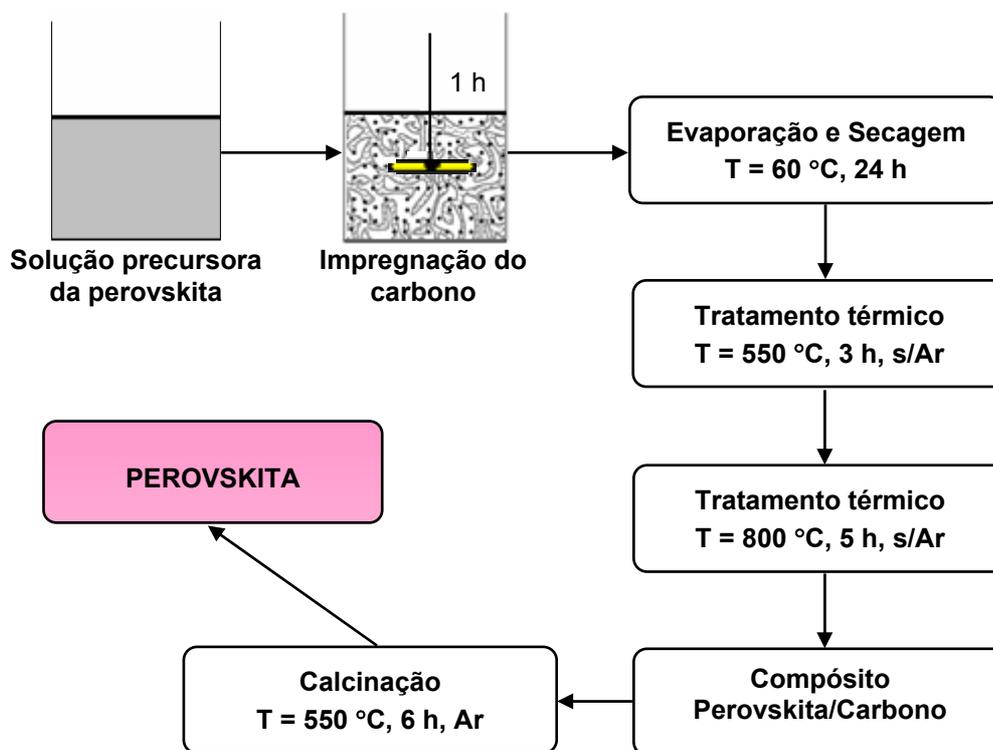


FIGURA 3.6 – Esquema da preparação de perovskitas por nanomoldagem.

### 3.2.5 Caracterização dos Materiais

Difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), medidas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, redução com hidrogênio a temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia no infravermelho (IV) por transformada de Fourier e análises termogravimétricas (ATG) foram utilizadas, quando oportuno, para caracterizar a sílica Aerosil 200, a sílica SBA-15, os carbonos e as perovskitas preparadas.

#### 3.2.5.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma ferramenta bastante utilizada para identificar e caracterizar catalisadores. Uma das suas mais importantes aplicações é a determinação qualitativa das fases presentes numa amostra. Se o material analisado é cristalino, cada conjunto de planos atômicos no sólido gera um pico de difração característico (SAAVEDRA, 1995). A técnica, como o próprio nome indica, é baseada no fenômeno de interferência de ondas espalhadas por um 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 analisado, que então os difrata em um determinado ângulo. Os raios difratados são detectados e transformados em sinais. O registro dos sinais emitidos é representado em um gráfico, que mostra a intensidade dos sinais, expressa em contagens por segundo (cps), em função do ângulo 2θ de varredura. A difração de raios X é uma técnica que estuda a estrutura de um sólido em nível atômico e, em planos de distância reticular *d*, obedece a condição de reflexão dada pela lei de Bragg (Equação 3.1). Na Equação 3.1,  $\lambda$  é o comprimento de onda, *d* a distância interplanar e  $\theta$  o ângulo de Bragg.

$$\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \tag{3.1}$$

Neste trabalho, as análises de DRX foram realizadas utilizando o método do pó em um difratômetro Rigaku Multiflex com tubo de Cu e filtro de Ni, operando com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ; 40 kV; 40 mA). A velocidade do goniômetro foi de  $0,5^\circ(2\theta).\text{min}^{-1}$ , com variação do ângulo  $2\theta$  na faixa de 15 a  $90^\circ$ . As fases cristalinas foram identificadas de acordo com os padrões de referência do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* – JCPDS (1994). O tamanho dos cristais foi calculado com base na fórmula de Scherrer, representada na Equação 3.2 (Cullity, 1967), na qual  $t$  é o tamanho do cristal,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios X (Cu-K $\alpha$ ),  $B$  a largura meia altura do pico de maior intensidade e  $\theta$  o ângulo de Bragg.

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos(\theta)} \quad (3.2)$$

O parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso  $a_0$  da sílica SBA-15 e do carbono C<sub>SBA-15</sub> foi calculado de acordo com a Equação 3.3, na qual  $d_{hkl}$  é a distância interplanar relativa ao plano (hkl),  $a$  o parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso relativo a esse plano e  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = 4 \left( \frac{h^2 + hk + l^2}{3a^2} \right) \quad (3.3)$$

Após os cálculos das distâncias interplanares, obtidos pela lei de Bragg (Equação 3.1), e dos parâmetros  $a$  para cada plano das células unitárias (Equação 3.3), utilizou-se o método de Debye-Scherrer (Cullity, 1967) para obter o parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso  $a_0$  do material analisado. Seguindo esse método, plotou-se um gráfico dos valores de  $a$  para cada plano das células unitárias *versus*  $\text{sen}^2(\theta)$  e em seguida fez-se um ajuste linear, obtendo-se o valor de  $a_0$  no ponto no qual a reta cruza o eixo das ordenadas.

### 3.2.5.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

A fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente em uma determinada amostra (LAKOWICZ, 2006). Nesta técnica, usa-se uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância que se pretende analisar. A radiação gama emitida pela fonte é absorvida pelos átomos da substância através do efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estado excitado. Os elétrons deslocados do átomo através do efeito fotoelétrico situam-se, com elevada probabilidade, nos níveis K ou L da camada eletrônica. Quando o átomo sai do estado de excitação, são emitidos fótons correspondentes às transições eletrônicas  $L \rightarrow K$ ,  $M \rightarrow K$  ou  $M \rightarrow L$ . O espectro de energia correspondente a essas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo assim sua identificação. Nas análises químicas por fluorescência de raios X realizadas neste trabalho foi utilizado um equipamento Philips (WDX), modelo PW1480.

### 3.2.5.3 Medidas de Adsorção/Dessorção de $N_2$

A adsorção de nitrogênio em sólidos é um processo espontâneo,  $\Delta G_{ads} < 0$ . Quando adsorvidas na superfície do sólido, as moléculas do adsorbato liberam energia. De acordo com o princípio de Lê Chatelier-Van't Hoff, há uma diminuição da quantidade do gás adsorvido com o aumento da temperatura (CIOLA, 1981). Vários adsorbatos podem ser usados para qualificar e quantificar o fenômeno de adsorção, como o nitrogênio, criptônio, argônio e xenônio, usa-se, entretanto, como padrão a temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C). As baixas temperaturas aumentam as forças de Van der Waals, facilitando as medidas experimentais de adsorção.

Nas análises, realizadas em equipamentos comerciais, antes das medidas de adsorção/dessorção serem efetuadas as amostras são previamente

---

tratadas termicamente, sob vácuo, para eliminação da água e gases fisicamente adsorvidos. Em seguida, a amostra é transferida para unidade de adsorção, na qual nitrogênio líquido entra em contato com o sólido à pressões relativas ( $P/P_0$ ) variadas, na faixa em que o fenômeno de adsorção ocorre (CIOLA, 1981).

Além de fornecer informações importantes a respeito da natureza porosa de um material, dada por suas isotermas de adsorção (ver Anexo A), as medidas de adsorção/dessorção de  $N_2$  permitem a determinação da área superficial específica do sólido analisado. O cálculo da área baseia-se no método elaborado em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938). A partir do volume de  $N_2$  adsorvido é possível calcular, empregando-se a equação de BET, representada na Equação 3.4, o volume de nitrogênio ( $V_M$ ) necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma camada monomolecular. Na Equação 3.4,  $V$  é o volume de  $N_2$  adsorvido à pressão relativa  $P/P_0$ ,  $V_M$  o volume de  $N_2$  necessário para formar uma camada monomolecular sobre a superfície adsorvente,  $P$  a pressão parcial do  $N_2$ ,  $P_0$  a pressão de saturação do  $N_2$  líquido e  $C$  uma constante relacionada exponencialmente aos calores de adsorção e liquefação do gás.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_M} + \frac{(C-1)}{CV_M} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3.4)$$

Conhecendo-se o valor de  $V_M$ , a área superficial específica da amostra pode ser calculada pela Equação 3.5, na qual  $V_M$  é o volume de  $N_2$  necessário para formar uma camada monomolecular sobre a superfície adsorvente,  $S$  a área superficial específica da amostra,  $\alpha$  a área de projeção da molécula de  $N_2$  para a monocamada ( $16 \text{ \AA}^2$ ),  $N_A$  o número de Avogrado,  $V$  o volume molar do  $N_2$  e  $M$  a massa da amostra.

$$S = \frac{V_M \alpha \cdot N_A}{VM} \quad (3.5)$$

Neste trabalho, as medidas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> foram realizadas a 77 K e a área superficial específica, S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g), foi calculada de acordo com o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938). Nas medidas foi utilizado um equipamento Quantachrome Corporation NOVA 1200. Antes da análise, as amostras (~ 150 mg) foram pré-tratadas termicamente a 200 °C por 2 h, sob vácuo. A distribuição do tamanho de poros foi obtida a partir das isotermas de dessorção de acordo com o método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (BARRET et al., 1951). Nesse método, a distribuição BJH é obtida, assumindo uma geometria de poros cilíndricos, utilizando a fórmula de Kelvin (Equação 3.6), na qual  $R_k$  é o raio de Kelvin para uma pressão relativa  $P/P_0$ ,  $Y$  a tensão superficial na temperatura de -196 °C,  $V^L$  o volume molar do nitrogênio líquido,  $R$  a constante universal dos gases ideais,  $T$  a temperatura absoluta,  $P$  a pressão de vapor de equilíbrio,  $P_0$  a pressão de vapor de saturação do adsorbato e  $K_{ads}$  uma constante de adsorção.

$$R_k = \frac{2YV^L}{RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \cos(\theta) = \frac{K_{ds}}{\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \cos(\theta) \quad (3.6)$$

O volume específico de microporos foi determinado conforme o procedimento adotado pelo método t-plot. Nesse método, o volume de microporos é calculado através de uma curva de volume de gás adsorvido *versus*  $t$  (espessura média da camada de N<sub>2</sub> adsorvido). Os valores de  $t$  são calculados em função da pressão relativa  $P/P_0$  usando a fórmula de Halsey, descrita na Equação 3.7 (LIPPENS e BÔER 1965).

$$t = 3,54 \left[ \frac{5}{2,303 \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.7)$$

### 3.2.5.4 Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H<sub>2</sub>)

A redução a temperatura programada (RTP) é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização físico-química de um catalisador constituído à base de metais. Fundamenta-se, essencialmente, em reduzir espécies metálicas presentes em um sólido por meio da passagem, através deste, de uma mistura gasosa redutora (normalmente H<sub>2</sub> diluído em um gás inerte) associada a um regime de aquecimento programado (CARDOSO et al., 2001). O consumo de H<sub>2</sub>, registrado em um detector de condutividade térmica (TCD), determina a quantidade de oxigênio eliminado e indica o grau de redução dos metais presentes na amostra.

As análises de RTP-H<sub>2</sub> realizadas neste trabalho foram efetuadas em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb, modelo 2705, equipado com detector de condutividade térmica. Nos experimentos, foram utilizados 30 mg de amostra. A mistura redutora, composta de 5 % de H<sub>2</sub> (V/V) diluído em N<sub>2</sub>, foi alimentada com fluxo contínuo de 30 mL.min<sup>-1</sup>. A temperatura em cada análise foi variada desde a temperatura ambiente até 1000 °C (taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>).

### 3.2.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), por apresentar excelente profundidade de foco, permite análises com grandes aumentos de superfícies irregulares, como superfícies de fratura. É de grande importância para os estudos de síntese de novos materiais catalíticos, uma vez que permite observar a morfologia, homogeneidade e tamanho das partículas que formam os sólidos estudados. Em um microscópio eletrônico de varredura as imagens de alta resolução, são construídas ponto a ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão. As variáveis de operação alcançadas pelo microscópio de varredura convencional são tensão de de 3 a 50 kV, faixa útil de aumentos de 10 a 50000 vezes, resolução de 30 Å e

---

profundidade de foco com 1000 vezes de  $100\ \mu\text{m}$  (KESTENBACH e BOTTA FILHO, 1989).

Neste trabalho, as imagens de MEV foram adquiridas em um microscópio eletrônico Philips XL 30 FEG. Para as análises, os sólidos foram inicialmente dispersos em etanol. Em seguida a dispersão, foi submetida a um tratamento por ultra-som durante 10 min, a fim de promover a desaglomeração das partículas. Com o auxílio de um conta-gotas, o material foi depositado sobre um porta-amostras de alumínio, previamente polido. Após a evaporação do etanol, o porta-amostras foi recoberto com uma fina camada de ouro para propiciar condutividade elétrica à amostra.

### **3.2.5.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A microscopia eletrônica de transmissão permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase. Na análise de catalisadores, as imagens obtidas por MET revelam a existência e a identificação da geometria e ordenação do sistema de poros de um sólido. A imagem observada por MET é a projeção de uma determinada espessura do material, havendo uma diferença com relação ao observado numa superfície. As variáveis de operação do microscópio de transmissão convencional são tensão de aceleração de 50 a 1000 kV, faixa útil de aumentos de 1000 a 300000 vezes, resolução de  $3\ \text{Å}$  e profundidade de foco com 1000 vezes de  $10\ \mu\text{m}$  (KESTENBACH e BOTTA FILHO, 1989).

As imagens de MET apresentadas neste trabalho foram adquiridas em um microscópio eletrônico Philips CM-120. Para as análises, a amostra em pó foi previamente dispersa em etanol. A desaglomeração das partículas da dispersão foi realizada em um banho de ultra-som durante 15 min. Gotas do sobrenadante foram colocadas em grades de cobre, recobertas com filme de carbono amorfo, apropriadas para a análise em microscópio eletrônico de transmissão.

---

### 3.2.5.7 Espectroscopia no Infravermelho (IV) por Transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho é amplamente usada em estudos de superfície. A radiação no infravermelho ocorre na região entre o visível e as microondas, numa faixa compreendida entre 4000 a 300  $\text{cm}^{-1}$ . Um dos objetivos principais dessa técnica é determinar os grupos funcionais contidos em um determinado material. Cada grupo funcional absorve em uma frequência característica no infravermelho. Diz-se, por essa razão, que um gráfico de intensidade de radiação versus frequência (espectro de infravermelho) constitui a impressão digital dos grupos identificáveis da amostra desconhecida. Nas análises de espectroscopia, o espectro é decomposto nos comprimentos de onda que o compõem, e cada pequena faixa de comprimento de onda é dirigida a um dos elementos do detector. Para região do infravermelho, o método mais importante para a observação de um espectro inteiro de uma só vez é a espectroscopia com transformada de Fourier (HARRIS, 2003). Na análise de Fourier uma curva é decomposta na soma dos termos seno e co-seno.

Neste trabalho, os espectros de infravermelho por transformada de Fourier foram obtidos, utilizando a técnica das pastilhas de KBr, em um espectrômetro Perkin Elmer (Spectrum 100) operando em uma faixa de número de onda de 300 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 *scans*, resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e intervalo de 1  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.5.8 Análise Termogravimétrica (ATG)

As técnicas de análises térmicas permitem determinar várias propriedades importantes de um material, como estabilidade térmica, água livre e ligada, retenção de solventes, pureza, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos e inflamabilidade. Em geral, os métodos termoanalíticos são utilizados principalmente em estudos detalhados da decomposição térmica de substâncias orgânicas e inorgânicas, reações no estado sólido e determinação de umidade. Nas análises termogravimétricas (ATG), a variação de massa de uma determinada amostra é registrada continuamente em função da temperatura ou do

---

tempo. O gráfico obtido é comumente denominado de curva termogravimétrica (curva TG). Através da primeira derivada da curva TG pode-se visualizar com maior precisão a faixa de temperatura na qual ocorre uma determinada etapa de decomposição.

Neste trabalho, as análises termogravimétricas foram realizadas em uma balança Thermal Analyst 2100 (TA Instruments), sob fluxo de ar, numa faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

### 3.2.6 Testes Catalíticos

A atividade catalítica das perovskitas obtidas foi avaliada na redução de NO a N<sub>2</sub> com CO. A oxidação do CO a CO<sub>2</sub> também foi considerada. Os testes catalíticos foram realizados, sob pressão atmosférica, em uma unidade de laboratório (Figura 3.7), usando um reator de leito fixo, contendo 100 mg de catalisador misturados com 100 mg de quartzo moído (80 mesh). O reator foi alimentado com fluxo gasoso contínuo (50 mL/min), ajustado por controladores de fluxo mássicos, de uma mistura padrão calibração, contendo 0,5 % NO e 0,5 % CO com balanço em He (V/V), à uma velocidade espacial, considerando o fluxo gasoso total (GHSV), igual a 15.000 h<sup>-1</sup>.

A temperatura da reação foi variada entre 150 e 700 °C. Para tal, o reator foi aquecido através de um forno tubular vertical, regulado por um controlador eletrônico de temperatura operando por intermédio de um termopar instalado na altura do leito do reator. Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás Shimadzu (GC-17A) equipado com detector de condutividade térmica (TCD). NO, N<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> foram separados a 50 °C, usando duas colunas empacotadas conectadas em série, uma Porapak N e uma Peneira Molecular 13X. Nos ensaios de estabilidade térmica cada amostra foi submetida a dois ciclos de testes catalíticos, na faixa de temperatura de 150 a 700 °C. Após isso, a temperatura foi mantida constante em 700 °C por 24 h. Os testes catalíticos com as amostras

---

LaFeO<sub>3</sub> e LaFe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> foram realizados, também, a 700 °C na presença de oxigênio (1 %) e/ou vapor d'água (10 %).

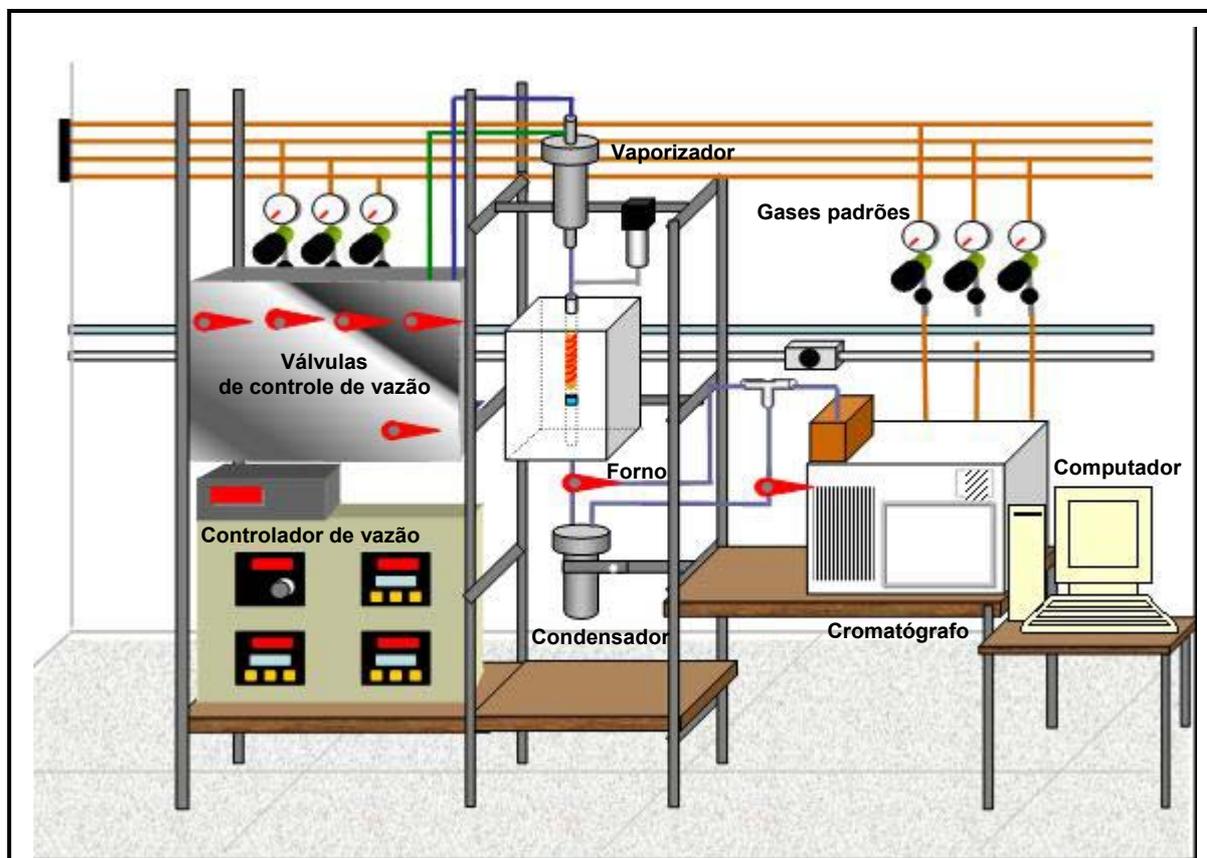


FIGURA 3.7 – Ilustração da unidade utilizada nos testes catalíticos.

A atividade catalítica das perovskitas nas reações de redução de NO com CO e oxidação do CO foi avaliada em função da conversão de NO a N<sub>2</sub> e de CO a CO<sub>2</sub>. Os cálculos de conversão foram efetuados de acordo com as Equações 3.8 e 3.9.

$$X\%(NO \rightarrow N_2) = \left[ \frac{2x(N_2)_{\text{produzido}}}{(NO)_{\text{entra}}} \right] \times 100 \quad (3.8)$$

$$X\%(CO) = \left[ \frac{(CO)_{\text{entra}} - (CO)_{\text{sai}}}{(CO)_{\text{entra}}} \right] \times 100 \quad (3.9)$$

# **CAPÍTULO IV**

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Perovskitas Preparadas por Método Convencional

#### 4.1.1 Caracterização

##### 4.1.1.1 Análise Termogravimétrica (ATG)

As temperaturas nas quais ocorreram as transformações dos compostos precursores que levaram a formação da estrutura perovskita puderam ser determinadas por ATG. Os resultados obtidos para os sólidos  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1,0$ ) são apresentados na Figura 4.1, na qual se pode observar a porcentagem de perda de massa (%) em função da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ). Curvas da derivada de massa em relação à temperatura ( $\text{dm}/\text{dT}$ ) são, também, apresentadas na Figura 4.1. Essas curvas permitem uma melhor distinção e identificação das temperaturas iniciais e finais em que ocorrem as sucessivas transformações. Conforme os resultados mostrados na Figura 4.1, o processo de decomposição dos precursores inorgânicos de perovskitas preparadas pelo método citrato é caracterizado pela formação de uma mistura de fases. De acordo com a literatura (Fjellvåg et al., 1995), a decomposição dos compostos precursores pode ser dividida em três etapas principais. Na primeira, em torno de  $170^{\circ}\text{C}$ , o citrato livre é oxidado com a liberação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Antes disso, na faixa de  $60$  a  $120^{\circ}\text{C}$ , ocorrem perdas de massa associadas a eliminação de água. Acima de  $380^{\circ}\text{C}$  a calcinação do citrato de La-Fe(Co) se inicia e torna-se completa em cerca de  $450^{\circ}\text{C}$ , resultado na formação de uma mistura de óxidos. Durante a decomposição do citrato, na qual há formação de  $\text{CO}_2$  (produzido pela oxidação do citrato pelo ar), ocorre a carbonatação de espécies  $\text{La}^{+3}$ . Em torno de  $400^{\circ}\text{C}$ , a mistura de óxidos se decompõe, com liberação de  $\text{CO}_2$  livre, resultando na formação da estrutura perovskita.  $\text{NO}_3^-$  remanescente, fortemente adsorvido na superfície do sólido, também se decompõe, produzindo  $\text{NO}_x$ . Contudo, a maioria dos íons  $\text{NO}_3^-$  se decompõem durante a remoção da água no processo de secagem. Outra parte importante é removida na forma de vapores de  $\text{HNO}_3$ .

---

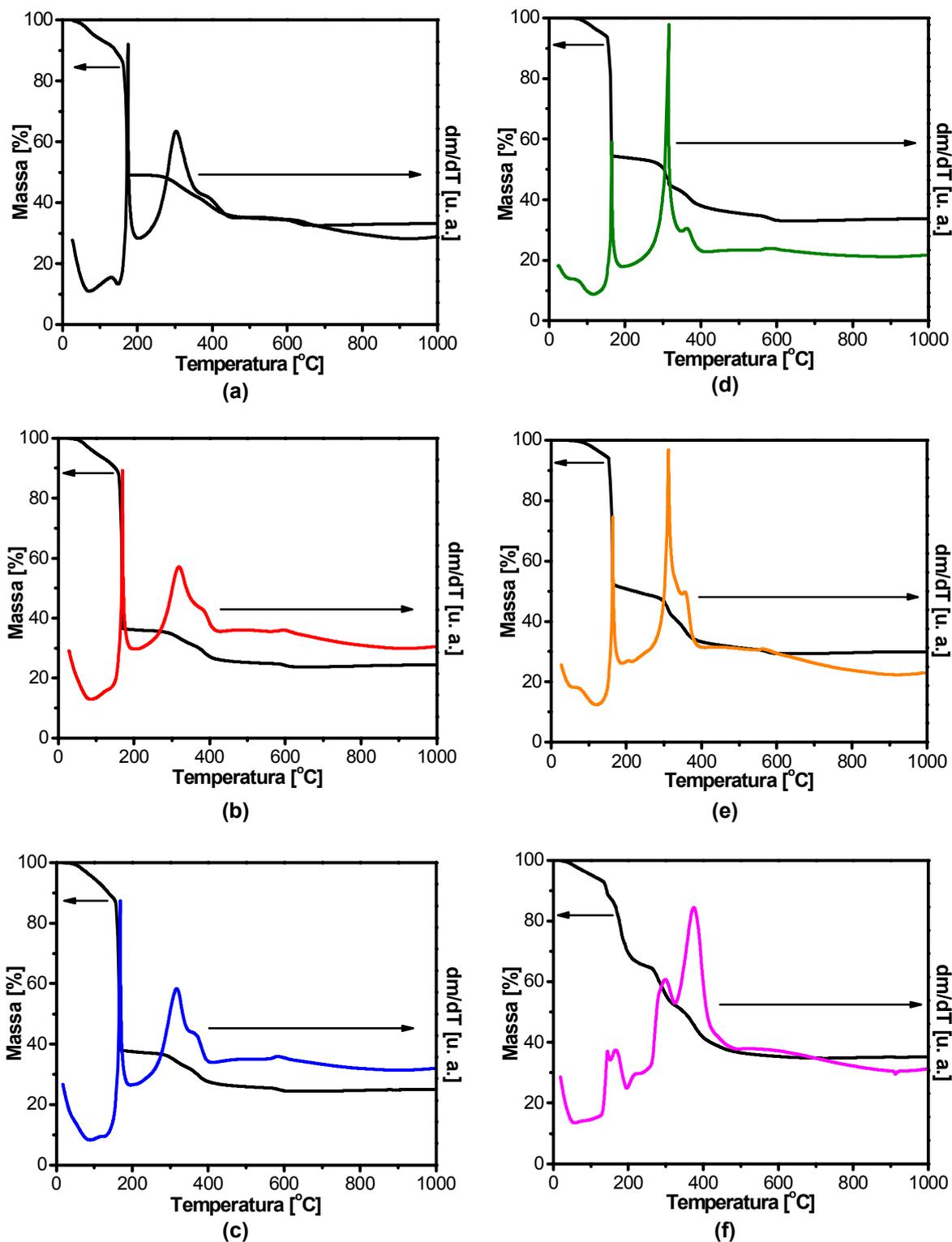


FIGURA 4.1 – Termogravimetria de perovskitas  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1,0$ ) preparadas pelo método citrato. (a)  $\text{LaFeO}_3$ ; (b)  $\text{LaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ; (c)  $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ ; (d)  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ ; (e)  $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ; (f)  $\text{LaCoO}_3$ .

#### 4.1.1.2 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 4.2 são mostrados os difratogramas de raios X de amostras com composição nominal  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1,0$ ) preparadas de modo convencional pelo método citrato. Como se pode observar, todos os sólidos apresentaram a estrutura típica de perovskitas (JCPDS, 1994), com alta cristalinidade e simetria bem definida (como evidenciado nos subquadros em detalhe na Figura 4.3). Em conformidade com a literatura, os valores de  $2\theta$  verificados para os picos de difração das composições ternárias, contendo lantânio, ferro e cobalto, são intermediários entre os observados para as perovskitas não substituídas  $\text{LaFeO}_3$  e  $\text{LaCoO}_3$ . Uma leve alteração dos ângulos  $2\theta$  para valores maiores é observada à medida que ferro é substituído por cobalto na estrutura. Um decréscimo na intensidade dos picos principais também é verificado. O deslocamento dos picos de difração é quase linear com o aumento do conteúdo de cobalto na amostra e provavelmente está relacionado com a retração da célula unitária. Comparando-se os raios iônicos das espécies  $\text{Co}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $0,61$  e  $0,645$  Å (SHANNON, 1976), respectivamente, têm-se valores próximos, porém suficientemente diferentes para provocar alterações no volume da célula unitária.

Ao se substituir ferro por cobalto, modifica-se, a simetria da estrutura perovskita de partida. Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  com valores de  $x$  inferiores a  $0,5$  assemelham-se ao apresentado pela perovskita binária  $\text{LaFeO}_3$ . Por outro lado, o padrão de DRX verificado para o sólido ternário com  $x = 0,5$  é próximo ao da perovskita  $\text{LaCoO}_3$ , sugerindo comportamento semelhante em valores de  $x$  superiores a esse. De acordo com o JCPDS (1994), a perovskita  $\text{LaFeO}_3$  é de simetria ortorrômbica, apresentando pico principal em  $d = 2,772$  Å (plano  $1\ 2\ 1$ ). Em contraposição, a perovskita  $\text{LaCoO}_3$  é romboédrica, mostrando pico principal em  $d = 2,681$  Å (planos  $1\ 1\ 0$  e  $1\ 0\ 4$ ). Segundo Bedel et al. (2003), as duas estruturas diferem apenas pela distorção do alinhamento octaédrico do ferro comparado com o do cobalto (ver Anexo B).

De acordo com Merino et al. (2006), as simetrias ortorrômbica e romboédrica podem ser facilmente identificadas pela análise do pico de difração de maior intensidade. Para estruturas ortorrômbicas o pico principal é simples. Já para estruturas romboédricas, esse pico é um dubleto. Conforme mostrado nos detalhes da Figura 4.3, as amostras  $\text{LaFeO}_3$  (Fig. 4.3a),  $\text{LaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  (Fig. 4.3b),  $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$  (Fig. 4.3c) e  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  (Fig. 4.3d) apresentam pico principal simples, em valores de  $2\theta$  em torno de 32.31, 32.60, 32.67 e 32.77, respectivamente, e são portanto estruturas de simetria ortorrômbica. Nas amostras  $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  (Fig. 4.3e) e  $\text{LaCoO}_3$  (Fig. 4.3f) os picos principais são dubletos, com valores de  $2\theta$  de aproximadamente 32.86 e 33.25, respectivamente, logo a simetria das estruturas analisadas é romboédrica. Além disso, é possível se constatar que em todas as amostras a estrutura perovskita foi identificada como fase cristalina única, sem a presença de óxidos segregados. No entanto, devido aos limites de detecção da técnica de raios X, a existência de quantidades muito pequenas de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e/ou  $\text{Co}_3\text{O}_4$  não pode ser completamente descartada.

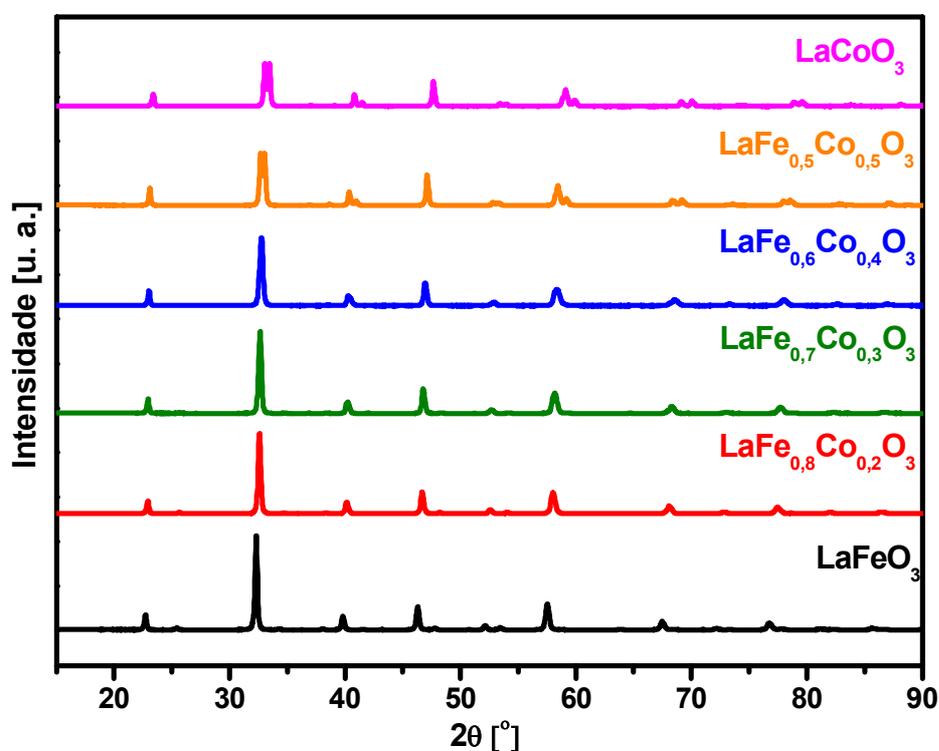


FIGURA 4.2 – Difractogramas de raios X de perovskitas  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1,0$ ) preparadas pelo método citrato.

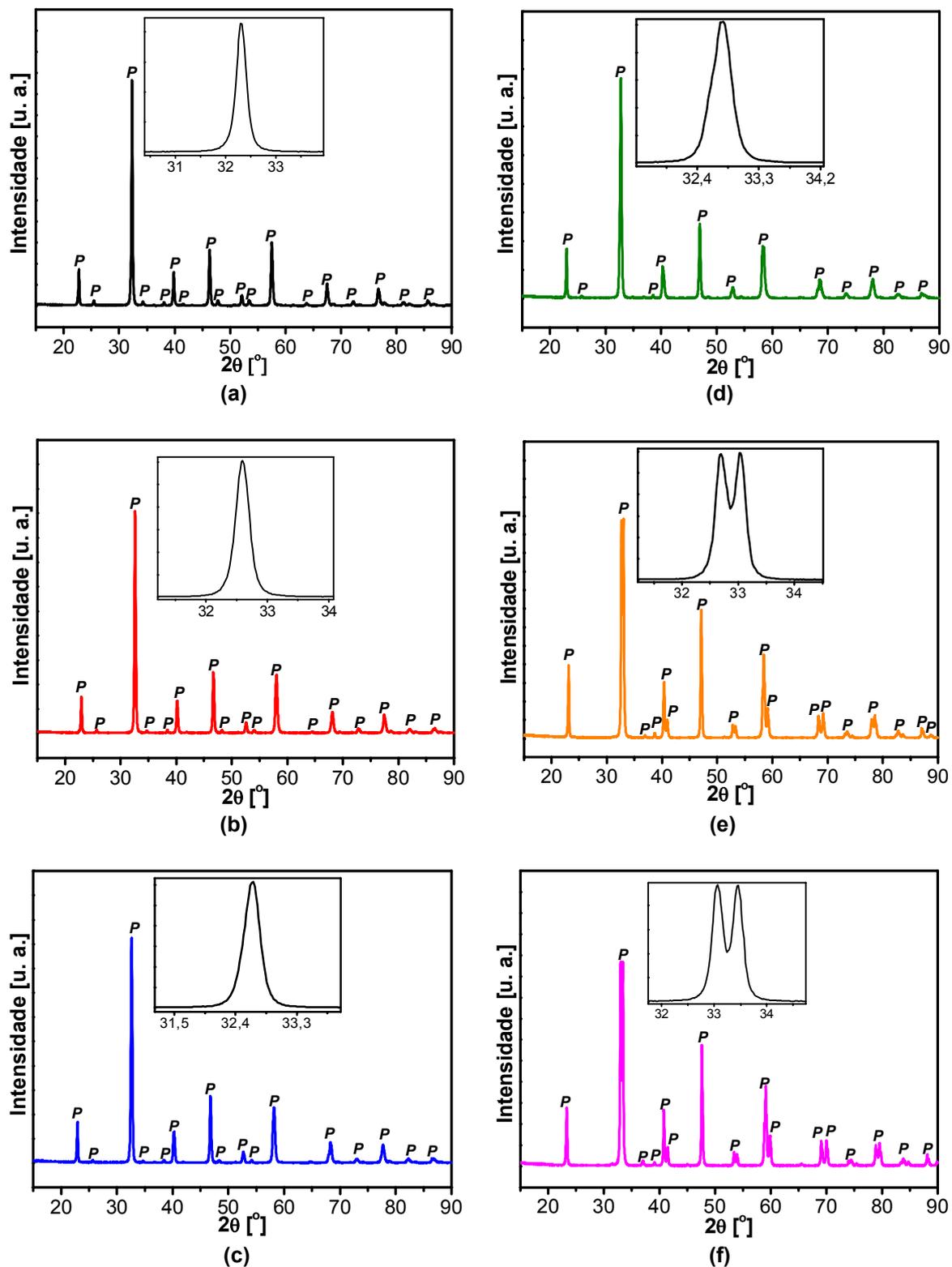


FIGURA 4.3 – Difratoigramas de raios X de perovskitas  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1,0$ ) preparadas pelo método citrato. (a)  $\text{LaFeO}_3$ ; (b)  $\text{LaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ; (c)  $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ ; (d)  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ ; (e)  $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ; (f)  $\text{LaCoO}_3$ . Fase identificada: (P) Perovskita.

#### 4.1.1.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

As quantidades, em porcentagens mássicas, de lantânio, ferro e/ou cobalto contidas nas perovskitas sintetizadas foram determinadas por FRX. Os valores nominais e os obtidos da análise química quantitativa são apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente. Os resultados mostram que as quantidades de metais presentes em todas as perovskitas sintetizadas apresentaram boa concordância entre os valores nominais e os obtidos experimentalmente. Segundo Araújo et al. (2005), esse comportamento já era esperado uma vez que no método de decomposição de precursores citratos, os cátions metálicos são incorporados quantitativamente ao precursor sem que perdas consideráveis sejam observadas.

TABELA 4.1 – Valores mássicos nominais dos metais presentes nas perovskitas  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1,0$ ) preparadas pelo método citrato.

Perovskita	% Nominal		
	La	Fe	Co
$\text{LaFeO}_3$	57,2	23,0	-
$\text{LaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	57,1	18,3	4,8
$\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$	57,0	16,0	7,2
$\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$	56,9	13,7	9,6
$\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	56,9	11,4	12,0
$\text{LaCoO}_3$	56,5	-	23,9

TABELA 4.2 – Valores mássicos experimentais dos metais presentes nas perovskitas  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1,0$ ) preparadas pelo método citrato.

Perovskita	% Experimental		
	La	Fe	Co
$\text{LaFeO}_3$	57,1	22,9	-
$\text{LaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	56,8	18,2	4,8
$\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$	56,9	15,9	7,1
$\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$	56,8	13,7	9,6
$\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	56,8	11,4	11,9
$\text{LaCoO}_3$	56,6	-	23,9

#### 4.1.1.4 Espectroscopia no Infravermelho (IV) com Refletância Difusa por Transformada de Fourier

A Figura 4.4 apresenta os espectros de IV com refletância difusa por transformada de Fourier das perovskitas  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1,0$ ) preparadas pelo método citrato. Na Figura 4.5 esses espectros são mostrados em gráficos individuais para cada amostra. De acordo com Merino et al. (2006), o comportamento vibracional desses sólidos é complexo, visto que sua estrutura cristalina é formada por dois poliedros metal-oxigênio distintos, um dos quais contém cátions metálicos de diferentes cargas e tamanhos. Todavia, a distorção da simetria observada em muitos desses materiais permite a predição da complexidade adicional dos espectros. Uma vez que os cátions B e B' estão presentes como unidades octaédricas de construção  $\text{BO}_6$  e  $\text{B}'\text{O}_6$ , fortes vibrações de ligações entre eles devem ser esperadas. As ligações das unidades B–O e B'–O, que podem envolver cátions metálicos com estados de oxidação entre +3 e +6, são inquestionavelmente mais fortes do que aquelas pertencentes as unidades A–O dodecacoordenadas (MERINO et al, 2006). Esse simples argumento sugere que as unidades  $\text{BO}_6$  se comportam como grupos quase isolados, dominando o comportamento espectroscópico do material. Em alguns casos, se as cargas ou massas dos cátions B e B' diferem significativamente, é possível se distinguir as vibrações de unidades  $\text{BO}_6$  e  $\text{B}'\text{O}_6$  (LAVAT e BARAN, 2003).

Conforme mostra as Figuras 4.4 e 4.5, todas as amostras preparadas apresentaram uma primeira banda de absorção centralizada em torno de  $430\text{ cm}^{-1}$ , e uma segunda em aproximadamente  $670\text{ cm}^{-1}$ . Segundo Ross (1972), bandas nessa região são típicas da estrutura perovskita  $\text{ABO}_3$ . As bandas situadas na faixa de  $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  são associadas aos modos de estiramento do octaedro  $\text{BO}_6$ . A banda principal, geralmente próxima a  $450\text{ cm}^{-1}$ , pode ser atribuída às vibrações assimétricas de estiramento dos octaedros  $\text{BO}_6$ , enquanto que a banda em comprimentos de onda em torno de  $650\text{ cm}^{-1}$  é associada às vibrações simétricas de estiramento desses octaedros (COUZI e HUONG, 1974). Nas Figuras 4.4 e 4.5 pode-se constatar também, em concordância com o observado por Merino et al. (2006), que a intensidade das bandas e seu deslocamento para valores de números

de onda maiores aumenta com o aumento do conteúdo de ferro na estrutura, indicando um decréscimo na força das ligações B–O. Essa observação indica que a ocorrência de volumes de célula unitária maiores para as perovskitas contendo ferro, em função do maior raio iônico dos cátions  $\text{Fe}^{+3}$  (seção 4.1.1.2), pode ser correlacionada com o enfraquecimento das ligações B–O. Conforme mostra o trabalho realizado por Forni et al. (1997), as bandas na região em torno de 2280-2390  $\text{cm}^{-1}$  (Figuras 4.4 e 4.5) são associadas a adsorção de  $\text{CO}_2$  atmosférico.

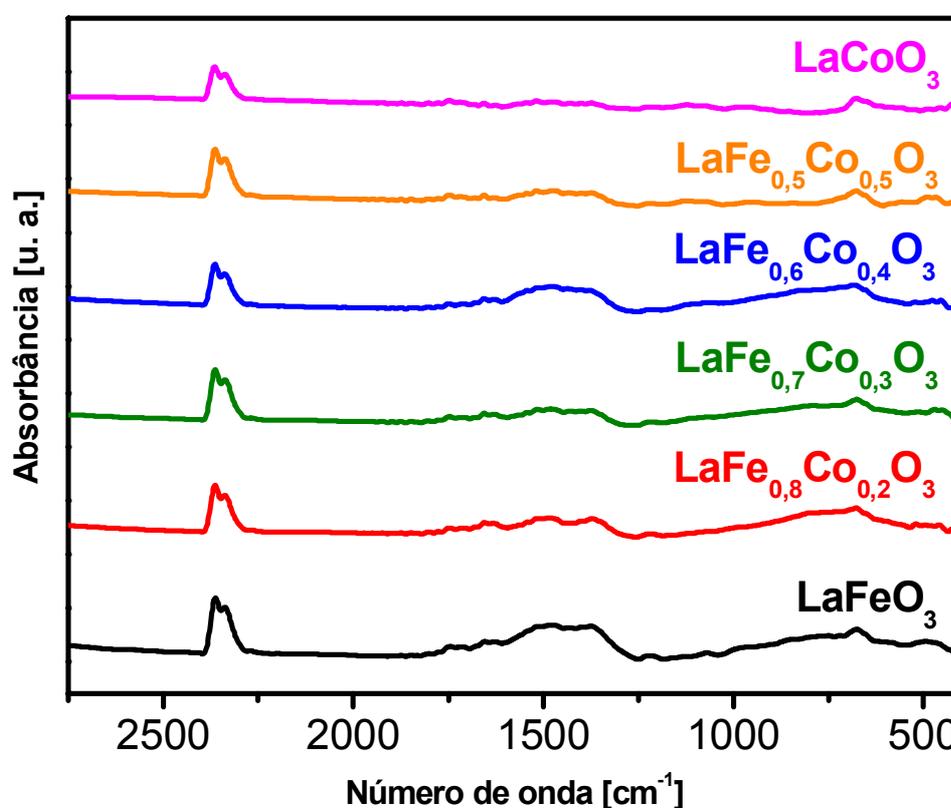


FIGURA 4.4 – Espectros de IV com refletância difusa por transformada de Fourier de perovskitas  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1,0$ ) preparadas pelo método citrato.

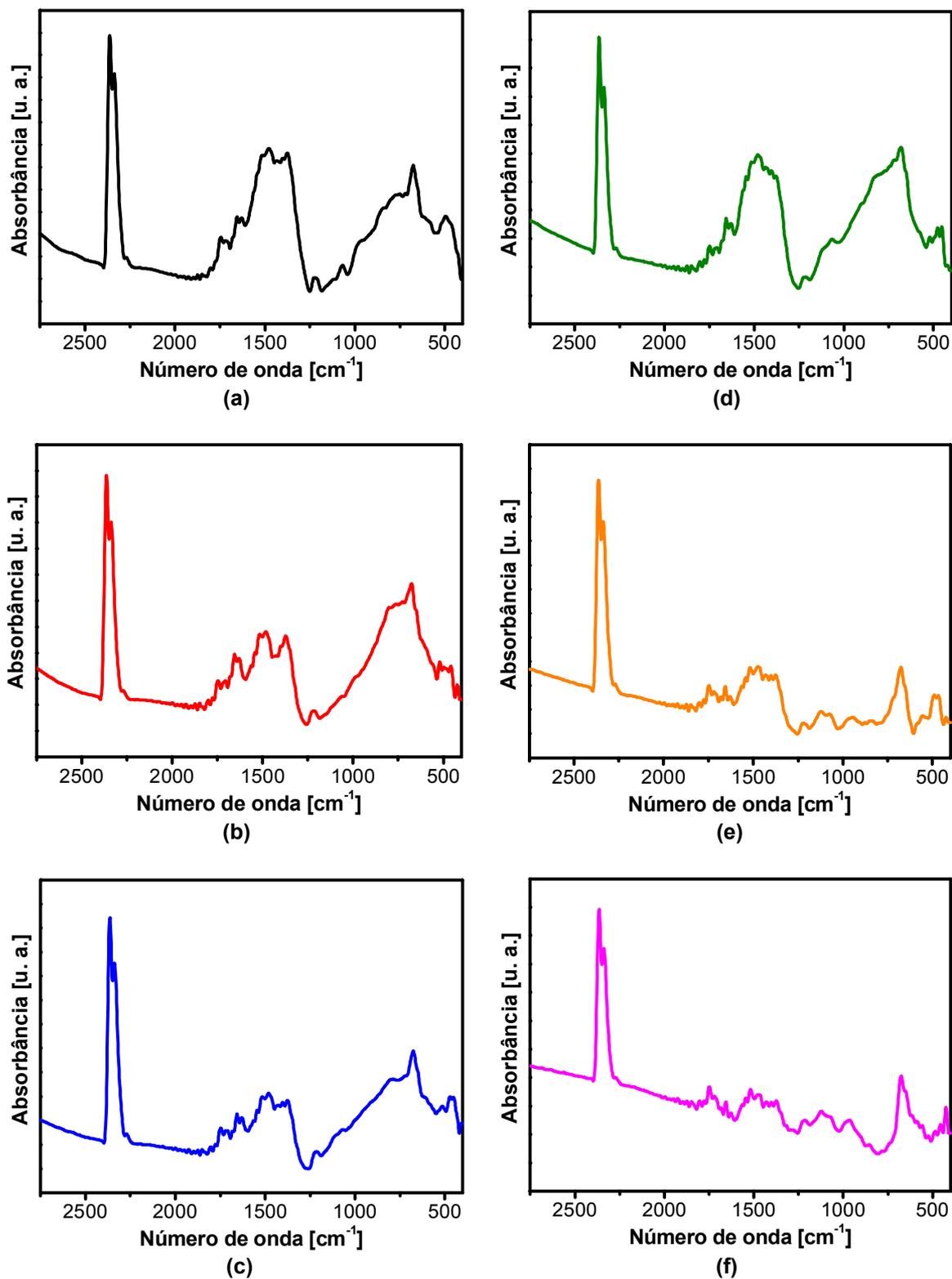


FIGURA 4.5 – Espectros de IV com refletância difusa por transformada de Fourier de perovskitas  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1,0$ ) preparadas pelo método citrato. (a)  $\text{LaFeO}_3$ ; (b)  $\text{LaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ; (c)  $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ ; (d)  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ ; (e)  $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ; (f)  $\text{LaCoO}_3$ . Fase identificada: (P) Perovskita.

#### 4.1.1.5 Medidas de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub>

Óxidos mistos com estrutura perovskita são sólidos tipicamente não porosos, apresentando isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> entre tipo II e III (ver Apêndice A). Segundo Bedel et al. (2003), a área superficial específica das perovskitas é determinada principalmente pelas superfícies geométricas de partículas esféricas, características de grãos não porosos.

Os valores das áreas superficiais específicas ( $S_{\text{BET}}$ ) obtidos para as perovskitas  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1,0$ ) sintetizadas pelo método citrato, calcinadas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , são listados na Tabela 4.3. Como se pode observar os sólidos apresentaram áreas  $S_{\text{BET}}$  variando entre  $3,4$  e  $6,1\text{ m}^2/\text{g}$ . Os baixos valores verificados são típicos de óxidos mistos com estrutura perovskita e são condizentes com os encontrados por Goldwasser et al. (2005) para amostras com composições nominais similares, obtidas pelo método citrato ligeiramente modificado. Segundo Peña e Fierro (2001), perovskitas com áreas superficiais maiores podem ser obtidas pelo método citrato se temperaturas de calcinação menores forem utilizadas, no entanto, perdas na cristalinidade e pureza do material são observadas. Os resultados apresentados na Tabela 4.3 não determinam nenhuma relação clara entre a área superficial específica das perovskitas sintetizadas e o grau de substituição de ferro por cobalto. Contudo, nota-se uma tendência à formação de sólidos com valores de áreas ligeiramente menores quando as composições são modificadas de  $x = 0$ , correspondente a perovskita  $\text{LaFeO}_3$  ( $S_{\text{BET}} = 5,6\text{ m}^2/\text{g}$ ), até  $x = 1,0$ , correspondente a perovskita  $\text{LaCoO}_3$  ( $S_{\text{BET}} = 4,0\text{ m}^2/\text{g}$ ).

TABELA 4.3 – Área superficial específica de perovskitas  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1,0$ ) preparadas pelo método citrato.

Sólido	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Sólido	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{LaFeO}_3$	5,6	$\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$	3,6
$\text{LaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	6,1	$\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	3,4
$\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$	4,5	$\text{LaCoO}_3$	4,0

## 4.1.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

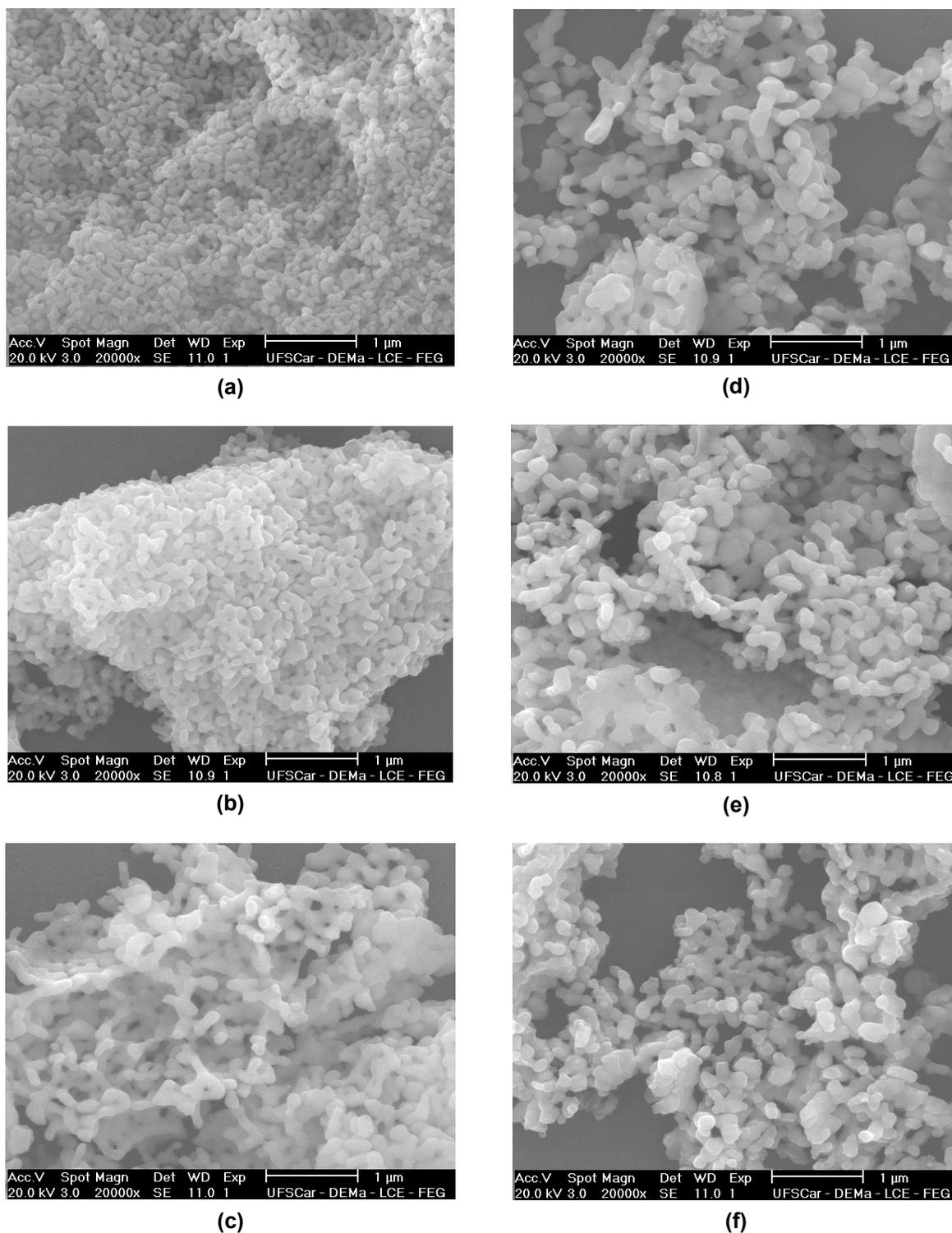


FIGURA 4.6 – Imagens obtidas por MEV de perovskitas  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1,0$ ) preparadas pelo método citrato. (a)  $\text{LaFeO}_3$ ; (b)  $\text{LaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ; (c)  $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ ; (d)  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ ; (e)  $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ; (f)  $\text{LaCoO}_3$ .

As imagens obtidas por MEV das perovskitas  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1,0$ ) sintetizadas pelo método citrato são apresentadas na Figura 4.6. Nessas micrografias observa-se que as perovskitas preparadas seguindo metodologia convencional são constituídas por partículas monodispersas, com morfologia irregular e distribuição homogênea de tamanho. O diâmetro médio das partículas tende a aumentar com o aumento da porcentagem de Co na amostra. Esse resultado está de acordo com os valores de áreas superficiais específicas obtidas para esses sólidos (Tabela 4.3). As amostras com o maior conteúdo de Co são formadas por partículas maiores e conseqüentemente menores valores de  $S_{\text{BET}}$  são observados.

#### 4.1.1.7 Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP- $\text{H}_2$ )

A Figura 4.7 apresenta os perfis de RTP- $\text{H}_2$  para a série de perovskitas  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1,0$ ), calcinadas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Como se pode observar, a perovskita binária  $\text{LaFeO}_3$  só começa a se reduzir em temperaturas em torno de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  e mesmo em  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  há consumo de hidrogênio. Essa redução deve-se à presença do ferro na estrutura, uma vez que as espécies  $\text{La}^{+3}$  não são redutíveis nas condições do experimento (HUANG et al., 2005). Segundo trabalhos realizados por Ciambelli et al. (2001) e Barbero et al. (2006) as espécies  $\text{Fe}^{+3}$  não são completamente reduzidas nas temperaturas típicas utilizadas em medidas experimentais de RTP- $\text{H}_2$  (até  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ). Nessas temperaturas, apenas a redução de  $\text{Fe}^{+4}$  a  $\text{Fe}^{+3}$  ocorre. De acordo com Spinicci et al. (2002), as espécies  $\text{Fe}^{+4}$  presentes em ortoferritas de lantânio substituídas se reduzem a  $\text{Fe}^{+3}$  em torno de  $355$  a  $385\text{ }^\circ\text{C}$ , o que não se verifica no perfil de redução da perovskita  $\text{LaFeO}_3$ .

No perfil de redução da perovskita  $\text{LaCoO}_3$  (Figura 4.7) observam-se claramente dois eventos de consumo de hidrogênio, indicando que o cobalto, nessa estrutura, se reduz em duas etapas. O primeiro pico é um dubleto que se inicia em temperatura próxima aos  $360\text{ }^\circ\text{C}$  e é atribuído à redução de espécies  $\text{Co}^{+3}$  a  $\text{Co}^{+2}$ . Coerentemente, o segundo pico, de maior consumo de  $\text{H}_2$ , cujo início é observado em cerca de  $580\text{ }^\circ\text{C}$ , está relacionado à redução de  $\text{Co}^{+2}$  a  $\text{Co}^0$  (GOLDWASSER et

al., 2005). Segundo Crespín e Hall (1981), a redução das espécies  $\text{Co}^{+3}$  em perovskitas  $\text{LaCoO}_3$  ocorre de acordo com as reações representadas pelas Equações 4.1 e 4.2, descritas a seguir.

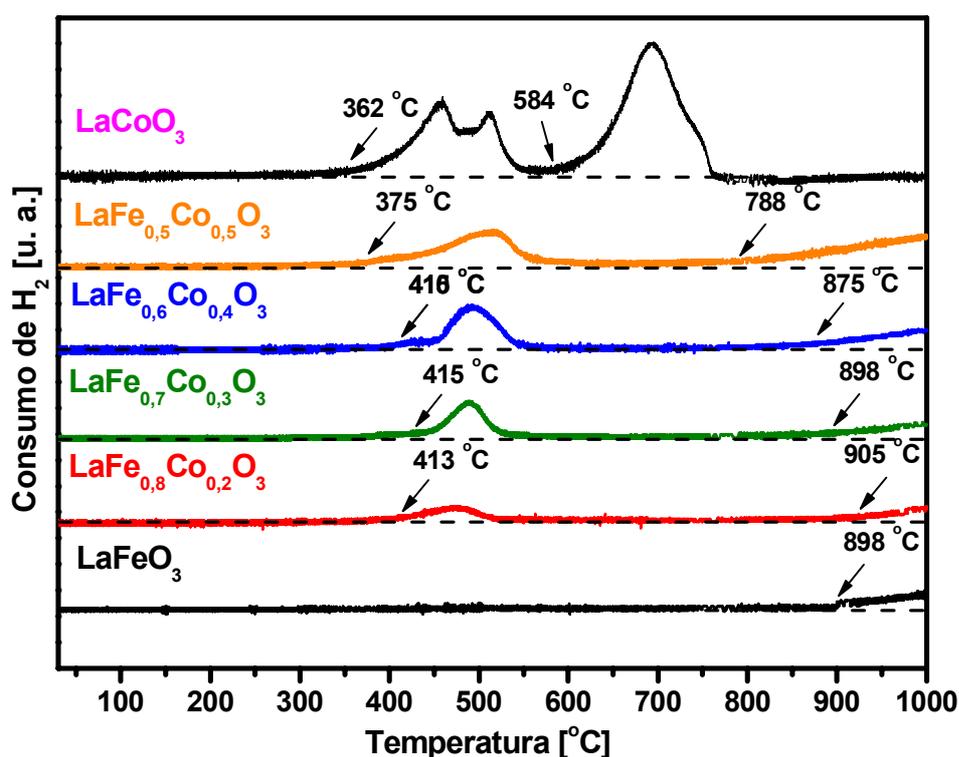


FIGURA 4.7 – Perfis de RTP- $\text{H}_2$  de perovskitas  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1,0$ ) preparadas pelo método citrato.

De acordo com a Figura 4.7, nas perovskitas ternárias  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,2; 0,3; 0,4$  e  $0,5$ ) o processo global de redução do  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Co}^0$  ocorre em temperaturas consideravelmente menores (350 a 600 °C). Da Figura 4.6 nota-se, também, que com o aumento do teor de Co na perovskita ocorre uma diminuição da temperatura em que o Fe começa a se reduzir. Segundo Goldwasser et al. (2005) o consumo de  $\text{H}_2$  nessas elevadas temperaturas em perovskitas La-Fe-Co está associado principalmente à redução de uma parte do  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^0$ , promovida pela presença de partículas de  $\text{Co}^0$ . Condizente com esses resultados, medidas de RTP- $\text{H}_2$ , seguidas por análises de DRX *in-situ*, realizadas por Merino et al. (2006),

mostraram que perovskitas ternárias constituídas por ferro e cobalto, com elevado conteúdo de ferro, possuem a habilidade de preservar quase que totalmente sua estrutura mesmo na presença de atmosferas fortemente redutoras.

Um outro fator a ser considerado na diminuição da temperatura de redução do Fe e do Co em perovskitas ternárias à base de La é que as estruturas eletrônicas desses metais de transição podem se complementar, facilitando os processos de redução que ocorrem durante o experimento de RTP-H<sub>2</sub>.

Pelo fato de que a redução de Fe<sup>+4</sup> em ortoferritas de lantânio substituídas ocorre em temperaturas entre 355 a 385 °C (SPINICCI et al., 2002), a verificação da presença dessas espécies nas perovskitas ternárias La-Fe-Co é dificultada, uma vez que esse processo de redução é coincidente com a região de consumo de H<sub>2</sub> para a redução de Co<sup>3+</sup> a Co<sup>2+</sup>.

#### **4.1.2 Testes Catalíticos**

##### **4.1.2.1 Redução de NO com CO**

Nas Figuras 4.8 e 4.9 são apresentados os resultados de conversão de NO a N<sub>2</sub> e de CO a CO<sub>2</sub> em função da temperatura sobre as perovskitas LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 1,0). Na Figura 4.10 as conversões desses gases são mostradas em gráficos específicos para cada amostra. De acordo com os dados de conversão obtidos, todas as perovskitas estudadas, independente da sua composição, são cataliticamente ativas em ambas as reações, redução de NO e oxidação do CO. Zhang et al. (2006) sugerem que nessas reações, os óxidos mistos do tipo perovskita atuam transferindo átomos de oxigênio, oriundos dos óxidos de nitrogênio e responsáveis por oxidar as moléculas de CO. Dessa forma, as excelentes propriedades redox desses materiais permitem que a redução do NO e a oxidação do CO sejam promovidas simultaneamente.

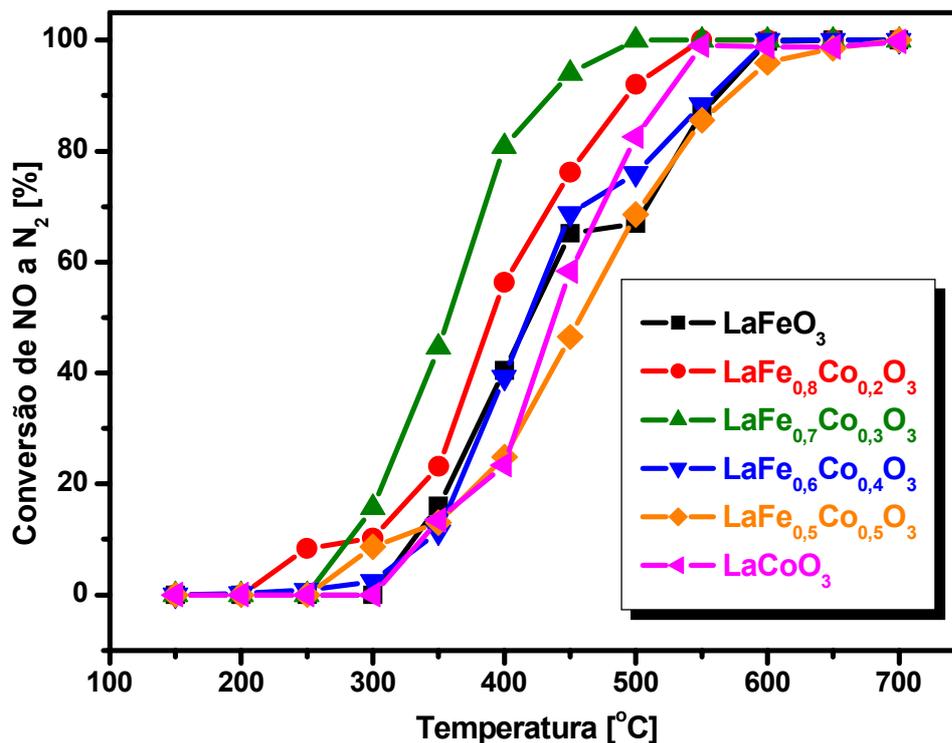


FIGURA 4.8 – Conversão de NO a N<sub>2</sub> (%) sobre perovskitas LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 1,0) preparadas pelo método citrato.

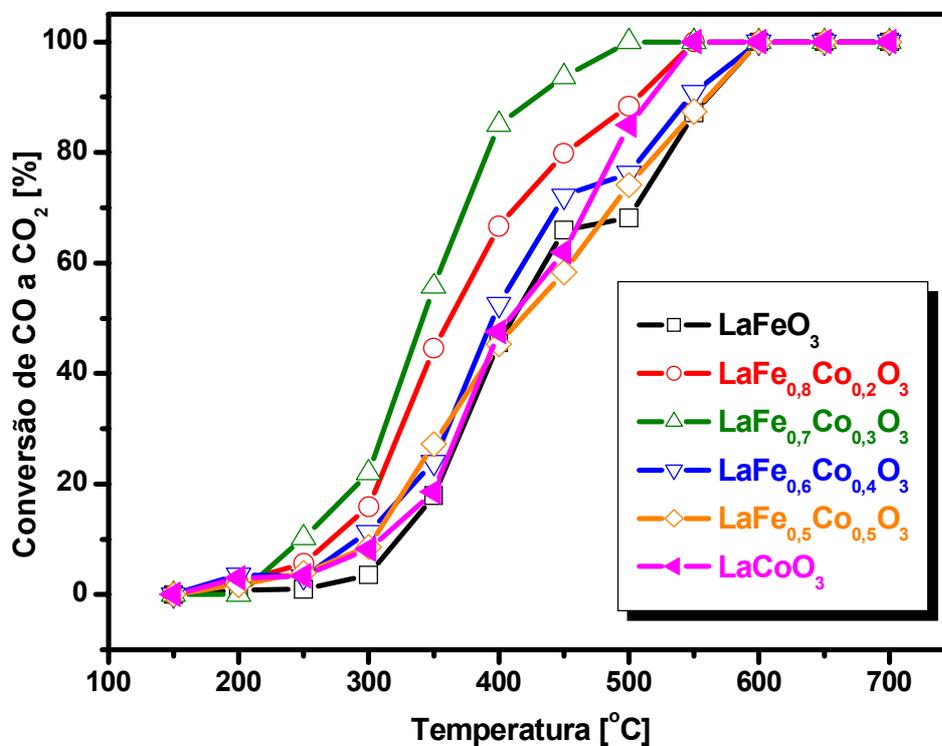


FIGURA 4.9 – Conversão de CO a CO<sub>2</sub> (%) sobre perovskitas LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 1,0) preparadas pelo método citrato.

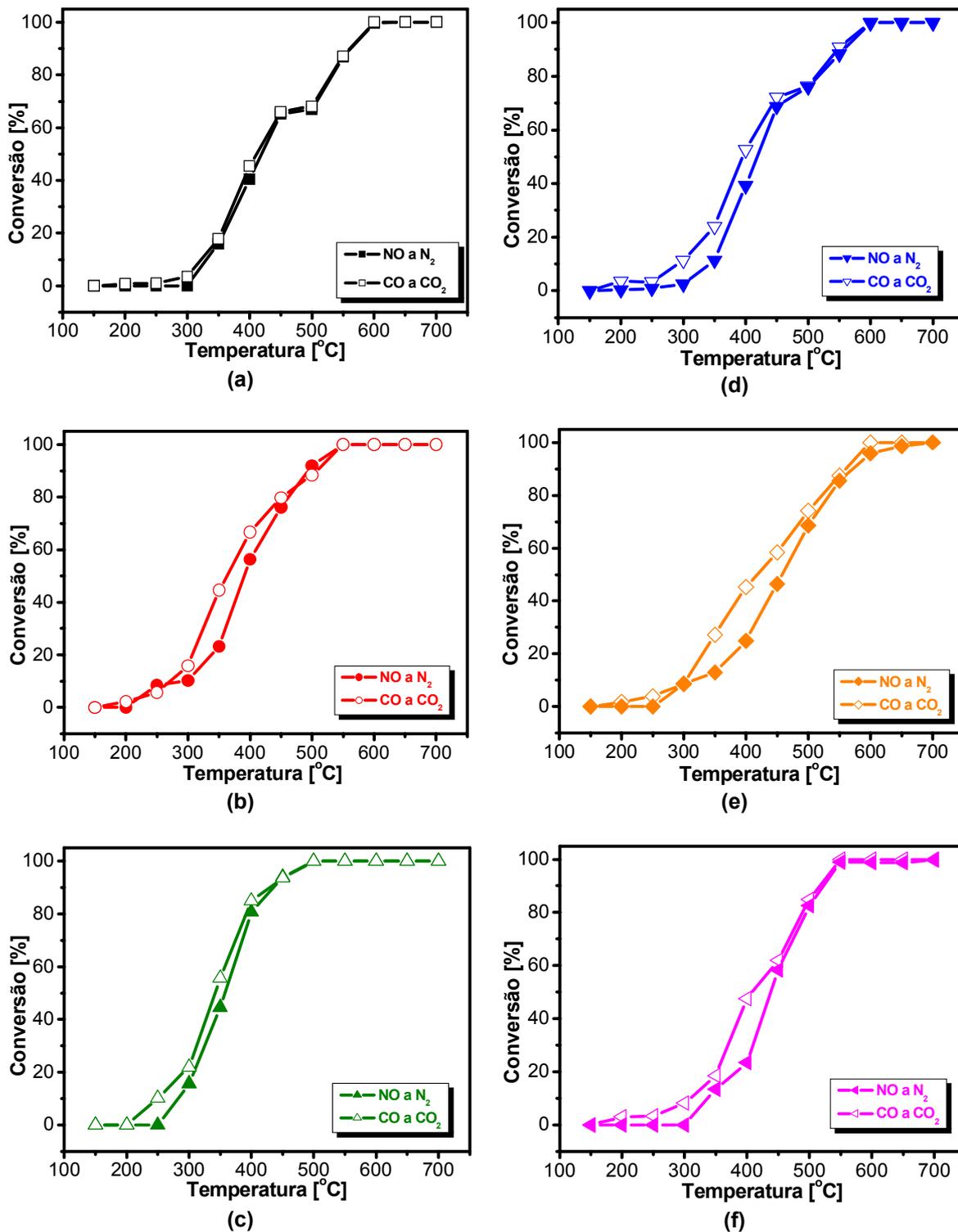


FIGURA 4.10 – Conversões de NO a N<sub>2</sub> e CO a CO<sub>2</sub> (%) sobre as perovskitas LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 1,0) preparadas pelo método citrato. (a) LaFeO<sub>3</sub>; (b) LaFe<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>; (c) LaFe<sub>0,7</sub>Co<sub>0,3</sub>O<sub>3</sub>; (d) LaFe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub>; (e) LaFe<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub>; (f) LaCoO<sub>3</sub>.

Como esperado, o acréscimo da temperatura de reação resulta em um aumento contínuo das conversões de NO e CO (Figuras 4.8 e 4.9). As perovskitas ternárias, com  $x \leq 0,3$ , converteram, em temperaturas menores, consideravelmente mais NO e CO do que as binárias contendo apenas La-Fe ou La-Co. Sobre a perovskita não substituída  $\text{LaFeO}_3$  a conversão de NO se torna detectável somente acima de 300 °C e cresce progressivamente com a temperatura, alcançando 40 % em torno de 400 °C. Nessa mesma temperatura, a perovskita  $\text{LaCoO}_3$ , apresenta conversão de NO próxima a 20 %. Uma melhoria clara das conversões foi observada após a substituição parcial de Fe por 20 e 30 % de Co na estrutura perovskita. Em 400 °C, os resultados de conversão de NO sobre as perovskitas ternárias com  $x \leq 0,3$  foram 55 % para  $\text{LaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  e 80 % para  $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ . A perovskita  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ , apesar de substituída, apresentou conversões semelhantes as observadas sobre a amostra  $\text{LaFeO}_3$ . A substituição de 50 % de Co na estrutura, tal como na perovskita  $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ , produz um decréscimo na atividade, sendo que o desempenho catalítico dessa amostra é mais próximo ao da perovskita  $\text{LaCoO}_3$ .

A maior atividade das perovskitas ternárias contendo Fe e Co deve estar relacionada à interação que ocorre entre esses metais, que como verificado nas análises de RTP- $\text{H}_2$  provoca uma mudança nas suas propriedades de oxidação-redução, facilitando o ciclo redox que ocorre durante a reação de NO com CO sobre o sólido. A substituição parcial de cátions do tipo B da estrutura perovskita por cátions B' de estado de oxidação similar pode, além de promover mudanças nas propriedades redox dos pares iônicos, provocar alterações na estabilidade da estrutura cristalina (DAI et al., 2004). De acordo com as análises de RTP- $\text{H}_2$ , e em concordância com o descrito na literatura (BARBERO et al., 2006), a perovskita  $\text{LaFeO}_3$  mesmo quando submetida a condições rigorosas de redução (temperatura de 900 °C e mistura redutora constituída por 5 %  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) preserva os átomos de Fe de sua total redução para  $\text{Fe}^0$ . Em contraste, como também observado por Merino et al. (2005), sob condições similares de redução, a perovskita  $\text{LaCoO}_3$  é completamente destruída, havendo a formação de  $\text{Co}^0$  e sua expulsão da estrutura. Contudo, em atmosferas levemente oxidantes, essa perovskita apresenta notável poder de reoxidação e, conseqüentemente, de reconstrução da estrutura (MAI et al., 2004). Essa combinação de fatores sugere a priori que a presença de Fe na

composição de perovskitas contendo Co pode melhorar a estabilidade da estrutura, necessária em processos catalíticos severos, realizados em altas temperaturas, presença de vapor de água, CO<sub>2</sub>, etc. Os resultados obtidos das análises de RTP-H<sub>2</sub> fornecem subsídios que apontam que o Fe na estrutura das perovskitas ternárias LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> dificulta a segregação e/ou total redução de partículas de Co. Adicionalmente, o Fe desloca para valores mais altos a temperatura inicial de redução do Co.

De acordo com os dados da Figura 4.10, todas as perovskitas testadas apresentaram, em baixas temperaturas, conversões ligeiramente superiores para oxidação de CO a CO<sub>2</sub>, comparados com a redução de NO a N<sub>2</sub>. Com o acréscimo gradual da temperatura, as conversões de ambos os gases tenderam a se igualar. Considerando que os reagentes da alimentação são fornecidos em quantidades equimolares e que a reação de NO com CO gerando N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (rota 1), representada na Equação 2.8, consome porções iguais desses gases, esperar-se-ia que as conversões de ambos fossem iguais. No entanto, vários autores (GIANNAKAS et al., 2004; LEONTIOU et al., 2003; LADAVOS e POMONIS, 1997) demonstraram que a redução de NO com CO pode proceder, em paralelo, via uma segunda rota de reação (Equação 4.3), na qual N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> são obtidos como produto. Em baixas temperaturas, a ocorrência da rota 2 (Equação 4.3) é favorecida. À medida que a temperatura é aumentada a rota 1 (Equação 2.8), passa gradativamente a ser a única a ocorrer e apenas N<sub>2</sub> é formado.



A discrepância entre os valores de conversão de NO e CO apresentados pelas perovskitas LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 1,0) em baixas temperaturas, indica que sobre esses sólidos a redução de NO com CO ocorre via ambas as rotas, 1 e 2, gerando, além de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O como produto. A perovskita LaFeO<sub>3</sub>, por apresentar conversões similares de NO e CO, possui maior seletividade a formação de N<sub>2</sub>, sugerindo que o ferro é mais seletivo à formação de N<sub>2</sub> que o cobalto. Para essa amostra, a razão entre as conversões de NO e CO é muito próxima de 1 portanto a geração de N<sub>2</sub>O foi insignificante.

#### 4.1.2.2 Influência do Oxigênio e da Água na Redução de NO com CO

A fim de verificar a atividade das perovskitas contendo La, Fe e/ou Co na reação de NO com CO em atmosferas mais semelhantes as encontradas nos processos de combustão que geram NO<sub>x</sub>, testes catalíticos exploratórios envolvendo oxigênio ou vapor de água foram, também, realizados. Nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 são apresentados os resultados de conversão de NO com CO, a 700 °C, na presença de oxigênio ou vapor de água sobre as perovskitas LaFeO<sub>3</sub>, LaFe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> e LaCoO<sub>3</sub>, respectivamente. Essas amostras foram escolhidas levando em consideração sua composição; uma perovskita binária contendo apenas La-Fe, uma ternária constituída por La-FeCo, e por fim uma perovskita binária contendo somente La-Co.

De acordo com observado nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.13, no início da avaliação catalítica, quando apenas NO e CO estavam presentes, as conversões tanto de NO a N<sub>2</sub> como de CO a CO<sub>2</sub> alcançavam a totalidade. Para todas as amostras, ao adicionar 1 % de O<sub>2</sub> ao sistema, verifica-se que a conversão de CO se mantém estável em 100 % e a de NO decresce drasticamente para valores em torno de 18 %. Esse resultado mostra que o CO reage preferencialmente com o oxigênio, produzindo CO<sub>2</sub> de acordo com a Equação 4.4.



Dessa forma, a redução de NO é substancialmente diminuída, uma vez que o agente redutor está sendo previamente consumido. A 700 °C, a reação de oxidação do CO ( $\Delta G^\circ = -182$  kcal/mol) é mais favorecida do que a reação de redução de NO com CO ( $\Delta G^\circ = -132$  kcal/mol) (PERRY'S et al. 2000), . Além disso, o NO está em proporção estequiométrica em relação ao CO e a quantidade de O<sub>2</sub> reagente no sistema é o dobro da necessária para consumir todo o CO. Nota-se ainda que a conversão de NO é imediatamente restabelecida quando o oxigênio é removido da alimentação.

Das Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 observa-se também que quando vapor de água é adicionado ao sistema as conversões de NO e CO decrescem rapidamente, mostrando que a atividade das perovskitas contendo La, Fe e/ou Co em suas composições é fortemente influenciada pela presença de H<sub>2</sub>O. Uma hipótese que pode explicar esse comportamento é a ocorrência de uma adsorção competitiva de moléculas de H<sub>2</sub>O e de NO sobre a superfície da perovskita. Outra possibilidade é a de que a adsorção de água possa alterar a superfície da perovskita, inibindo seu desempenho catalítico. Conforme mostra as Figuras 4.11, 4.12 e 4.13, a conversão de CO é alterada em uma menor proporção se comparada a de NO. Esse resultado pode estar relacionado com o favorecimento da reação de deslocamento gás-água, conforme indicado na Equação 4.5. Nota-se por fim, que após a retirada da água da mistura de gases da alimentação há uma tendência de aumento nas conversões tanto de NO como de CO, entretanto, os catalisadores não recuperaram suas atividades iniciais durante o tempo analisado.

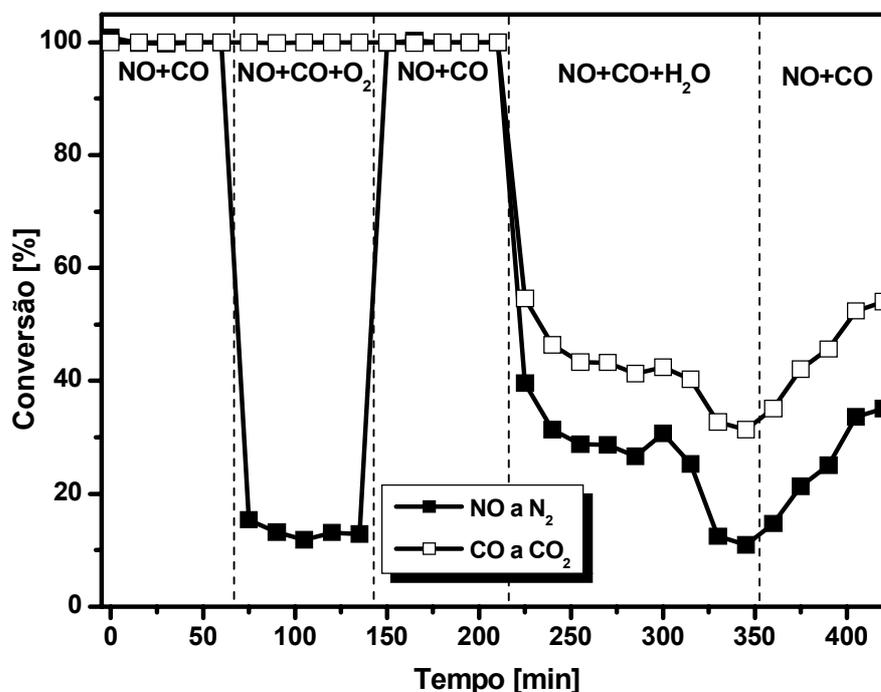


FIGURA 4.11 – Conversões de NO a N<sub>2</sub> e CO a CO<sub>2</sub> (%) sobre a perovskita LaFeO<sub>3</sub>, a 700 °C. Influência da presença de vapor de água e oxigênio.

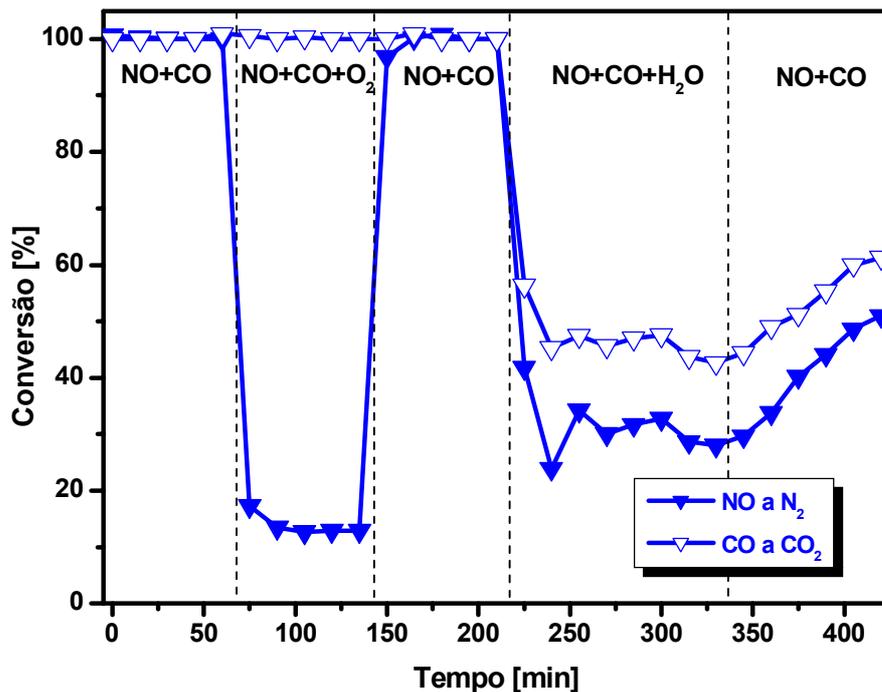


FIGURA 4.12 – Conversões de NO a N<sub>2</sub> e CO a CO<sub>2</sub> (%) sobre a perovskita LaFe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub>, a 700 °C. Influência da presença de vapor de água e oxigênio.

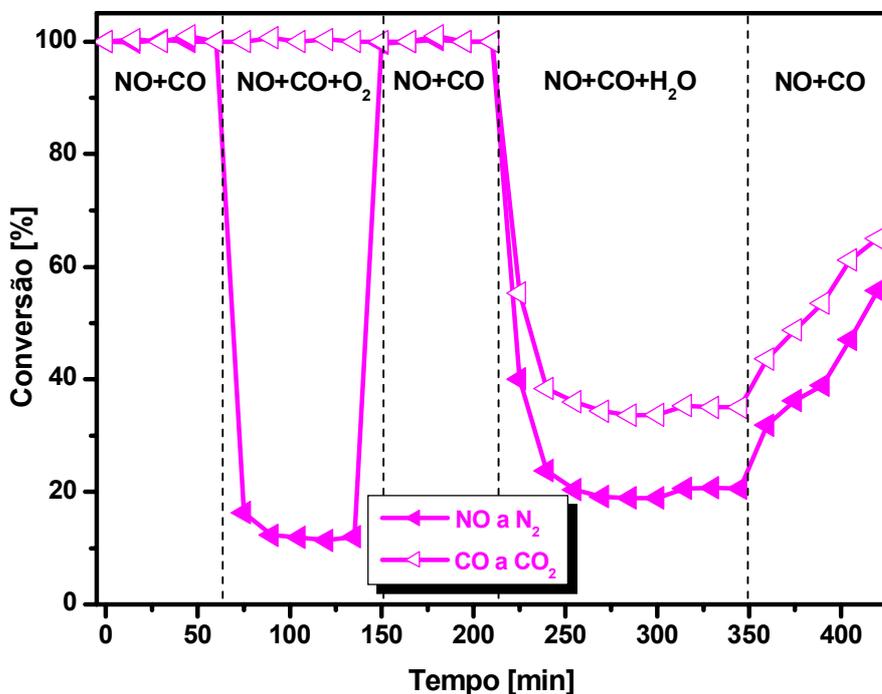


FIGURA 4.13 – Conversões de NO a N<sub>2</sub> e CO a CO<sub>2</sub> (%) sobre a perovskita LaCoO<sub>3</sub>, a 700 °C. Influência da presença de vapor de água e oxigênio.

## 4.2 Carbonos Utilizados como Molde na Síntese das Perovskitas Nanomoldadas

Após sintetizar, caracterizar e constatar o potencial catalítico de perovskitas contendo lantânio, ferro e ou cobalto na redução de NO com CO, este trabalho destinou-se essencialmente à obtenção através da técnica de nanomoldagem de perovskitas com maior área superficial específica, estudando o efeito desta na atividade catalítica. Antes de apresentar e discutir os resultados referentes as perovskitas nanomoldadas, as características dos diferentes carbonos utilizados como molde na síntese desses materiais serão mostradas a seguir nos itens 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3.

### 4.2.1 Carbono Ativado Fluka 05120 e o Negro de Fumo Black Pearls 2000

Dois tipos distintos de carbonos comerciais foram utilizados na preparação das perovskitas por nanomoldagem; o carbono ativado Fluka 05120 ( $C_{\text{FLUKA}}$ ) e o negro de fumo Black Pearls 2000 ( $C_{\text{BLACK PEARLS}}$ ), fornecidos pela Fluka e Cabot Corporation, respectivamente.

De acordo com os dados de caracterização divulgados pelas empresas fornecedoras desses materiais, a área superficial específica do carbono ativado Fluka 05120 é de  $1110 \text{ m}^2/\text{g}$  e a do negro de fumo Black Pearls 2000 é de  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ . No entanto, medidas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  realizadas no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Engenharia Química (DEQ-UFSCar) revelaram áreas superficiais específicas de  $770,8 \text{ m}^2/\text{g}$  para o carbono Fluka 05120 e de  $1221 \text{ m}^2/\text{g}$  para o Black Pearls 2000. As isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  e a distribuição BJH de tamanho de poros obtidas para esses carbonos são mostradas no Apêndice B.

A Figura 4.14 apresenta a micrografia obtida por MEV do carbono ativado Fluka 05120 ( $C_{\text{FLUKA}}$ ). Nessa imagem, observa-se a presença de aglomerados de partículas sem tamanho e forma definidas.

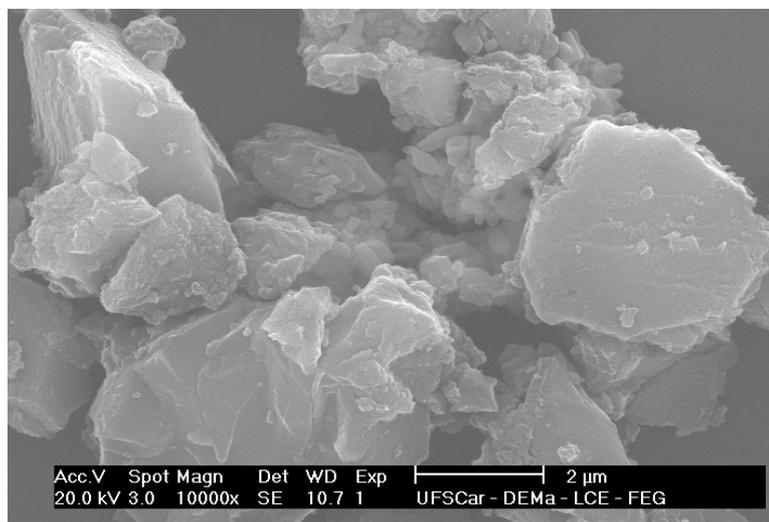


FIGURA 4.14 – Imagem obtida por MEV do carbono  $C_{\text{FLUKA}}$ .

Na imagem obtida por MEV do carbono Black Pearls 2000 ( $C_{\text{BLACK PEARLS}}$ ), apresentada na Figura 4.15, observa-se que este é formado por partículas com dimensões nanométricas e forma irregular.

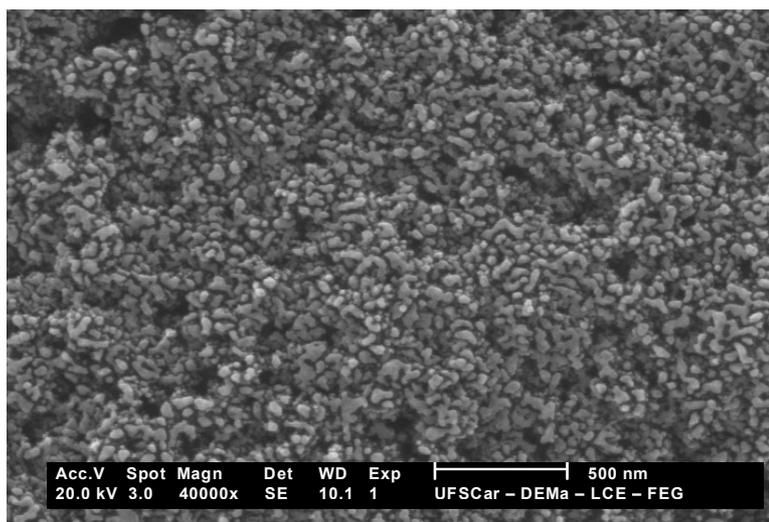


FIGURA 4.15 – Imagem obtida por MEV do carbono  $C_{\text{BLACK PEARLS}}$ .

#### 4.2.2 Carbono C<sub>AEROSIL</sub>

O carbono C<sub>AEROSIL</sub> foi obtido por nanomoldagem a partir da sílica pirogênica Aerosil 200. A micrografia obtida por MEV dessa sílica é apresentada na Figura 4.16. Nessa imagem, é possível observar a presença de aglomerados com morfologia próxima à forma esférica e com diâmetros na faixa de 2 a 10  $\mu\text{m}$ . De acordo com o fabricante, esses aglomerados são formados por partículas primárias menores, com diâmetros em torno de 12 nm. A área superficial específica do Aerosil 200, descrita na literatura, é de 200 ( $\pm 25$ )  $\text{m}^2/\text{g}$  (ANONYMOUS, Aerosil - Degussa).

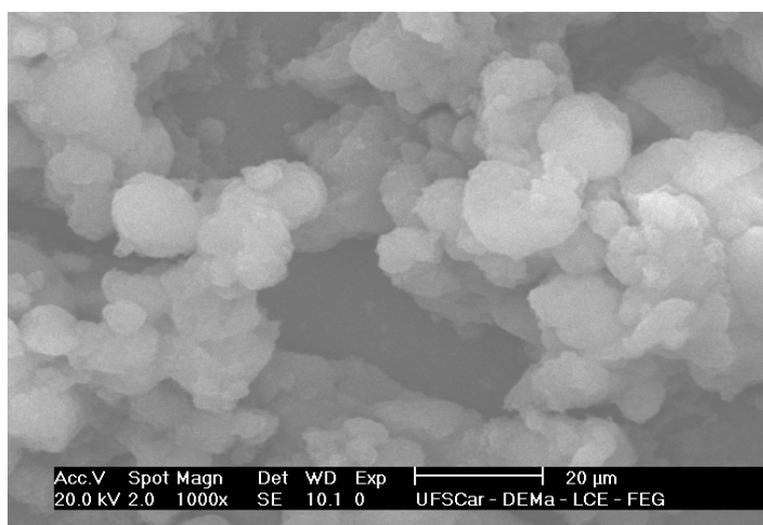
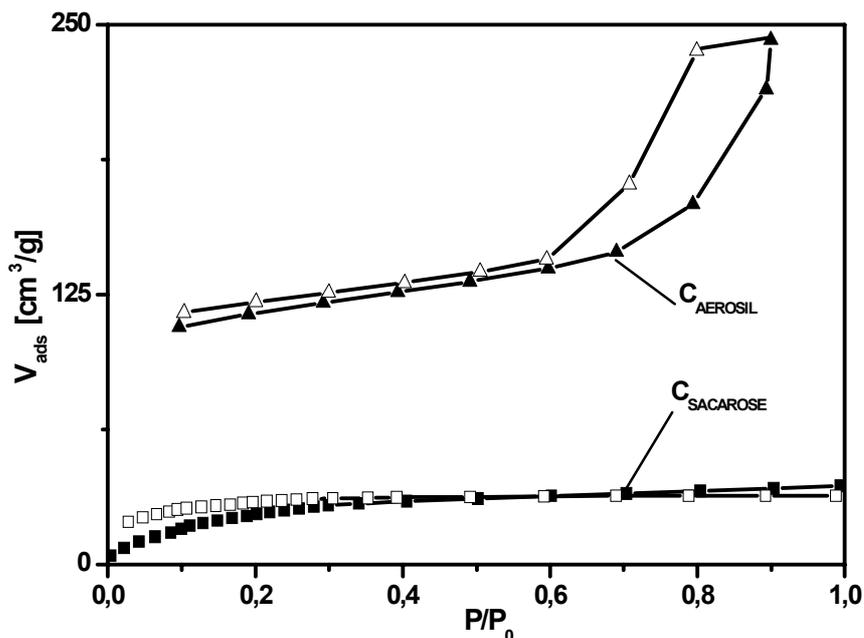
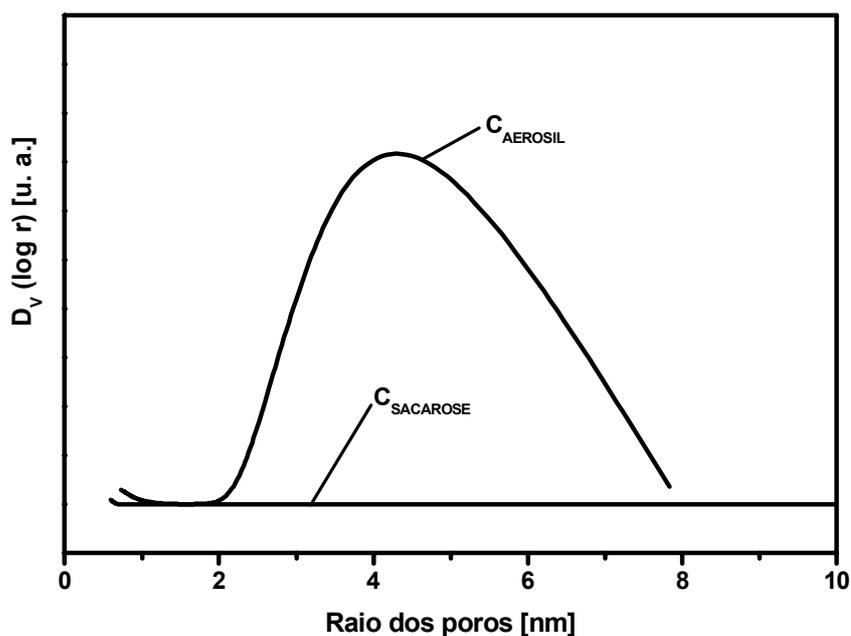


FIGURA 4.16 – Imagem obtida por MEV da sílica pirogênica Aerosil 200.

As Figuras 4.17 e 4.18 mostram, respectivamente, as isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  e a distribuição BJH de tamanho de poros do carbono poroso preparado a partir da sílica Aerosil 200 (C<sub>AEROSIL</sub>) e do carbono obtido pela carbonização da sacarose sem a presença de sílica (C<sub>SACAROSE</sub>). A área superficial específica total ( $S_{\text{BET}}$ ), a área superficial específica externa ( $S_{\text{ext}}$ ), a área superficial de microporos ( $S_{\text{micro}}$ ), o volume de poros específico total ( $V_{\text{total}}$ ), o volume de mesoporos específico ( $V_{\text{meso}}$ ) e o volume de microporos específico dessas amostras são apresentados na Tabela 4.4, junto com o raio médio dos poros ( $r_{\text{poro}}$ ) dado pela região de máximo da distribuição BJH de tamanho de poros (Figura 4.18).

FIGURA 4.17 – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> dos carbonos C<sub>AEROSIL</sub> e C<sub>SACAROSE</sub>.FIGURA 4.18 – Distribuição BJH de tamanho de poros dos carbonos C<sub>AEROSIL</sub> e C<sub>SACAROSE</sub>.

Pode-se observar dos dados da Tabela 4.4, das isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> (Figura 4.17) e da distribuição BJH de tamanho de poros (Figura 4.18) que um carbono com baixa área superficial específica, com ausência de micro e mesoporosidade, é formado quando a sacarose é carbonizada sem a presença de sílica. Por outro lado, conforme mostra a Figura 4.18, o uso da sílica Aerosil 200 como molde produz um carbono mesoporoso com ampla distribuição de tamanho de

poros, com diâmetros entre 4 e 16 nm. De acordo com os dados de  $V_{\text{meso}}$  e  $V_{\text{micro}}$  (Tabela 4.4), o carbono  $C_{\text{AEROSIL}}$  contém também uma quantidade considerável de microporos. A geração desses microporos pode estar relacionada ao processo de decomposição da sacarose.

TABELA 4.4 – Propriedades texturais dos carbonos  $C_{\text{AEROSIL}}$  e  $C_{\text{SACAROSE}}$ .

Amostras	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$S_{\text{ext}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$S_{\text{micro}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{total}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{meso}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{micro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$r_{\text{poro}}$ [nm]
$C_{\text{AEROSIL}}$	369	148	220	0,376	0,241	0,147	4,5
$C_{\text{SACAROSE}}$	61	61	0	0,056	-	-	-

A imagem obtida por MEV do carbono  $C_{\text{AEROSIL}}$  é apresentada na Figura 4.19. Observa-se que esse material é composto por um aglomerado de partículas de carbono interligadas e sem forma definida, o qual deve representar a réplica inversa dos interstícios dos aglomerados da sílica Aerosil 200.

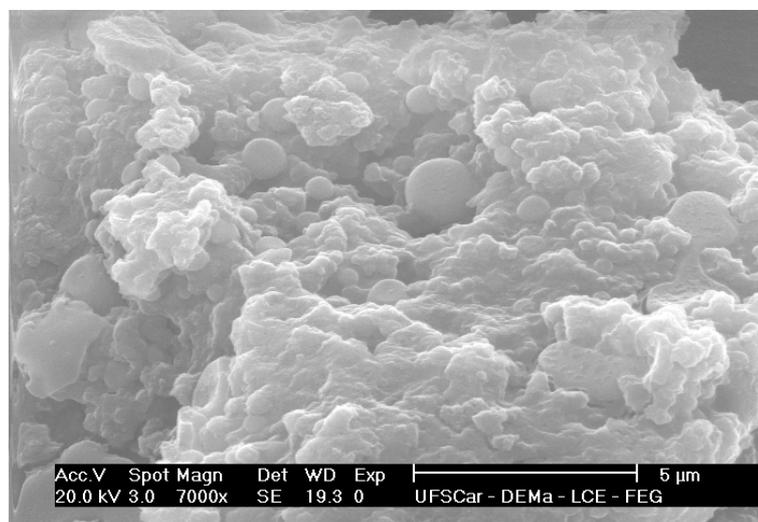


FIGURA 4.19 – Imagem obtida por MEV do carbono  $C_{\text{AEROSIL}}$ .

O espectro de IV por transformada de Fourier do compósito seco Aerosil/sacarose (Figura 4.20) mostra a presença de grupos C-OH, bandas em torno de 3423, 1641, 1381 e 1073 cm<sup>-1</sup>, grupos C=O, bandas em 1737 cm<sup>-1</sup> e, grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, bandas em 2936 e 2359 cm<sup>-1</sup> (HESSE et al., 1979), que confirmam a presença da sacarose. Após a carbonização e dissolução da sílica, o espectro de IV

do carbono  $C_{\text{AEROSIL}}$  apresenta as mesmas bandas com baixa intensidade, o que indica a decomposição quase completa do material orgânico. Bandas em torno de  $1384$  e  $1596\text{ cm}^{-1}$ , que poderiam indicar a formação de estruturas tipo grafite (JOHNSON et al., 1997), não são observadas.

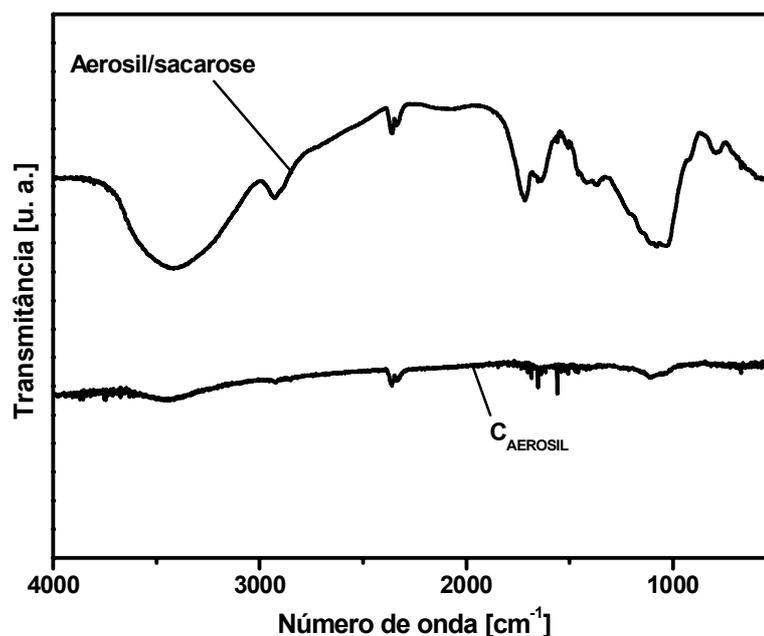


FIGURA 4.20 – Espectros de infravermelho por transformada de Fourier do composto Aerosil/sacarose e do carbono  $C_{\text{AEROSIL}}$ .

Os resultados das análises termogravimétricas do composto seco Aerosil/sacarose e do carbono  $C_{\text{AEROSIL}}$  são mostrados na Figura 4.21. Observa-se da Figura 4.21a que para a mistura seca Aerosil/sacarose o aquecimento resulta em quatro etapas de perda de massa, correspondentes a temperaturas em torno de  $70$ ,  $176$ ,  $344$  e  $542\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A primeira etapa representa a eliminação de água fisicamente adsorvida e as outras a formação e queima de intermediários durante a decomposição da sacarose. Após  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , quando  $90\%$  da amostra foi queimada, nenhuma perda de massa ocorre até  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com a massa residual correspondendo à sílica Aerosil. Para o carbono  $C_{\text{AEROSIL}}$  (Figura 4.21b) observam-se duas etapas de perda de massa, em temperaturas em torno de  $70$  e  $638\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Essas etapas podem ser atribuídas, respectivamente, a dessorção de água e a decomposição da estrutura do carbono que, ao contrário da decomposição da sacarose, ocorre sem a formação de intermediários. Na decomposição do carbono  $C_{\text{AEROSIL}}$ ,  $100\%$  de perda de massa é observada após  $690\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

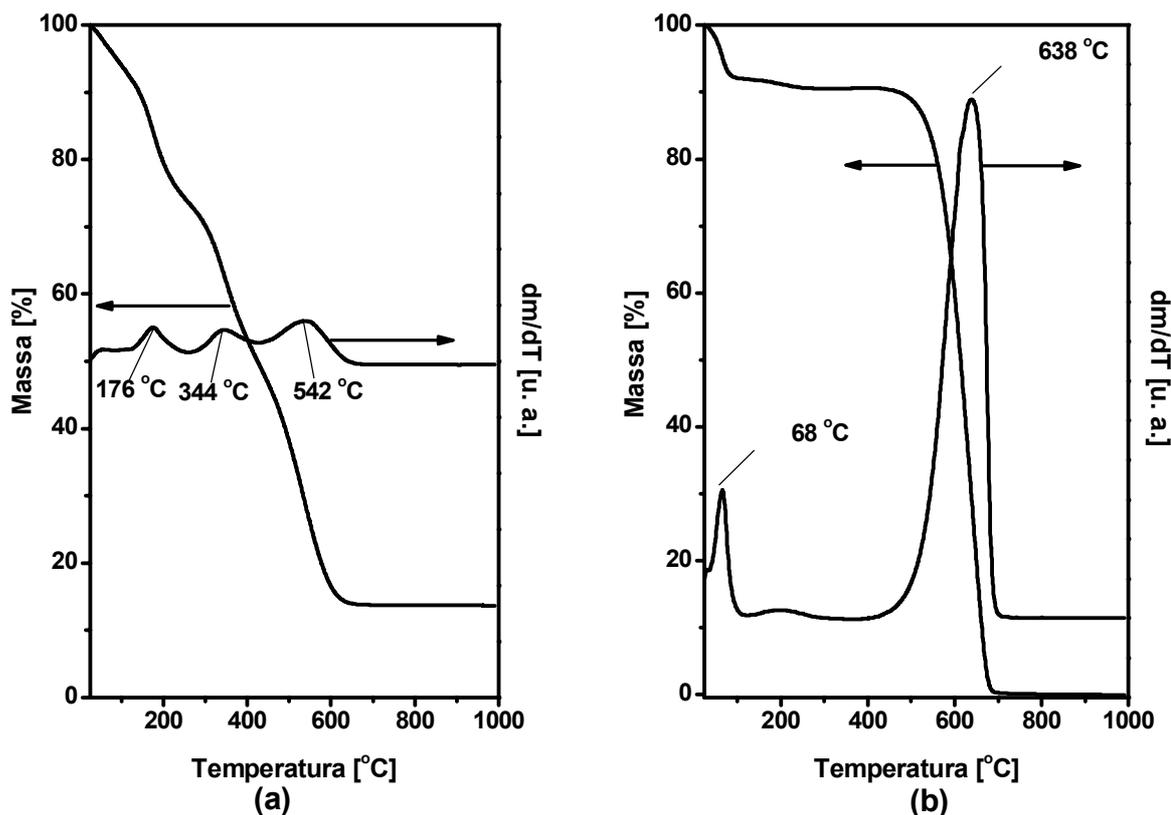


FIGURA 4.21 – Termogravimetria: (a) composto Aerosil/sacarose; (b) carbono  $C_{\text{AEROSIL}}$ .

#### 4.2.3 Carbono $C_{\text{SBA-15}}$

O carbono  $C_{\text{SBA-15}}$  foi obtido por nanomoldagem a partir da sílica mesoporosa SBA-15. A Figura 4.22 apresenta o resultado da análise de DRX em ângulos menores da sílica SBA-15 utilizada como molde na síntese desse carbono. Pode-se observar que o difratograma obtido apresentou três picos de difração bem definidos em ângulos  $2\theta$  de aproximadamente  $1.05^\circ$ ,  $1.70^\circ$  e  $1.95^\circ$ , atribuídos às reflexões dos planos (100), (110) e (200), indicando a formação da sílica SBA-15 com estrutura mesoporosa de simetria hexagonal.

Os valores das distâncias interplanares  $d$  e do parâmetro do arranjo mesoporoso  $a_0$  da sílica SBA-15 foram calculados utilizando as equações e o método de Debye-Scherrer, conforme descrito no item 3.2.5.1. Os resultados são apresentados na Tabela 4.5. As distâncias interplanares obtidas são condizentes com os valores observados por Zhao et al. (1998).

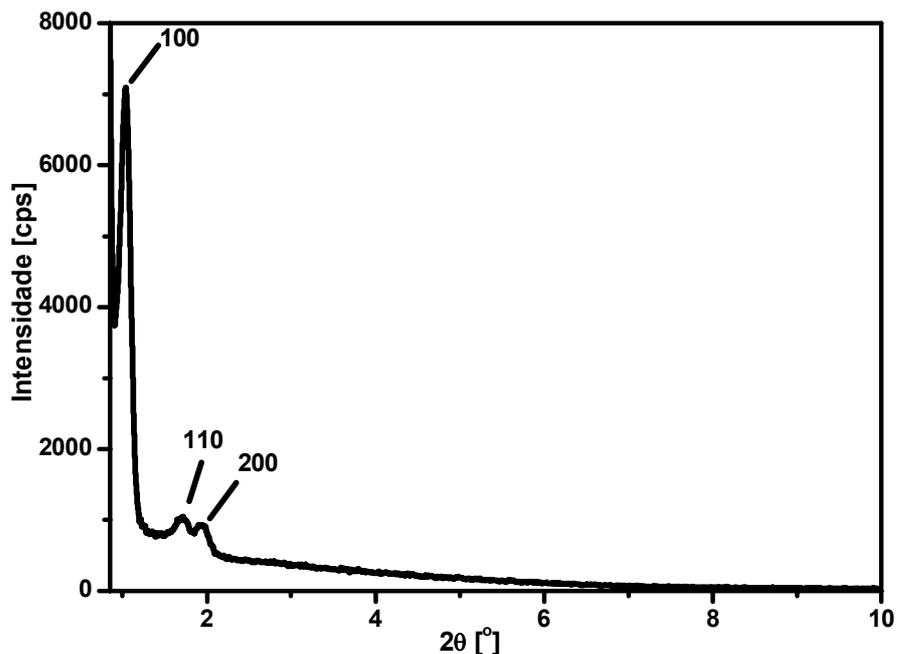


FIGURA 4.22 – Difratoograma de raios X da sílica mesoporosa SBA-15.

TABELA 4.5 – Distâncias interplanares e parâmetro de célula unitária do arranjo mesoporoso do molde de sílica SBA-15.

Amostra	$d_{100}$ [nm]	$d_{110}$ [nm]	$d_{200}$ [nm]	$a_0$ [nm]
SBA-15	8,58	5,20	4,53	9,13

A Tabela 4.6 apresenta a área superficial específica total ( $S_{BET}$ ), a área de microporos ( $S_{micro}$ ), a área superficial de microporos ( $S_{micro}$ ), o volume total de poros ( $V_{total}$ ), o volume de mesoporos ( $V_{meso}$ ), o volume de microporos ( $V_{micro}$ ), o diâmetro médio de poros ( $d_{poro}$ ) e a espessura de parede estimada ( $h$ ), obtida pela diferença  $a_0 - d_{poro}$ , da sílica mesoporosa SBA-15. As isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  e a distribuição BJH de tamanho de poros para essa sílica são mostradas nas Figuras 4.23 e 4.24, respectivamente.

TABELA 4.6 – Propriedades texturais do molde de sílica SBA-15.

Amostra	$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$S_{micro}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{total}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{meso}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{micro}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$d_{poro}$ [nm]	$h$ [nm]
SBA-15	894	376	0,954	0,775	0,179	5,2	3,9

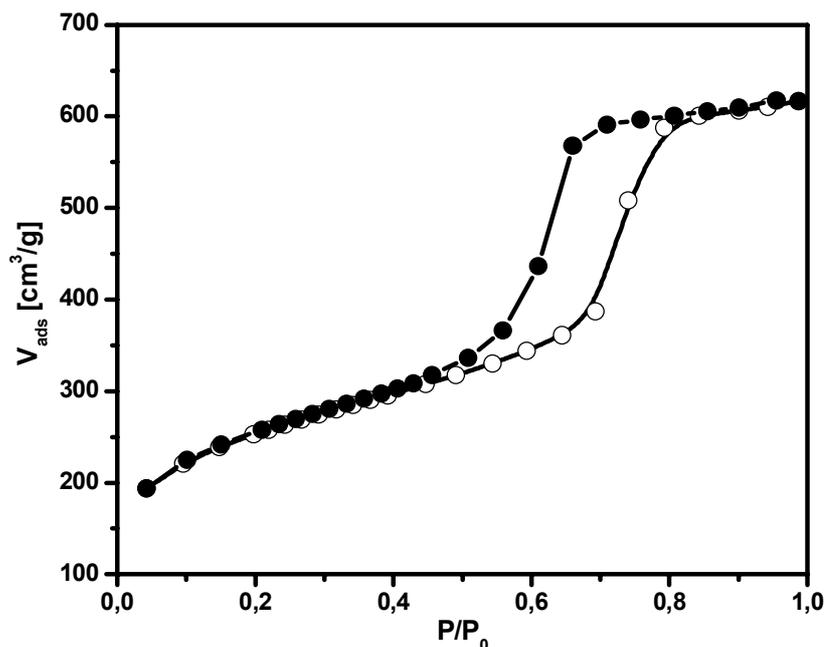
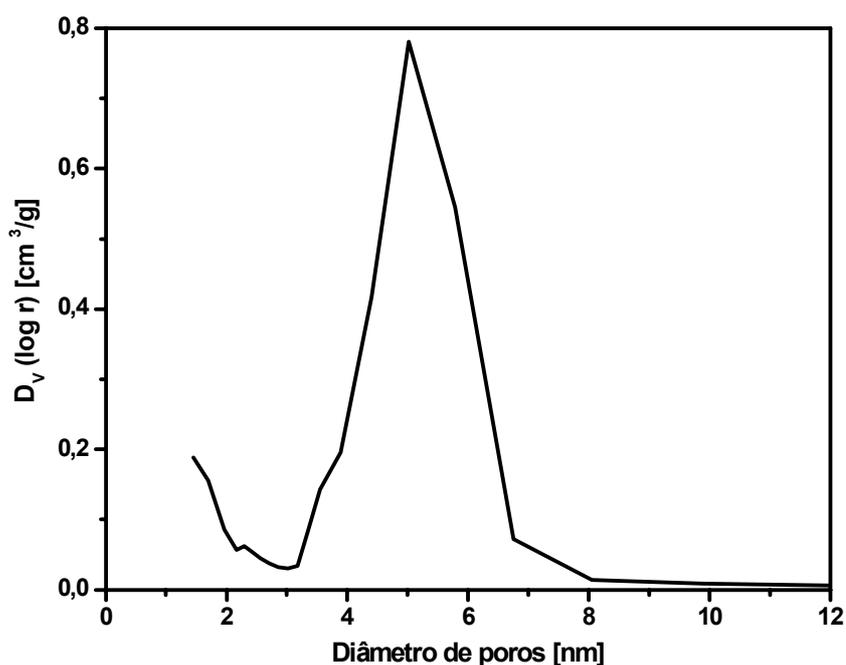
FIGURA 4.23 – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> do molde de sílica SBA-15.

FIGURA 4.24 – Distribuição BJH de tamanho de poros do molde de sílica SBA-15.

Na Figura 4.23, as isotermas de adsorção/dessorção obtidas para a sílica SBA-15 são típicas de sólidos mesoporosos (tipo IV), apresentando três inflexões características. De acordo com a literatura (CUI et al., 1997; RALF et al., 1995; BRANTON et al., 1993; ZHAO et al., 1998; TRONG et al., 1998) a primeira inflexão, observada na região de baixa pressão, está associada à adsorção em

monocamada ou multicamada na parede dos poros e/ou condensação capilar nos microporos; a segunda inflexão ocorre como consequência da condensação do adsorbato nos mesoporosos e a terceira, verificada em altas pressões relativas, é atribuída à adsorção em multicamada sobre a superfície das partículas e/ou condensação do adsorbato em mesoporos. Quando as isotermas obtidas para a SBA-15 sintetizada neste trabalho são comparadas com as isotermas observadas para esse mesmo tipo de material por Morey et al. (2000), nota-se que ambas possuem o mesmo formato, apresentando inflexões e histerese na mesma faixa de pressão relativa.

Conforme pode ser visto pela distribuição BJH de tamanho de poros (Figura 4.24) a sílica SBA-15 sintetizada é constituída por poros uniformes com diâmetro médio em torno de 5,2 nm (Tabela 4.6). A presença de histerese nas isotermas era, portanto, esperada uma vez que esse tipo de material apresenta diâmetro médio de poros tipicamente maior que 4 nm. Em sólidos formados por poros menores que 4 nm o processo de preenchimento e esvaziamento completo ocorre em pressões similares, gerando isotermas de adsorção/dessorção reversíveis (sem histerese) (GROEN, 2007).

A área superficial específica obtida de 894 m<sup>2</sup>/g (Tabela 4.6), encontra-se na faixa prevista. A presença de um notório grau de microporosidade na amostra sintetizada, que é predominantemente mesoporosa, é explicada pelo fato conhecido de que as sílicas SBA-15 possuem microporos interconectando os mesoporosos de seu arranjo hexagonal (ZHAO et al., 1998).

A Figura 4.25 apresenta a micrografia obtida por MEV do molde de sílica mesoporosa SBA-15. Nessa imagem, observa-se que essa sílica é formada por partículas de formatos variados, tendendo a forma de verme, e com tamanhos superiores a 1 µm. A imagem obtida por MET (Figura 4.26), revela que a amostra apresenta estrutura com arranjo hexagonal mesoporoso bem ordenado, condizente com os resultados de DRX e adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>.

---

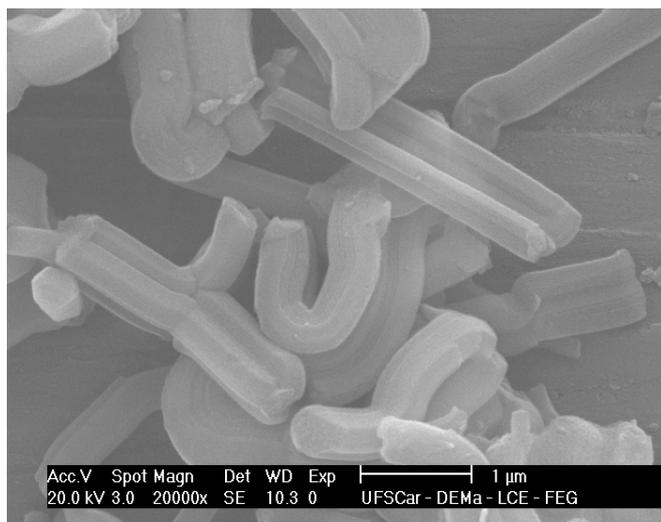


FIGURA 4.25 – Imagem obtida por MEV do molde de sílica SBA-15.

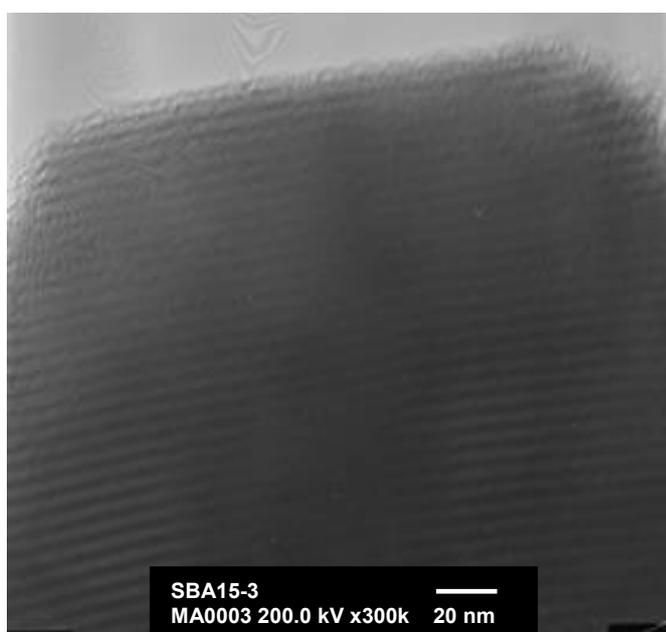


FIGURA 4.26 – Imagem obtida por MET do molde de sílica SBA-15.

A Figura 4.27 mostra o resultado da análise de DRX em ângulos menores do carbono poroso  $C_{SBA-15}$  obtido por nanomoldagem a partir da sílica mesoporosa SBA-15. Observa-se que assim como o molde de sílica SBA-15, o difratograma do carbono  $C_{SBA-15}$  apresentou reflexões típicas de uma mesoestrutura com simetria hexagonal, correspondentes aos planos (100), (110) e (200) que se originaram em ângulos entre 0.8 e 2° ( $2\theta$ ). A menor intensidade dos picos de difração gerados pelo carbono  $C_{SBA-15}$ , quando comparados com os da sílica SBA-15, pode ser explicada pelo seu menor grau de ordenamento da estrutura

mesoporosa e pelo fato de que a intensidade dos picos de DRX é dependente do número de elétrons que está espalhando a radiação (CULLITY, 1967). Como o carbono possui um menor número de elétrons (6 elétrons) do que a sílica  $\text{SiO}_2$  (média:  $(14+8+8)/2 = 10$  elétrons) esperam-se picos com menor intensidade para os carbonos.

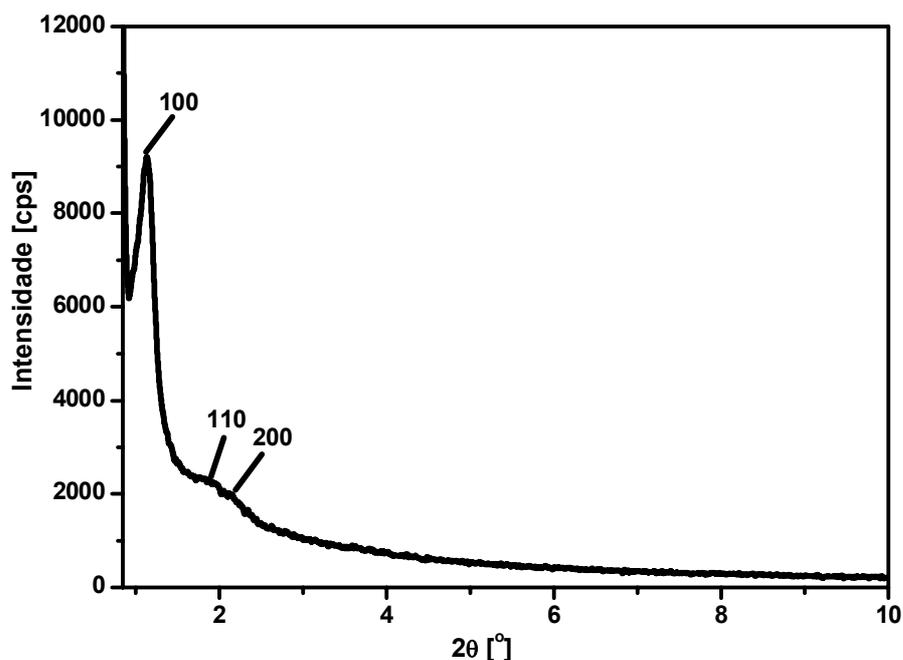


FIGURA 4.27 – Difratograma de raios X do carbono  $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ .

Os valores das distâncias interplanares  $d$  e do parâmetro do arranjo mesoporoso  $a_0$  do carbono  $\text{C}_{\text{SBA-15}}$  foram calculados utilizando as equações e o método de Debye-Scherrer, conforme descrito no item 3.2.5.1. Os resultados são apresentados na Tabela 4.7. As distâncias interplanares obtidas são semelhantes aos valores observados por Liu et al. (2006).

TABELA 4.7 – Distâncias interplanares e parâmetro de célula unitária do arranjo poroso do carbono  $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ .

Amostra	$d_{100}$ [nm]	$d_{110}$ [nm]	$d_{200}$ [nm]	$a_0$ [nm]
$\text{C}_{\text{SBA-15}}$	8,03	4,72	4,13	8,84

As Figuras 4.28 e 4.29 apresentam, respectivamente, as isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  e a distribuição BJH de tamanho de poros do carbono  $C_{SBA-15}$ . A área superficial total ( $S_{BET}$ ), a área de microporos ( $S_{micro}$ ), o volume total de poros ( $V_{total}$ ), o volume de mesoporos ( $V_{meso}$ ), o volume de microporos ( $V_{micro}$ ), o diâmetro médio de poros ( $d_{poro}$ ) para esse carbono são listados na Tabela 4.8.

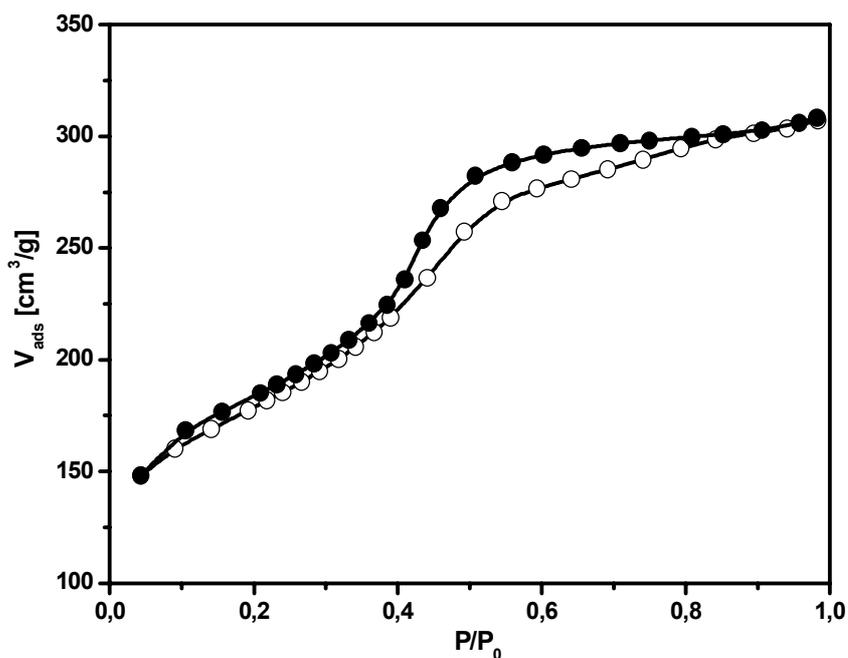


FIGURA 4.28 – Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  do carbono  $C_{SBA-15}$ .

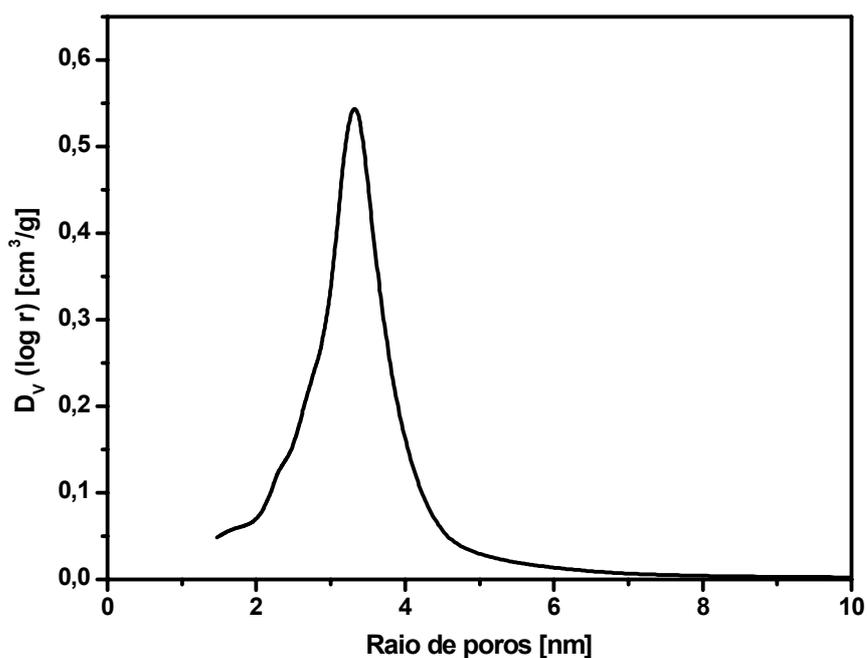


FIGURA 4.29 – Distribuição BJH de tamanho de poros do carbono  $C_{SBA-15}$ .

TABELA 4.8 – Propriedades texturais do carbono C<sub>SBA-15</sub>.

Amostra	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	S <sub>micro</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>total</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	V <sub>meso</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	V <sub>micro</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	d <sub>poro</sub> [nm]
C <sub>SBA-15</sub>	619,4	438,0	0,475	0,244	0,231	3,3

Como se pode observar na Figura 4.28, as isotermas de adsorção/dessorção do carbono C<sub>SBA-15</sub> são do tipo IV, típica de materiais mesoporosos, e são similares às obtidas para a sílica SBA-15 utilizada como molde. Esse resultado indica que o carbono nanomoldado C<sub>SBA-15</sub> é uma réplica inversa do molde de sílica mesoporosa, e confirma que os mesoporos na SBA-15 estão interconectados através de microporos. Se não houvesse essa interligação a obtenção da réplica inversa da SBA-15 não poderia ser explicada. A distribuição de tamanho de poros para o carbono C<sub>SBA-15</sub> mostrou a existência de mesoporos com diâmetro médio em torno de 3,3 nm. Esse valor é similar ao obtido por Liu et al. (2006), que também sintetizaram carbonos mesoporosos utilizando SBA-15 como molde. Ressalta-se, que uma vez que o carbono C<sub>SBA-15</sub> é uma réplica inversa do molde de sílica SBA-15, o diâmetro médio de poros desse carbono (Tabela 4.8) é semelhante à espessura estimada de parede dessa sílica mesoporosa (Tabela 4.6).

Considerando os dados listados na Tabela 4.8, observa-se que o carbono C<sub>SBA-15</sub>, assim como o carbono C<sub>AEROSIL</sub> (Tabela 4.4), apresentou volume e área de microporos significativos. Acredita-se que esses microporos são originados como consequência do processo de decomposição da sacarose.

A micrografia obtida por MEV do carbono mesoporoso C<sub>SBA-15</sub> é apresentada na Figura 4.30. A imagem mostra que esse carbono apresenta estrutura esponjosa não definida, com macroporos de tamanhos variados, o que era esperado pelo fato da sílica SBA-15 ter também apresentado em sua constituição partículas de tamanhos e formatos variados.

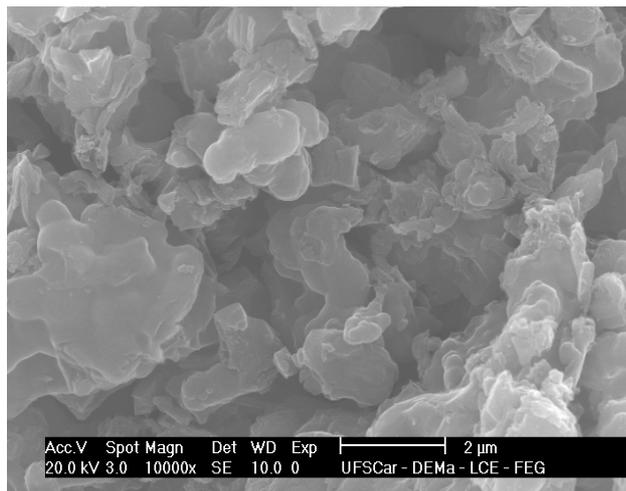


FIGURA 4.30 – Imagem obtida por MEV do carbono C<sub>SBA-15</sub>.

### 4.3 Perovskitas Preparadas por Nanomoldagem

#### 4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 4.31 apresenta os padrões de DRX dos sólidos LaFeO<sub>3</sub> e LaFe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> preparados por método convencional (citrato) e por nanomoldagem.

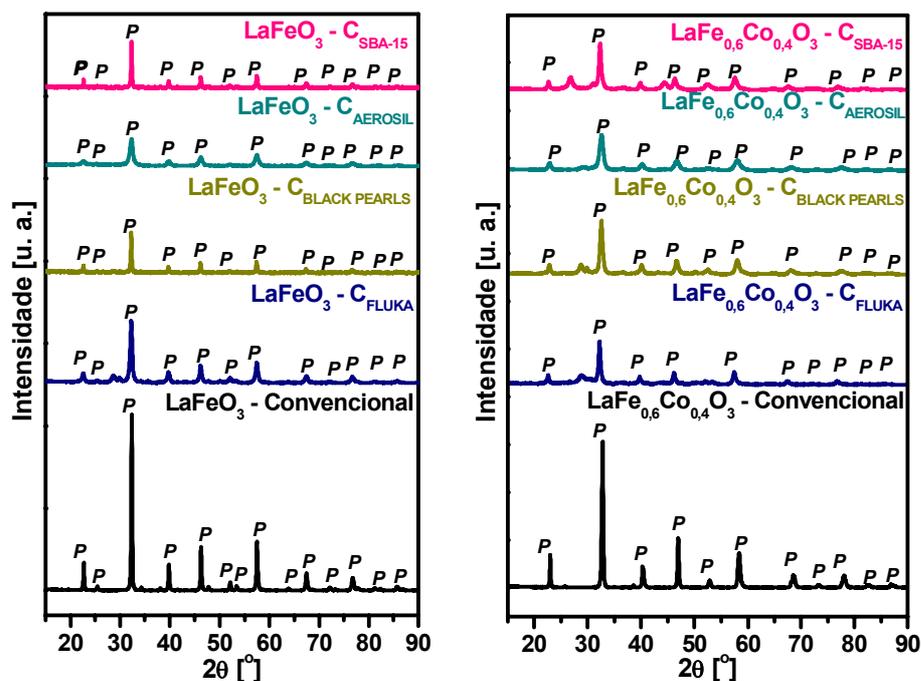


FIGURA 4.31 – Difratoformas de raios X de perovskitas LaFeO<sub>3</sub> e LaFe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> preparadas por método convencional (citrato) e por nanomoldagem a partir dos carbonos C<sub>FLUKA</sub>, C<sub>BLACK PEARLS</sub>, C<sub>AEROSIL</sub> e C<sub>SBA-15</sub>.

Os difratogramas da Figura 4.31 revelam que todos os sólidos sintetizados apresentaram a estrutura perovskita como fase principal. Conforme pode ser melhor visualizado na Figura 4.32, nas perovskitas binárias  $\text{LaFeO}_3$  preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos  $\text{C}_{\text{FLUKA}}$ ,  $\text{C}_{\text{BLACK PEARLS}}$  e  $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ , além da fase perovskita, pequenas quantidades de  $\text{La}_2\text{O}_3$  foram observadas como fase segregada.

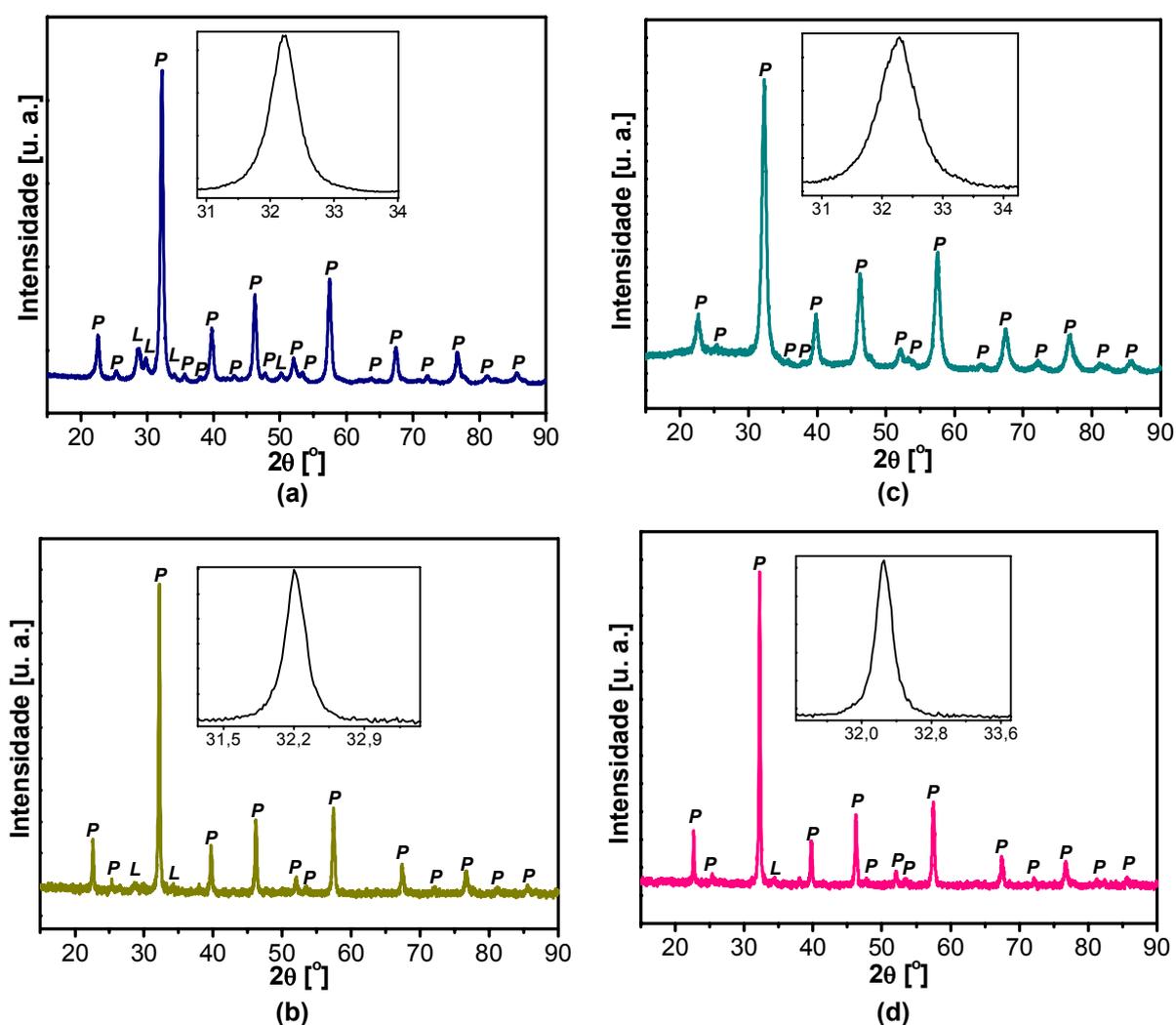


FIGURA 4.32 – Difratogramas de raios X das perovskitas  $\text{LaFeO}_3$  preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos (a)  $\text{C}_{\text{FLUKA}}$ ; (b)  $\text{C}_{\text{BLACK PEARLS}}$ ; (c)  $\text{C}_{\text{AEROSIL}}$ ; (d)  $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ . Fases identificadas: (P) Perovskita; (L)  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Todas as amostras ternárias  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  obtidas via nanomoldagem, apresentaram além da fase perovskita, traços de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e/ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 4.33).

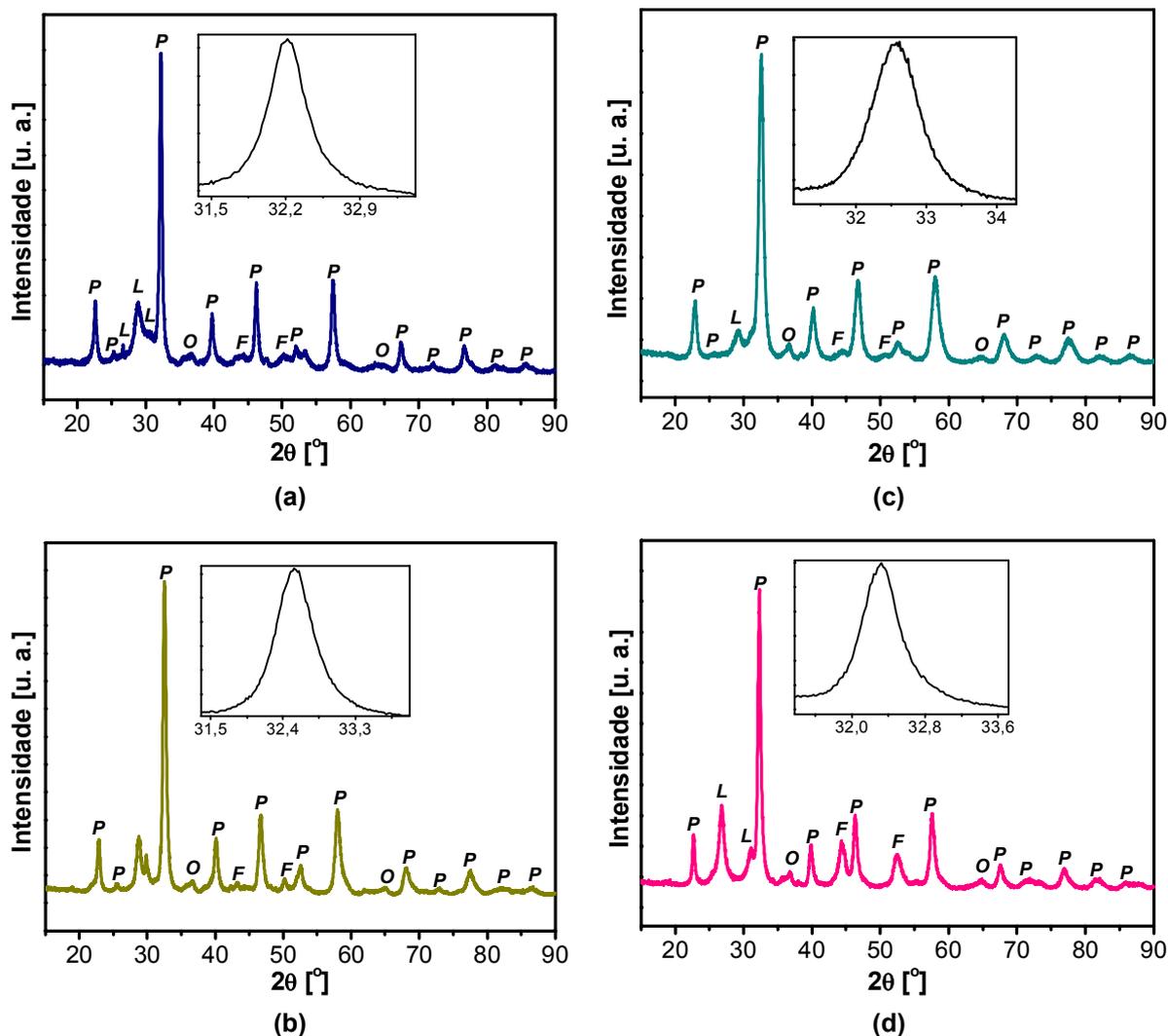


FIGURA 4.33 – Difratogramas de raios X de perovskitas  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos (a)  $\text{C}_{\text{FLUKA}}$ ; (b)  $\text{C}_{\text{BLACK PEARLS}}$ ; (c)  $\text{C}_{\text{AEROSIL}}$ ; (d)  $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ . Fases identificadas: (P) Perovskita; (L)  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; (O)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e (F)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Conforme mostrado nos quadros das Figuras 4.32 e 4.33, nos difratogramas de todas as amostras  $\text{LaFeO}_3$  e  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  sintetizadas por nanomoldagem, a linha de difração mais intensa ( $2\theta \sim 32,5^\circ$ ) é um pico simples, o que determina sólidos com a presença de estrutura ortorrômbica (MERINO et al., 2006). Essa mesma simetria foi verificada para perovskitas com a mesma composição nominal preparadas por método convencional (Figura 4.3). O método convencional originou amostras com elevada pureza e cristalinidade, evidenciando picos de DRX intensos e bem resolvidos (Figura 4.3). Em contraste, as amostras preparadas por nanomoldagem apresentaram padrões de DRX com picos de baixa intensidade, indicando que esses sólidos são formados por partículas muito pequenas, da ordem de nanômetros. A aplicação da fórmula de Scherrer (CULLITY,

1967) mostra que o tamanho dos cristais ( $t_{\text{cristal}}$ ) que constituem as perovskitas obtidas por nanomoldagem varia em torno de 7 a 15 nm (Tabela 4.9).

TABELA 4.9 – Tamanho dos cristais de perovskitas  $\text{LaFeO}_3$  e  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos  $\text{C}_{\text{FLUKA}}$ ,  $\text{C}_{\text{BLACK PEARLS}}$ ,  $\text{C}_{\text{AEROSIL}}$  e  $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ .

Amostras	Método de preparação	Carbono	$t_{\text{cristal}}$ [nm]
$\text{LaFeO}_3$	Nanomoldagem	$\text{C}_{\text{FLUKA}}$	12,24
$\text{LaFeO}_3$	Nanomoldagem	$\text{C}_{\text{BLACK PEARLS}}$	9,20
$\text{LaFeO}_3$	Nanomoldagem	$\text{C}_{\text{AEROSIL}}$	7,11
$\text{LaFeO}_3$	Nanomoldagem	$\text{C}_{\text{SBA-15}}$	10,53
$\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$	Nanomoldagem	$\text{C}_{\text{FLUKA}}$	14,61
$\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$	Nanomoldagem	$\text{C}_{\text{BLACK PEARLS}}$	8,3
$\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$	Nanomoldagem	$\text{C}_{\text{AEROSIL}}$	7,9
$\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$	Nanomoldagem	$\text{C}_{\text{SBA-15}}$	10,2

O resultado das análises de DRX em ângulos menores para as perovskitas  $\text{LaFeO}_3$  e  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  preparadas por nanomoldagem a partir do carbono  $\text{C}_{\text{SBA-15}}$  é apresentado na Figura 4.34. O Apêndice C mostra o resultado para as amostras preparadas a partir dos demais carbonos.

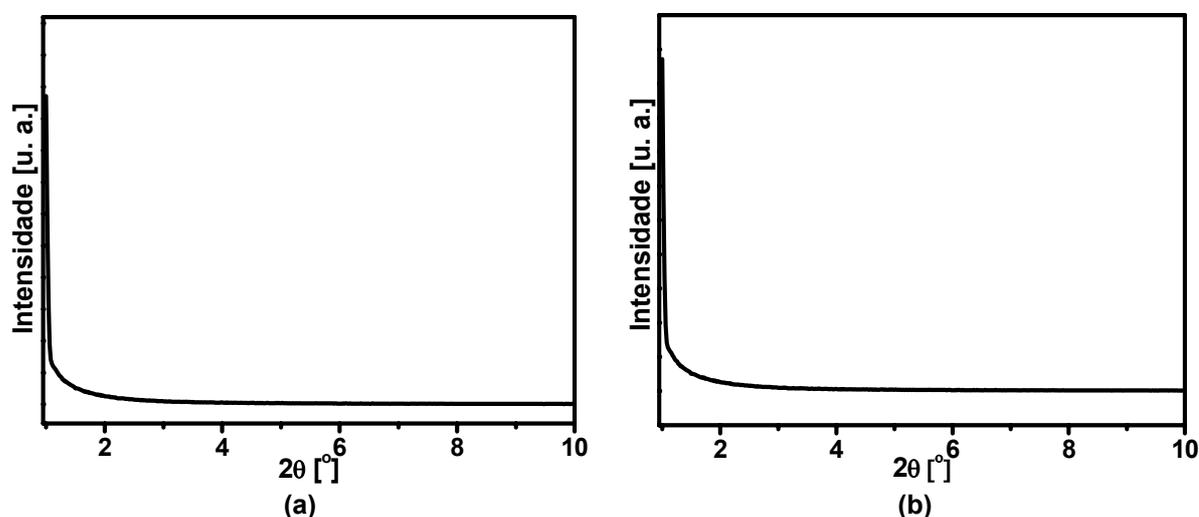


FIGURA 4.34 – Difractogramas de raios X em ângulos menores de perovskitas: (a)  $\text{LaFeO}_3$  e (b)  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  preparadas por nanomoldagem a partir do carbono  $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ .

Como se pode observar, pela ausência de picos, nos difratogramas de DRX mostrados na Figura 4.34, as perovskitas nanomoldadas a partir do carbono C<sub>SBA-15</sub> não reproduziram a característica mesoporosa com arranjo hexagonal ordenado desse carbono.

### 4.3.2 Medidas de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub>

A Tabela 4.10 apresenta algumas características das perovskitas LaFeO<sub>3</sub> e LaFe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> sintetizadas, incluindo o método de preparação e alguns de seus parâmetros texturais. Em todas as sínteses realizadas foi consistentemente observado que a aplicação da técnica de nanomoldagem resultou na formação de sólidos com áreas superficiais específicas substancialmente maiores que aquelas verificadas para as amostras obtidas por método convencional (citrato). As áreas obtidas para os sólidos binários LaFeO<sub>3</sub> nanomoldados a partir de diferentes carbonos variam de 28 a 49 m<sup>2</sup>/g. Esses valores são semelhantes ou superiores aqueles obtidos por Giannakas et al. (2004), 14 e 30 m<sup>2</sup>/g, para perovskitas LaFeO<sub>3</sub> preparadas por métodos de microemulsão usando temperaturas similares no tratamento térmico. Para as perovskitas ternárias contendo Fe e Co, nenhum registro de amostras com áreas superficiais maiores foi encontrado na literatura.

Todos os carbonos utilizados na preparação de perovskitas por nanomoldagem foram eficientes como molde rígido. Entre as perovskitas nanomoldadas, aquelas que apresentaram menor área (~ 25 m<sup>2</sup>/g) foram obtidas a partir do carbono ativado Fluka 05120. Esse resultado é diferente do obtido por Schwickardi et al. (2002), que prepararam perovskitas LaFeO<sub>3</sub> nanomoldadas com área superficial específica de 49 m<sup>2</sup>/g usando esse mesmo carbono como molde. As temperaturas utilizadas durante o tratamento térmico realizado para obtenção dessa amostra não foi informada. Neste trabalho, a perovskita LaFeO<sub>3</sub> foi obtida com área superficial similar a encontrada por Schwickardi et al. (2002), utilizando o carbono C<sub>AEROSIL</sub> como molde. Em conformidade com o verificado para as perovskitas obtidas pelo método convencional de preparação, as amostras ternárias LaFe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> obtidas por nanomoldagem exibiram, em geral, áreas superficiais menores que as binárias LaFeO<sub>3</sub> nanomoldadas.

TABELA 4.10 – Propriedades texturais de perovskitas  $\text{LaFeO}_3$  e  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  preparadas por método convencional e por nanomoldagem a partir dos carbonos  $\text{C}_{\text{FLUKA}}$ ,  $\text{C}_{\text{BLACK PEARLS}}$ ,  $\text{C}_{\text{AEROSIL}}$  e  $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ .

Amostras	Método de preparação	Carbono	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$\text{LaFeO}_3$	Convencional (Citrato)	-	5,6	0,007
$\text{LaFeO}_3$	Nanomoldagem	$\text{C}_{\text{FLUKA}}$	27,9	0,118
$\text{LaFeO}_3$	Nanomoldagem	$\text{C}_{\text{BLACK PEARLS}}$	39,7	0,083
$\text{LaFeO}_3$	Nanomoldagem	$\text{C}_{\text{AEROSIL}}$	49,3	0,070
$\text{LaFeO}_3$	Nanomoldagem	$\text{C}_{\text{SBA-15}}$	33,4	0,069
$\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$	Convencional (Citrato)	-	3,6	0,004
$\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$	Nanomoldagem	$\text{C}_{\text{FLUKA}}$	24,8	0,126
$\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$	Nanomoldagem	$\text{C}_{\text{BLACK PEARLS}}$	33,3	0,145
$\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$	Nanomoldagem	$\text{C}_{\text{AEROSIL}}$	30,5	0,099
$\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$	Nanomoldagem	$\text{C}_{\text{SBA-15}}$	36,1	0,075

As isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  para as perovskitas  $\text{LaFeO}_3$  e  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  preparadas pelo método convencional e por nanomoldagem são apresentadas a seguir nas Figuras 4.35 e 4.36, respectivamente.

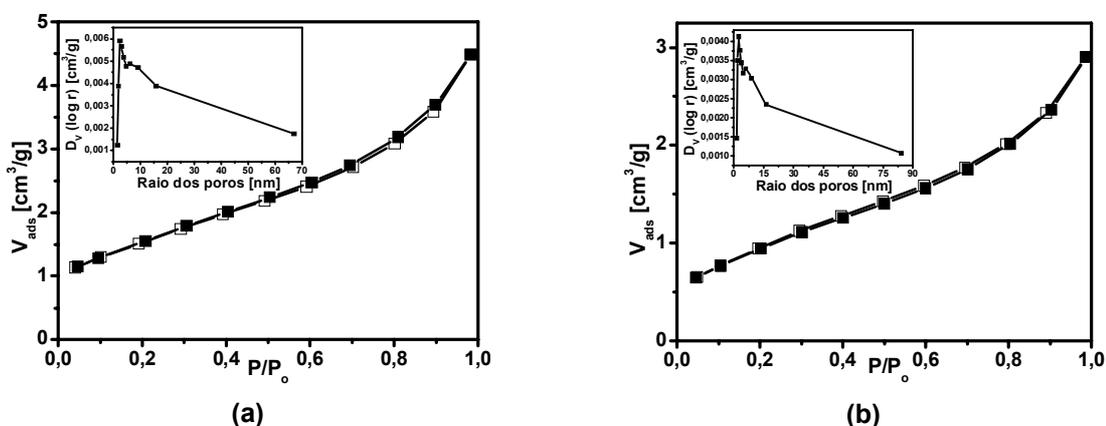


FIGURA 4.35 – Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  e distribuição BJH de tamanho de poros de perovskitas: (a)  $\text{LaFeO}_3$  e (b)  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  preparadas por método convencional (citrato).

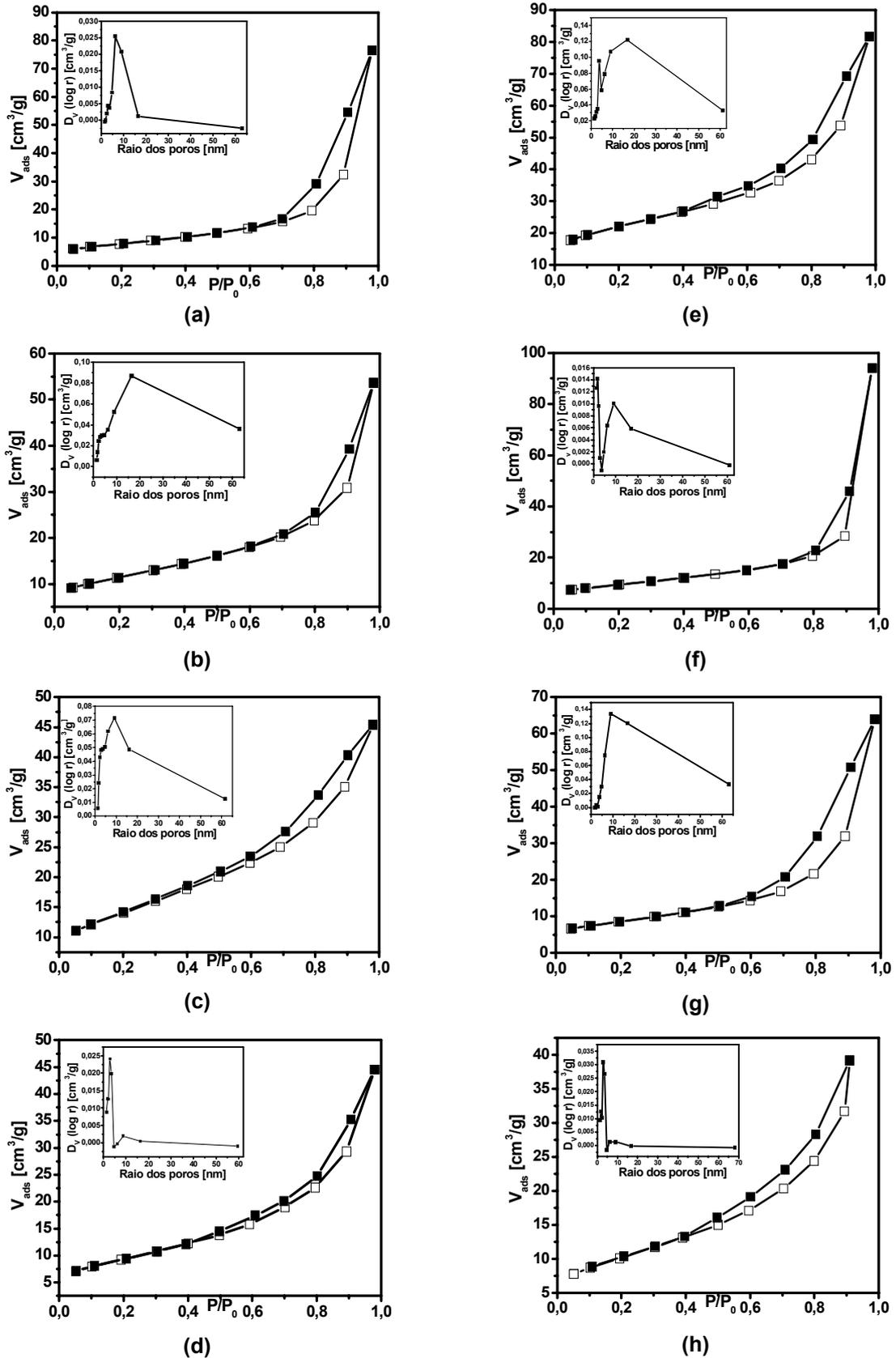


FIGURA 4.36 – Isothermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  e distribuição BJH de perovskitas  $LaFeO_3$  nanomoldadas a partir dos carbonos: (a)  $C_{FLUKA}$ ; (b)  $C_{BLACK PEARLS}$ ; (c)  $C_{AEROSIL}$  e (d)  $C_{SBA-15}$ , e de perovskitas  $LaFe_{0,6}Co_{0,4}O_3$  nanomoldadas a partir dos carbonos: (e)  $C_{FLUKA}$ ; (f)  $C_{BLACK PEARLS}$ ; (g)  $C_{AEROSIL}$  e (h)  $C_{SBA-15}$ .

Conforme mostrado nas Figuras 4.35 e 4.36 (ver também Apêndice A) todas as perovskitas  $\text{LaFeO}_3$  e  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$  apresentaram isotermas de adsorção/dessorção (entre tipo II e III) típicas de sólidos não porosos ou macroporosos. Conforme já mencionado, a área superficial específica das perovskitas corresponde, principalmente, as superfícies geométricas de partículas esféricas, características de grãos não porosos (BEDEL et al., 2003). Assim, as amostras preparadas pelo método convencional não apresentaram porosidade interna, o que é confirmado pela ausência de histerese nas isotermas de adsorção/dessorção (Figura 4.35 e Apêndice A) e pelos valores insignificantes de volume de poros, listados na Tabela 4.10. As amostras obtidas por nanomoldagem apresentaram resultados similares, embora se observe um pequeno grau de histerese nas isotermas (Figura 4.36) e propriedades texturais melhoradas (Tabela 4.10), gerados pelo efeito da síntese ter sido realizada no espaço confinado de carbonos porosos.

As perovskitas obtidas neste trabalho através da técnica de nanomoldagem não apresentaram áreas superficiais específicas maiores que  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Acredita-se que esse fato deve-se, em parte, as elevadas temperaturas de calcinação necessárias para a formação da fase perovskita. Nessas condições, a transformação dos nitratos (precursores inorgânicos) em óxidos mistos ocorre simultaneamente com a remoção do molde de carbono por oxidação. Na nanomoldagem, para que a obtenção de perovskitas com áreas superficiais específicas maiores seja possível, é preciso que a formação do material cristalino seja de fato confinada no interior dos poros do molde rígido. Nas elevadas temperaturas de síntese utilizadas, o efeito de confinamento pode não ser completamente manifestado, devido a queima do molde de carbono, e as perovskitas geradas continuam, conseqüentemente, a apresentar áreas superficiais específicas menores se comparadas com aquelas de outros óxidos simples preparados por nanomoldagem, que se formam em temperaturas inferiores (Roggenbuck e Tiemann, 2005; Tian et al., 2003; Schwickardi et al., 2002).

---

### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Nas Figuras 4.37 e 4.38 são apresentadas, respectivamente, as micrografias obtidas por MET das perovskitas  $\text{LaFeO}_3$  e  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  preparadas por nanomoldagem. As imagens confirmam a natureza nanoparticulada dessas amostras, mostrando que estas são formadas por partículas com dimensões da ordem de 15 nm ou menores. Esses valores são consistentes com as dimensões de tamanho de cristais calculados pela fórmula de Scherrer (Tabela 4.9). Esse resultado é condizente, também, com a baixa intensidade dos picos de difração verificados pelas análises de DRX.

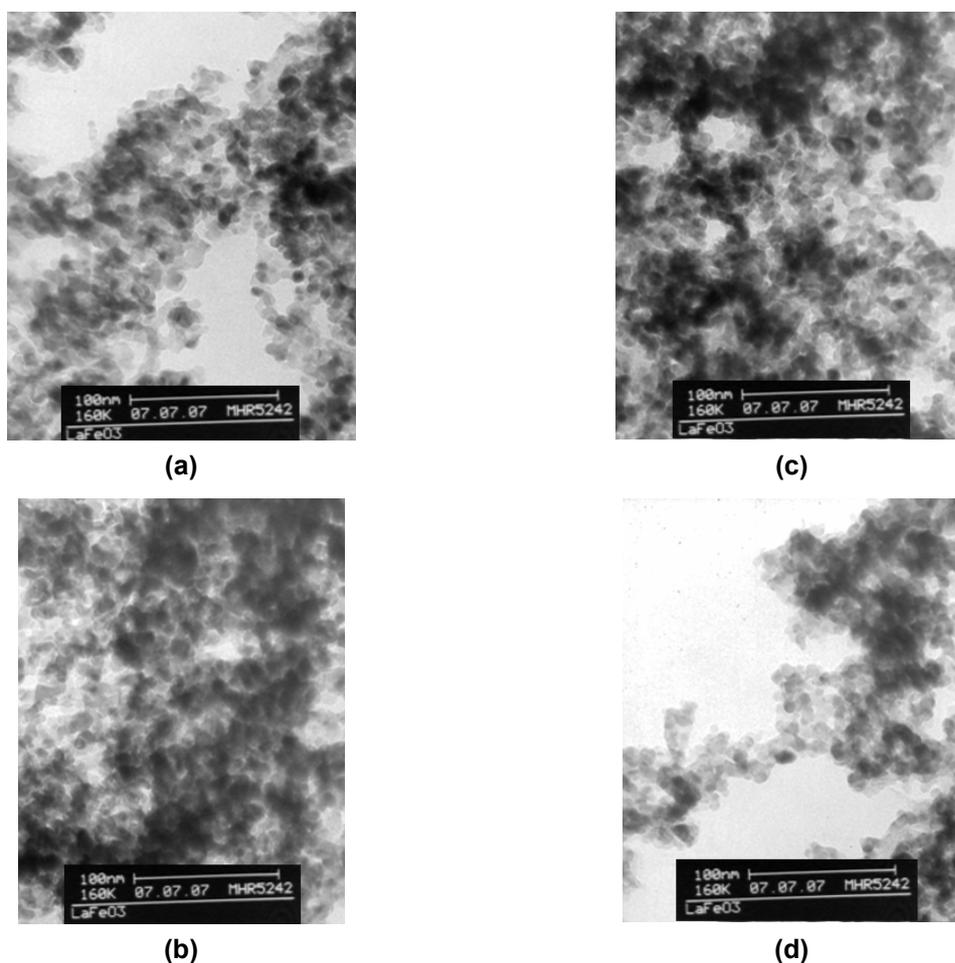


FIGURA 4.37 – Imagens obtidas por MET de perovskitas  $\text{LaFeO}_3$  preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos: (a)  $\text{C}_{\text{FLUKA}}$ ; (b)  $\text{C}_{\text{BLACK PEARLS}}$ ; (c)  $\text{C}_{\text{AEROSIL}}$ ; (d)  $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ .

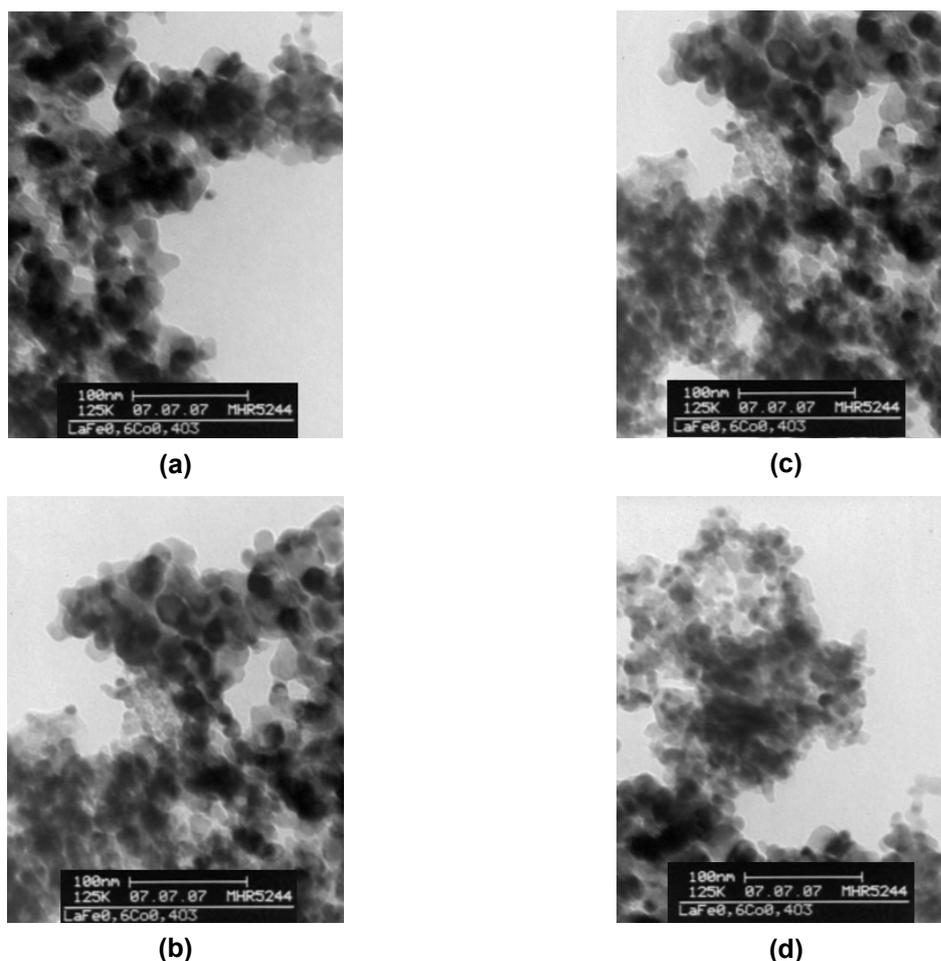


FIGURA 4.38 – Imagens obtidas por MET de perovskitas  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos: (a)  $\text{C}_{\text{FLUKA}}$ ; (b)  $\text{C}_{\text{BLACK PEARLS}}$ ; (c)  $\text{C}_{\text{AEROSIL}}$ ; (d)  $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ .

#### 4.3.4 Análise Termogravimétrica (ATG)

Os resultados da análise termogravimétrica das perovskitas preparadas por nanomoldagem são apresentados na Figura 4.39. A ausência de qualquer perda de massa nos termogramas dessas amostras confirma que a etapa de remoção do molde rígido, a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 6 h, sob fluxo de ar, (condições estas estabelecidas com base nas curvas de TG dos carbonos, ver Apêndice D) é suficiente para queima completa do carbono. Portanto, os elevados valores de áreas superficiais específicos obtidos para as perovskitas nanomoldadas não sofreram nenhuma influência da presença de resíduos de carbono. Essa análise evidenciou também a elevada estabilidade térmica da estrutura das perovskitas nanomoldadas.

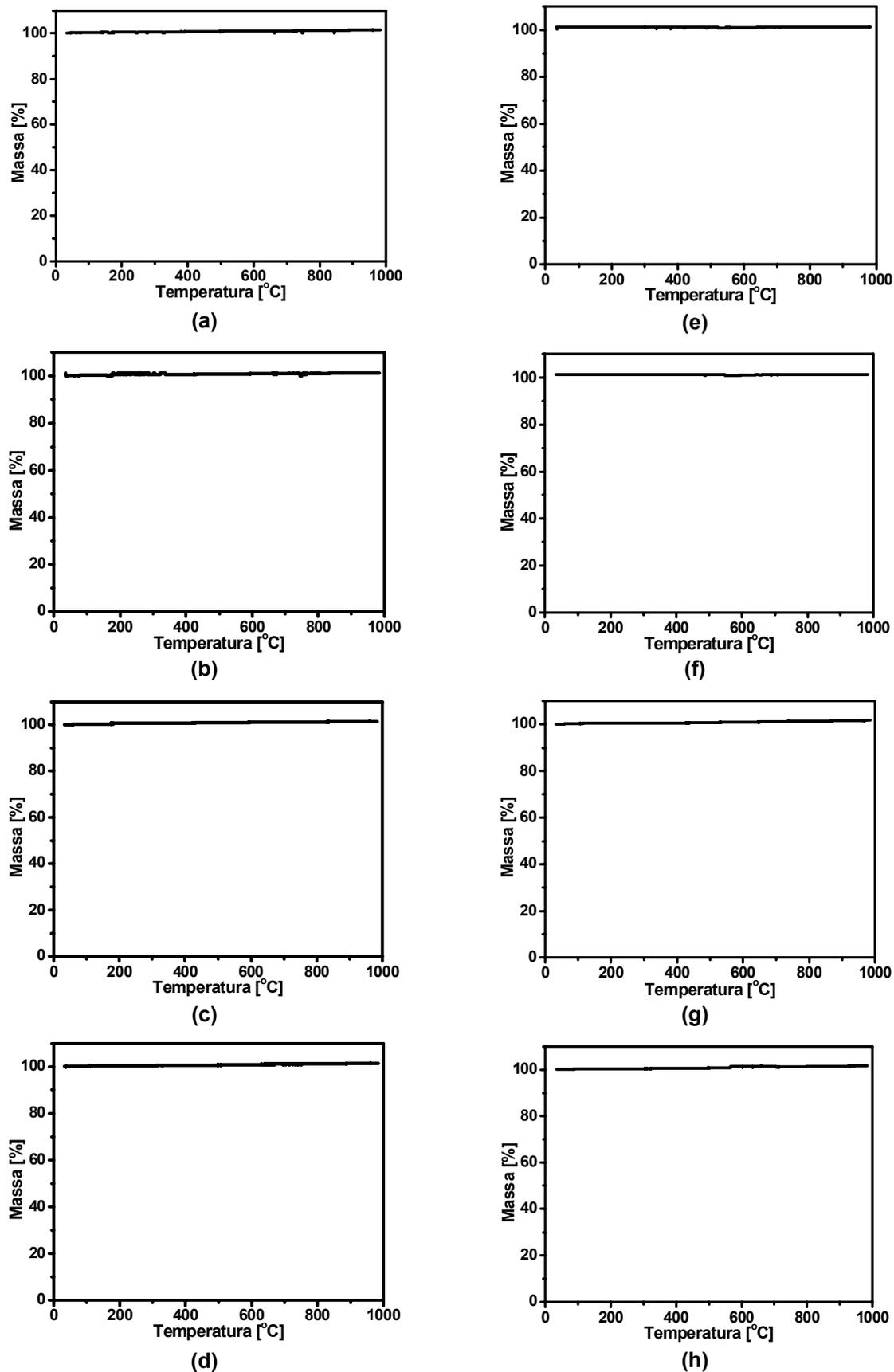


FIGURA 4.39 – Termogravimetria de perovskitas  $\text{LaFeO}_3$  nanomoldadas a partir dos carbonos: (a)  $\text{C}_{\text{FLUKA}}$ ; (b)  $\text{C}_{\text{BLACK PEARLS}}$ ; (c)  $\text{C}_{\text{AEROSIL}}$  e (d)  $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ , e de perovskitas  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  nanomoldadas a partir dos carbonos: (e)  $\text{C}_{\text{FLUKA}}$ ; (f)  $\text{C}_{\text{BLACK PEARLS}}$ ; (g)  $\text{C}_{\text{AEROSIL}}$  e (h)  $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ .

### 4.3.5 Testes Catalíticos

Os resultados do desempenho catalítico na redução de NO com CO e na oxidação desse último composto a CO<sub>2</sub>, das perovskitas LaFeO<sub>3</sub> e LaFe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> preparadas por método convencional e via nanomoldagem, são mostrados nas Figuras 4.40, 4.41, 4.42 e 4.43.

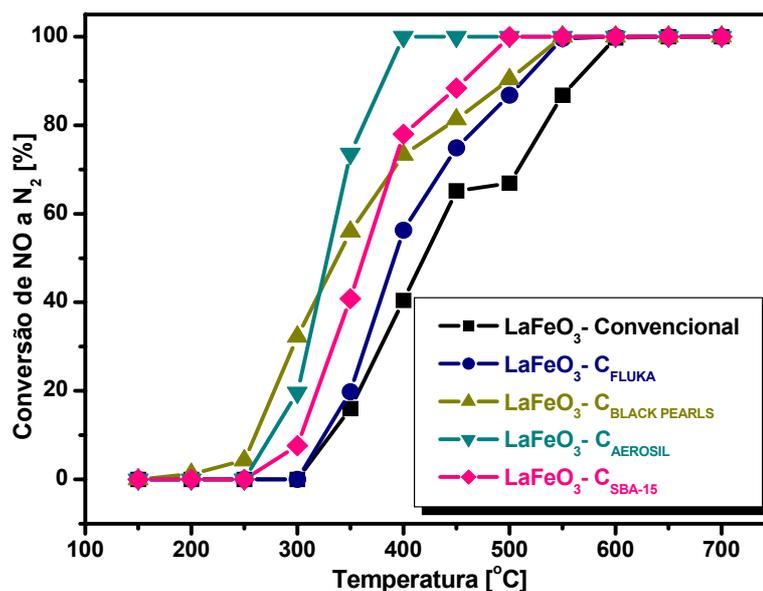


FIGURA 4.40 – Conversão de NO a N<sub>2</sub> (%) sobre perovskitas LaFeO<sub>3</sub> preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos C<sub>FLUKA</sub>, C<sub>BLACK PEARLS</sub>, C<sub>AEROSIL</sub> e C<sub>SBA-15</sub>.

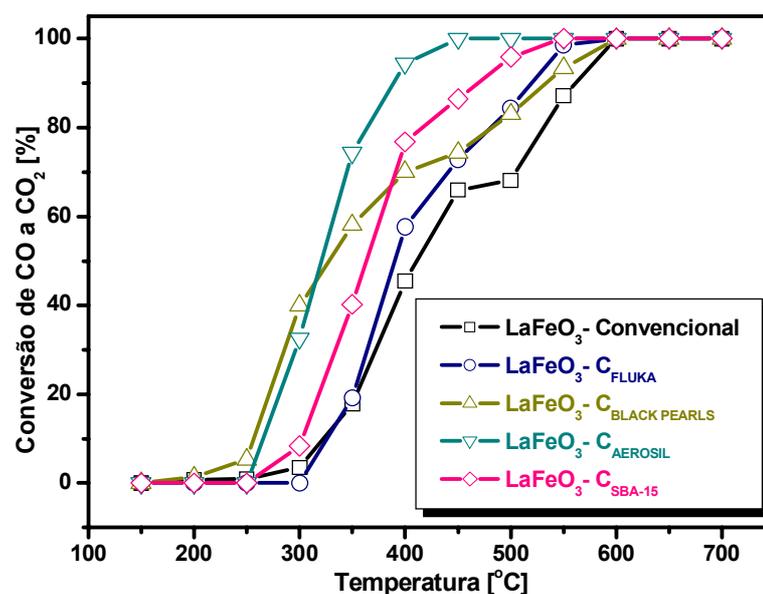


FIGURA 4.41 – Conversão de CO a CO<sub>2</sub> (%) sobre perovskitas LaFeO<sub>3</sub> preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos C<sub>FLUKA</sub>, C<sub>BLACK PEARLS</sub>, C<sub>AEROSIL</sub> e C<sub>SBA-15</sub>.

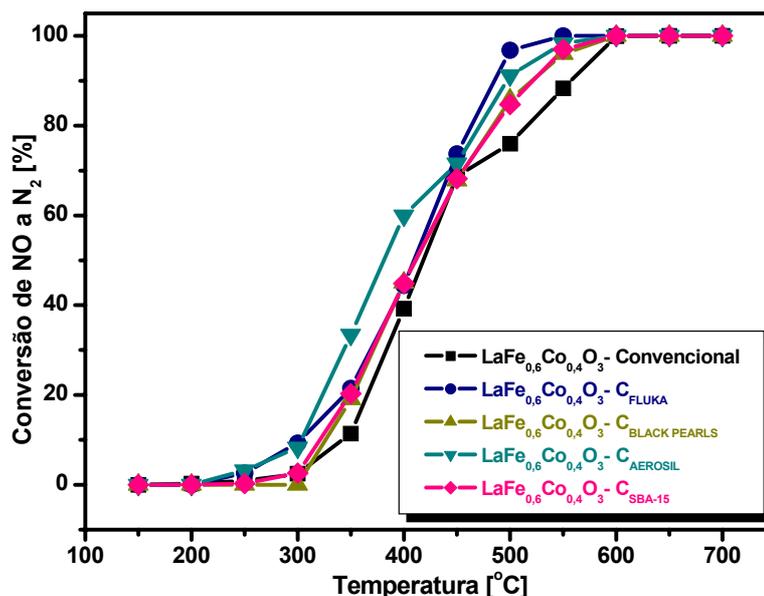


FIGURA 4.42 – Conversão de NO a N<sub>2</sub> (%) sobre perovskitas LaFe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos C<sub>FLUKA</sub>, C<sub>BLACK PEARLS</sub>, C<sub>AEROSIL</sub> e C<sub>SBA-15</sub>.

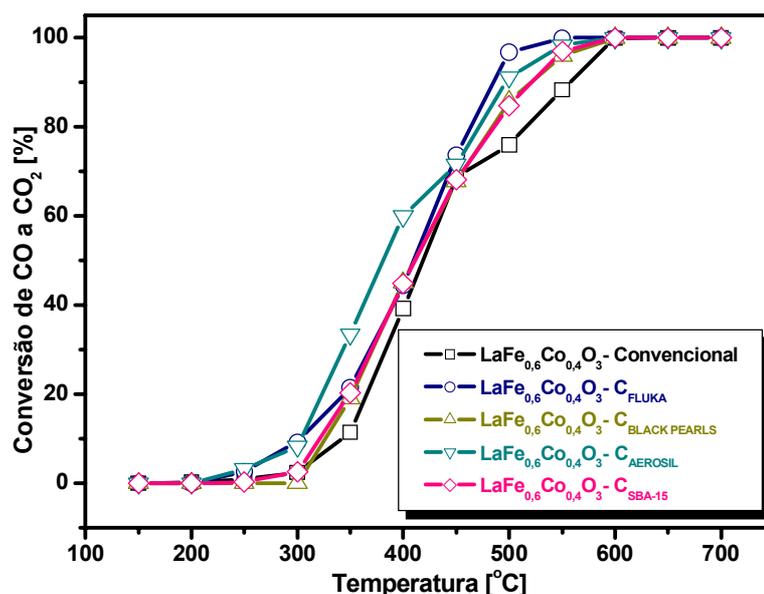


FIGURA 4.43 – Conversão de CO a CO<sub>2</sub> (%) sobre perovskitas LaFe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos C<sub>FLUKA</sub>, C<sub>BLACK PEARLS</sub>, C<sub>AEROSIL</sub> e C<sub>SBA-15</sub>.

De acordo com o observado nas Figuras 4.40, 4.41, 4.42 e 4.43, a formação de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> sobre as perovskitas testadas foi fortemente dependente da temperatura de reação. Como se pode melhor visualizar nos gráficos de conversão apresentados na Figura 4.44, a presença de N<sub>2</sub>O só foi observada sobre as perovskitas ternárias LaFe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> nanomoldadas, na faixa de 250-500 °C, fortalecendo a idéia de que o ferro é mais seletivo à formação de N<sub>2</sub> que o cobalto.

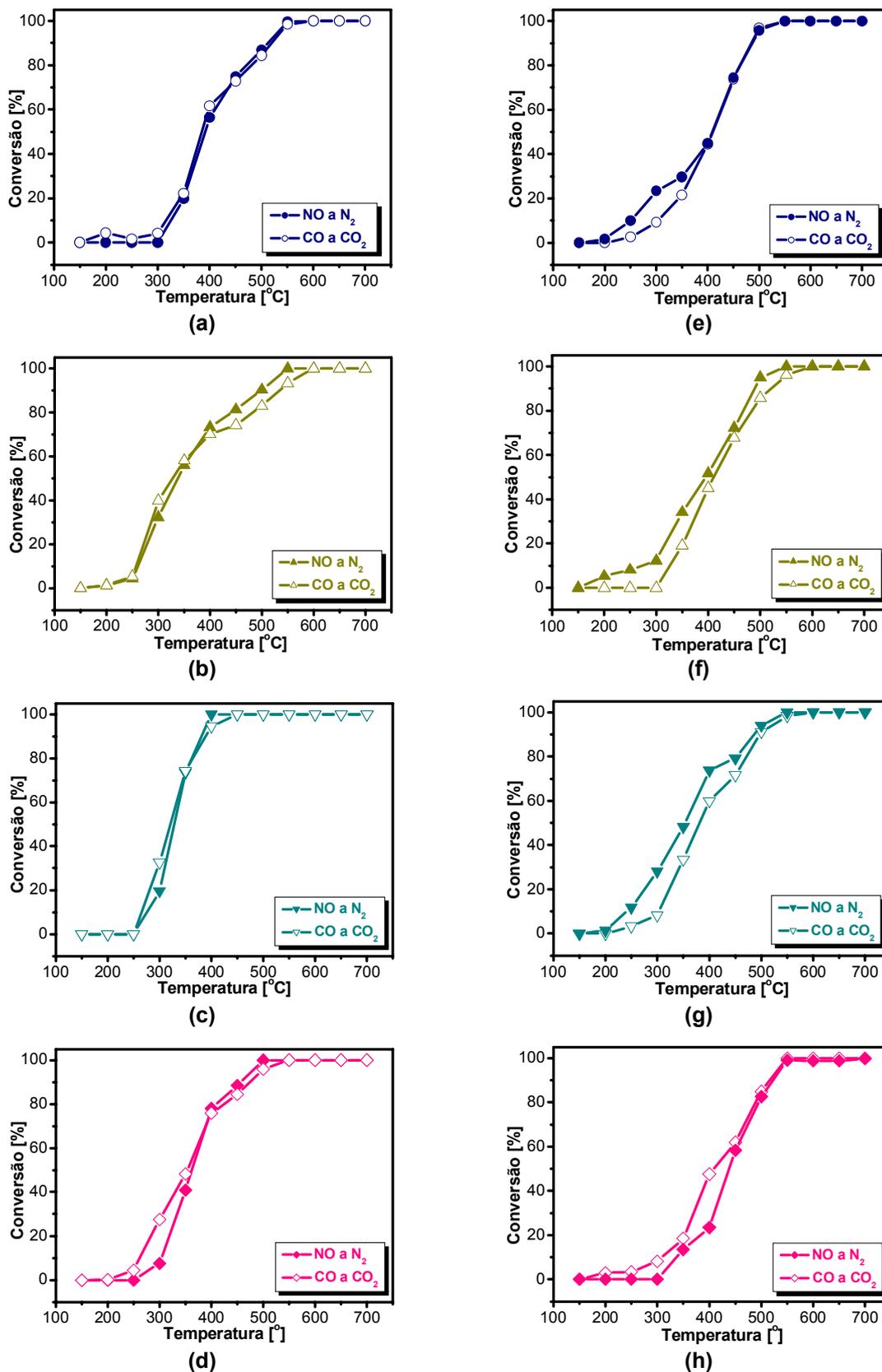


FIGURA 4.44 – Conversões de NO a N<sub>2</sub> e CO a CO<sub>2</sub> (%) sobre perovskitas LaFeO<sub>3</sub> nanomoldadas a partir dos carbonos: (a) C<sub>FLUKA</sub>; (b) C<sub>BLACK PEARLS</sub>; (c) C<sub>AEROSIL</sub> e (d) C<sub>SBA-15</sub>, e de perovskitas LaFe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> nanomoldadas a partir dos carbonos: (e) C<sub>FLUKA</sub>; (f) C<sub>BLACK PEARLS</sub>; (g) C<sub>AEROSIL</sub> e (h) C<sub>SBA-15</sub>.

De acordo com as Figuras 4.40 e 4.41, a perovskita  $\text{LaFeO}_3$  nanomoldada é substancialmente mais ativa na redução de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$  e na oxidação do  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$  do que a amostra convencional. A amostra  $\text{LaFeO}_3$  nanomoldada a partir do carbono  $\text{C}_{\text{AEROSIL}}$  apresenta conversões máximas em temperaturas próximas aos  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto que sobre a amostra convencional com a mesma composição nominal, só é possível observar tais conversões em torno de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (Figuras 4.40 e 4.41). Considerando que os testes catalíticos foram realizados utilizando o mesmo tempo de contato e que as perovskitas  $\text{LaFeO}_3$  preparadas por nanomoldagem e por método convencional apresentavam a mesma composição, a maior atividade catalítica observada para a amostra nanomoldada deve estar relacionada ao seu maior número de sítios ativos acessíveis e portanto a sua maior área superficial específica. A perovskita  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  nanomoldada apresentou atividade catalítica apenas levemente maior que a observada para a amostra convencional. O aumento na atividade desse sólido pode ser atribuído a sua maior área superficial específica. Todavia as conversões observadas para essa amostra são cerca de 40 % menores do que as apresentadas pela perovskita  $\text{LaFeO}_3$  nanomoldada. Nesse caso, deve-se considerar a presença de  $\text{Co}$  na estrutura da perovskita ternária. Para as amostras convencionais, a substituição de átomos de  $\text{Fe}$  por  $\text{Co}$  na estrutura de perovskitas  $\text{La-Fe}$  numa proporção maior que 30 % levou a obtenção de atividades catalíticas menores em ambas as reações estudadas, quando comparadas as perovskitas binárias  $\text{La-Fe}$  e  $\text{La-Co}$ .

As Figuras 4.45 e 4.46 apresentam os resultados de dois ciclos de testes catalíticos realizados sobre as amostras  $\text{LaFeO}_3$  e  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos  $\text{C}_{\text{FLUKA}}$ ,  $\text{C}_{\text{BLACK PEARLS}}$ ,  $\text{C}_{\text{AEROSIL}}$  e  $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ . Os dados de conversão foram reproduzidos em toda a faixa de temperatura avaliada ( $150\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ ), sugerindo que a alta área superficial específica, bem como a estrutura perovskita, é conservada após repetidos testes. A Figura 4.47 mostra a conversão de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$  em função do tempo, a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , sobre as perovskitas  $\text{LaFeO}_3$  e  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  preparadas por nanomoldagem. Os catalisadores mostraram excelente estabilidade térmica, apresentando conversão máxima, tanto de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$  como de  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$ , durante todo o tempo de reação avaliado (1080 min).

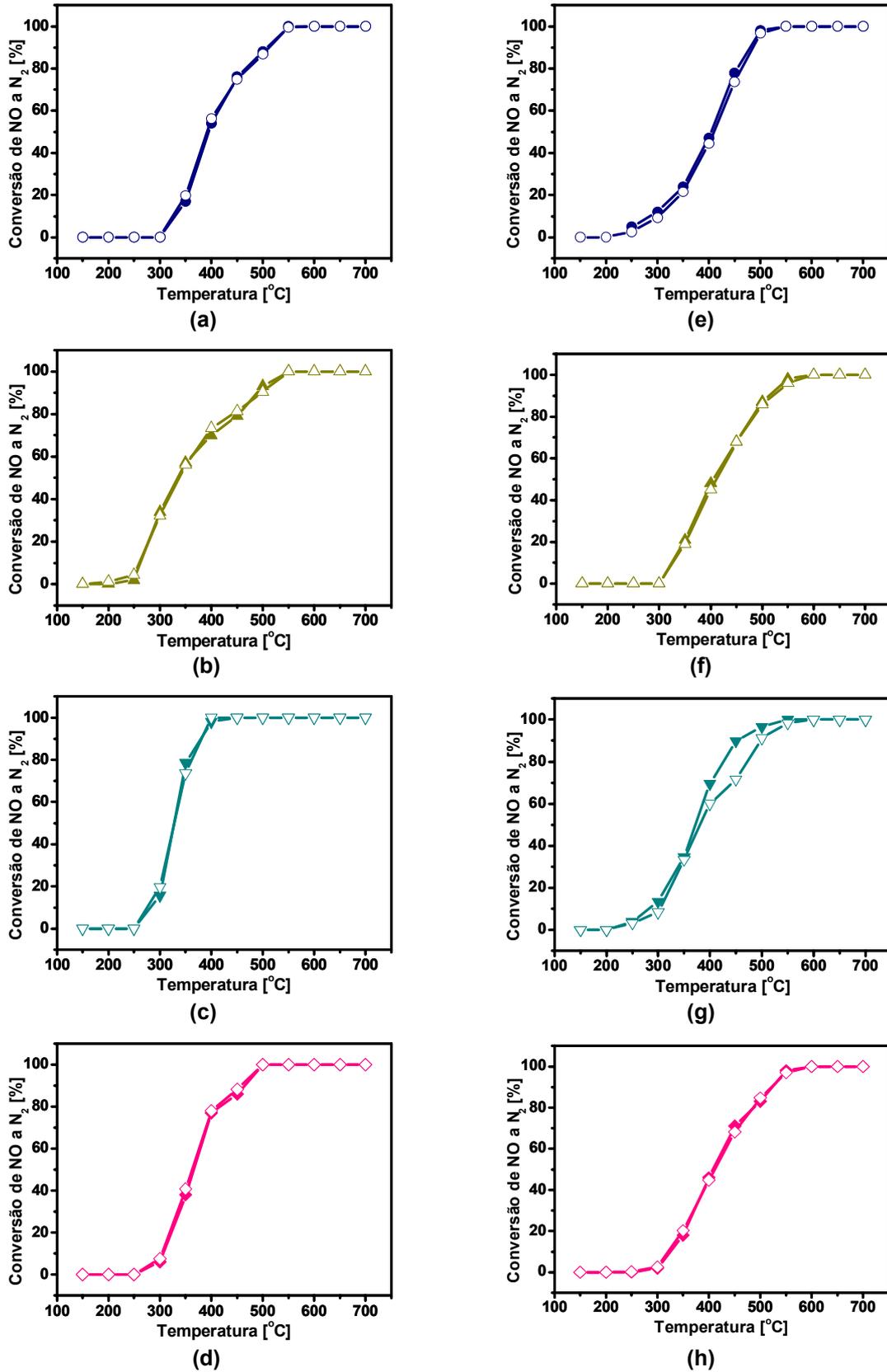


FIGURA 4.45 – Conversão de NO a N<sub>2</sub> (%) para dois ciclos de testes sobre perovskitas LaFeO<sub>3</sub> nanomoldadas a partir dos carbonos: (a) C<sub>FLUKA</sub>; (b) C<sub>BLACK PEARLS</sub>; (c) C<sub>AEROSIL</sub> e (d) C<sub>SBA-15</sub>, e de perovskitas LaFe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> nanomoldadas a partir dos carbonos: (e) C<sub>FLUKA</sub>; (f) C<sub>BLACK PEARLS</sub>; (g) C<sub>AEROSIL</sub> e (h) C<sub>SBA-15</sub>. Ciclo 1: símbolos fechados, Ciclo 2: símbolos abertos.

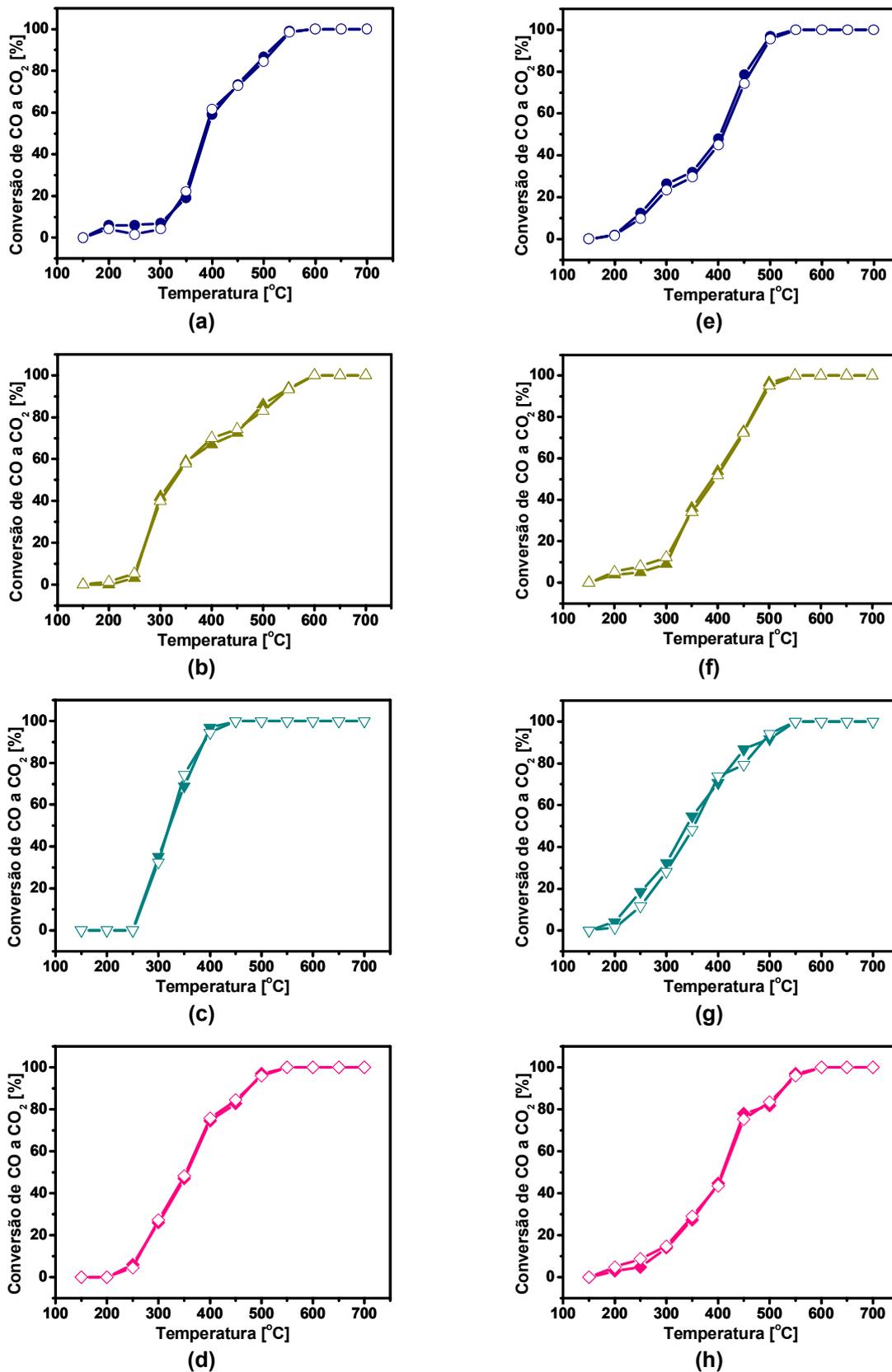


FIGURA 4.46 – Conversão de CO a CO<sub>2</sub> (%) para dois ciclos de testes sobre perovskitas LaFeO<sub>3</sub> nanomoldadas a partir dos carbonos: (a) C<sub>FLUKA</sub>; (b) C<sub>BLACK PEARLS</sub>; (c) C<sub>AEROSIL</sub> e (d) C<sub>SBA-15</sub>, e de perovskitas LaFe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> nanomoldadas a partir dos carbonos: (e) C<sub>FLUKA</sub>; (f) C<sub>BLACK PEARLS</sub>; (g) C<sub>AEROSIL</sub> e (h) C<sub>SBA-15</sub>.

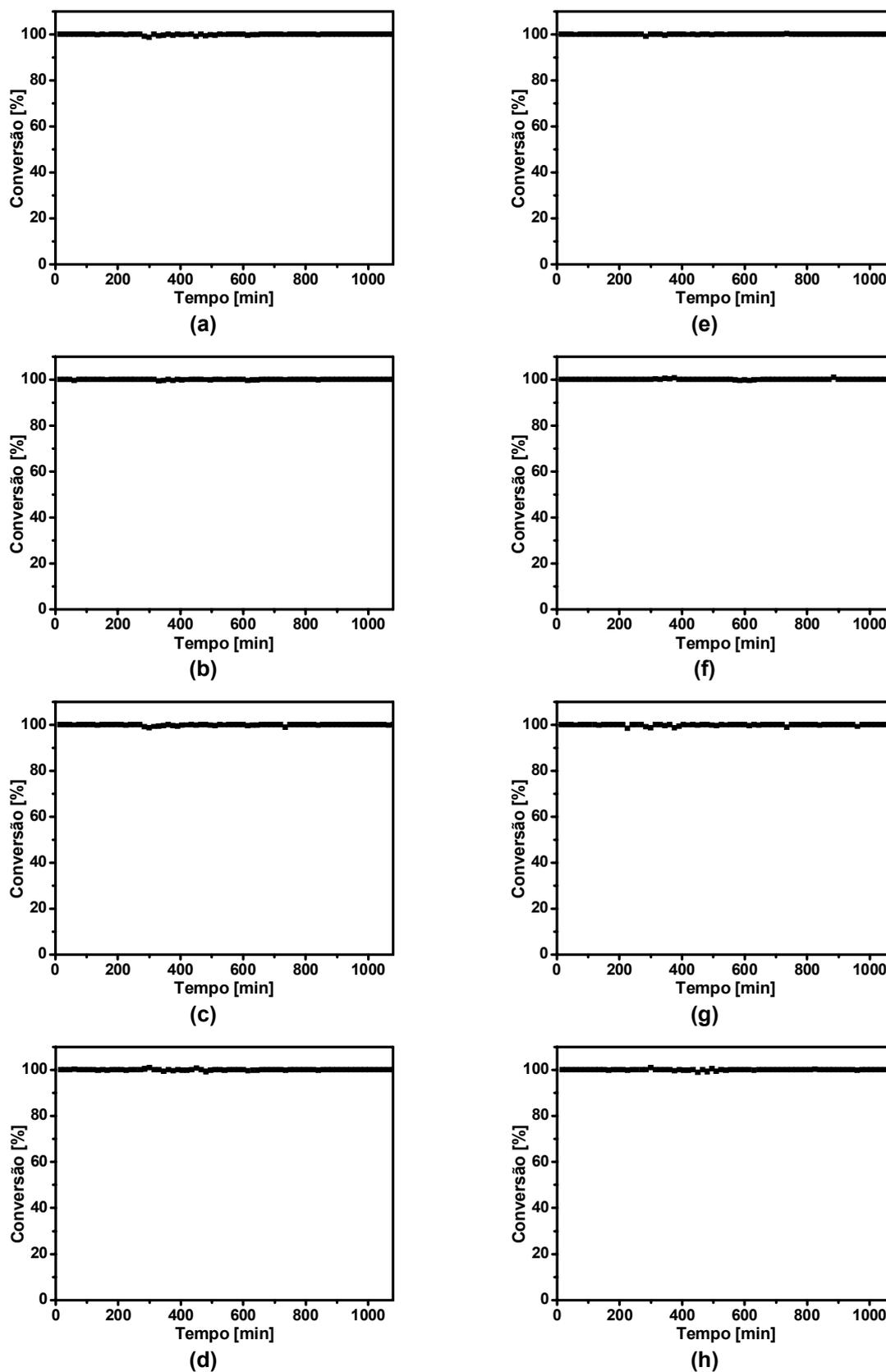


FIGURA 4.47 – Conversão de NO e CO (%) a 700 °C após dois ciclos de testes sobre perovskitas  $LaFeO_3$  nanomoldadas a partir dos carbonos: (a)  $C_{FLUKA}$ ; (b)  $C_{BLACK PEARLS}$ ; (c)  $C_{AEROSIL}$  e (d)  $C_{SBA-15}$ , e de perovskitas  $LaFe_{0,6}Co_{0,4}O_3$  nanomoldadas a partir dos carbonos: (e)  $C_{FLUKA}$ ; (f)  $C_{BLACK PEARLS}$ ; (g)  $C_{AEROSIL}$  e (h)  $C_{SBA-15}$ .

# **CAPÍTULO V**

## 5. CONCLUSÕES

O método citrato é fortemente eficaz para preparação de óxidos mistos contendo La, Fe e/ou Co uma vez que permite a obtenção de sólidos com estrutura perovskita altamente cristalina e pura, mostrando simetrias romboédrica ou ortorrômbica. As amostras obtidas seguindo essa metodologia convencional de síntese apresentam, como esperado, baixa área superficial específica ( $< 7 \text{ m}^2/\text{g}$ ), observando-se uma tendência de diminuição dessa área quando o Fe na estrutura perovskita é substituído por Co. As temperaturas de redução do cobalto e do ferro em perovskitas ternárias contendo ambos os metais são consideravelmente modificadas. Esse comportamento pode ser atribuído à ocorrência de interação entre os metais, o que modifica as suas propriedades de oxidação-redução.

Perovskitas com composição nominal  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  e  $1,0$ ) são altamente ativas na redução de NO a  $\text{N}_2$  com CO, bem como na oxidação desse último composto a  $\text{CO}_2$ , apresentando em altas temperaturas (em torno de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ) conversões superiores a 80 % em ambas as reações. Uma maior atividade catalítica foi obtida sobre perovskitas ternárias La-Fe-Co, nas quais o Co ocupa uma proporção de sítios B de até 30 %. Esse resultado foi atribuído à mudança das propriedades de oxidação-redução do Fe e Co nesses catalisadores, o que facilita o processo redox que ocorre durante a redução do NO com CO. Entretanto, as perovskitas contendo Co apresentaram em temperaturas inferiores a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  conversões de CO ligeiramente superiores às de NO, indicativo da produção de  $\text{N}_2\text{O}$ . O valor da relação entre as conversões de NO e CO próxima de um na perovskita binária  $\text{LaFeO}_3$ , mostra que, além de ativa esta é altamente seletiva à formação de  $\text{N}_2$ . A redução de NO com CO sobre as perovskitas estudadas é desfavorecida na presença de  $\text{O}_2$  e/ou vapor de  $\text{H}_2\text{O}$ . Esse fato está associado à ocorrência de reações paralelas, como a oxidação preferencial do CO com  $\text{O}_2$  e a reação de deslocamento gás-água, que consomem o CO antes deste reagir com o NO.

---

Com relação às rotas de síntese utilizadas neste trabalho, ficou evidente que em comparação com a rota convencional, a técnica de nanomoldagem utilizando carbonos como molde é eficiente na obtenção da fase perovskita com estrutura cristalina bem definida e que, além disso, apresenta área superficial específica substancialmente maior. É importante notar que a alta estabilidade térmica, uma das características mais importantes que encorajam o uso de perovskitas em processos catalíticos, é preservada nos sólidos obtidos por nanomoldagem.

As altas áreas superficiais específicas observadas nas perovskitas nanomoldadas indicam que os carbonos utilizados, C<sub>FLUKA</sub>, C<sub>BLACK PEARLS</sub>, C<sub>AEROSIL</sub> e C<sub>SBA-15</sub>, são eficientes como molde rígido, produzindo efetivamente o desejado efeito de confinamento necessário para limitar o crescimento das partículas. Fortalecendo essa constatação, as análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e medidas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> mostram claramente que os sólidos preparados por nanomoldagem são formados por partículas não porosas com tamanhos da ordem de nanômetros.

A avaliação do desempenho catalítico das perovskitas preparadas via nanomoldagem mostra que as amostras binárias contendo La-Fe sintetizadas através dessa técnica apresentam, na redução de NO a N<sub>2</sub> com CO e na oxidação desse último a CO<sub>2</sub>, atividade catalítica consideravelmente superior àquela apresentada pela perovskita de mesma composição preparada pelo método convencional. A maior atividade desses materiais foi relacionada com o aumento da área superficial específica. As perovskitas nanomoldadas ternárias com composição LaFe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub>, apesar do significativo aumento na sua área superficial específica, não apresentaram um aumento significativo de atividade, fato esse condizente com o comportamento de perovskitas ternárias La-Fe-Co, nas quais o Co ocupa uma proporção de sítios B superior a 30 %.

---

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos neste trabalho, sugere-se:

- Estudar mais profundamente a natureza química das espécies metálicas presentes nas perovskitas estudadas, determinando sua composição superficial e o estado de oxidação dos metais contidos em sua estrutura (e fora dela), através de técnicas como espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) e espectroscopia Mössbauer;
  - Realizar análises de Dessorção a Temperatura Programada com NO (DTP-NO) e CO (DTP-CO) para o melhor conhecimento das espécies formadas durante a redução do NO com CO sobre o catalisador;
  - Verificar o efeito na atividade catalítica das perovskitas estudadas da substituição parcial dos íons  $\text{La}^{+3}$  por cátions de menor carga (gerando vacâncias de oxigênio), sintetizando para tal, amostras duplamente substituídas com composição nominal do tipo  $\text{La}_{1-y}\text{A}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , em que A representa cátions como  $\text{Sr}^{+2}$  ou  $\text{Ca}^{+2}$ ;
  - Sintetizar novas perovskitas por nanomoldagem otimizando as condições de síntese e estudando mais profundamente a influência do tipo de carbono utilizado como molde na área superficial específica apresentada pelas amostras nanomoldadas;
  - Dar continuidade as tentativas de se preparar perovskitas com propriedades texturais melhoradas utilizando técnicas (suporte) que envolvam fundamentos de síntese sol-gel e distribuição de nanopartículas com estrutura perovskita;
  - Estudos de atividade e seletividade na redução de NO com CO e oxidação deste último a  $\text{CO}_2$  variando as condições de operação do reator (tempo de contato e composição da mistura de alimentação, com adição de oxigênio, vapor de água e dióxido de enxofre).
-

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. *Chemical principles of environmental pollution*, Blackie Academic & Professional, London, 1994.
- ANONYMOUS, Aerosil – Pyrogene Kieselsäuren, Degussa AG, Hanau.
- ARAÚJO, G. C.; LIMA, S.; RANGEL, M. C.; LA PAROLA, V.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Characterization of precursors and reactivity of  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  for the partial oxidation of methane. *Catal. Today*, v.107, p. 906-912, 2005.
- ARMOR, J. N. Catalytic solutions to reduce pollutants. *Catal. Today*, v. 38, p. 163-167, 1997.
- ARMOR, J. N. Environmental catalysis. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 1, p. 221-256, 1992.
- ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and  $\text{NO}_x$ . *Atmos. Environ.*, v. 34, p. 2063-2101, 2000.
- BAIRD, C. *Química ambiental*, Bookman, São Paulo, 2004.
- BALKENENDE, A. R.; Van der GRIFT, C. J. G.; MEULENKAMP, E. A.; GEUS, J. W. Characterization of the surface of a  $\text{Cu/SiO}_2$  catalyst exposed to NO and CO using spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.*, v. 68, p. 161-171, 1993.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. *Activated carbon adsorption*, Boca Raton, Taylor and Francis, 2005.
- BARBERO, B. P.; GAMBOA, J. A.; CADÚS, L. E. Synthesis and characterisation of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 65, p. 21-30, 2006.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 73, p. 373-380, 1951.
-

- BELESSI, V. C.; BAKAS, T. V.; COSTA, C. N.; EFSTATHIOU, A. M.; POMONIS, P. J. Synergistic effects of crystal phases and mixed valences in La-Sr-Ce-Fe-O mixed oxidic/perovskitic solids on their catalytic activity for the NO+CO reaction. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 28, p. 13-28, 2000.
- BELESSI, V. C.; TRIKALITIS, P. N.; LADAVOS, A. K.; BAKAS, T. V.; POMONIS, P. J. Structure and catalytic activity of La<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub> system (x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.35) for the NO+CO reaction. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 177, p. 53-68, 1999.
- BRADOW, R.; JOVANOVIĆ, D.; PETROVIĆ, S.; JOVANOVIĆ, Z.; TERLECKIBARICEVIĆ, A. Ruthenium perovskite catalysts for lean NO<sub>x</sub> automotive emission control. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 1929-1932, 1995.
- BRANTON, P. J.; HALL, P. G.; SING, K. W. S. Physisorption of nitrogen and oxygen by MCM-41, a model mesoporous adsorbent. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1257, 1993.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, p. 309-319, 1938.
- CARDOSO, D.; JORDÃO, M. H.; MACHADO, F. J. *2º Curso Ibero – Americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes*, São Carlos, 2001.
- CETESB – Companhia de Tecnologia e de Saneamento Ambiental de São Paulo. Ar – Emissão veicular. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 28 jul. 2008.
- CHENG, W.-C.; KIM, G.; PETERS, A. W.; ZHAO, X.; RAJAGOPALAN, K. Environmental fluid catalytic cracking technology. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v. 40, p.39-79, 1998.
- CIAMBELLI, P.; CIMINO, S.; LISI, L.; DE ROSSI, S.; FATICANTI, M.; MINELLI, G.; PORTA, P. AFeO<sub>3</sub> (A=La, Nd, Sm) and LaFe<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskites as methane combustion and CO oxidation catalysts: structural, redox and catalytic properties. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 29, p. 239-250, 2001.
- CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*, Editora Moderna, São Paulo, 1981.
-

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, resolução CONAMA 03/90, Brasília, 1990.

COUZI, M.; HUONG, P. V. Spectres infrarouge et raman des pérovskites. *Ann. Chim.*, v. 9, p. 19-29, 1974.

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

CUI, J.; YUE, Y. -H.; SUN, Y.; DONG, W. -Y; GAO, Z. Characterization and reactivity of Ni, Mo-supported MCM-41 catalysts for hydrodesulfurization. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 105, p. 687-694, 1997.

CULLITY, B.D. *Elements of x-ray diffraction*, Addison-Wesley Pub. Comp. Inc., EUA, 1967.

DAI, H.; HE, H.; LI, P.; GAO, L.; AU, C.-T. The relationship of structural defect-redox property-catalytic performance of perovskites and their related compounds for CO and NO<sub>x</sub> removal. *Catal. Today*, v. 90, p. 231-244, 2004.

DAMYANOVA, S.; BUENO, J.M.C. Effect of CeO<sub>2</sub> loading on the surface and catalytic behaviors of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pt catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 253, p. 135-150, 2003.

DIECKMANN, G. H.; LABRADOR, E. Q. FCC NO<sub>x</sub> reduction using a perovskite-type additive. U.S. Patent 5565181, 1996.

DIECKMANN, G. H.; LABRADOR, E. Q. Perovskite-Spinel FCC NO<sub>x</sub> reduction additive. U.S. Patent 5364517, 1994.

EPLING, W. S.; CAMPBELL, L. E.; YEZERETS, A.; CURRIER, N. W.; PARKS II, J. E. Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NO<sub>x</sub> storage/reduction catalysts. *Catal. Reviews*, v. 46, p. 163-245, 2004.

FALCÓN, H.; MARTÍNEZ-LOPE, M. J.; ALONSO, J. A.; FIERRO, J. L. G. Large enhancement of the catalytic activity for CO oxidation on hole doped (Ln,Sr)NiO<sub>3</sub> (Ln = Pr, Sm, Eu) perovskites. *Solid State Ion.*, v. 131, p. 237-248, 2000.

---

FOLHA DE SÃO PAULO, Poluição é causa de 1 em cada 17 mortes, afirma pesquisa européia – Folha Ciência, p. A-31, 3 de setembro de 2000.

FORNI, L.; OLIVA, C.; BARZETTIA, T.; SELLI, E.; EZERETS BAND, A. M.; VISHNIAKOV, A. V. FT-IR and EPR spectroscopic analysis of  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$  perovskite-like catalysts for NO reduction by CO. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 13, p. 35-43, 1997.

FUNABIKI, M.; YAMADA, T.; KAYANO, K. Auto exhaust catalysts. *Catal. Today*, v. 10, p. 33-43, 1991.

GIANNAKAS, A. E.; LEONTIOU, A. A.; LADAVOS, A. K.; POMONIS, P. J. Characterization and catalytic investigation of NO + CO reaction on perovskites of the general formula  $\text{La}_x\text{M}_{1-x}\text{FeO}_3$  (M = Sr and/or Ce) prepared via a reverse micelles microemulsion route. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 309, p. 254-262, 2006.

GIANNAKAS, A. E.; LADAVOS, A. K.; POMONIS, P. J. Preparation, characterization and investigation of catalytic activity for NO + CO reaction of  $\text{LaMnO}_3$  and  $\text{LaFeO}_3$  perovskites prepared via microemulsion method. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 49, p. 147-158, 2004.

GOLDWASSER, M. R.; RIVAS, M. E.; LUGO, M. L.; PIETRI, E.; PÉREZ-ZURITA, J.; CUBEIRO, M. L.; GRIBOVAL-CONSTANT, G.; LECLERCQ, G. Combined methane reforming in presence of  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  over  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  mixed-oxide perovskites as catalyst precursors. *Catal. Today*, v. 107-108, p. 106-113, 2005.

GÓMEZ-GARCIA, M. A.; PITCHON, V.; KIENNEMANN, A. Pollution by nitrogen oxides: An approach to  $\text{NO}_x$  abatement by using sorbing catalytic materials. *Environ. Int.*, v. 31, p. 445-467, 2005.

GREENPEACE – Contaminação do Ar: São Paulo e Rio de Janeiro. *Relatório do Monitoramento realizado pela Airbus*, v. 1, 1997.

GROEN, J. C. ; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Critical appraisal of mesopore characterization by adsorption analysis. *Appl. Catal.*, v. 268, p. 121-125, 2004.

HAN, S.; KIM, S.; LIM, H.; CHOI, W.; PARK, H.; YOON, J.; HYEON, T. New nanoporous carbon materials with high adsorption capacity and rapid adsorption kinetics for removing humic acids. *Micropor. Mesopor. Mater.*, v. 58, p. 131-135, 2003.

---

- HARDING, R. H.; PETERS, A. W.; NEE, J. R. D. New developments in FCC catalyst technology. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 221, p. 389-396, 2001.
- HARRIS, D. C. *Quantitative chemical analysis*, W. H. Freeman and Co., New York and Basingstoke, 2003.
- HAYAKAWA, T.; HARIHARA, H.; ANDERSEN, A. G.; SUZUKI, K.; YASUDA, H.; TSUNODA, T.; HAMAKAWA, S.; YORK, A. P. E.; YOON, Y. S.; SHIMIZU, M.; TAKEHIRA, K. Sustainable Ni/Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> catalyst prepared in situ for the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 149, p. 391-410, 1997.
- HESSE, M.; MEIER, H.; ZEEH, B. *Spektroskopische methoden in der organischen chemie*, Thieme, Stuttgart, 1979.
- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol gel: Uma visão físico-química. *Quim. Nova*, v. 18, p. 171-180, 1995.
- HUANG, L.; BASSIR, M.; KALIAGUINE, S. Reducibility of Co<sup>+3</sup> in perovskite-type LaCoO<sub>3</sub> and promotion of copper on the reduction of Co<sup>+3</sup> in perovskite-type oxides. *Appl. Surf. Sci.*, v. 243, p. 360-375, 2005.
- ILIOPOULOU, E. F.; EFTHIMIADIS, E. A.; VASALOS, I. A.; BARTH, J. -O.; LERCHER, J. A. Effect of Rh-based additives on NO and CO formed during regeneration of spent FCC catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 47, p. 165-175, 2004.
- INAGAKI, M.; KANEKO, K.; NISHIZAWA, T. Nanocarbons – recent research in Japan. *Carbon*, v. 42, p. 1401-1417, 2004.
- INDOVINA, V.; CAMPA, M. C.; PIETROGIACOMI, D. Sulphated-ZrO<sub>2</sub> prepared by impregnation with ammonium, sodium, or copper sulphate: catalytic activity for NO abatement with propene in the presence of oxygen. *Stud. Sci. Catal.*, v. 130, p. 1439-1444, 2000.
- JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS – JCPDS, International Center of Diffraction Data, Pensilvania, USA, 1994.
-

- JOHNSON, A.; BRIGHAM, E. S.; OLLIVIER, P. J.; MALLOW, T. E. The effect of pore topology on the structure and properties of zeolite polymer replicas. *Chem. Mater.*, v. 9, p. 2448-2458, 1997.
- JOO, S. H.; CHOI, S. J.; OH, I.; KWAK, J.; LIU, Z.; TERASAKI, O.; RYOO, R. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature*, v. 412, p. 169-172, 2001.
- JUN, S.; JOO, S. H.; RYOO, R.; KRUK, M.; JARONIEC, M.; LIU, Z.; OHSUNA, T.; TERASAKI, O. Synthesis of new nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 122, p. 10712-10713, 2000.
- KANG, M.; KIM, D.; YI, S. H.; HAN, J. U.; YIE, J. E.; KIM, J. M. Preparation of stable mesoporous inorganic oxides via nano-replication technique. *Catal. Today*, v. 93-95, p. 695-699, 2004.
- KAPTEIJN, F.; STEGENGA, S.; DEKKER, N. J. J.; BIJSTERBOSCH, J. W.; MOULIJN, J. A. Alternatives to noble metal catalysts for automotive exhaust purification. *Catal. Today*, v. 16, p. 273-287, 1993.
- KATO, Y.; KONISHI, K.; MATSUDA, T. Catalyst for Purifying Exhaust Gas and Method for Purifying Exhaust Gas. Jpn. Patent 04059054, 1992.
- KESTENBACH, H.-J.; BOTTA FILHO, W. J. *Microscopia eletrônica: Transmissão e varredura*, ABM, Sao Paulo, 1989.
- KLIMISH, R. L.; TAYLOR, K. C. Ammonia intermediacy as a basis for catalyst selection for nitric oxide reduction. *Environ. Sci. Technol.*, v. 7, p. 127-131, 1973.
- KOBYLINSKI, T. P.; TAYLOR, B. W. The catalytic chemistry of nitric oxide: I. The effect of water on the reduction of nitric oxide over supported chromium and iron oxides. *J. Catal.*, v. 31, p. 450-458, 1973.
- KOPONEN, M. J.; SUVANTO, M.; PAKKANEN, T. A.; KALLINEN, K.; KINNUNEN, T.-J.J.; HÄRKÖNEN, M. Synthetic studies of  $AB_2B'O_3$  (A = La, Pr, Nd; B = Fe, Mn; B' = Pd, Pt) perovskites. *Solid State Sci.*, v. 7, p. 7-12, 2005.
- KUDO, A.; STEINBERG, M.; BARD, A. J.; CAMPION, A.; FOX, M. A.; MALLOW, T. E.; WEBBER, S. E.; WHITE, J. M. Reduction at 300-K of NO by CO over supported platinum catalysts. *J. Catal.*, v. 125, p. 565-567, 1990.
-

- KUNG, M. C.; KUNG, H. H. IR studies of  $\text{NH}_3$ , pyridine, CO, and NO adsorbed on transition metal oxides. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v. 27, p. 425-460, 1985.
- KYOTANI, T.; NAGAI, T.; INOUE, S.; TOMITA, A. Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels. *Chem. Mater.*, v. 9, p. 609-615, 1997.
- LABHSETWAR, N. K.; WATANABE, A.; BINIWALE, R. B.; KUMAR, R.; MITSUHASHI, T. Alumina supported, perovskite oxide based catalytic materials and their auto-exhaust application. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 33, p. 165-173, 2001.
- LADAVOS, A. K.; POMONIS, P. J. Mechanistic aspects of NO + CO reaction on  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $x = 0.00-1.50$ ) perovskite-type oxides. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 165, p. 73-85, 1997.
- LADAVOS, A. K.; POMONIS, P. J. Effects of substitution in perovskites  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\lambda}$  on their catalytic action for the nitric oxide + carbon monoxide reaction. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 1, p. 101-116, 1992.
- LADAVOS, A. K.; POMONIS, P. J. Comparative Study of the solid-state and catalytic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\lambda}$  perovskites ( $x = 0.00-1.50$ ) prepared by the nitrate and citrate methods. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 87, p. 3291-3297, 1991.
- LAKOWICZ, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, New York, 2006.
- LAVAT, A. E.; BARAM, E. J. IR-spectroscopic characterization of  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  perovskites. *Vib. Spectrosc.*, v. 32, p. 167-174, 2003.
- LEE, J.; YOON, S.; HYEON, T.; OH, S. M.; KIM, K. B. Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors. *Chem. Commun.*, p. 2177-2178, 1999.
- LEONE, J. A.; SEINFELD, J. H. Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog. *Atmos. Environ.*, v. 19, p. 437-464, 1985.
- LEONTIOU, A. A.; LADAVOS, A. K.; ARMATAS, G. S.; TRIKALITIS, P. N.; POMONIS, P. J. Kinetics investigation of NO + CO reaction on La-Sr-Mn-O perovskite-type mixed oxides. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 263, p. 227-239, 2004.
-

- LEONTIOU, A. A.; LADAVOS, A. K.; POMONIS, P. J. Catalytic NO reduction with CO on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+})\text{O}_{3\pm\delta}$  perovskite-type mixed oxides ( $x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.40, 0.60, 0.70, 0.80,$  and  $0.90$ ). *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 241, p. 133-141, 2003.
- LINDSTEDT, A.; STRÖMBERG, D.; ABUL MILH, M. High-temperature catalytic reduction of nitrogen monoxide by carbon-monoxide and hydrogen over  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  perovskites ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$ ) during reduction and oxidizing conditions. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 116, p. 109-126, 1994.
- LIPPENS, B. C.; DE BÔER, J. H. Studies on pore systems in catalysts .V. T. method. *J. Catal.*, v. 4, p. 319-323, 1965.
- LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid State Chem.*, v. 18, p. 259-341, 1988.
- LIU, Y.; ZHENG, H.; LIU, J.; ZHANG, T. Preparation of high surface area  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $A = \text{Ba}, \text{Sr}$  or  $\text{Ca}$ ) ultra-fine particles used for  $\text{CH}_4$  oxidation. *Chem. Eng. J.*, v. 89, p. 213-221, 2002.
- LIU, Q.; WANG, A.; WANG, X.; ZHANG, T. Ordered crystalline alumina molecular sieves synthesized via a nanocasting route. *Chem. Mater.*, v. 18, p. 5153-5155, 2006.
- MAI, A.; TIETZ, F.; STÖVER, D. Partial reduction and re-oxidation of iron-and cobalt-containing perovskites using catalyst characterisation measurements. *Solid State Ion.*, v. 173, p. 35-40, 2004.
- MAIJANEN, A.; NIINISTÖ, L.; TOLONEN, O.; LESKELA, M. Rare-earth containing perovskites with catalytic properties for the cleaning of automobile exhaust-gas. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, v. 28, p. 437-440, 1991.
- MARCHETTI, L.; FORNI, L. Catalytic combustion of methane over perovskites. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 15, p. 179-187, 1998.
- MERINO, N. A.; BARBERO, B. P.; RUIZ, P.; CADÚS, L. E. Synthesis, characterisation, catalytic activity and structural stability of  $\text{LaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\lambda}$  perovskite catalysts for combustion of ethanol and propane. *J. Catal.*, v. 240, p. 245-257, 2006.
-

- MERINO, N. A.; BARBERO, B. P.; GRANGE, P.; CADÚS, L. E.  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane. *J. Catal.*, v. 231, p. 232-244, 2005.
- MIZUNO, N.; TANAKA, M.; MISONO, M. Reaction between carbon-monoxide and nitrogen monoxide over perovskite-type mixed oxides. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, v. 88, p. 91-95, 1992.
- MIZUNO, N.; FUJII, H.; MISONO, M. Preparation of perovskite-type mixed oxide ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ) supported on cordierite. *Chem. Lett.*, v. 4, p. 1333-1336, 1986.
- MOREY, M.; O'BRIEN, S.; SCHWARZ, S.; STUCKY, G. D. Hydrothermal and postsynthesis surface modification of cubic, MCM-48, and ultralarge pore SBA-15 mesoporous silica with titanium. *Chem. Mater*, v. 12, p. 898-911, 2000.
- MOULIJN, J. A.; VAN LEEUWEN, P. W. N. M.; VAN SANTEN, R. A. *Catalysis. An integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis*, Elsevier Science, Netherlands, 1993.
- NATIONAL AIR QUALITY – 2000 Status & Trends, U.S. Environmental Protection Agency, September, 2001.
- Night-time conditions and chemistry. Disponível em: <<http://www.atmosphere.mpg.de/enid/24z.html>>. Acesso em 31 jul. 2008.
- ÖCAL, M.; OUKACI, R.; MARCELIN, G.; AGARWAL, S. K. Steady-state isotopic transient kinetic-analysis (SSITKA) investigation of NO reduction with CO over perovskite catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 33, p. 2930-2934, 1994.
- PAI, M. R.; WANI, B. N.; SREEDHAR, B.; SINGH, S.; GUPTA, N. M. Catalytic and redox properties of nano-sized  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  mixed oxides synthesized by different routes. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 246, p. 128-135, 2006.
- PÂRVULESCU, V. I.; GRANGE, P.; DELMON, B. Catalytic removal of NO. *Catal. Today*, v. 46, p. 233-316, 1998.
- PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chem. Rev.*, v. 101, p. 1981-2017, 2001.
-

PERRY, R. H.; BENSKOW, L. R.; BEIMESCH, W. E.; HECHT, J. P.; KEMP, I.; LANGRISH, T.; SCHWARTZBACH, C.; SMITH, F. L. *Perry's chemical engineers' handbook*, McGraw-Hill, Nova Iorque, 2008.

PETER, S. D.; GARBOWSKI, E.; PERRICHON, V.; POMMIER, B.; PRIMET, M. Activity enhancement of mixed lanthanum-copper-iron-perovskites in the CO + NO reaction. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 205, p. 147-158, 2001.

REEVE, R. N. *Environmental analysis*, John Wiley & Sons, Chichester, 1999.

REVISTA PESQUISA FAPESP – A Poluição Causa Doenças e Mata, edição impressa 21, São Paulo, junho, 1997.

RALF, S.; EDDY, W. H.; MICHAEL, S.; DUNCAN, A.; OLE, H. E. Pore size determination of MCM-41 mesoporous materials by means of  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy,  $\text{N}_2$  adsorption, and HREM. A preliminary study. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 117, p. 4049-4056, 1995.

ROGGENBUCK, J.; SCHÄFER, H.; TSONCHEVA, T.; MINCHEV, C.; HANSS, J.; TIEMANN, M. Mesoporous  $\text{CeO}_2$ : Synthesis by nanocasting, characterisation and catalytic properties. *Micropor. Mesopor. Mater.*, v. 101, p. 335-341, 2007.

ROGGENBUCK, J.; TIEMANN, M. Ordered mesoporous magnesium oxide with high thermal stability synthesized by exotemplating using CMK-3 carbon. *J. Am. Chem. Soc.*, v.127, p. 1096-1097, 2005.

ROSS, S. D. *Inorganic infrared and raman spectra*, McGraw-Hill, London, 1972.

RYOO, R.; JOO, S. H.; JUN, S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *J. Phys. Chem. B*, v. 103, p. 7743-7746, 1999.

SAAVEDRA, A. Catalisadores e difração de raios-X. 2º Curso Iberoamericano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes, p. 92-119, 2001.

SCHWICKARDI, M.; JOHANN, T.; SCHMIDT, W.; SCHUTH, F. High-surface-area oxides obtained by an activated carbon route. *Chem. Mater.*, v. 14, p. 3913-3919, 2002.

---

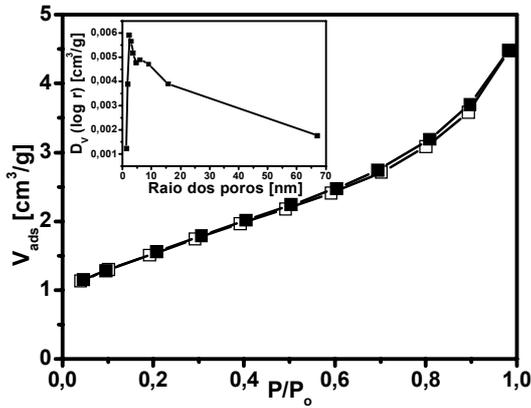
- SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A*, v. 32, p. 751-767, 1976.
- SHAO, Z.; XIONG, G.; SHENG, S.; CHEN, H.; LI, L. New methods to prepare perovskite-type  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  catalyst at low temperature. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 118, p. 431-439, 1998.
- SHELEF, M.; KUMMER, J. T. *Chem. Eng. Prog.*, v. 67, p. 115, 1972.
- SHEN, S.-T.; WENG, H.-S. Comparative study of catalytic reduction of nitric oxide with carbon monoxide over the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$  (B = Mn, Fe, Co, Ni) catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, p. 2654-2661, 1998.
- SKOGLUNDH, M.; LÖWENDAHL, L.; JANSSON, K.; DAHL, L.; NYGREN, M. Characterization and catalytic properties of perovskites with nominal compositions  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{1-2y}\text{Cu}_y\text{Ru}_y\text{O}_3$ . *Appl. Catal B: Environm.*, v. 3, p. 259-274, 1994.
- SIMONOT, L.; GARIN, F.; MAIRE, G. A Comparative study of  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and a mix of  $\text{LaCoO}_3$ - $\text{Co}_3\text{O}_4$  II. Catalytic properties for the CO + NO reaction. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 11, p. 181-191, 1997.
- SMA – Secretaria do Meio Ambiente (Comitê Consultivo de Controle da Poluição do sistema de Transportes do Estado de Transportes do Estado de São Paulo). *Diretrizes e proposta Preliminar de Anteprojeto de Lei de política de Controle da Poluição Veicular e Transporte Sustentável*. Documento de Discussão Pública, São Paulo, 1997.
- SOLER-ILLIA, G. J. D.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chem. Rev.*, v. 102, p. 4093-4138, 2002.
- SOLOMONS, T. W. G. *Química orgânica*, v. 1, LTC, Rio de Janeiro, 1996.
- SOLOVYOV, L. A.; ZAIKOVSKII, V. I.; SHMAKOV, A. N.; BELOUSOV, O. V.; RYOO, R. Framework characterization of mesostructured carbon CMK-1 by X-ray powder diffraction and electron microscopy. *J. Phys. Chem. B*, v. 106, p. 12198-12202, 2002.
-

- SPINICCI, R.; TOFANARI, A.; DELMASTRO, A.; MAZZA, D.; RONCHETTI, S. Catalytic properties of stoichiometric and non-stoichiometric LaFeO<sub>3</sub> perovskite for total oxidation of methane. *Mater. Chem. Phys.*, v. 76, p. 20-25, 2002.
- STEGENGA, S.; DEKKER, N.; BIJSTERBOSCH, J.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J.; BRLOT, G.; ROCHE, R. In: CRUCQ, A.; *Catalysis and Automotive Pollution Control II*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 71, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- STERN, A. C.; WOHLERS, H. C.; BOUBEL, R. W.; LOWRY, W. P. *Fundamental of air pollution*, Academic Press, New York, 1973.
- STOCKWELL, D. M.; KELKAR, C. P. Reduction of NO<sub>x</sub> emissions from FCCU regenerators with additives. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 149, p.177-188, 2004.
- 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. *Catal. Today*, v. 24, p. 237-242, 1995.
- TANAKA, H.; MISONO, M. Advances in designing perovskite catalysts. *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.*, v. 5, p. 381-387, 2001.
- TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G. *Properties and applications of perovskite-type oxides*, Marcel Dekker, New York, 1993.
- TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G.; TASCÓN, J. D. Structure and reactivity of perovskite-type oxide. *Adv. Catal.*, v. 36, p. 237-328, 1989.
- TERAOKA, Y.; NII, H.; KAGAWA, S.; JANSSON, K.; NYGREN, M. Synthesis and catalytic properties of perovskite-related phases in the La-Sr-Co-Cu-Ru-O system. *J. Mater. Chem.*, v. 6, p. 97-102, 1996.
- TIAN, B. Z.; LIU, X. Y.; YANG, H. F.; XIE, S. H.; YU, C. Z.; TU, B., ZHAO, D. Y. General synthesis of ordered crystallized metal oxide nanoarrays replicated by microwave-digested mesoporous silica. *Adv. Mater.*, v. 15, p. 1370-1374, 2003.
- TRONG, O. D.; ZAIDI, S. M.; KALIAGUINE, S. Stability of mesoporous aluminosilicate MCM-41 under vapor treatment. Acidic and basic Conditions. *Micropor. Mesopor. Mat.*, v. 22, p. 211-224, 1998.
-

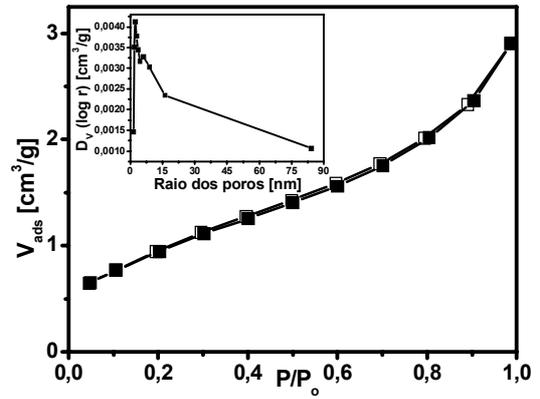
- TWU, J.; GALLAGHER, P. K. In *Properties and applications of perovskite-type oxides*, TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G.; Ed. Marcel Dekker, New York, 1993.
- TZOU, M. S.; ASAKURA, K.; YAMAZAKI, Y.; KURODA, H. Zeolite supported PtRh catalysts for CO oxidation and NO reduction: Evidence for bimetallic particles formation and synergism effect. *Catal. Lett.*, v. 11, p. 33-40, 1991.
- UTAKA, T.; AL-DREES, S.; UEDA, J.; IWASA, Y.; TAKEGUCHI, T.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K. Partial oxidation of methane over Ni catalysts base don hexaaliminate- or perovskite-type oxides. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 247, p. 125-131, 2003.
- VALDÉS-SOLÍS, T.; FUERTES, A. B. High-surface area inorganic compounds prepared by nanocasting techniques. *MRS Bull.*, v. 41, p. 2187-2197, 2006.
- VINU, A.; MORI, T.; ARIGA, K. New families of mesoporous materials. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, v. 7, p. 753-771, 2006.
- VINU, A.; ARIGA, K. Preparation of novel mesoporous carbon materials with tunable pore diameters using directly synthesized AISBA-15 materials. *Chem. Lett.*, v. 34, p. 674-675, 2005.
- WAKAYAMA, H.; ITAHARA, H.; TATSUDA, N.; INAGAKI, S.; FUKUSHIMA Y. Nanoporous metal oxides synthesized by the nanoscale casting process using supercritical fluids. *Chem. Mater.*, v. 13, p. 2392-2396, 2001.
- WEIDENKAFF, A. Preparation and application of nanostructured perovskite phases. *Adv. Eng. Mat.*, v. 6, p. 709-714, 2004.
- WEST, A. R. Solid state chemistry and its applications. John Wiley and Sons, Chincewster, 1997.
- WU, Y.; ZHAO, Z.; LIU, Y.; YANG, X. The role of redox property of  $\text{La}_{2-x}(\text{Sr,Th})_x\text{CuO}_{4\pm\lambda}$  playing in the reaction of NO decomposition and NO reduction by CO. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 155, p. 89-100, 2000.
- XIA, Y. D.; MOKAYA, R. Hollow spheres of crystalline porous metal oxides: A generalized synthesis route via nanocasting with mesoporous carbon hollow shells. *J. Mater. Chem.*, v. 15, p. 3126-3131, 2005.
-

- YANG, Z.; XIA, Y.; MOKAYA, R. Hollow shells of high surface area graphitic N-doped carbon composites nanocast using zeolite templates. *Microp. Mesop. Mat.*, v. 86, p. 69-80, 2005.
- YANG, N. Y. C.; JIAN, K.; KÜLAOTS, I.; CRAWFORD, G. P.; HURT, R. H. Template synthesis of nanophase mesocarbon. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, v. 3, p. 386-391, 2003.
- YASUDA, H.; FUJIWARA, Y.; MIZUNO, N.; MISONO, M. Oxidation of carbon monoxide on  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  perovskite-type mixed oxides. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 90, p. 1183-1189, 1994.
- YU J-S, YOON S. B., CHAI G. S. Ordered uniform porous carbon by carbonization of sugars. *Carbon*, v. 39, p. 1442-1446, 2001.
- ZHANG, R.; ALAMDARI, H.; KALIAGUINE, S. Fe-based perovskites substituted by copper and palladium for NO + CO reaction. *J. Catal.*, v. 242, p. 241-253, 2006.
- ZHANG, R.; VILLANEUVA, A.; ALAMDARI, H.; KALIAGUINE, S. Reduction of NO by CO over nanoscale  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  and  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  perovskites. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 258, p. 22-34, 2006.
- ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, v. 279, p. 548-552, 1998.
- ZHAO, X.; PETERS, A. W.; WEATHERBEE, G. W. Nitrogen chemistry and  $\text{NO}_x$  control in a fluid catalytic cracking regenerator. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, p. 4535-4542, 1997.
- ZHU, J.; XIAO, D.; LI, J.; YANG, X.; WU, Y. Study of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0$ ) catalysts for NO+CO reaction from the measurements of  $\text{O}_2$ -TPD,  $\text{H}_2$ -TPR and cyclic voltammetry. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 238, p. 35-40, 2005.
- ZHU, K. K.; YUE, B.; ZHOU, W. Z.; HE, H. Y. Preparation of three-dimensional chromium oxide porous single crystals templated by SBA-15. *Chem. Comm.*, p. 98-99, 2003.
-

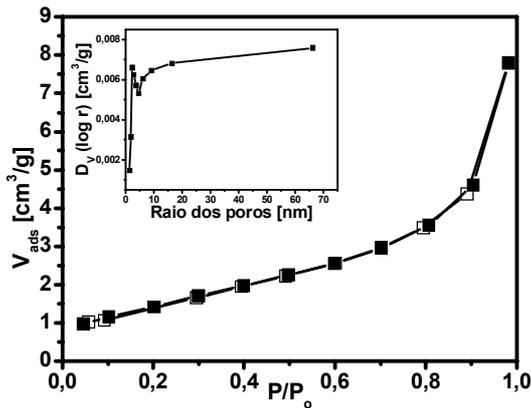
**APÊNDICE A** – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e distribuição BJH de tamanho de poros de perovskitas LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 1,0) preparadas pelo método citrato. (a) LaFeO<sub>3</sub>; (b) LaFe<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>; (c) LaFe<sub>0,7</sub>Co<sub>0,3</sub>O<sub>3</sub>; (d) LaFe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub>; (e) LaFe<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub>; (f) LaCoO<sub>3</sub>.



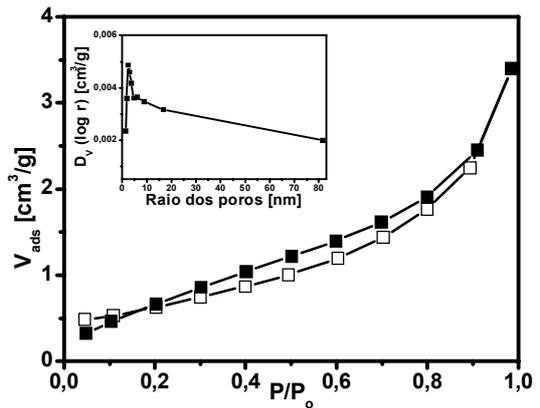
(a)



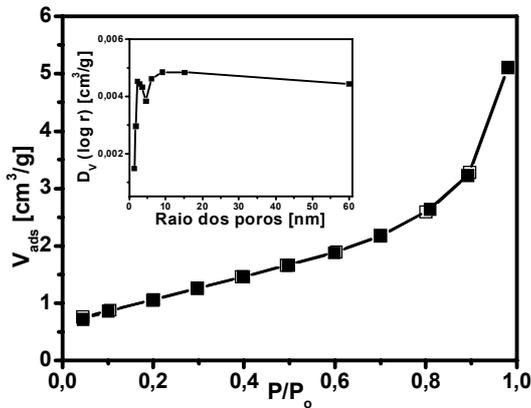
(d)



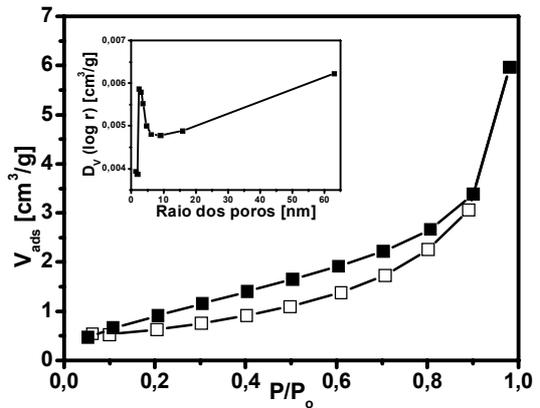
(b)



(e)

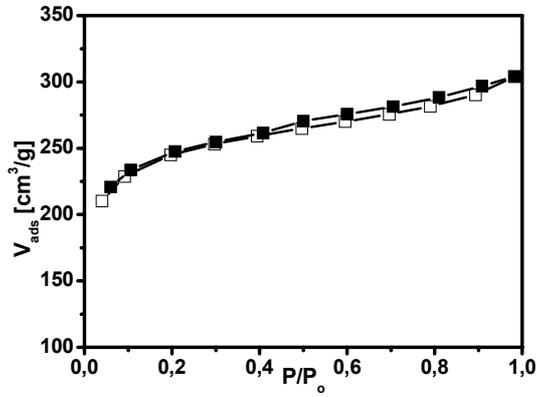


(c)

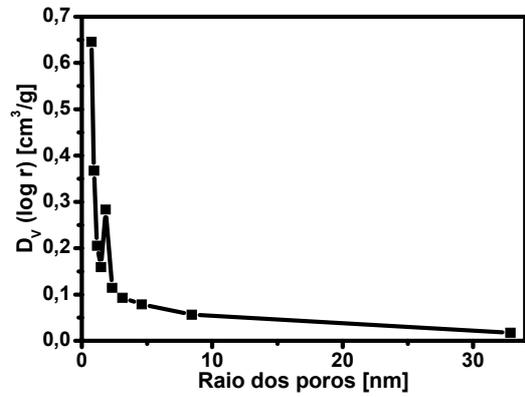


(f)

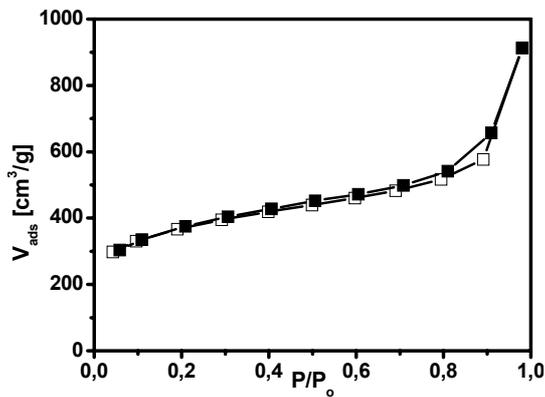
**APÊNDICE B** – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e distribuição BJH dos carbonos comerciais (a, b) Fluka 05120 (Fluka) e (c, d) Black Pearls 2000 (Cabot Corporation), respectivamente.



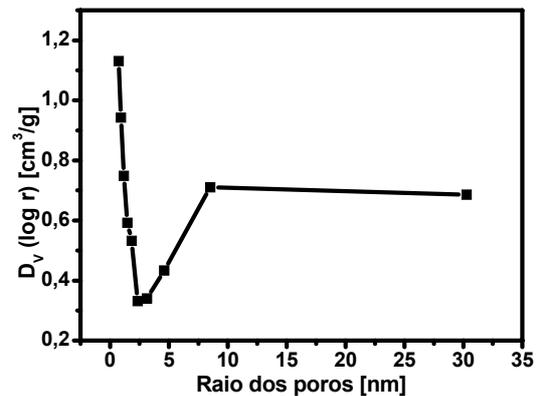
(a)



(b)

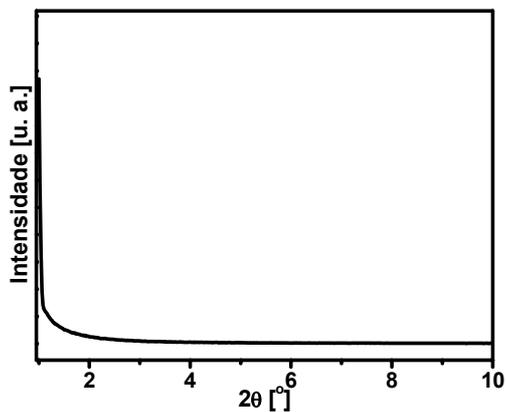


(c)

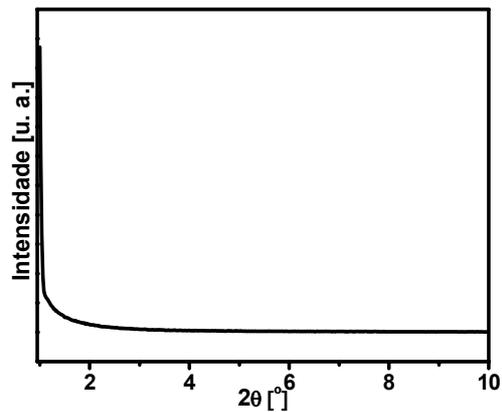


(d)

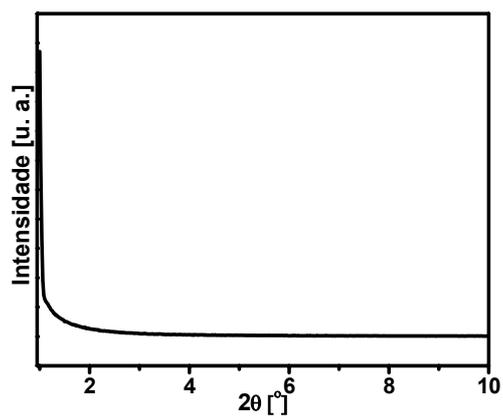
**APÊNDICE C** – Difratogramas de raios X em ângulos menores para as perovskitas  $\text{LaFeO}_3$  preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos (a)  $\text{C}_{\text{FLUKA}}$ ; (b)  $\text{C}_{\text{BLACK PEARLS}}$ ; (c)  $\text{C}_{\text{AEROSIL}}$  e  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  preparadas por nanomoldagem a partir dos carbonos (d)  $\text{C}_{\text{FLUKA}}$ ; (e)  $\text{C}_{\text{BLACK PEARLS}}$  e (f)  $\text{C}_{\text{AEROSIL}}$ .



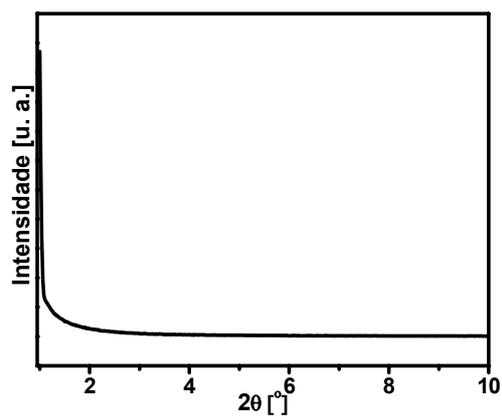
(a)



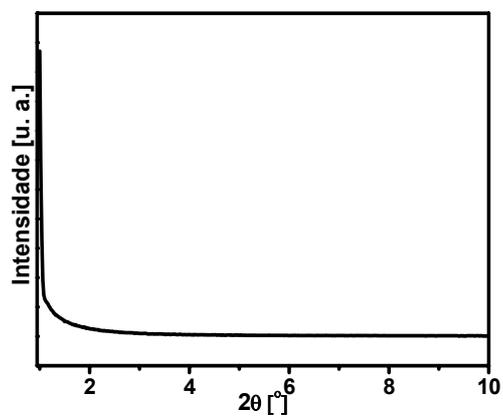
(f)



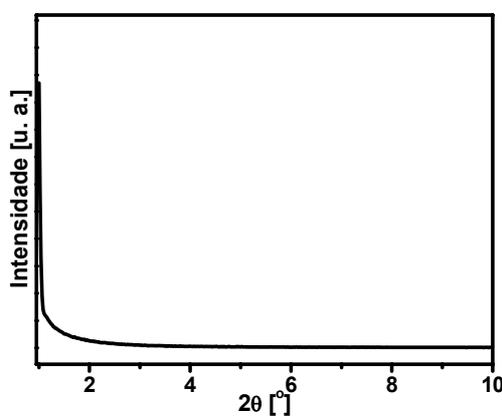
(b)



(e)

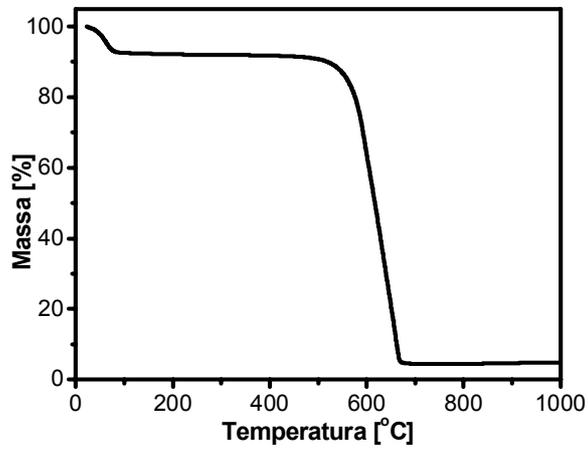


(c)

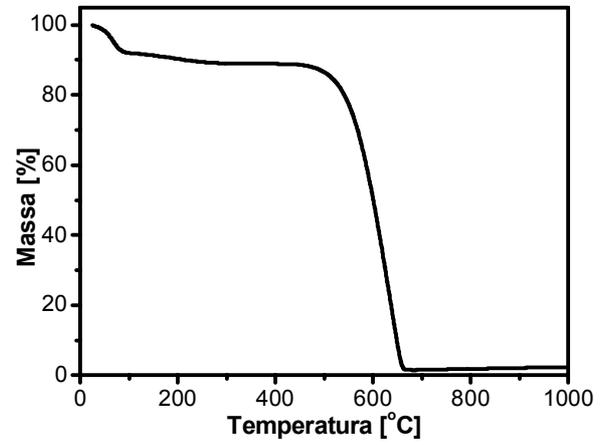


(f)

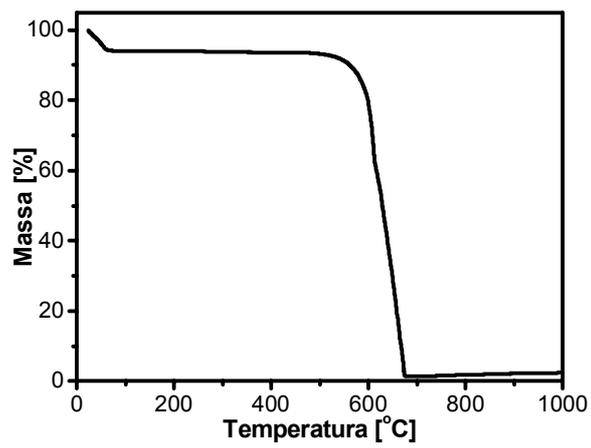
**APÊNDICE D** – Termogramas dos carbonos (a) C<sub>FLUKA</sub>, (b) C<sub>BLACK PEARLS</sub>, (c) C<sub>AEROSIL</sub> e (d) C<sub>SBA-15</sub>.



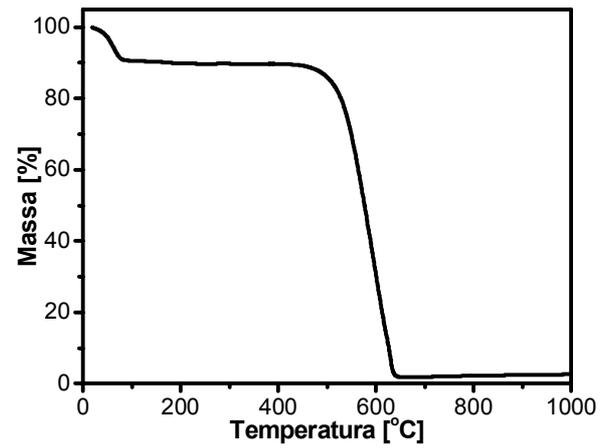
(a)



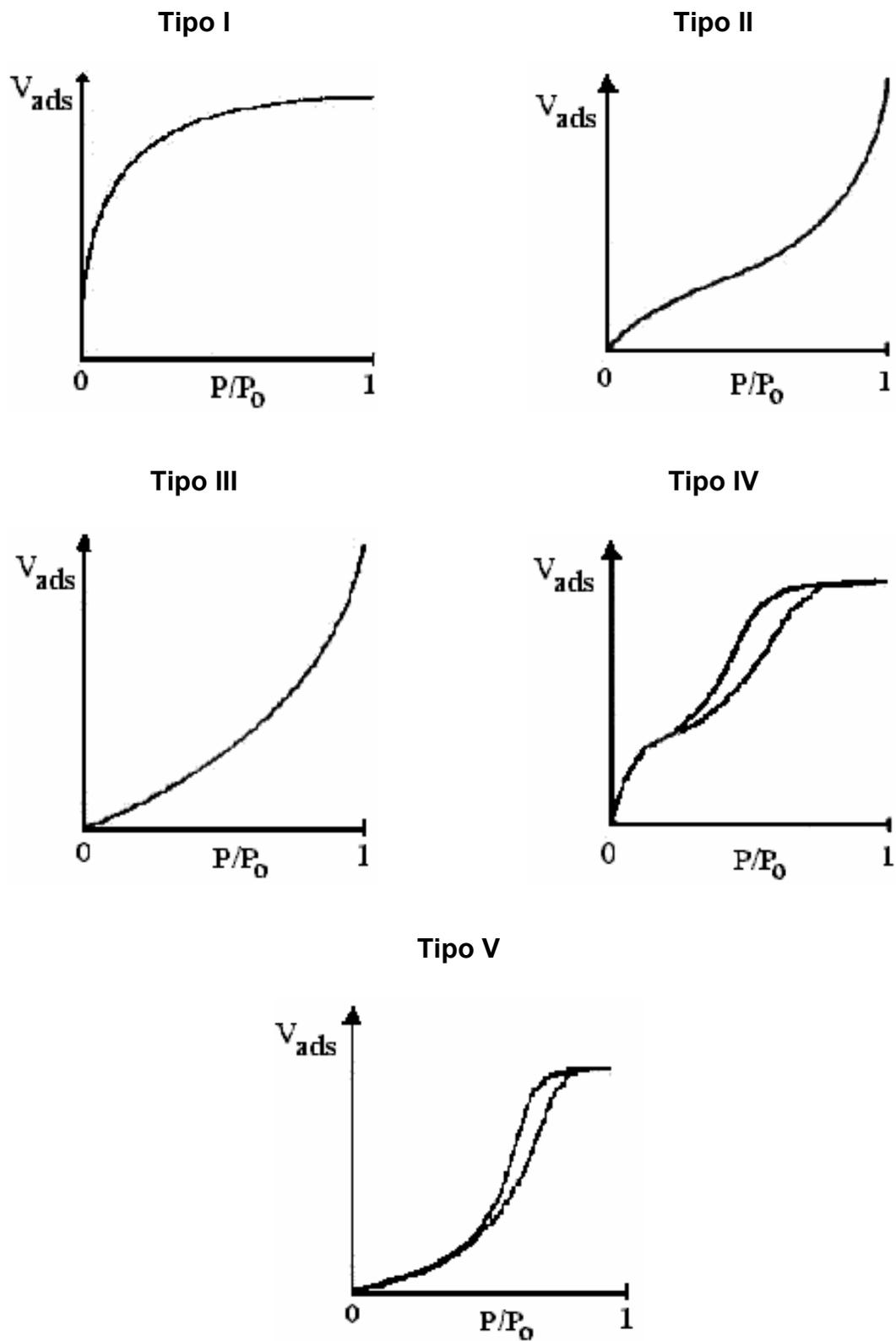
(b)



(c)



(d)

**ANEXO A – Os cinco tipos de isotermas de adsorção (CIOLA, 1981).**

**ANEXO B** – Representação estrutural de perovskitas  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{LaFeO}_3$  (BEDEL et al., 2003).

