



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**ESCOLA POLITÉCNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DE PEROVSKITAS  $\text{LaMnO}_3$  COMO  
CATALISADORES PARA A REAÇÃO DE COMBUSTÃO  
DO METANO**

**VANESSA PEREIRA GONZAGA SANTOS**

Salvador  
2015

**VANESSA PEREIRA GONZAGA SANTOS**

**ESTUDO DE PEROVSKITAS  $\text{LaMnO}_3$  COMO  
CATALISADORES PARA A REAÇÃO DE COMBUSTÃO  
DO METANO**

Dissertação apresentada a Escola Politécnica da  
Universidade Federal da Bahia como parte dos  
requisitos para obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Soraia Teixeira Brandão

Salvador  
2015

ESTUDO DE PEROVSKITAS  $\text{LaMnO}_3$  COMO CATALISADORES PARA A  
REAÇÃO DE COMBUSTÃO DO METANO

---

S237 Santos, Vanessa Pereira Gonzaga.

Estudo de perovskitas  $\text{LaMnO}_3$  como catalisadores para a  
reação de combustão do metano/ Vanessa Pereira Gonzaga Santos. –  
Salvador, 2015.

97 f. : il. color.

Orientadora: Profa. Dra. Soraia Teixeira Brandão.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia.  
Escola Politécnica, 2015.

1. Combustão. 2. Catalisadores. 3. Metano. I. Brandão, Soraia  
Teixeira. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

---

CDD: 541.361

***A meus pais, Antônio e Itamara,  
com muito amor.***

## AGRADECIMENTOS

À professora Soraia Brandão, pela fundamental orientação ao longo desses anos, por sempre ter acreditado no meu trabalho e principalmente, por todo apoio, paciência e compreensão.

Ao professor Carlo Resini, pela orientação e apoio e por dividir comigo um pouco do seu conhecimento.

A Milena Santos, por ter sido mais que uma colega de laboratório, mas meu anjo da guarda durante essa empreitada.

Às amigas, Caroline e Ane, companheiras desde a graduação e que fizeram esta jornada mais fácil de ser encarada.

Aos meus colegas e amigos do GCP, pelo convívio e ajuda diários, e por compartilharem comigo destes dois anos de altos e baixos, sempre com otimismo e bom humor.

Aos colegas do LABCAT, pela prestatividade nas análises realizadas.

Aos meus familiares, sem os quais nada disso seria possível.

Ao CAPES, pelo suporte financeiro.

Enfim, sou profundamente grata a Deus por todas as coisas maravilhosas que Ele tem me proporcionado.

## RESUMO

Catalisadores do tipo perovskita,  $\text{LaMnO}_3$ , foram sintetizados pelos métodos citrato e coprecipitação. Parte destes materiais foi suportado em  $\gamma$ -alumina ou impregnados por via úmida com Pd e/ou Sn na concentração de 1% em massa. Os catalisadores foram avaliados na reação de combustão total do metano, tendo a sua atividade medida através de reação superficial termoprogramada (TPSR). Como padrão de comparação, sintetizou-se também uma amostra de referência de  $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . As amostras foram caracterizadas por análise termogravimétrica (ATG), difração de raios X (DRX) e tiveram a sua área superficial medida por BET. As amostras contendo paládio foram ainda analisadas na reação de oxidação a temperatura programada (TPO) de modo a determinar a estabilidade das fases PdO presentes nestes materiais. Todas as amostras se apresentaram ativas para a reação de combustão do metano, sendo os materiais oriundos da rota citrato superiores aos materiais coprecipitados. A adição de paládio, mesmo em baixa concentração, mostrou-se positiva para a atividade catalítica, ao contrário do estanho, que resultou numa redução na conversão de metano final para estes materiais.

*Palavras chave: Perovskitas,  $\text{LaMnO}_3$ , Combustão, Metano*

## ABSTRACT

Perovskite-type Catalysts,  $\text{LaMnO}_3$ , were synthesized by citrate and coprecipitation methods. Some of these materials was supported on  $\gamma$ -alumina or impregnated with Pd and/or Sn by wet impregnation, in 1% mass concentration. The catalysts were evaluated in the reaction of methane total combustion, and its activity measured by temperature programmed surface reaction (TPSR). As a standard of comparison, was synthesized also a reference sample PdO / $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The samples were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) and had its surface area measured by BET. The samples containing palladium were further analyzed in temperature programmed oxidation reaction (TPO) in order to determine the stability of PdO phases present in these materials. All samples were active to the methane combustion reaction, and the materials from citrate route higher than the coprecipitated material. The addition of palladium, even in low concentrations, was positive for catalytic activity, unlike tin, that resulted in a reduction in the final methane conversion for these materials.

*Keywords: perovskite,  $\text{LaMnO}_3$ , Combustion, Methane*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Evolução da estrutura da oferta interna de energia	7
<b>Figura 2:</b> UEP's de maior produção de gás natural em abril de 2015	7
<b>Figura 3:</b> Consumo de gás natural: Média em 2015	8
<b>Figura 4:</b> Composição do gás natural brasileiro	9
<b>Figura 5:</b> Esquema de um combustor Efeito da implantação de íons na combustão do metano catalítico	13
<b>Figura 6:</b> Perfil da curva de conversão versus temperatura da combustão catalítica	14
<b>Figura 7:</b> Efeito da implantação de íons na combustão do metano	17
<b>Figura 8:</b> Perfil de conversão do metano com a temperatura de um catalisador a base de Pd suportado em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> estabilizada com La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20
<b>Figura 9:</b> Perfil de TPO obtido com um catalisador PdO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10% de PdO) estabilizado com La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21
<b>Figura 10:</b> Célula unitária de uma estrutura perovskita de fase cúbica ABO <sub>3</sub>	24
<b>Figura 11:</b> Estrutura perovskita ideal cúbica	24
<b>Figura 12:</b> (A) Conversão do metano e seletividades a H <sub>2</sub> (B) e a CO (C) na presença dos catalisadores Co <sub>0</sub> /Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e aplicados na Oxidação parcial do metano	27
<b>Figura 13:</b> Obtenção do sistema B <sub>0</sub> /A <sub>x</sub> O <sub>y</sub> a partir da redução de óxidos suportados (menor dispersão de B), perovskitas (dispersão média de B) e sucessivos ciclos de redução e oxidação de perovskitas (alta dispersão de B).	28
<b>Figura 14:</b> Transformações de fase da alumina com o aumento da temperatura.	36
<b>Figura 15:</b> Fluxograma da síntese do LaMnO <sub>3</sub> via rota citrato	38
<b>Figura 16:</b> Fluxograma da síntese do LaMnO <sub>3</sub> via rota de coprecipitação	40
<b>Figura 17:</b> Fluxograma da síntese do LaMnO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> via rota de coprecipitação	41
<b>Figura 18:</b> Fluxograma da impregnação de Pd por via úmida	43
<b>Figura 19:</b> Fluxograma da impregnação de Pd e Sn por via úmida	44

<b>Figura 20:</b> Unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas, utilizada nos experimentos a temperatura programada	46
<b>Figura 21:</b> Perfis de ATG das perovskitas puras.	51
<b>Figura 22:</b> Perfis de ATG do LaMnO <sub>3</sub> sintetizado pelas rotas (A) citrato e (B) coprecipitação.	52
<b>Figura 23:</b> Difratoograma dos catalisadores a base de LaMnO <sub>3</sub>	54
<b>Figura 24:</b> Difratoograma da alumina	55
<b>Figura 25:</b> Perfis de TPSR dos catalisadores	64
<b>Figura 26:</b> Perfis de TPO das perovskitas	66
<b>Figura 27:</b> Perfis de TPO dos catalisadores impregnados com Pd.	66

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Reagentes utilizados	35
<b>Tabela 2:</b> Catalisadores sintetizados	36
<b>Tabela 3:</b> Tamanhos de cristalitos das perovskitas determinados pela equação de Scherrer	56
<b>Tabela 4:</b> Tamanhos de cristalitos das $\gamma$ -aluminas determinados pela equação de Scherrer	56
<b>Tabela 5:</b> Medidas de área superficial, volume e tamanho de poros dos catalisadores	59
<b>Tabela 6:</b> Temperaturas de isoconversão e conversão final dos catalisadores	65
<b>Tabela 7:</b> Temperaturas de decomposição e reoxidação dos catalisadores	67
<b>Tabela 8:</b> Relação entre os resultados de TPO e TPSR para os catalisadores impregnados com Pd.	72
<b>Tabela 9:</b> Relação entre os resultados de TPO e TPSR para as perovskitas puras	72

# SUMÁRIO

<b>Resumo</b>	i
<b>Abstract</b>	ii
<b>1. Introdução</b>	1
<b>2. Estágio atual do conhecimento</b>	4
<b>2.1. O gás natural</b>	5
<b>2.2. Combustão catalítica</b>	10
<b>2.3. Catalisadores para a combustão do metano</b>	16
2.3.1. Catalisadores a base de metais	16
2.3.1.1. Sistemas catalíticos a base de Pd	18
2.3.1.2. Catalisadores a base de óxidos de metais	22
2.3.2. Óxidos mistos: Perovskitas	23
2.3.2.1. Características gerais	23
2.3.2.2. Características estruturais	23
2.3.3. Métodos de preparação de catalisadores	28
2.3.3.1. Método dos precursores poliméricos (Pechini)	29
2.3.3.2. Método de coprecipitação	30
2.3.3.3. Método Citrato	30
<b>3. Objetivos</b>	32
<b>3.1. Objetivos gerais</b>	32
<b>3.2. Objetivos específicos</b>	32
<b>4. Experimental</b>	34
<b>4.1. Reagentes Utilizados</b>	35
<b>4.2. Preparação dos catalisadores</b>	35
4.2.1. $\gamma$ -Alumina	36
4.2.2. Citrato	37
4.2.3. Coprecipitação	38
4.2.4. Impregnação por via úmida	41
<b>4.3. Caracterização dos materiais</b>	45
4.3.1. Difração de raios x (DRX)	45

4.3.2. Reação superficial a temperatura programada (TPSR)	45
4.3.3. Oxidação a temperatura programada (TPO)	47
4.3.4. Medida de área específica (BET)	48
4.3.5. Análise termogravimétrica (TG)	48
<b>5. Resultados e Discussão</b>	<b>49</b>
<b>5.1. Análise termogravimétrica (TG)</b>	<b>50</b>
<b>5.2. Difração de raios X (DRX)</b>	<b>53</b>
<b>5.3. Medida de área específica (BET)</b>	<b>57</b>
<b>5.4. Reação superficial termoprogramada (TPSR)</b>	<b>59</b>
<b>5.5. Oxidação termoprogramada (TPO)</b>	<b>65</b>
<b>6. Conclusões</b>	<b>73</b>
<b>7. Referências</b>	<b>76</b>

# *Capítulo 1*

## *Introdução*

# 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, existem diversas fontes de produção de energia, como petróleo, biomassa, carvão e hidroeletricidade. A contrapartida destes processos é o impacto ambiental que eles geram (MOREIRA, 2005; CHOUDHARY et al, 2002). Desta maneira, diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de minimizar estes impactos, maximizando o potencial energético. Neste cenário, a combustão do gás natural aparece como uma alternativa interessante, não só devido a sua abundância na natureza, mas também porque produz elevada energia por mol de CO<sub>2</sub> gerado ao mesmo tempo que emite menos poluentes (MOREIRA, 2005; CIMINO et al, 2003).

O gás natural é composto principalmente por CH<sub>4</sub> e sua combustão, Equação 1.1, gera, além de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, gases indesejados como NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e CO, ainda que em quantidades inferiores aos combustíveis fósseis usuais (CENTI, 2001; BAYLET et al, 2008; LI et al, 2007).



$$\Delta H_{298} = -890\text{kJ.mol}$$

Uma maneira de tornar esta combustão mais eficiente, reduzindo a níveis baixíssimos a emissão destes poluentes é a promoção da reação na presença de um catalisador adequado (MEISHENG et al, 2006; SIMPLÍCIO, 2005). A combustão catalítica promove uma queima mais efetiva, reduzindo a geração de monóxido de carbono. Além disso, ela ocorre a temperaturas mais baixas que a combustão

convencional (1300°C e 2000°C respectivamente) (LEE e TRIMM, 1995). Esta redução na temperatura desfavorece termodinamicamente a formação de óxidos de nitrogênio.

Devido as condições severas em que a reação ocorre, o catalisador empregado deve apresentar elevada estabilidade térmica e ser ativo o suficiente para reduzir a temperatura de ignição do sistema (ERSSON et al, 2006). Dentre os catalisadores conhecidos, destacam-se os materiais a base de metais nobres, como o paládio (BAYLET et al, 2008). Entretanto, devido ao seu custo elevado, materiais ativos e mais econômicos têm sido propostos como alternativa ao uso destes metais (FABIAN, 2012; FONSECA, 2012).

Estudos indicam que catalisadores a base de óxidos mistos, como as perovskitas, apresentam-se ativos e termoestáveis quando aplicadas a combustão do metano (PEÑA e FIERRO, 2001; JIMÉNEZ et al, 2010).

Neste trabalho, serão sintetizados catalisadores do tipo perovskita ( $\text{LaMnO}_3$ ) através de duas rotas distintas: coprecipitação e citrato. Parte destes materiais catalíticos será suportado em  $\gamma$ -alumina ou impregnados por via úmida com Pd e/ou Sn na concentração de 1% em massa. Os catalisadores serão caracterizados por ATG, DRX e BET, testados na combustão total do metano por TPSR, de modo a avaliar a atividade catalítica destas amostras, e terão a sua estabilidade térmica avaliada por TPO.

## *Capítulo 2*

### *Estágio atual do conhecimento*

## 2.1. O gás natural

Ao longo da história, diversas fontes de energia foram descobertas, desenvolvidas e utilizadas para suprir as necessidades humanas. Necessidades estas que tem se tornado cada vez maiores ao longo dos anos, devido as inúmeras inovações tecnológicas, crescimento populacional, etc. Nesse contexto, o desenvolvimento científico se tornou bastante dependente da disponibilidade de recursos energéticos (DOMINGOS, 2008).

A contrapartida desse processo de desenvolvimento, no entanto, são os danos causados ao meio ambiente. A alteração na composição atmosférica devido a emissões gasosas, a alteração da cobertura vegetal, mudanças nos padrões de uso do solo e recursos hídricos são apenas alguns exemplos das consequências enfrentadas devido a extração de recursos energéticos seja petróleo, carvão, biomassa ou hidroeletricidade (MOREIRA, 2005; LIMA, 2008).

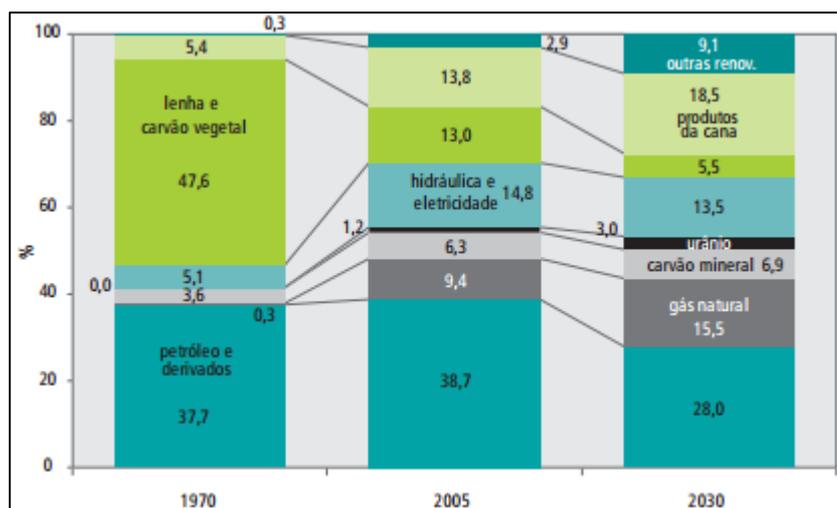
Desta maneira, as pesquisas na área de geração de energia têm sido cada vez mais direcionadas a obter alternativas que permitam a minimização da geração de poluentes e, ao mesmo tempo, maximizem o potencial energético. Uma opção que se adequa a esses pré-requisitos é a utilização do gás natural como fonte de energia, já que este é capaz de gerar calor e energia com baixas taxas de emissão de poluentes (CENTI, 2001; ARAI & MACHIDA, 1996).

O gás natural é constituído por diversos hidrocarbonetos, em sua maioria de cadeias curtas. É um composto estável e tem em média 87% de metano. Esta concentração

pode chegar até 98%, já que sua composição é bastante afetada a depender da localidade onde foi formado. Os demais componentes desta mistura são os hidrocarbonetos de cadeias maiores, o nitrogênio e o dióxido de carbono, além de alguns contaminantes que também podem estar presentes a depender da origem do gás, como os compostos sulfurados (MOREIRA, 2005; HARIDAS & GUPTA, 2012).

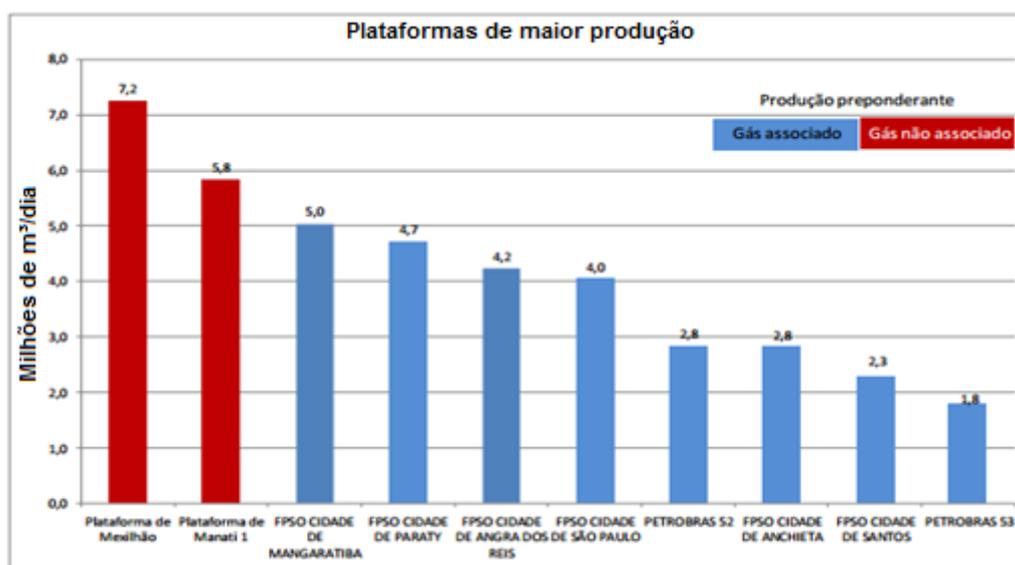
O uso do gás natural como fonte alternativa de energia já era visto como uma opção atrativa desde a década de 80, quando a demanda mundial de energia era quase que totalmente suprida pela utilização de petróleo e carvão mineral (ANP, 2005). Comparando estas fontes energéticas, o gás natural se mostra vantajoso principalmente do ponto de vista ambiental, já que sua queima garante uma redução considerável nas emissões de CO<sub>2</sub> (cerca de 20 a 25% menos do que o óleo combustível e 40 a 50% menos que os combustíveis sólidos como o carvão mineral) e, desde que utilizado adequadamente, pode eliminar a emissão de óxido de enxofre, fuligem e materiais particulados, além de permitir um maior controle das emissões de CO e NO<sub>x</sub> (OLIVEIRA, 2004).

Como pode ser visto na Figura 1, a participação do gás natural na matriz energética brasileira tem se mostrado cada vez mais expressiva, e com perspectiva de aumento nos próximos anos.



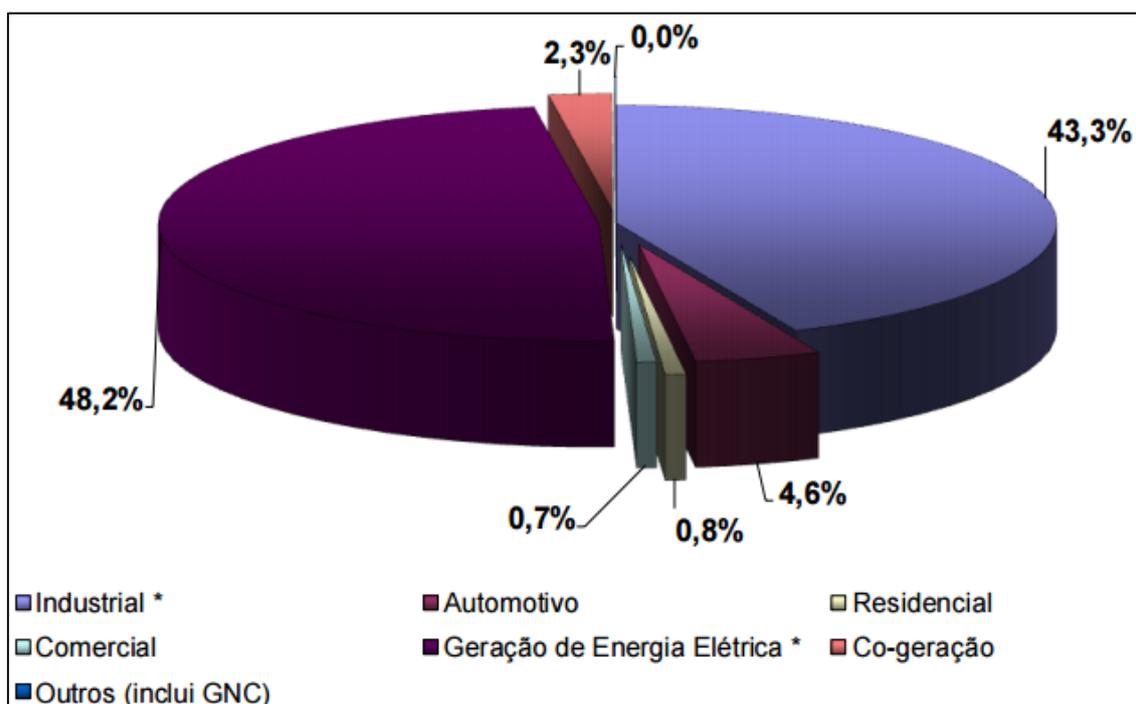
**Figura 1:** Evolução da estrutura da oferta interna de energia (Agência Nacional do Petróleo - ANP, 2005).

Dentre as dez maiores unidades produtoras de gás natural do Brasil, as duas primeiras produzem gás não associado e as demais produzem gás associado. As dez UEP's (Unidades estacionárias de produção) juntas, foram responsáveis em maio de 2015 por cerca de 45% de toda a produção nacional, como pode ser visto na Figura 2.



**Figura 2:** UEP's de maior produção de gás natural em abril de 2015 (Agência Nacional do Petróleo - ANP, 2015).

Quase 50% do gás natural produzido no país é destinado a geração de energia, Figura 3. A indústria é responsável pelo consumo de 43,3%, seguida pelo consumo automotivo com 4,6%.



**Figura 3:** Consumo de gás natural: Média em 2015 (Agência Nacional do Petróleo - ANP, 2015).

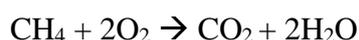
Além de ser abundante, o metano é também energeticamente mais eficiente e mais limpo que os outros combustíveis fósseis, pois a emissão de particulados é muito menor quando comparado ao diesel e à gasolina. Isso ocorre porque a sua composição com baixo teor de compostos sulfurados leva a geração de menores quantidades de óxidos de enxofre (ESCANDÓN et al, 2005). Outro ponto positivo é o fato de que a sua combustão ocorre a temperaturas mais baixas do que os demais hidrocarbonetos, o que desfavorece termodinamicamente a formação dos óxidos de nitrogênio (CENTI, 2001; TRIMM & LEE, 1995).

A composição do petróleo brasileiro é apresentada na Figura 4.

ORIGEM	COMPOSIÇÃO EM % VOLUME						Densidade	Poder Calorífico Superior (MJ / Nm <sup>3</sup> )
	Metano CH <sub>4</sub>	Etano C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Propano C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> e Maiores	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>		
Rio de Janeiro	89,44	6,7	2,26	0,46	0,34	0,8	0,623	40,22
Bahia	88,56	9,17	0,42	-	0,65	1,2	0,615	39,25
Alagoas	76,9	10,1	5,8	1,67	1,15	2,02	-	47,7
Rio Grande do Norte	83,48	11	0,41	-	1,95	3,16	0,644	38,54
Espírito Santo	84,8	8,9	3,0	0,9	0,3	1,58	0,664	45,4
Ceará	76,05	8,0	7,0	4,3	1,08	1,53	-	52,4

**Figura 4:** Composição do gás natural brasileiro (Gasnet, 2013).

Desta maneira, a combustão do metano, representada na equação abaixo, apresenta diversas vantagens em relação aos demais combustíveis e tem mostrado um enorme potencial como processo de geração de energia (CENTI, 2001; FERNANDÉS et al, 2005).



Esta reação é capaz de produzir calor e energia em grandes quantidades devido a sua natureza extremamente exotérmica. A combustão do metano gera 890 kJ de energia por mol de CO<sub>2</sub> formado, enquanto os valores para a mesma reação com o n-decano e o carvão, por exemplo, são de 678 e 393 kJ/mol de CO<sub>2</sub>, respectivamente (LEE & TRIMM, 1995; FRAGA et al, 2004).

Apesar de todas as vantagens descritas, é importante frisar que a combustão convencional do metano emite sim poluentes, como os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), o

monóxido de carbono (CO), os hidrocarbonetos não queimados e óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>). Dentre estes poluentes, estão também algumas substâncias relacionadas ao aquecimento global. É o caso do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), do óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e do metano (CH<sub>4</sub>) (MOREIRA, 2005; PERSSON et al, 1996).

Este fato não reduz a aplicabilidade do metano como fonte de obtenção de energia e calor ou sua utilização como combustível automotivo e em turbinas a gás. Apenas mostra como este processo ainda pode ser aperfeiçoado, já que a combustão convencional, em chama, deste gás é um processo de baixa eficiência que tem como consequência a emissão de poluentes como NO<sub>x</sub> e CO, nocivos ao meio ambiente (FORZATTI & GROPPPI, 1999; SANTOS et al, 2011).

Nas últimas décadas, tem-se desenvolvido alternativas que permitam a promoção de uma combustão efetiva em temperaturas muito inferiores às empregadas na combustão convencional. Foi nesse cenário que a combustão catalítica surgiu como uma opção eficiente devido à sua habilidade de reduzir a baixíssimos níveis as emissões de NO<sub>x</sub>, CO e hidrocarbonetos residuais (BAYLET et al, 2008; PIQUERAS, 2006).

## **2.2. Combustão catalítica**

A combustão catalítica, geralmente definida como a reação de oxidação na superfície do catalisador, tem sido extensivamente investigada nos últimos anos. O interesse neste processo surge por duas razões: para a redução da poluição e para a geração de energia. Nos últimos anos, tem havido uma crescente conscientização no que

diz respeito as consequências ambientais e de saúde decorrentes da poluição gerada pela indústria e escapamentos de automóveis. Esta consciência levou a criação de rigorosos regulamentos sobre a emissão de vários poluentes (CHOUDHARY et al, 2002; SOARES et al, 2007).

A catálise, quando aplicada a combustão do metano, tem a capacidade de reduzir a produção de NO<sub>x</sub>, CO e hidrocarbonetos residuais a níveis baixíssimos, se comparado a combustão convencional em chama. Além disso, a eficiência do processo não é comprometida, de modo que é possível alcançar uma combustão bastante efetiva. Por esse motivo, nas últimas décadas a combustão catalítica do metano tem sido vigorosamente estudada. (CHOUDHARY et al, 2002).

A utilização de combustores catalíticos como fonte de energia é mais eficiente do que as turbinas a gás convencionais. Além disso, é possível operar numa faixa mais ampla de concentração da mistura combustível/ar e o processo pode ser conduzido em temperaturas mais baixas, o que reduz sensivelmente as emissões de NO<sub>x</sub>. Desta maneira, é possível observar que a combustão catalítica se destaca por apresentar algumas vantagens importantes quando comparada ao método tradicional (LEE & TRIMM et al, 1995).

Enquanto na combustão convencional a emissão de poluentes alcança 25 mg/L, na catalítica este valor reduz-se para 1 mg/L. Isso significa que o emprego da combustão catalítica pode reduzir a emissão de poluentes em até 25 vezes, o que é um número bastante expressivo (FORZATTI & GROPPPI, 1999).

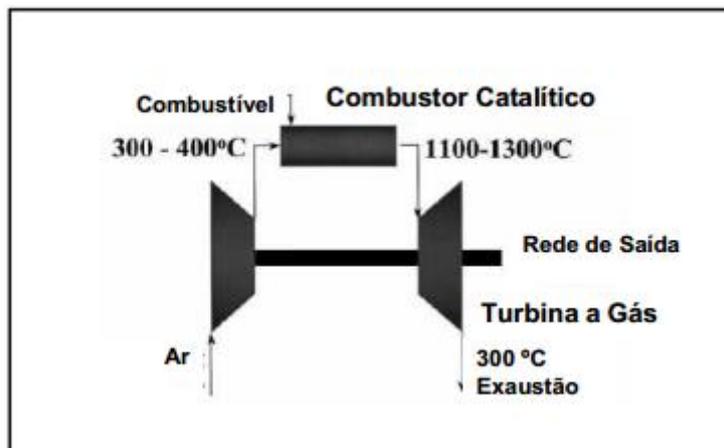
A temperatura de operação dos dois métodos também é uma característica bastante importante a ser avaliada. Na combustão convencional, a mistura ar/combustível entra no combustor com temperatura entre 300 e 400°C. Como a reação é altamente exotérmica e o processo é adiabático (não há troca de calor com o ambiente), o sistema alcança temperaturas ainda mais elevadas, chegando a níveis próximos de 2000°C. Termodinamicamente, a formação de óxidos de nitrogênio é favorecida em altas temperaturas. Deste modo, o nitrogênio e o oxigênio atmosféricos encontram condições favoráveis para reagirem gerando os NO<sub>x</sub>.

A alta temperatura alcançada no combustor também se mostra prejudicial por resultar na necessidade de resfriamento da mistura ar/combustível na saída do reator, já que o ideal é que ela chegue a turbina numa temperatura entre 1100 e 1300 °C. Para isso, se faz necessário injetar ar frio. (GEUS & GIEZEN, 1999; FORZATTI & GROPPPI, 1999).

A combustão convencional do metano não é capaz de gerar uma queima completa, pois não apresenta uma boa eficiência. Como consequência, há a formação de monóxido de carbono que é emitido na atmosfera juntamente com os hidrocarbonetos não queimados. A etapa de resfriamento posterior a combustão acaba por potencializar este efeito indesejado, aumentando ainda mais a emissão destes poluentes (GEUS & GIEZEN, 1999; FORZATTI & GROPPPI, 1999).

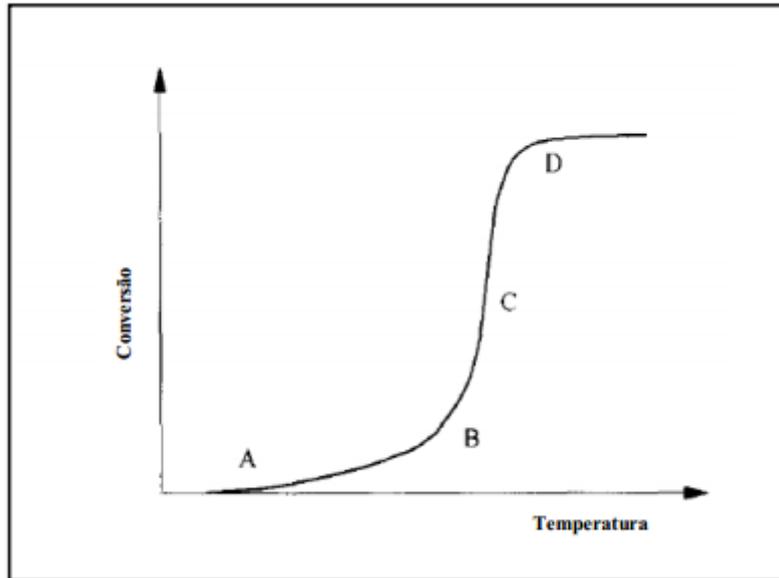
A Figura 5 mostra o esquema de um combustor catalítico. Neste caso, a mistura ar/combustível também é recebida pelo combustor numa faixa de temperatura de 300 a 400°C. A diferença deste combustor para o convencional está na temperatura de

saída, onde a mistura ar/combustível encontra-se numa temperatura entre 1100 e 1300 °C, temperatura esta ideal para a operação da turbina e que descarta a necessidade de refrigeração. Isso torna a combustão ainda mais efetiva, reduzindo a emissão de CO e particulados.



**Figura 5:** Esquema de um combustor catalítico (adaptado de GEUS & GIEZEN, 1999)

Existe bastante informação disponível sobre perfil geral da reação de combustão catalítica de hidrocarbonetos na literatura (LEE & TRIMM, 1995; GEUS & GIEZEN, 1999). Como pode ser observado na Figura 6, a reação de combustão tem início na região A, numa determinada temperatura que depende exclusivamente do catalisador utilizado e da reatividade química do hidrocarboneto. A medida que a temperatura aumenta, a reação segue para a região B, onde a taxa de conversão do hidrocarboneto é elevada exponencialmente, de modo que o calor gerado pela combustão passa a ser muito maior que o calor fornecido inicialmente. Na região C, a reação é controlada apenas pela transferência de massa e calor, chegando até a região D, na qual os reagentes foram totalmente convertidos.



**Figura 6:** Perfil da curva de conversão versus temperatura da combustão catalítica (LEE e TRIMM, 1995)

É possível observar que na região C a curva assume um aspecto de reta vertical, indicando que, nesta etapa, a conversão aumenta independente do aumento da temperatura. Esta temperatura é chamada de temperatura de “light off” ou de ignição que é a temperatura na qual a conversão do hidrocarboneto torna-se controlada pela transferência de massa e calor (LEE & TRIMM, 1995). Este conceito é bastante utilizado para fazer a comparação entre as atividades de diferentes catalisadores. Para tanto, parte-se do princípio de que o sistema catalítico mais ativo deve apresentar a menor temperatura de ignição.

Já nas regiões A e B da curva, a conversão está associada a cinética da combustão catalítica. Em seguida, o parâmetro mais importante passa a ser a transferência de massa e calor, o que sugere que o efeito da geometria do combustor catalítico e da porosidade do catalisador/suporte é muito mais sensível nesta região (LEE & TRIMM, 1995).

A medida que a reação se aproxima da região D, onde a conversão de um ou ambos os reagentes é máxima, o nível de temperatura do catalisador é bastante elevado devido ao calor gerado na combustão. Por isso, uma das características críticas para um sistema catalítico é a estabilidade térmica do catalisador quando submetido a altas temperaturas (LEE & TRIMM, 1995).

Assim, fica claro que há três características principais a serem observadas nos sistemas catalíticos com potencial aplicação na reação de combustão: a reatividade do catalisador e do hidrocarboneto (regiões A e B), os efeitos da transferência de massa e calor (região C) e a estabilidade térmica do catalisador (região D) (LEE & TRIMM, 1995).

O catalisador geralmente consiste de pequenas partículas de metal disperso num suporte inerte. A atividade do catalisador, usualmente depende do tamanho das partículas de metal. Neste caso, quanto menor a partícula do catalisador, maior será a sua atividade, devido ao grande número de átomos disponíveis na superfície das partículas de metal. Para alguns tipos de reações catalíticas, a seletividade depende da natureza dos sítios catalíticos sobre a superfície da partícula do metal. Dependendo do tamanho das partículas, diferentes tipos de sítios estão presentes (BOUTONNET et al, 2008).

Os desafios no que diz respeito ao estudo de catalisadores que possam ser aplicados satisfatoriamente para a combustão catalítica do metano estão no desenvolvimento de catalisadores que apresentem boa estabilidade térmica e elevada atividade com uma baixa temperatura de ignição.

## **2.3. Catalisadores para a combustão do metano**

### **2.3.1. Catalisadores a base de metais**

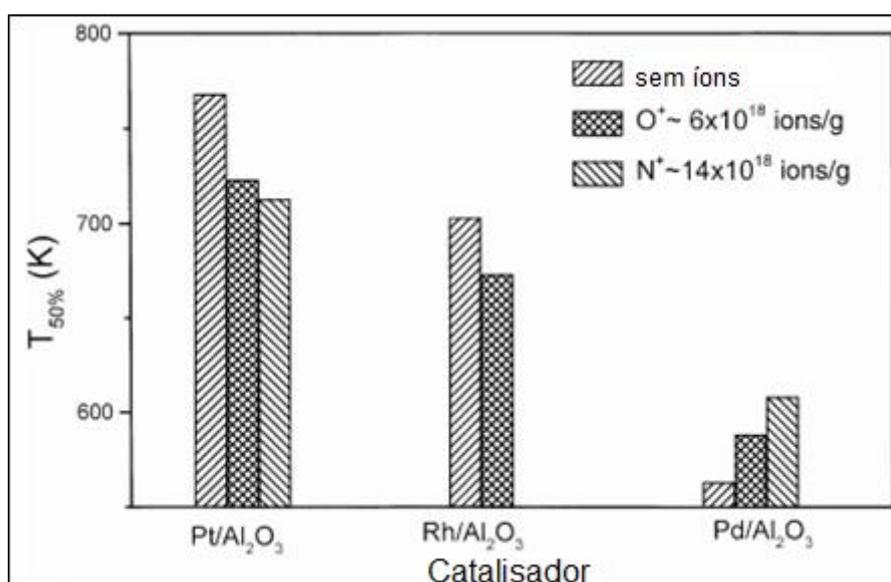
Platina, paládio e rutênio, assim como seus óxidos, têm sido amplamente utilizados na reação de combustão catalítica do metano (PERSSON et al, 2006). Estes materiais podem ser usados suportados ou não, entretanto, quando suportados a reação é beneficiada. Dentre as vantagens do uso de suporte estão a redução da degradação térmica e a dispersão do material metálico sobre uma grande área superficial específica, que acarreta numa atividade diferente, e geralmente maior, do não suportado, decorrente da interação do suporte com o metal (MARDKHE et al, 2014).

A alta volatilidade, fácil oxidação, alto preço e suprimento limitado dos metais nobres (com exceção da platina e do paládio) é o que restringe a sua aplicação na prática na combustão catalítica (LEE & TRIMM, 1995).

Há algum tempo atrás, o paládio era mais utilizado em pesquisas de catálise do que a platina, pois o seu preço era bem mais elevado. Hoje em dia, no entanto, o preço de ambos é praticamente igual, o que fez a platina ganhar cada vez mais espaço e ser cada vez mais empregado nos processos catalíticos. Apesar de se tratarem de dois metais nobres, sua aplicação na combustão não é a mesma. Enquanto a platina é fortemente ativa para a combustão de hidrocarbonetos de cadeia longa, o paládio tem elevada atividade para os de cadeia curta (KOZIEJ et al, 2006; KAMIUCHI et al, 2010).

Outra característica marcante destes materiais é que a platina se mostra bastante resistente ao envenenamento por compostos contendo enxofre; já o paládio possui alta resistência térmica e hidrotérmica (LEE & TRIMM, 1995; CENTI, 2001).

Estudos comparativos acerca da atividade de catalisadores de Pd, Pt e Rh suportados em alumina mostram que o paládio é o metal nobre mais indicado para a reação de combustão catalítica do metano. À temperatura de 500 °C, o catalisador de Pd apresentou conversão de metano equivalente a 80%, enquanto que os dois outros obtiveram conversão de aproximadamente 25%. A atividade variou da seguinte forma: Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Oh et al. 1992).



**Figura 7:** Efeito da implantação de íons na combustão do metano (CHOUDHARY, 2002)

A utilização de catalisadores com metal como fase ativa tem como consequência a combustão incompleta do hidrocarboneto, gerando monóxido de carbono como um dos produtos. Por isso, a fase ativa mais adequada para promover combustão completa, gerando água e dióxido de carbono, é um metal na fase óxido. Conclui-se então

a fase ativa mais indicada para a reação de combustão do metano é o PdO. Este apresenta uma capacidade singular de controle da temperatura na superfície do catalisador que está relacionada a transformação reversível do óxido de paládio em paládio (PdO – Pd), além de proporcionar alta atividade catalítica e baixa volatilidade das espécies Pd formadas no meio reacional (LEE & TRIMM, 1995; FORZATTI & GROPPPI, 1999; GEUS & GIEZEN, 1999; CENTI, 2001; GÉLIN & PRIMET, 2002). No entanto, o mesmo passa por um processo de desativação a altas temperaturas, devido a sinterização dos cristais de PdO e/ou à redução do óxido de paládio a paládio metálico (OZAWA et al, 2004; ARAI & MACHIDA, 1996).

#### **2.3.1.1. Sistemas Catalíticos a Base de Pd**

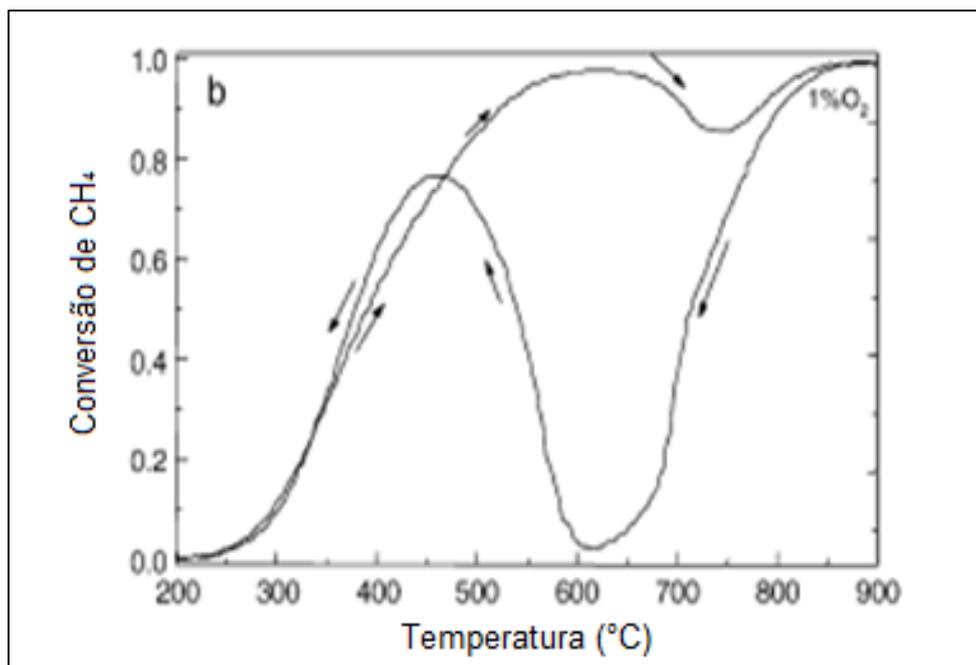
Catalisadores a base de óxido de paládio suportado em alumina têm sido citados na literatura como a melhor opção para combustão do gás natural em turbinas a gás (FORZATTI & GROPPPI, 1999; CENTI, 2001; CHOUDHARY *et al.*, 2002). Este desempenho está relacionado a sua elevada atividade catalítica frente à reação de combustão do metano, o que resulta em baixas temperaturas de ignição, baixa volatilidade das espécies de Pd que podem ser formadas no meio reacional e a capacidade única de controle da própria temperatura associada à transformação reversível PdO/Pd (TAKEGUCHI et al, 2003).

O equilíbrio das espécies Pd e PdO ocorre de acordo com a equação abaixo, onde o PdO se decompõe espontaneamente e de maneira reversível a partir de 700°C.



É sabido que a fase mais ativa para a combustão do metano é o PdO, de modo que, a priori, esta decomposição pode parecer uma reação indesejada. No entanto, o que ocorre é que este equilíbrio entre as duas fases é responsável pelo controle da temperatura da superfície do catalisador (GROPPI *et al.*, 1999). À baixas temperaturas, o óxido de paládio é o responsável pela ignição do sistema, que tem a sua temperatura continuamente elevada devido ao caráter exotérmico da reação. Ao atingir determinada temperatura, o óxido é reduzido a paládio metálico, de forma que a atividade da reação é reduzida e, conseqüentemente, a sua temperatura. Com a redução da temperatura, o Pd<sup>0</sup> é reoxidado a PdO, conferindo maior atividade ao catalisador. Este ciclo repete-se continuamente e a temperatura do catalisador permanece, dessa maneira, sempre controlada (ZHAO *et al.*, 2011).

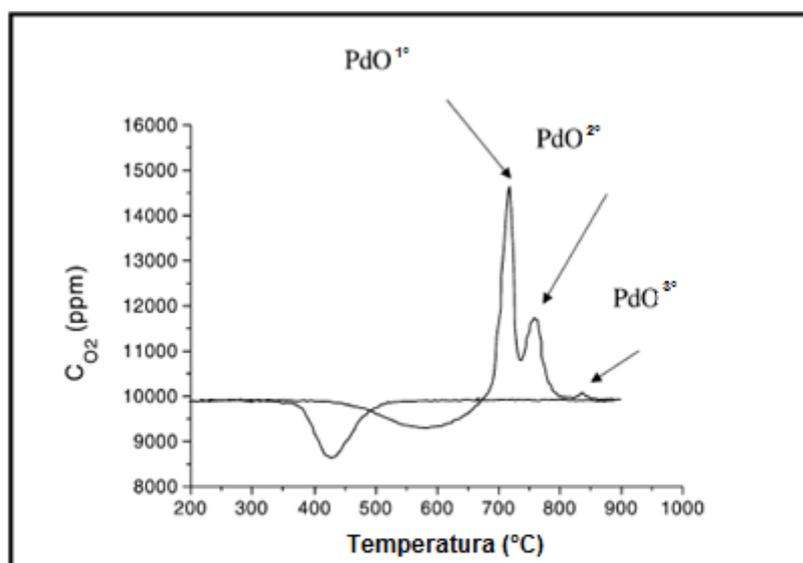
Na Figura 8 (CENTI, 2001), fica clara a influência do equilíbrio PdO  $\rightleftharpoons$  Pd na atividade do catalisador. Durante o aquecimento, nota-se uma queda na conversão do metano por volta de 750°C, associada a decomposição do PdO a paládio metálico; na curva de resfriamento, ocorre um pico na conversão em 450°C, sugerindo a reoxidação do Pd<sup>0</sup>.



**Figura 8.** Perfil de conversão do metano com a temperatura de um catalisador a base de Pd suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estabilizada com  $\text{La}_2\text{O}_3$ .  $\text{GHSV} = 10^6\text{h}^{-1}$  (CENTI, 2001).

De acordo com alguns estudos, existem fatores, como natureza do suporte, pré-tratamento da amostra e a pressão parcial de oxigênio presente no meio reacional, que podem influenciar de maneira significativa nesta transformação (GROPPI *et al.*, 1999).

A Figura 9 ilustra a curva de temperatura *versus* concentração de  $\text{O}_2$ , obtida durante a reação de oxidação termoprogramada de um catalisador  $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , numa concentração de 10% de PdO (FORZATTI, 2003).



**Figura 9.** Perfil de TPO obtido com um catalisador PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10% de PdO) estabilizado com La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FORZATTI, 2003).

Durante o aquecimento, observam-se três picos distintos, atribuídos a decomposição do PdO em Pd em três etapas distintas. Durante o resfriamento, no entanto, há apenas um pico de consumo de oxigênio, referente à reforma do PdO a partir do Pd. Nota-se que esta reforma do PdO tem início em uma temperatura mais baixa que a temperatura na qual o mesmo começa a se decompor. Isso caracteriza uma típica histerese de temperatura apresentada por esse sistema (FORZATTI & GROPPPI, 1999; CIOFFI et al, 2006).

Os resultados desta análise, associados a outras técnicas de caracterização, levaram à conclusão de que as três etapas distintas de decomposição do PdO estariam relacionadas a cristais de PdO em diferentes vizinhanças. O primeiro tipo, menos estável, representaria o PdO em contato com Pd residual; o segundo, PdO em contato com outros cristais de PdO e/ou com o suporte e o terceiro, mais estável, representaria o PdO

sob forte interação com o suporte. Na curva referente ao resfriamento, a reforma do PdO ocorreria na seguinte sequência:  $\text{Pd} \rightarrow \text{PdO}^{1\text{st}} \rightarrow \text{PdO}^{2\text{nd}}$  (FORZATTI, 2003).

### **2.3.1.2. Catalisadores a base de Óxidos de Metais**

O ponto de vista econômico é sempre bastante relevante em pesquisas de qualquer área. Por isso, têm-se buscado sempre materiais alternativos aos metais nobres para a combustão do metano. Neste cenário, óxidos de metais cumprem bem esta função, já que apresentam a capacidade de reduzir a geração de  $\text{NO}_x$  nos processos de combustão e são economicamente mais viáveis. A desvantagem desta substituição é que os óxidos de metais apresentam baixa atividade catalítica por sítio e maior temperatura de ignição do que os metais puros (JÚNIOR, 2011, MAGALHÃES, 2010).

Uma alternativa mais viável economicamente são os metais de transição. É o caso dos óxidos de cobre, cobalto, manganês e cromo, que são ativos como catalisadores para a combustão catalítica (CHOUDHARY et al. , 2002; PAIVA et al, 2014). Catalisadores a base de óxido de urânio também possuem apreciável atividade para a combustão de hidrocarbonetos de cadeia curta (GEUS & VAN GIEZEN, 1999).

A temperatura mínima necessária para a cristalização destes óxidos mistos é de  $600^\circ\text{C}$  para as perovskitas e  $1100^\circ\text{C}$  para os hexaluminatos, o que faz destes sólidos excelentes candidatos para reações em altas temperaturas (BAYLET *et al*, 2008).

## **2.3.2. Óxidos mistos: Perovskitas**

### **2.3.2.1. Características gerais**

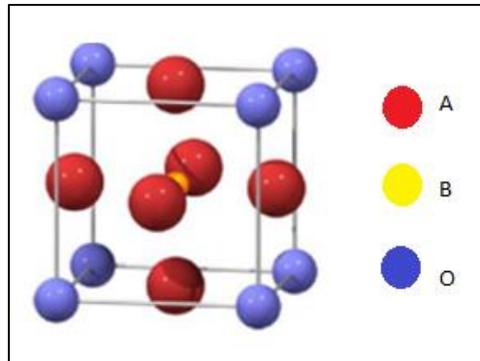
A grande maioria dos catalisadores utilizados na indústria química na atualidade é baseada em misturas de óxidos metálicos (PEÑA & FIERRO, 2001). Estas podem possuir composições variadas a depender da reação na qual serão aplicadas, de modo a apresentar um conjunto de propriedades físicas e químicas favoráveis do ponto de vista morfológico, da estabilidade frente às condições reacionais, possíveis efeitos secundários (formação de coque) e também quanto à atividade e seletividade aos produtos de interesse (PEÑA & FIERRO, 2001).

Os materiais podem ser classificados como perovskitas, espinélios e pirocloros, de acordo com a sua estrutura e arranjo de seus átomos na cela unitária. (LEVY, 2005). Os óxidos mistos de estrutura do tipo perovskitas ( $ABO_3$ ), tem sido bastante abordadas na literatura por possuírem alta aplicabilidade técnico-científica, como a produção de energia em células (SOFC), encapsulamento de resíduos radioativos, e catálise de reações que geram substâncias de alto valor comercial (SILVA, 2004).

### **2.3.2.2. Características estruturais**

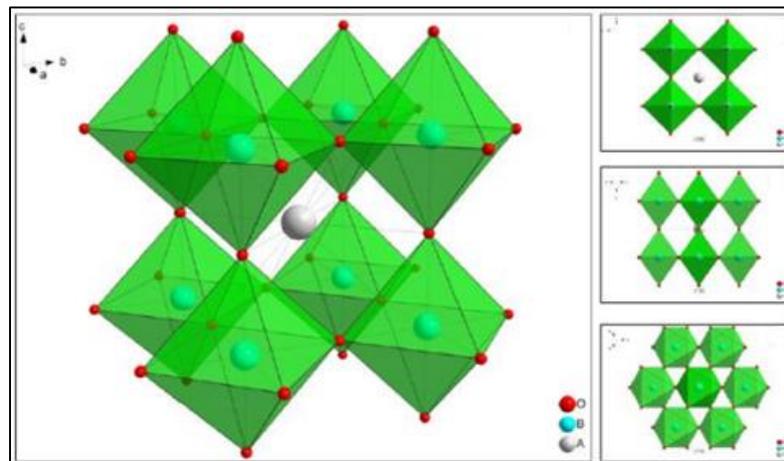
As perovskitas possuem estrutura molecular do tipo  $ABO_3$ , onde o sítio A é um cátion alcalino, alcalino terroso ou terra rara nos estados de oxidação I, II, III ou IV e o sítio B um cátion de transição que, na maioria dos casos, assume estado de oxidação II,

IV e V. Estes cátions são contrabalanceados eletronicamente pelos ânions oxigênio na estrutura octaédrica. (PEÑA & FIERRO, 2001).



**Figura 10:** Célula unitária de uma estrutura perovskita de fase cúbica  $ABO_3$ .

(LEVY, 2005)



**Figura 11:** Estrutura perovskita ideal cúbica (SHAFEIE, 2011)

Os sítios A e B podem ser substituídos por diversos elementos, possibilitando a formação de perovskitas de fórmulas bastante variadas. Além da estrutura cúbica ideal, as perovskitas podem se apresentar com estrutura romboédrica, tetragonal, monoclinica,

triclínica e ortorrômbica. Além disto, distorções na estrutura podem gerar alterações significativas nas características físico-químicas do material. (SHAFEIE, 2011).

Numa estrutura perovskita ideal, a relação entre os raios iônicos é calculada de acordo com a equação 1. O fator de tolerância ( $t$ ) de Goldschmidt apresentado pela equação 2, relaciona os raios iônicos e catiônicos empíricos, quando observados a temperatura ambiente, o que condiciona a existência da estrutura perovskita (PEÑA & FIERRO, 2001).

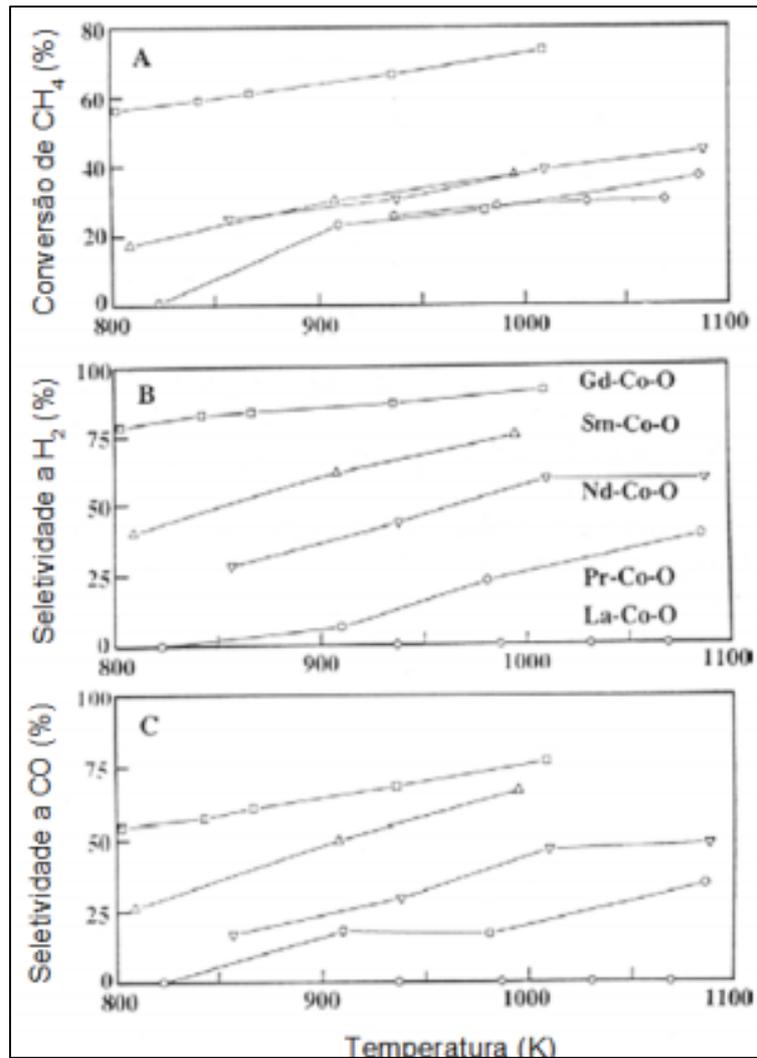
$$r_A + r_0 = \sqrt{2(r_B + r_0)} \quad \text{Equação 1}$$

$$t = \frac{r_A + r_0}{\sqrt{2(r_B + r_0)}} \quad \text{Equação 2}$$

Na teoria, uma perovskita em fase cúbica deveria apresentar fator de tolerância igual à unidade. Na prática, entretanto, alguns óxidos mistos ainda mantêm a estrutura cúbica com ( $0,75 < t < 1$ ). O estudo da influência dos sítios A e B das perovskitas têm apresentado resultados interessantes no que diz respeito a reações com hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos (R. Spinicci, 2001; 2002; S. Petrovic, 2008). A aplicação de perovskitas do tipo  $\text{LaMO}_3$  com ( $M = \text{Mn, Co ou Fe}$ ), na oxidação total do hexano, demonstrou que, em comparação com catalisadores de paládio suportados em alumina, as perovskitas oferecem um caminho reacional de energia de ativação relativamente mais baixa, de acordo com a seguinte ordem:  $\text{LaFeO}_3 > \text{LaCoO}_3 > \text{LaMnO}_3 > \text{PdO/Al}_2\text{O}_3$  (R. Spinicci, 2001). De acordo com os autores, este fenômeno está diretamente relacionado à interação existente entre o sítio B e os ânions oxigênio da estrutura octaédrica.

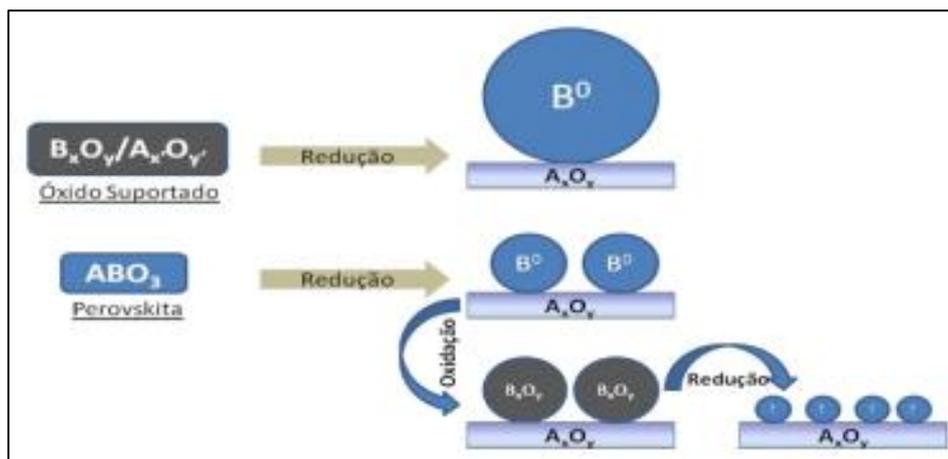
De acordo com a literatura, a atividade catalítica das perovskitas está associada a disponibilidade dos ânions oxigênio da sua estrutura e esta pode ser alterada a partir da manipulação química do sítio B do sistema. Desta maneira, quanto menor a temperatura na qual estes íons são disponibilizados, maior a atividade do material. Este fato é indicativo que, para tal reação, os oxigênios lábeis da estrutura, desorvíveis a baixas temperaturas, participam diretamente do mecanismo reacional. (TANABE, 2010)

As perovskitas podem atuar como precursores catalíticos, pois, ao serem submetidas à redução controlada, geram catalisadores metálicos suportados de fórmula  $B^0/A_xO_y$ . A estabilidade destes materiais é determinada principalmente pela natureza do sítio A de sua perovskita de origem, uma vez que, ao ser submetida ao meio reacional (presença de  $O_2$ ), estes materiais tem a habilidade de retornar a estrutura da perovskita precursora, o que lhes garante maior estabilidade e atividade (LOBATO, 2011).



**Figura 12:** (A) Conversão do metano e seletividades a H<sub>2</sub>(B) e a CO (C) na presença dos catalisadores Co<sub>0</sub>/Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>e aplicados na Oxidação parcial do metano (R. Lago, 1997).

Há a possibilidade de sintetizar estes mesmos materiais através de outras rotas, como a via úmida. No entanto, os catalisadores oriundos de precursores do tipo perovskita apresentam a fase ativa mais dispersa no suporte e, conseqüentemente, mais ativas e com menor formação de coque (DAS et al, 2009). Sabe-se ainda que é possível obter fases ativas ainda mais dispersas do que as obtidas pela redução das perovskitas, por sucessivos ciclos de redução-oxidação das mesmas, conforme mostrado pela Figura 13 (PEÑA & FIERRO, 2001).



**Figura 13:** Obtenção do sistema  $B^0/A_xO_y$  a partir da redução de óxidos suportados (menor dispersão de B), perovskitas (dispersão média de B) e sucessivos ciclos de redução e oxidação de perovskitas (alta dispersão de B) (PEÑA & FIERRO, 2001).

### 2.3.3. Métodos de Preparação de catalisadores

A preparação de óxidos mistos com propriedades preestabelecidas aplicados a catálise tem sido bastante discutido na literatura desde 1974, devido a necessidade de melhoria dos processos de geração de energia (VANTE, 2002).

Os métodos de síntese de óxidos mistos, assim como de outros materiais, devem ser facilmente reprodutíveis além de fornecer materiais de alta área específica e homogeneidade.

As rotas de síntese de perovskitas são classificadas de diferentes formas. Do ponto de vista físico dos materiais, estes podem ser classificados como oriundos de reações sólido-sólido (método cerâmico, hidrotérmico, de decomposição de precursores mistos etc.), sólido-líquido (métodos químicos como sol-gel, coprecipitação etc.) e reações sólido-gás (VANTE, 2002).

### **2.3.3.1. Método dos precursores poliméricos (Pechini)**

Este método pode ser aplicado para a formação de uma vasta gama de óxidos policatiônicos. É baseado na interação entre os cátions metálicos, presentes na forma de sais em solução aquosa, com um ácido hidrocarboxílico, que resultam na formação de quelatos.

Em seguida, um poliálcool, como o etilenoglicol, é acrescentado ao sistema, com o objetivo de promover a polimerização entre o poliálcool e o citrato do íon metálico em questão. (PECHINI, 1967)

Em resumo, o que acontece neste procedimento é a distribuição dos cátions em nível molecular na estrutura do polímero. A reação de condensação subsequente gera a formação de moléculas de água. Este processo ocorre durante o aquecimento do sistema que deve ter a sua temperatura elevada até cerca de 100°C, em atmosfera de ar; temperatura na qual é promovida a poliesterificação e a maior parte da água é removida, dando origem a uma espécie de resina polimérica sólida que pode ser usada na preparação de pós ou filmes finos (MAURERA, 2004).

Caso a aplicação desejada necessite de um material na forma de pó, é necessário eliminar o material orgânico através da decomposição da matriz polimérica a partir de tratamento térmico. O pó obtido desta maneira apresenta boa homogeneidade, baixo tamanho de partícula, alta pureza, baixo custo e temperatura de processamento relativamente baixa.

### **2.3.3.2. Método de coprecipitação**

Os princípios básicos que definem este método foram descritos por Courty e Marcilly (1983). O processo consiste na preparação de soluções homogêneas contendo os cátions desejados e posterior precipitação simultânea e estequiométrica destes cátions em solução, na forma de hidróxidos, oxalatos, etc.

Neste procedimento, a solução inicial dá origem a um sólido insolúvel após a precipitação. Este deve ser filtrado, lavado e calcinado. Caso o sistema em questão seja multicomponente, serão gerados óxidos mistos.

Um rigoroso controle de temperatura, pH, concentração e tipo de reagentes é essencial para a formação de produtos de alta qualidade. Alterações nestes parâmetros ou a adição de um ânion formador de sal insolúvel, favorecem a precipitação simultânea.

A coprecipitação pode gerar produtos de baixa homogeneidade caso mais de uma espécie seja precipitada, além de apresentar dificuldade de obtenção de materiais compostos com dopantes em baixas concentrações. Ainda assim, no geral, o método é capaz de dar origem a pós estequiométricos, homogêneos e reativos e permite a eliminação de impurezas solúveis antes que seja realizada a calcinação.

### **2.3.3.3. Método Citrato**

O método citrato tem como base as reações de complexação. Neste procedimento, compostos de coordenação, ou complexos, são formados a partir da reação

entre doadores de pares de elétrons com os íons metálicos (SANTOS, 2007). Água, amônia e íons haletos são ligantes comuns neste tipo de reação, pois apresentam pares de elétrons desemparelhados e disponíveis para formar ligação, critério esse, essencial para a ocorrência da reação (LIMA, 2008).

Uma grande vantagem deste método, é que ele permite a obtenção de pós homogêneos e fases cristalinas a temperaturas mais baixas que os métodos tradicionais de síntese (CIMINO et al, 2003)

## ***Capítulo 3***

### ***Objetivos***

## OBJETIVOS

### 3.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a atividade de catalisadores do tipo LaMnO<sub>3</sub>, PdO/ LaMnO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PdO/Sn/LaMnO<sub>3</sub>, PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e PdO/Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frente a reação de combustão total do metano.

### 3.2. Objetivos específicos

- ❖ Realizar um levantamento bibliográfico sobre utilização de gás natural como fonte de energia, combustão catalítica e perovskitas;
- ❖ Sintetizar perovskitas por diferentes rotas (citrato e coprecipitação) e avaliar sua influência na formação da estrutura perovskita e na atividade destes materiais;
- ❖ Avaliar os resultados da adição de  $\gamma$ -alumina, paládio e estanho nas perovskitas sintetizadas;
- ❖ Fazer a caracterização térmica, textural e estrutural dos catalisadores;
- ❖ Avaliar os catalisadores na reação de combustão do metano por TPSR.

## *Capítulo 4*

### *Experimental*

## 4. Experimental

### 4.1. Reagentes utilizados

A tabela 1 apresenta os reagentes utilizados neste trabalho, bem como seus graus de pureza e procedência.

**Tabela 1:** Reagentes utilizados.

Reagente		Pureza (%)	Procedência
Nitrato de lantânio III hexahidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Min. 99	VETEC
Nitrato de manganês II tetrahidratado	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Min. 97	VETEC
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5	MERK
Hidróxido de amônio	$\text{NH}_4\text{OH}$	28	J. T. Baker
Acetil acetato de paládio	$\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	Min. 99	MERK
Bohemita	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Min. 99	CONDEA
Cloreto de estanho	$\text{SnCl}_2$	Min. 99	VETEC
Tolueno	$\text{C}_7\text{H}_8$	Min. 99,7	J. T. Baker

### 4.2. Preparação dos catalisadores

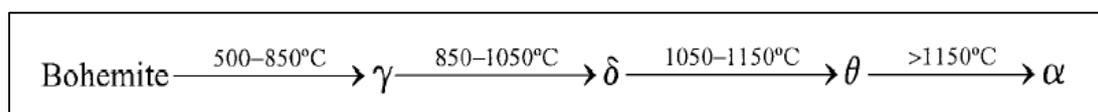
As perovskitas do tipo  $\text{LaMnO}_3$  foram preparadas por duas rotas distintas: citrato e coprecipitação. Parte destes materiais foi suportado em  $\gamma$ -alumina ou impregnado com paládio e/ou estanho, resultando em oito materiais distintos, listados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Catalisadores sintetizados

Material	Rota de preparação	Nomenclatura
LaMnO <sub>3</sub>	Citrato	LaMnO <sub>3</sub> CIT
LaMnO <sub>3</sub>	Coprecipitação	LaMnO <sub>3</sub> COPPT
PdO/LaMnO <sub>3</sub>	Citrato/ impregnação por via úmida	PdO/ LaMnO <sub>3</sub> CIT
PdO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Citrato/ impregnação por via úmida	PdO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PdO/Sn/LaMnO <sub>3</sub>	Citrato/ impregnação por via úmida	PdO/Sn/ LaMnO <sub>3</sub> CIT
PdO/Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Citrato/ impregnação por via úmida	PdO/Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
LaMnO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Citrato/mistura mecânica	LaMnO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CIT
LaMnO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Coprecipitação	LaMnO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> COPPT

#### 4.2.1. $\gamma$ -Alumina

A  $\gamma$ -alumina utilizada neste estudo foi obtida a partir da calcinação da bohemita a 600°C por 3h sob fluxo de ar (50mL.min<sup>-1</sup>). De acordo com Thevenin *et al.* (2002), esta temperatura é suficiente para promover a conversão da bohemita em  $\gamma$ -alumina, como mostrado na figura 14.



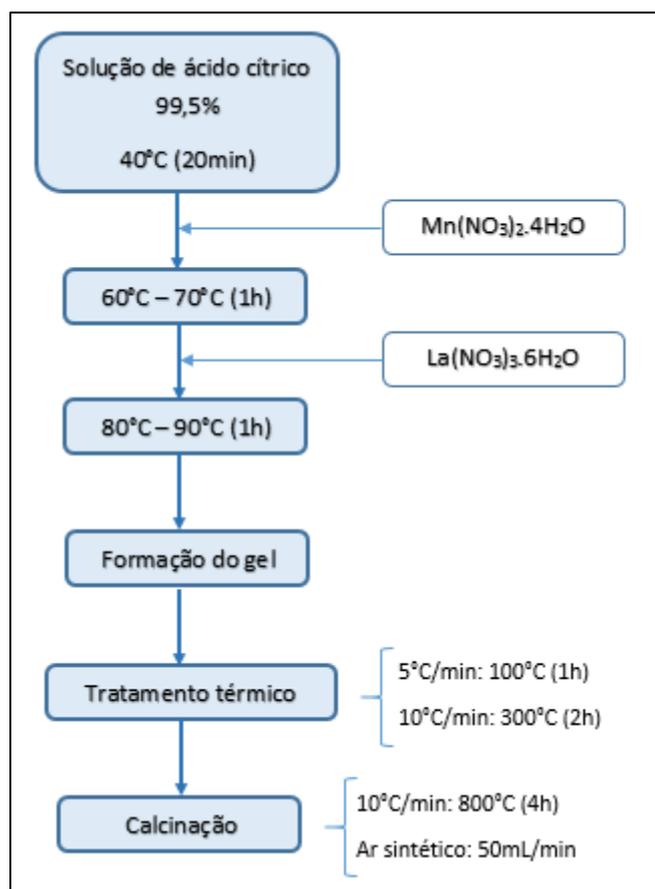
**Figura 14:** Transformações de fase da alumina com o aumento da temperatura (THEVENIN *et al.*, 2002).

### 4.2.2. Citrato

Os nitratos dos metais de interesse,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , foram adicionados a uma solução de ácido cítrico previamente aquecida a  $40^\circ\text{C}$  por 20min e sob agitação constante, numa proporção ácido cítrico/metálico de 1,5:1. O nitrato de manganês foi o primeiro a ser adicionado e a solução resultante foi aquecida e mantida entre  $60^\circ\text{C}$  e  $70^\circ\text{C}$  por 1h. Adicionou-se então o nitrato de lantânio e aqueceu-se a solução, mantendo a sua temperatura entre  $80^\circ\text{C}$  e  $90^\circ\text{C}$  por mais 1h, até a formação da resina polimérica. O material foi então tratado termicamente a uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $100^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 1h para, em seguida, ser aquecido até  $300^\circ\text{C}$  numa taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , permanecendo nesta temperatura por 2h.

O sólido esponjoso formado foi macerado e então calcinado a  $800^\circ\text{C}$ , numa taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , por 4h sob fluxo de ar sintético ( $50 \text{ mL}/\text{min}$ ).

Para a obtenção de 10g de catalisador, utilizou-se 17,9008g de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 10,3794g de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e 13,0498g de ácido cítrico. As etapas empregadas neste processo podem ser observadas no fluxograma da Figura 15.



**Figura 15:** Fluxograma da síntese do  $\text{LaMnO}_3$  via rota citrato

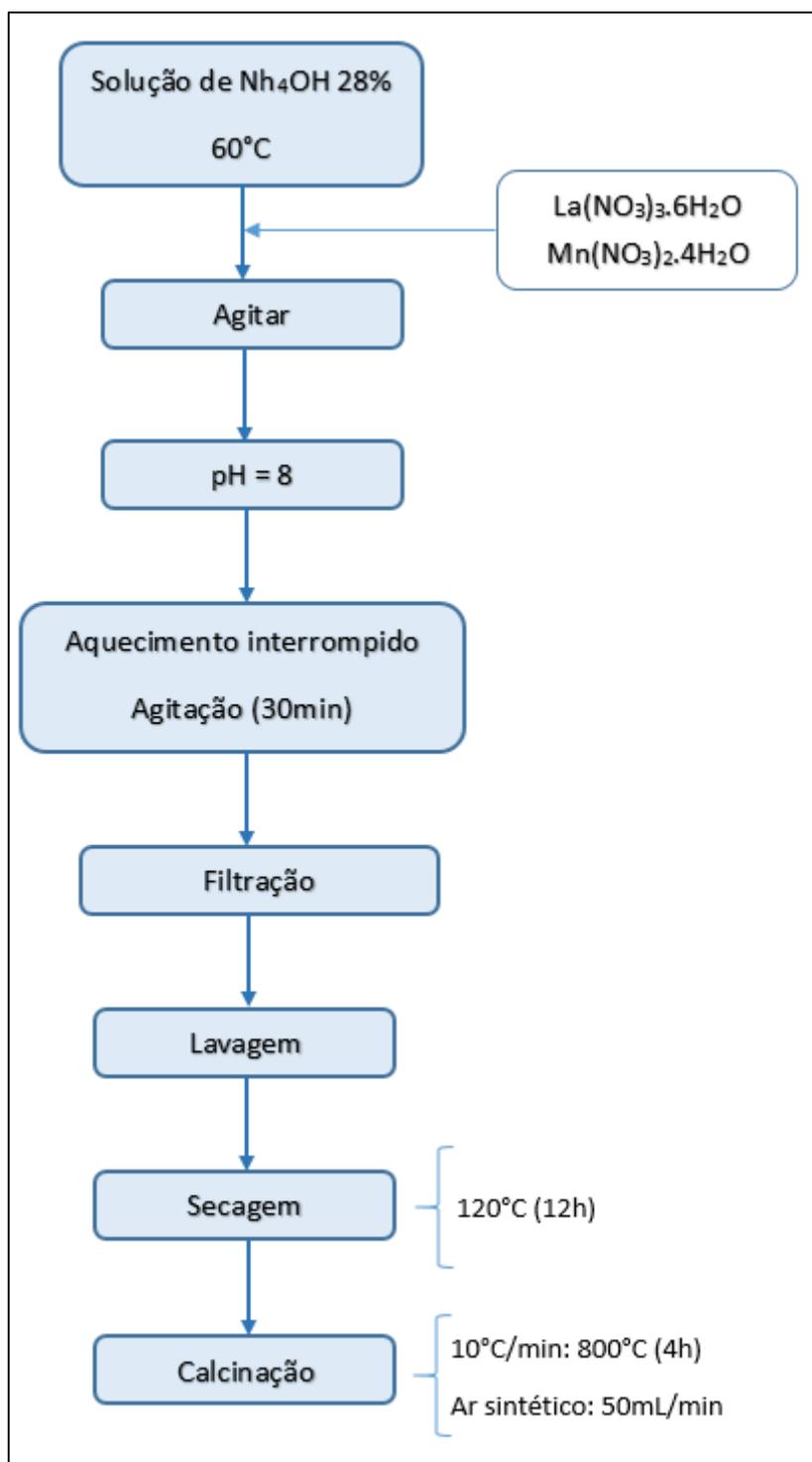
Foi feita uma mistura mecânica manual de parte deste material com a  $\gamma$ -alumina, numa proporção perovskita/alumina de 70:30.

### 4.2.3. Coprecipitação

Os materiais preparados por esta rota foram sintetizados utilizando hidróxido de amônio como agente precipitante. Soluções equimolares dos nitratos dos metais de interesse,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , foram preparados separadamente e então misturados num béquer, para então serem adicionados numa solução contendo excesso de hidróxido de amônio previamente aquecida a  $60^\circ\text{C}$ . A mistura foi mantida com

pH igual a 8 e o aquecimento foi interrompido. O material foi conservado sob agitação por 30min. O precipitado formado foi filtrado com o auxílio de uma bomba de vácuo, lavado com água destilada e seco a 120°C, por 12h em estufa. O material foi então calcinado a 800°C, numa taxa de aquecimento de 10°C/min, por 4h sob fluxo de ar sintético (50 mL/min).

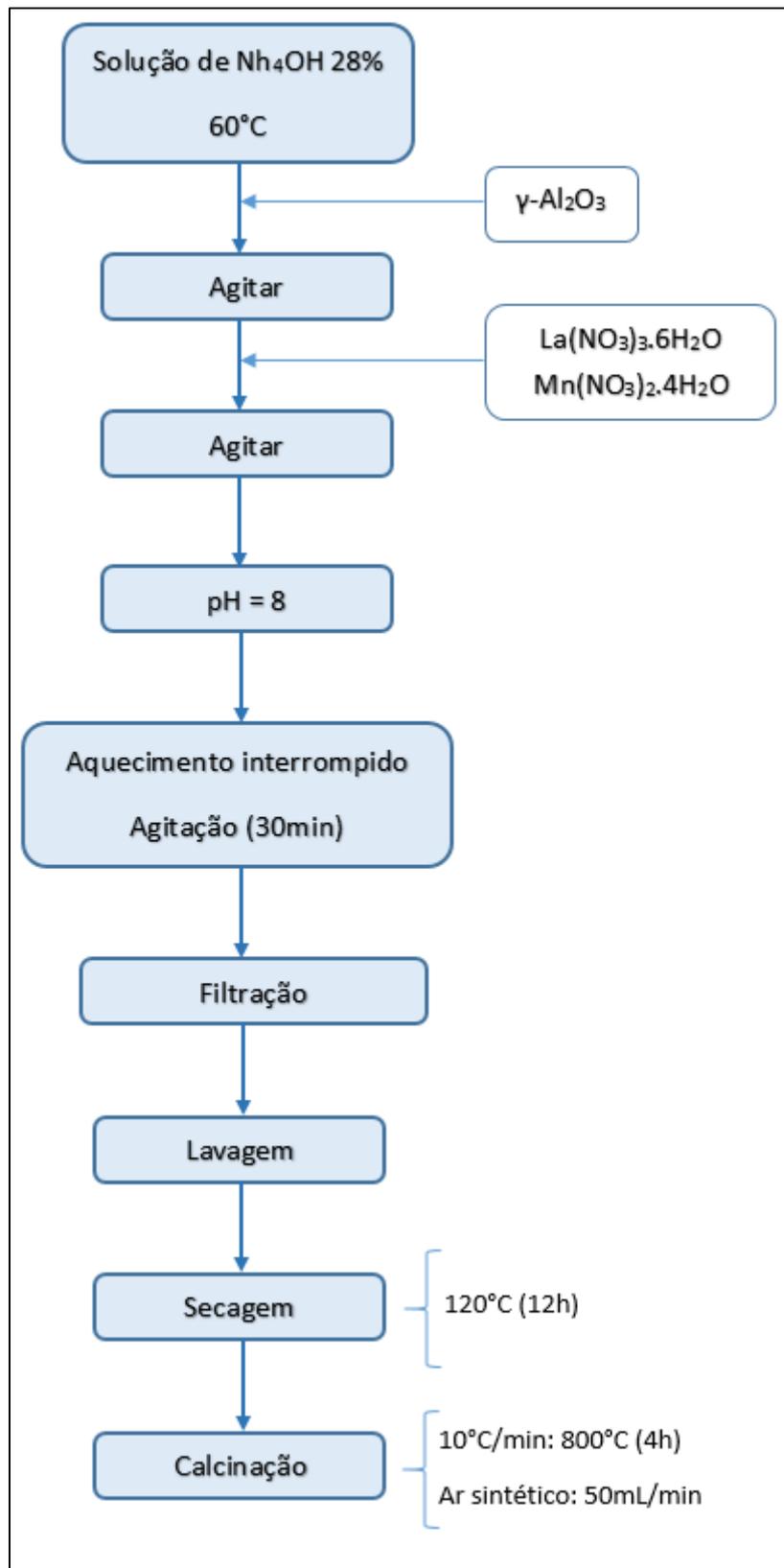
Para a obtenção de 10g de catalisador, utilizou-se 17,9008g de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 10,3794g de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 30mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e 100mL de água (50mL em cada solução). As etapas empregadas neste processo podem ser observadas no fluxograma da Figura 16.



**Figura 16:** Fluxograma da síntese do  $\text{LaMnO}_3$  via rota de coprecipitação

Preparou-se também por coprecipitação uma amostra da perovskita  $\text{LaMnO}_3$  suportada em  $\gamma$ -alumina, numa proporção perovskita/alumina de 70:30. Para tanto, utilizou-se a metodologia descrita anteriormente, apenas acrescentando-se a  $\gamma$ -alumina na

solução de hidróxido de amônio utilizada no início do procedimento. As etapas empregadas neste processo podem ser observadas no fluxograma da Figura 17.



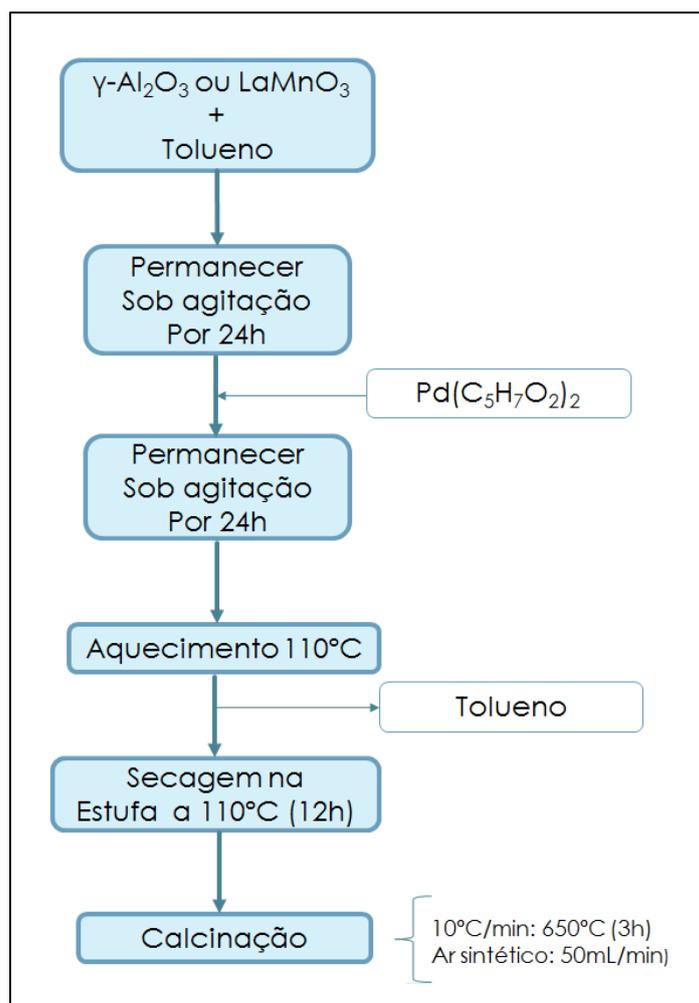
**Figura 17:** Fluxograma da síntese do  $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  via rota de coprecipitação

#### 4.3.4. Impregnação por via úmida

A impregnação por via úmida foi utilizada para a preparação de quatro amostras distintas:

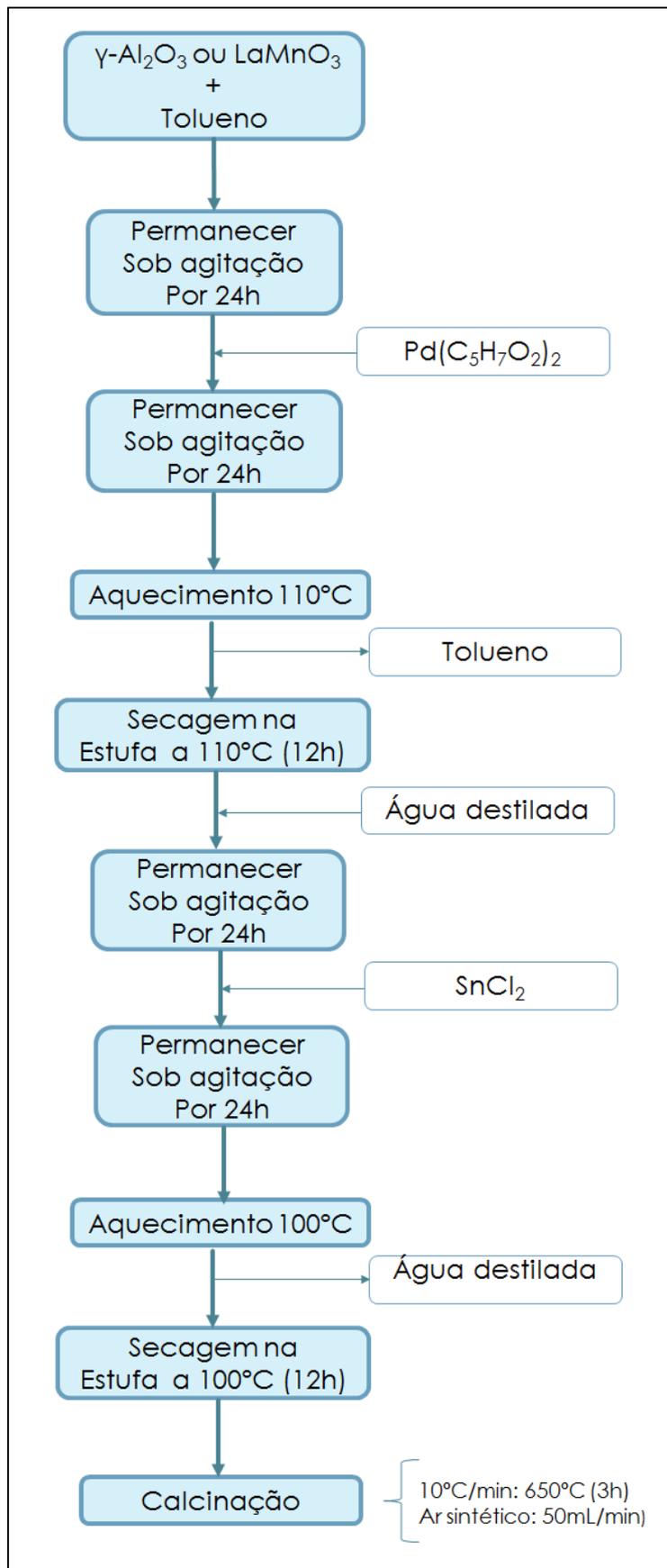
- PdO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Amostra de referência)
- PdO/LaMnO<sub>3</sub> CIT
- PdO/Sn/LaMnO<sub>3</sub> CIT
- PdO/Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para tanto, adicionou-se tolueno ao suporte desejado ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou LaMnO<sub>3</sub>) e manteve-se a solução resultante sob agitação constante por 24h, quando então foi adicionado o acetil acetato de paládio (Pd(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) em quantidade suficiente para produzir um material com 1% em massa de Pd. A solução foi mantida sob agitação por mais 24h. O material foi aquecido a 110°C para a evaporação do solvente (tolueno) e então seco em estufa por 12h sob a mesma temperatura. Posteriormente, calcinou-se a amostra resultante a 600°C por 3h a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de ar sintético de 10mL/min. As etapas empregadas neste processo podem ser observadas no fluxograma da Figura 18.



**Figura 18:** Fluxograma da impregnação de Pd por via úmida.

Parte deste material foi impregnado com estanho a partir de procedimento similar ao descrito acima. Adicionou-se água destilada à amostra impregnada com paládio, mantendo a solução sob agitação por 24h. Adicionou-se então o cloreto de estanho ( $\text{SnCl}_2$ ) em quantidade suficiente para gerar um material com 1% em massa de Sn. A solução foi mantida sob agitação por mais 24h. O material foi aquecido a  $100^\circ\text{C}$  para a evaporação do solvente (água) e então seco em estufa por 12h sob a mesma temperatura. A amostra foi calcinada por 3h a  $600^\circ\text{C}$ , numa taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e fluxo de ar sintético de  $10\text{mL}/\text{min}$ . As etapas empregadas neste processo podem ser observadas no fluxograma da Figura 19.



**Figura 19:** Fluxograma da impregnação de Pd e Sn por via úmida.

### **4.3. Caracterização dos materiais**

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG), medida de área superficial (BET), reação de oxidação termoprogramada (TPO) e reação superficial termoprogramada (TPSR).

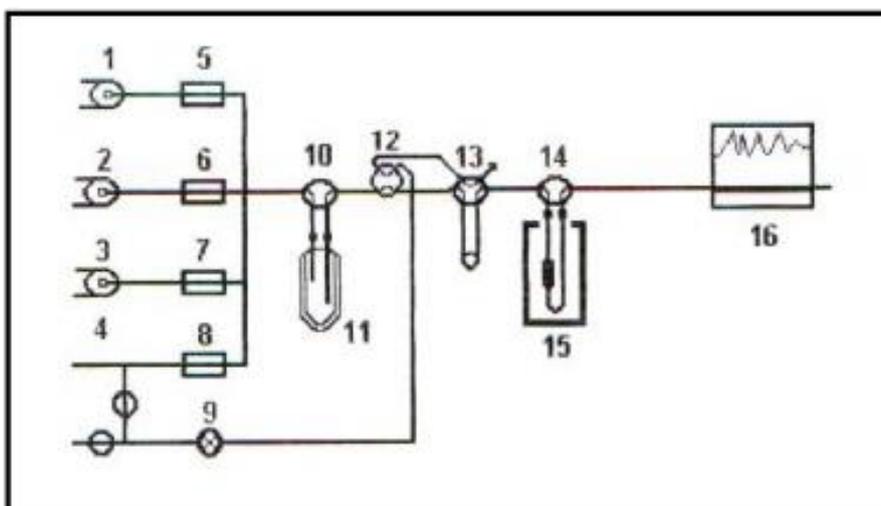
#### **4.3.1. Difração de Raios-X (DRX).**

As medidas de difração de raios X das perovskitas  $\text{LaMnO}_3$  obtidas por diferentes rotas e dos materiais suportados em  $\gamma$ -alumina foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando-se a radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram coletados num intervalo de  $10$  a  $80^\circ$ , com uma velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$  para as amostras sem paládio e  $0,2^\circ/\text{min}$  para as amostras contendo paládio em sua composição, devido a baixa concentração do mesmo. As amostras em pó foram analisadas sem nenhum tratamento prévio. Foram utilizados como referência os padrões obtidos no banco de dados Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCDS).

#### **4.3.2. Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR).**

As reações de oxidação parcial do metano foram realizadas em um reator de quartzo contendo  $100 \text{ mg}$  de amostra misturados a  $100 \text{ mg}$  de quartzo para homogeneizar a temperatura no leito. As amostras foram aquecidas até  $800^\circ\text{C}$ , a uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,

sob um fluxo de 50 mL/min de uma mistura contendo metano (CH<sub>4</sub>), oxigênio (O<sub>2</sub>) e nitrogênio (N<sub>2</sub>) com concentrações molares de 4%, 1% e 95%, respectivamente, e hélio (He) numa vazão de 50mL/min. Os gases efluentes foram detectados utilizando-se um espectrômetro de massas quadrupolar, Balzers QMS-200, conectado na saída de reator, esquematizado na Figura 20 abaixo. Os fragmentos de massa utilizados para monitorar as concentrações de reagentes e produtos foram:  $m/z = 2$  (H<sub>2</sub>),  $m/z = 15$  e  $16$  (CH<sub>4</sub>),  $m/z = 18$  (H<sub>2</sub>O),  $m/z = 28$  (CO) e  $m/z = 44$  (CO<sub>2</sub>).



**Figura 20:** Unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas, utilizada nos experimentos à temperatura programada

1. Válvula de seleção de gases (canal 1)
2. Válvula de seleção de gases (canal 2)
3. Válvula de seleção de gases (canal 3)
4. Válvula de seleção de gases (canal 4, He)
5. Controlador de fluxo mássico (canal 1)
6. Controlador de fluxo mássico (canal 2)
7. Controlador de fluxo mássico (canal 3)

8. Controlador de fluxo mássico (canal 4)
9. Válvula de ajuste de fluxo para arraste dos pulsos
10. Válvula de by-pass do saturador
11. Saturador
12. Válvula de seleção (reação/pulsos)4.1.
13. Válvula de injeção de pulsos
14. Válvula de by-pass do reator
15. Forno do reator
16. Espectrômetro de massas

A unidade é constituída por um controlador de vazão com quatro canais, sendo um exclusivo para o He, gás de arraste. Os outros três canais são utilizados para controle dos fluxos dos demais gases. Cada canal tem capacidade para controlar o fluxo de dois gases. Além disso, a unidade pode operar tanto em modo dinâmico (fluxo contínuo), como em modo de pulsos.

#### **4.3.3. Oxidação a Temperatura Programada (TPO).**

A estabilidade do óxido de paládio presente nas amostras  $\text{LaMnO}_3\text{CCIT}$ ,  $\text{LaMnO}_3\text{COPPT}$ ,  $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PdO}/\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{PdO}/\text{Sn}/\text{LaMnO}_3$  e  $\text{PdO}/\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi avaliada a partir da reação de oxidação termoprogramada em um reator de quartzo contendo 1000 mg de amostra.

Inicialmente, tratou-se as amostras a  $600^\circ\text{C}$  por 1h, com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e fluxo de uma mistura 5%  $\text{O}_2/\text{He}$  de  $20\text{mL}/\text{min}$ , para garantir

que todo o paládio presente nas amostras estava na sua forma oxidada (PdO), de acordo com procedimento descrito em Gholami e Smith (2015).

Após o pré-tratamento, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e então aquecidas até 1000°C, numa taxa de 10°C/min e fluxo de uma mistura 5% O<sub>2</sub>/He de 20mL/min.

O comportamento dos materiais foi observado durante as etapas de aquecimento e resfriamento em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar da Balzers, modelo QMS 200, no qual a concentração de O<sub>2</sub> na saída do reator foi monitorada através do sinal do fragmento de massa  $m/z = 32$ .

#### **4.3.4. Medida de área específica (BET)**

A área superficial dos catalisadores foi determinada pelo método BET através de um equipamento de adsorção de nitrogênio da Quanta Chrome Corporation, modelo NOVA -2000. Nas análises as amostras foram desgaseificadas previamente a 200°C durante 1h.

#### **4.3.5. Análise termogravimétrica (TG)**

As análises de TG dos catalisadores foram realizadas num equipamento TGA-50 Shimadzu sob fluxo constante de ar sintético até 1000°C, sendo utilizada uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

## *Capítulo 5*

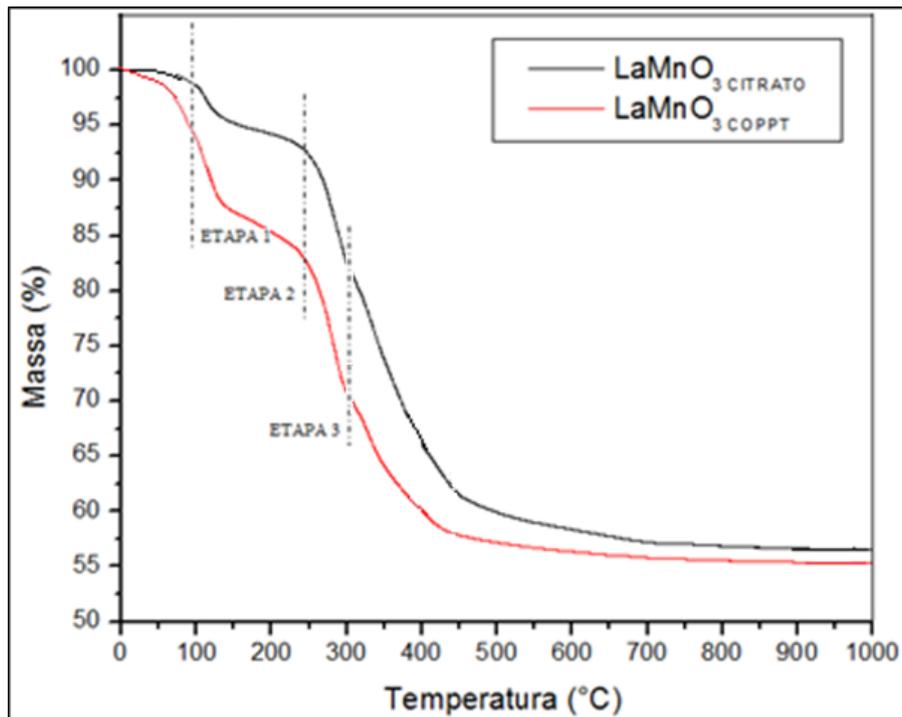
### *Resultados e Discussão*

## 5. Resultados e discussão

### 5.1. Análise Termogravimétrica (TG)

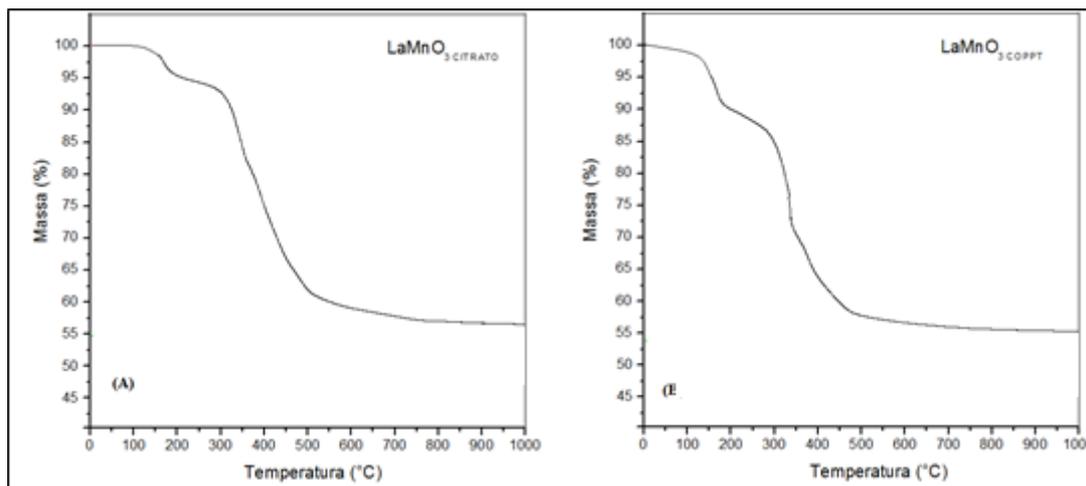
Os sólidos obtidos durante a síntese das perovskitas pelos métodos citrato (após a etapa de tratamento térmico a 300°C) e coprecipitação (após secagem em estufa a 120°), foram submetidas a uma análise termogravimétrica com o objetivo de determinar-se a temperatura ideal de calcinação necessária para a obtenção dos precursores  $\text{LaMnO}_3_{\text{CIT}}$  e  $\text{LaMnO}_3_{\text{COPPT}}$ . De acordo com a literatura, de todos os processos e etapas de decomposição que ocorrem durante a calcinação, apenas três são mais significantes (Lima, 2008)

Os perfis apresentados na Figura 21, nas quais se podem observar a porcentagem de perda de massa em função da temperatura, mostram as curvas de decomposição dos compostos precursores que levaram a formação da estrutura perovskita desejada. Para ambas amostras, notam-se perfis de decomposição semelhantes aos propostos na literatura, em estudos sobre a decomposição em atmosfera oxidante de perovskitas do tipo  $\text{LaMO}_3$ , onde  $M = \text{V, Cr, Mn, Fe, Co}$  ou  $\text{Ni}$  (Fjellvåg, Hansteen et al., 1995).



**Figura 21:** Perfis de ATG das perovskitas puras.

De acordo com a análise da Figura 21, pode-se perceber que, ao fim do aquecimento, restam apenas 55% da massa inicial utilizada. Isso significa que 45% da massa do sólido obtido antes da calcinação trata-se de matéria orgânica e água oriundas das etapas de síntese que, após todas as etapas de decomposição, foram desprendidas do material.



**Figura 22:** Perfis de ATG do  $\text{LaMnO}_3$  sintetizado pelas rotas (A) citrato e (B) coprecipitação.

Nos resultados de ATG apresentados na Figura 22 (A), para o sistema oriundo da rota citrato, pode-se perceber uma primeira etapa de decomposição verificada a temperaturas inferiores a  $100^\circ\text{C}$ . Este fenômeno está diretamente relacionado com a dessorção de água fisissorvida remanescente do material pré-calcinado, seguido pela oxidação de espécies citrato livres, resultando na liberação de monóxido de carbono e água, correspondente a 4% da massa total inicial.

A segunda etapa se inicia a partir de  $226^\circ\text{C}$ , gerando uma redução de 3% na massa, e está associada a calcinação dos citratos de La-Mn, que resulta na formação de uma mistura de dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) e  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Esta mistura é então convertida a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e  $\text{LaMnO}_3$ , na terceira etapa de decomposição, por volta de  $250^\circ\text{C}$ , gerando uma perda de mais 38% da massa inicial.

A análise termogravimétrica do material oriundo da rota de coprecipitação, Figura 22 (B), apresentou uma curva de comportamento semelhante a anterior. A primeira etapa de decomposição ocorreu em  $92^\circ\text{C}$ , com perda de 8% da massa inicial; a segunda

em 217°C, reduzindo a massa da amostra em mais 5%, e a terceira em 380°C, com perda de 32% da massa inicial.

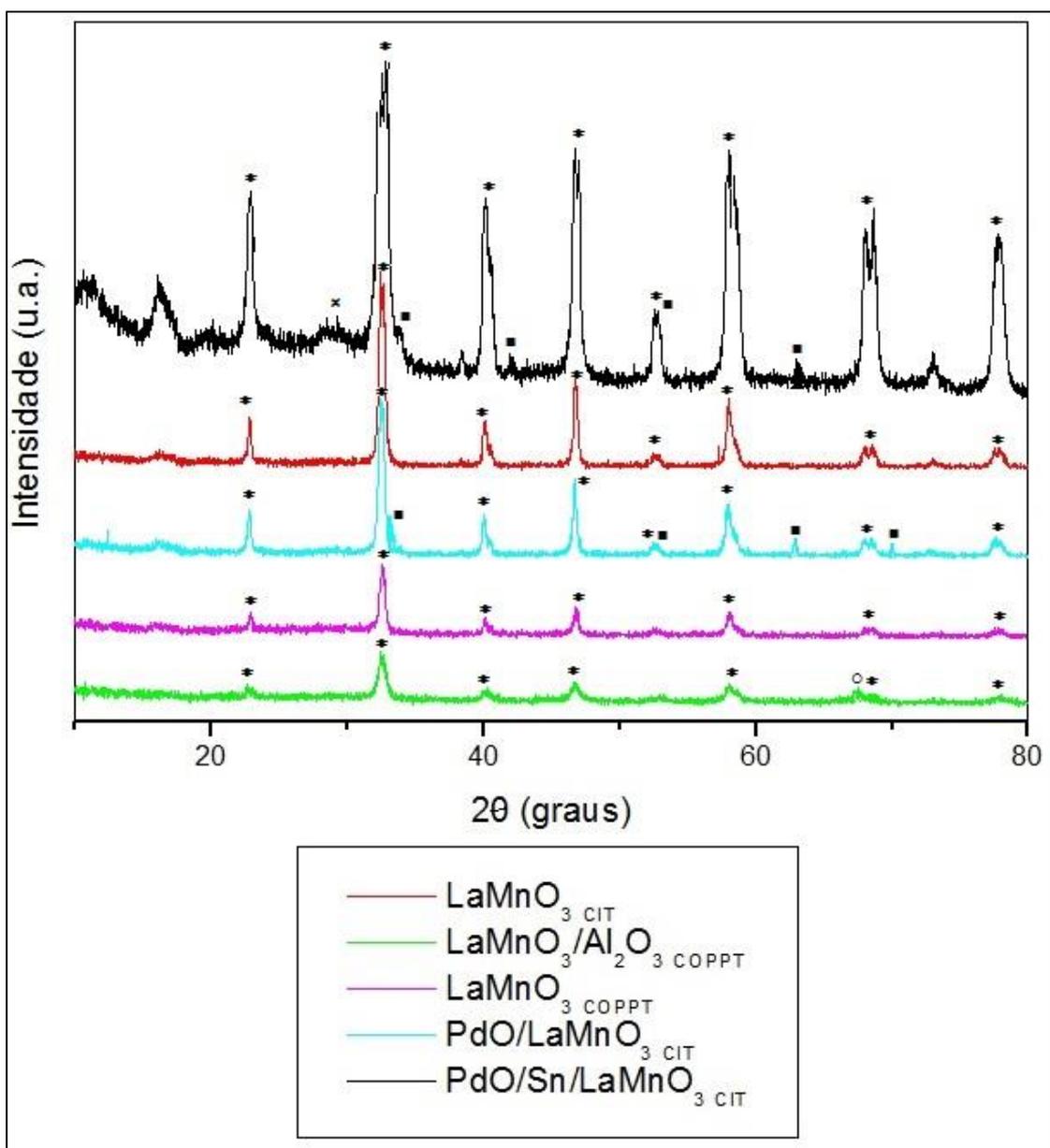
A partir dos resultados obtidos, verifica-se que não ocorre variação significativa de massa acima de 750°C, de modo que não há eliminação de matéria orgânica e/ou água a partir desta temperatura. Desta maneira, optou-se por calcinar estes materiais a temperaturas um pouco superiores, estabelecendo por segurança, temperatura de calcinação igual a 800°C para ambos materiais, já que a rota de preparação não mostrou alterações significativas nas curvas de TG.

## 5.2. Difração de raios x (DRX)

As fases cristalinas presentes nas amostras foram determinadas por DRX. A partir da análise da Figura 23, é possível perceber que as perovskitas sintetizadas por ambos os métodos (citrato e coprecipitação) apresentaram um grau de cristalinidade bastante elevado. Foram identificados picos característicos da fase perovskita  $\text{LaMnO}_3$  (JCDS 01-075-0440) em  $2\theta = 22,8^\circ; 32,5^\circ; 40,2^\circ; 46,9^\circ; 52,6^\circ; 58,0^\circ; 68,3^\circ$  e  $77,8^\circ$ .

A perovskita impregnada com paládio por via úmida ( $\text{PdO}/\text{LaMnO}_3$  CIT), a partir do acetyl acetato de paládio, apresentou ainda picos característicos do  $\text{PdO}$  (JCDS 00-006-0515), localizados em  $2\theta = 34^\circ, 42^\circ, 55^\circ, 61^\circ$  e  $72^\circ$ .

Na amostra impregnada com estanho ( $\text{PdO}/\text{Sn}/\text{LaMnO}_3$  CIT), a partir do  $\text{SnCl}_2$ , nota-se ainda um ombro localizado em  $2\theta = 29,87^\circ$ , referente ao  $\text{SnO}$ .

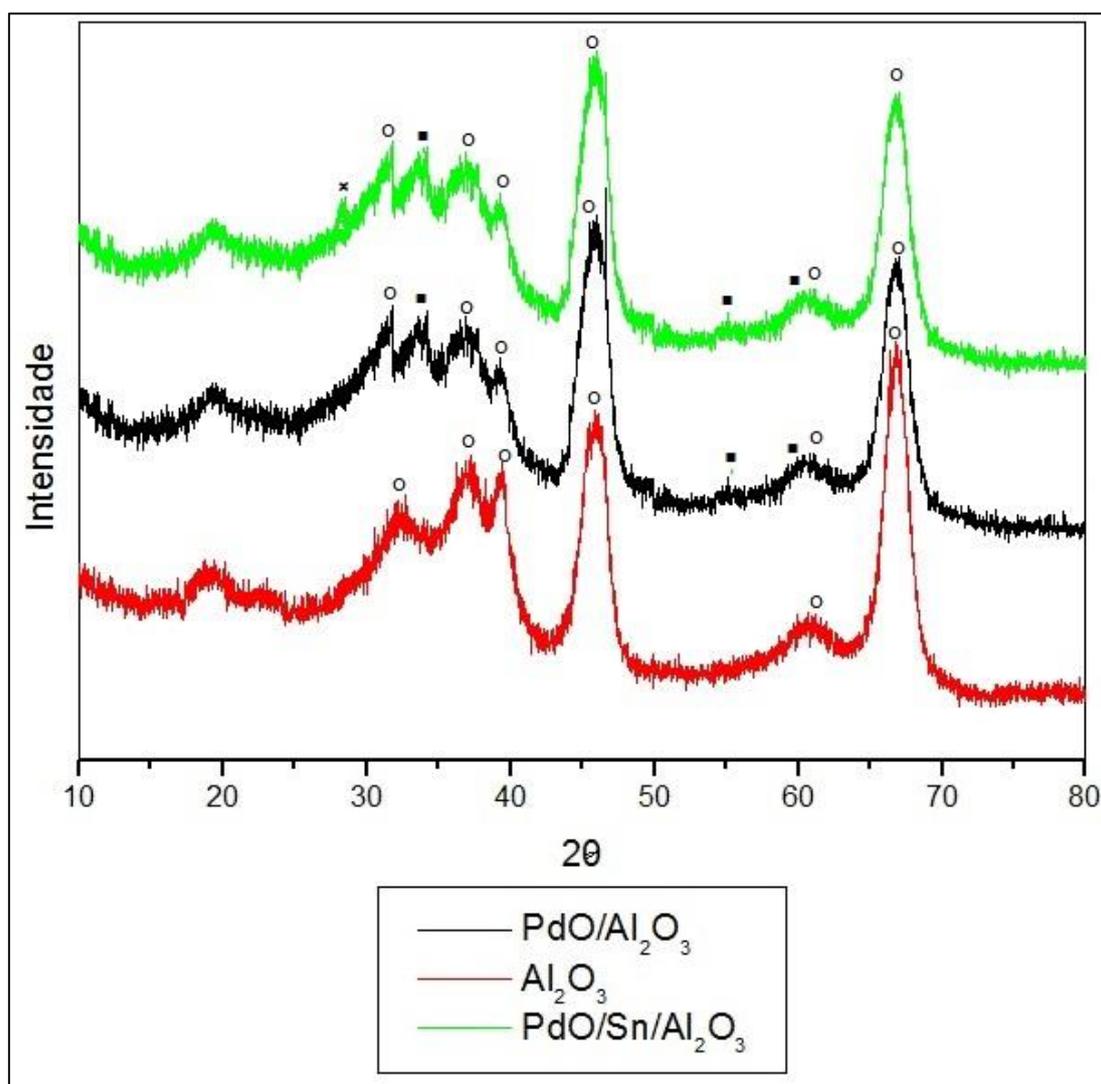


**Figura 23.** Difratoograma dos catalisadores a base de LaMnO<sub>3</sub>. (O difratoograma do PdO/Sn/LaMnO<sub>3</sub> CIT foi realizado em condições diferentes dos demais catalisadores). (▪)PdO, (\*) LaMnO<sub>3</sub>, (°) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (×)SnO

No difratoograma da alumina pura, figura 24, obtida através da calcinação da bohemita, foram identificados picos característicos da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCDS 00-047-1292) em  $2\theta = 31,6^\circ; 37,1^\circ; 39,1^\circ; 45,8^\circ; 60,7^\circ$  e  $66,9^\circ$ .

No material impregnado com paládio por via úmida ( $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), além dos picos referentes a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  citados anteriormente, são observados picos referentes ao óxido de paládio (JCDS 00-006-0515), localizados em  $2\Theta = 34^\circ; 55^\circ$  e  $61^\circ$ .

Na amostra impregnada com estanho ( $\text{PdO}/\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), a partir do  $\text{SnCl}_2$ , nota-se ainda um ombro localizado em  $2\Theta = 30$ , referente ao  $\text{SnO}$ .



**Figura 24:** Difratoograma da alumina. (■)  $\text{PdO}$ , (○)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (×)  $\text{SnO}$

O tamanho médio dos cristalitos foi determinado a partir da equação de Scherrer.

$$T = \frac{K\lambda}{B_{HKL} \cos\theta}$$

Onde:

T: tamanho médio do cristalito, em angstrom (Å)

K: fator de forma (comumente =0,9)

$\lambda$ = comprimento de onda da radiação empregada, em angstrom. (Cu K $\alpha$  = 1,5406 Å)

$B_{HKL}$ : Largura do pico à meia altura, em radianos

$\theta$ : ângulo correspondente ao pico utilizado no cálculo.

Os resultados obtidos podem ser vistos nas tabelas 3 e 4.

**Tabela 3:** Tamanhos de cristalitos das perovskitas determinados pela equação de Scherrer

<i>Catalisador</i>	<i>Tamanho médio de cristalito (Å)</i>
LaMnO <sub>3</sub> CIT	165
LaMnO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> COPPT	116
LaMnO <sub>3</sub> COPPT	169
PdO/ LaMnO <sub>3</sub> CIT	164
PdO/Sn/LaMnO <sub>3</sub> CIT	162

**Tabela 4:** Tamanhos de cristalitos das  $\gamma$ -aluminas determinados pela equação de Scherrer

<i>Catalisador</i>	<i>Tamanho médio de cristalito (Å)</i>
PdO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41
PdO/Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40

Nota-se a partir dos resultados apresentados que as técnicas de preparação utilizadas, tanto para síntese (coprecipitação e citrato) quanto para impregnação (via úmida), são adequadas para a formação dos catalisadores de interesse.

### **5.3. Medida de área específica (BET)**

Os resultados de BET, apresentados na Tabela 5, indicam baixa área superficial para os catalisadores do tipo perovskita não suportados. Para estes materiais, a área superficial variou de 12m<sup>2</sup>/g para o PdO/ LaMnO<sub>3</sub> CIT até 13,9m<sup>2</sup>/g para o PdO/Sn/LaMnO<sub>3</sub> CIT.

De acordo com a literatura, essa baixa área superficial já era esperada, visto que materiais do tipo perovskita são essencialmente fases de óxidos obtidas a elevadas temperaturas, necessárias para garantir um elevado grau de cristalinidade, mas que, no entanto, resultam num severo processo de sinterização e conseqüente redução da área superficial (SILVA, 2004).

Ao comparar-se com os resultados obtidos para os materiais suportados em  $\gamma$ -alumina, observa-se que a deposição destes catalisadores no suporte promoveu um aumento considerável na área superficial dos mesmos, chegando a apresentar valores até vinte vezes maiores. Nestes materiais, a área superficial variou de 214,7m<sup>2</sup>/g no PdO/Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> até 254,7m<sup>2</sup>/g no PdO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sabe-se que o suporte empregado é um importante componente do catalisador, já que este pode afetar profundamente na geração de espécies ativas para a promoção da reação (OKUMURA et al., 2003).

Estes resultados estão associados a elevada área específica do suporte empregado,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que é um material amplamente empregado por apresentar área superficial em torno de  $200\text{m}^2/\text{g}$ , contribuindo positivamente no desempenho de catalisadores a base de metais e/ou óxido de metais (SUN *et al*, 2008).

Pode-se verificar também que a rota de síntese utilizada, bem como a adição de paládio e/ou estanho nas concentrações adotadas, não influenciaram de maneira significativa a área superficial dos catalisadores.

Para o catalisador  $\text{LaMnO}_3\text{ CIT}$ , inicialmente com  $12,9\text{m}^2/\text{g}$ , a adição de PdO a sua estrutura resultou numa redução na área superficial de  $0,9\text{m}^2/\text{g}$ , gerando um material, PdO/  $\text{LaMnO}_3\text{ CIT}$ , de  $12\text{m}^2/\text{g}$ . A posterior adição de estanho conferiu a este material um aumento de  $1,9\text{m}^2/\text{g}$ , de modo que os resultados de BET para o PdO/Sn/  $\text{LaMnO}_3\text{ CIT}$  indicaram uma área superficial específica de  $13,9\text{m}^2/\text{g}$ .

O catalisador de referência, PdO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , apresentou área superficial específica de  $254,7\text{m}^2/\text{g}$ . A adição de estanho na estrutura deste material resultou numa redução desta área, ao contrário do que aconteceu com a perovskita, gerando o catalisador PdO/Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  com  $214,7\text{m}^2/\text{g}$  de superfície.

Os volumes dos poros dos catalisadores estudados também apresentaram-se consideravelmente maiores para os materiais suportados em  $\gamma$ -alumina quando comparados com as perovskitas. Enquanto os poros do PdO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e PdO/Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  medem  $0,73\text{cm}^3/\text{g}$  e  $0,66\text{cm}^3/\text{g}$  respectivamente, os resultados obtidos para os catalisadores a base de  $\text{LaMnO}_3$  apresentaram medidas em torno de  $0,05\text{cm}^3/\text{g}$ .

No que diz respeito ao tamanho dos poros, o resultado é o inverso, ainda que com variações menos dramáticas. Os catalisadores a base de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresentaram poros menores que os catalisadores a base de  $\text{LaMnO}_3$ , com resultados que variaram de 11,5nm, para o  $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a 15,5nm, para o  $\text{LaMnO}_3_{\text{CIT}}$ .

Por fim, a ordem decrescente de área superficial específica dos catalisadores sintetizados é a seguinte:  $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{PdO}/\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3_{\text{CIT}} > \text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3_{\text{COPPT}} > \text{PdO}/\text{Sn}/\text{LaMnO}_3_{\text{CIT}} > \text{LaMnO}_3_{\text{CIT}} > \text{PdO}/\text{LaMnO}_3_{\text{CIT}} > \text{LaMnO}_3_{\text{COPPT}}$ .

**Tabela 5:** Medidas de área superficial, volume e tamanho de poros dos catalisadores

<i>Catalisador</i>	<i>Área (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Volume de poros (cm<sup>3</sup>/g)</i>	<i>Tamanho de poros (nm)</i>
$\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	254,7	0,73	11,5
$\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3_{\text{CIT}}$	200,2	0,51	11,7
$\text{LaMnO}_3_{\text{CIT}}$	12,9	0,05	15,5
$\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3_{\text{COPPT}}$	199,7	0,57	12,5
$\text{LaMnO}_3_{\text{COPPT}}$	11,8	0,04	14,9
$\text{PdO}/\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	214,7	0,66	12,3
$\text{PdO}/\text{LaMnO}_3_{\text{CIT}}$	12,0	0,04	13,8
$\text{PdO}/\text{Sn}/\text{LaMnO}_3_{\text{CIT}}$	13,9	0,05	14,0

#### 5.4. Reação superficial termoprogramada (TPSR)

A conversão do metano em função da temperatura do sistema foi determinada através da reação superficial termoprogramada dos catalisadores  $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3_{\text{CIT}}$ ,  $\text{LaMnO}_3_{\text{CIT}}$ ,  $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3_{\text{COPPT}}$ ,  $\text{LaMnO}_3_{\text{COPPT}}$ ,  $\text{PdO}/\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PdO}/\text{LaMnO}_3_{\text{CIT}}$  e  $\text{PdO}/\text{Sn}/\text{LaMnO}_3_{\text{CIT}}$ , Figura 25.

Para o cálculo da conversão de cada catalisador na reação de combustão do metano, utilizou-se os dados de consumo do metano obtidos no espectrômetro de massas a partir do fragmento de massa  $m/z = 16$ , de acordo com a abaixo.

$$\chi = \frac{X_A - X_{A_0}}{X_{A_0}} = 1 - \frac{X_A}{X_{A_0}}$$

$X_A$  = concentração de metano final;

$X_{A_0}$  = concentração de metano inicial;

$\chi$  = conversão do metano

Todos os catalisadores sintetizados neste trabalho apresentaram valores de conversão acima de 70%, o que indica que são ativos para a combustão do metano. No entanto, os catalisadores PdO/Sn/LaMnO<sub>3</sub> CIT e PdO/Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram considerável queda de conversão a partir de 600°C, o que desqualifica a sua aplicação para a combustão catalítica do metano em altas temperaturas. Com exceção dos materiais impregnados com estanho, os demais apresentaram valores de conversão bastante similares, próximos a 100%.

O desempenho inferior apresentado pelos catalisadores contendo estanho pode estar associada a um aumento do tamanho das partículas de paládio presente nestes materiais, o que reduz a sua mobilidade e, conseqüentemente, a sua eficiência na combustão catalítica (LOVÓN-QUINTANA et al., 2015). Além disso, o estanho

apresenta baixo ponto de fusão (232°C), de modo que a decomposição do óxido de estanho acima de 600°C pode ter levado a fusão do Sn metálico, com recobrimento da superfície do catalisador e afogamento dos sítios de Pd.

Outro parâmetro de comparação do desempenho de catalisadores é a temperatura de ignição ou de isoconversão, que nada mais é que a temperatura em que o metano atinge determinada conversão para cada material utilizado como catalisador. Desta forma, quanto menor a temperatura de ignição, maior será a atividade do catalisador, desde que este seja estável. Neste trabalho, utilizou-se como padrão de comparação da atividade dos catalisadores a temperatura na qual o metano atinge 20% de conversão ( $T_{20\%}$ ).

As temperaturas de isoconversão dos materiais estudados são apresentadas na Tabela 5. Pode-se observar que os catalisadores seguem a seguinte ordem decrescente de atividade frente a reação de combustão do metano:  $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{PdO}/\text{LaMnO}_3_{\text{CIT}} = \text{PdO}/\text{Sn}/\text{LaMnO}_3_{\text{CIT}} > \text{LaMnO}_3_{\text{CIT}} > \text{PdO}/\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3_{\text{CIT}} > \text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3_{\text{COPPT}} > \text{LaMnO}_3_{\text{COPPT}}$ .

Os catalisadores suportados em  $\gamma$ -alumina apresentaram menor temperatura de isoconversão e maior conversão final quando comparados às perovskitas puras. Sabe-se que as reações ocorrem principalmente na superfície dos catalisadores, de modo que a atividade destes materiais está intimamente ligada à sua área superficial. Desta maneira, os resultados obtidos por TPSR confirmam informações descritas na literatura (ROS et al., 2013) e estão de acordo com os resultados obtidos por BET, que indicaram áreas

superficiais quase vinte vezes maiores para os catalisadores suportados em  $\gamma$ -alumina do que os catalisadores a base de perovskita.

Do ponto de vista da rota de preparação, nota-se que os materiais sintetizados pela rota citrato mostraram-se superiores tanto do ponto de vista da temperatura de isoconversão quanto da conversão final. Enquanto o  $\text{LaMnO}_3_{\text{CIT}}$  atingiu 20% de conversão do metano a  $494^\circ\text{C}$ , o  $\text{LaMnO}_3_{\text{COPPT}}$  só alcançou a mesma conversão a  $547^\circ\text{C}$ . Já a conversão final obtida para a combustão total do metano sobre o catalisador  $\text{LaMnO}_3_{\text{CIT}}$  foi de 97% contra 94% do catalisador  $\text{LaMnO}_3_{\text{COPPT}}$ . A elevada atividade de catalisadores do tipo  $\text{LaMnO}_3$  é atribuída a presença do manganês em dois estados de oxidação distintos ( $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ ), resultando num constante excesso de oxigênio na estrutura (ALIFANTI et al., 2003). Sabe-se ainda que catalisadores preparados a partir da rota citrato apresentam maior homogeneidade e dispersão do que os materiais sintetizados por coprecipitação (CIMINO et al, 2003; COURTY & MARCILLY, 1983).

A adição de paládio, como esperado, reduziu significativamente a temperatura de isoconversão da perovskita  $\text{LaMnO}_3_{\text{CIT}}$ , alcançando também uma conversão bastante elevada, próxima a 100%. Isso se deve a elevada atividade catalítica do paládio, já que é sabido que metais nobres apresentam maior atividade que óxidos mistos de metais, como as perovskitas (LEE & TRIMM, 1995).

O catalisador de referência,  $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , foi o que apresentou melhor atividade para a combustão do metano. Este material é um dos mais estudados para este tipo de reação e o seu desempenho está associado a já citada excelente atividade catalítica do óxido de paládio com a elevada área superficial específica da  $\gamma$ -alumina. Esta

interação do metal com o suporte reduz, ainda, a degradação térmica sofrida pelo PdO a altas temperaturas (ARAI et al., 1996, BOUKHA *et al.*, 2010).

A adição de estanho ao catalisador PdO/LaMnO<sub>3</sub> CIT levou a uma redução na conversão final da reação. Nota-se que a conversão atinge um máximo e então começa a cair, indo de 78% de conversão do metano em 634°C para 18% em 800°C.

Este fenômeno pode ser consequência da fusão do estanho e consequente afogamento do óxido de paládio no catalisador, sugerindo que a adição de Sn, com a rota de preparação e teor utilizados, prejudica a estabilidade deste material a altas temperaturas, tendo a sua eficiência limitada a 634°C.

No que diz respeito a temperatura de isoconversão, não houve alteração perceptível após a impregnação de Sn nesta amostra.

A adição de estanho ao catalisador PdO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> levou a uma redução na conversão final da reação, porém não tão drástica quanto no caso anterior. Enquanto o óxido de paládio suportado em  $\gamma$ -alumina atingiu 99% de conversão do metano, a adição de estanho a este material levou a uma conversão de 77%.

É possível visualizar na curva de conversão do metano sobre o catalisador PdO/Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uma desaceleração no aumento da conversão, de modo que esta fica estagnada em 72% entre 656°C e 746°C, quando então volta a crescer, atingindo 77% ao final da reação. A conversão do metano sobre o PdO/Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> começa a ser afetada na mesma faixa de temperatura que ocorre a queda de conversão para o catalisador

PdO/LaMnO<sub>3</sub> CIT (aproximadamente 600°C), o que reforça a ideia de que este fenômeno esteja relacionado a fusão do estanho e consequente afogamento do óxido de paládio.

O catalisador PdO/Sn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou também um sensível aumento na temperatura de isoconversão quando comparado ao PdO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A conversão do metano sobre o catalisador de referência alcançou 20% em 291°C, contra 477°C para a mesma conversão sobre o catalisador impregnado com estanho.

Deste modo, pode-se afirmar que a adição de estanho a materiais do tipo PdO/LaMnO<sub>3</sub> CIT e PdO/ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com o procedimento utilizado neste trabalho, levou a uma redução na atividade destes materiais frente combustão total do metano..

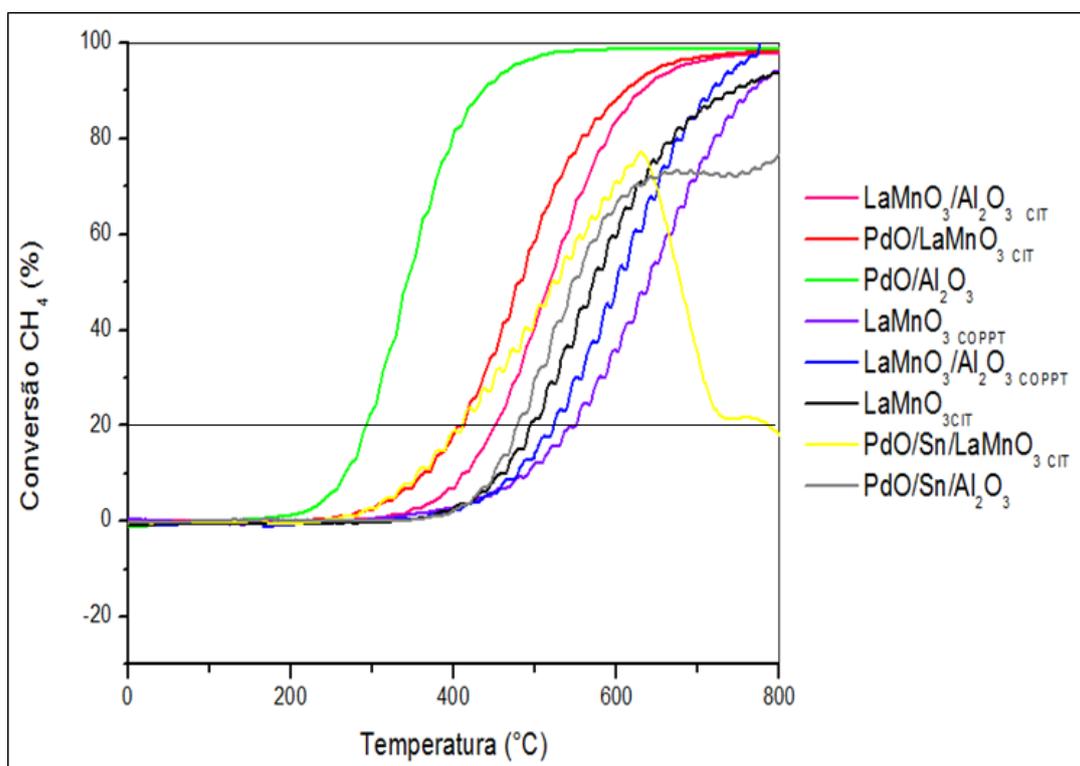


Figura 25: Perfis de TPSR dos catalisadores

**Tabela 6:** Temperaturas de isoconversão e conversão final dos catalisadores

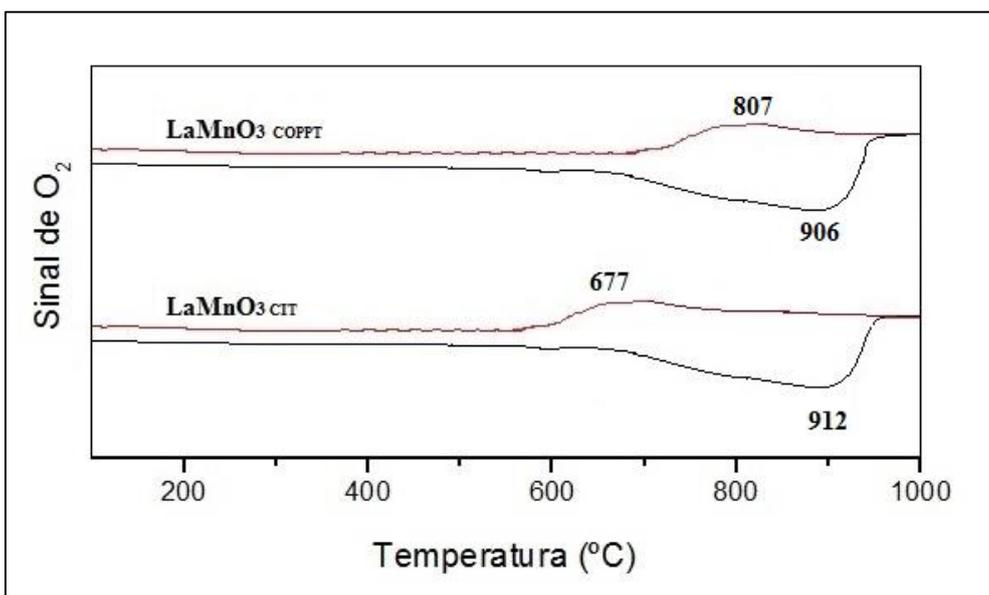
<i>Catalisador</i>	<i>T<sub>20%</sub> (°C)</i>	<i>Conversão (%)</i>
PdO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	291	99
LaMnO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CIT	449	97
LaMnO <sub>3</sub> CIT	494	97
LaMnO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> COPPT	521	94
LaMnO <sub>3</sub> COPPT	547	94
PdO/Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	477	77
PdO/ LaMnO <sub>3</sub> CIT	409	98
PdO/Sn/LaMnO <sub>3</sub> CIT	409	18

Os resultados apresentados estão de acordo com as informações da literatura, que relatam elevada atividade catalítica de perovskitas para a reação de combustão de metano, porém inferiores aos resultados alcançados por materiais a base de óxido de paládio (PdO), que por sua vez têm custo mais elevado (CENTI, 2005; ERSSON et al., 2006).

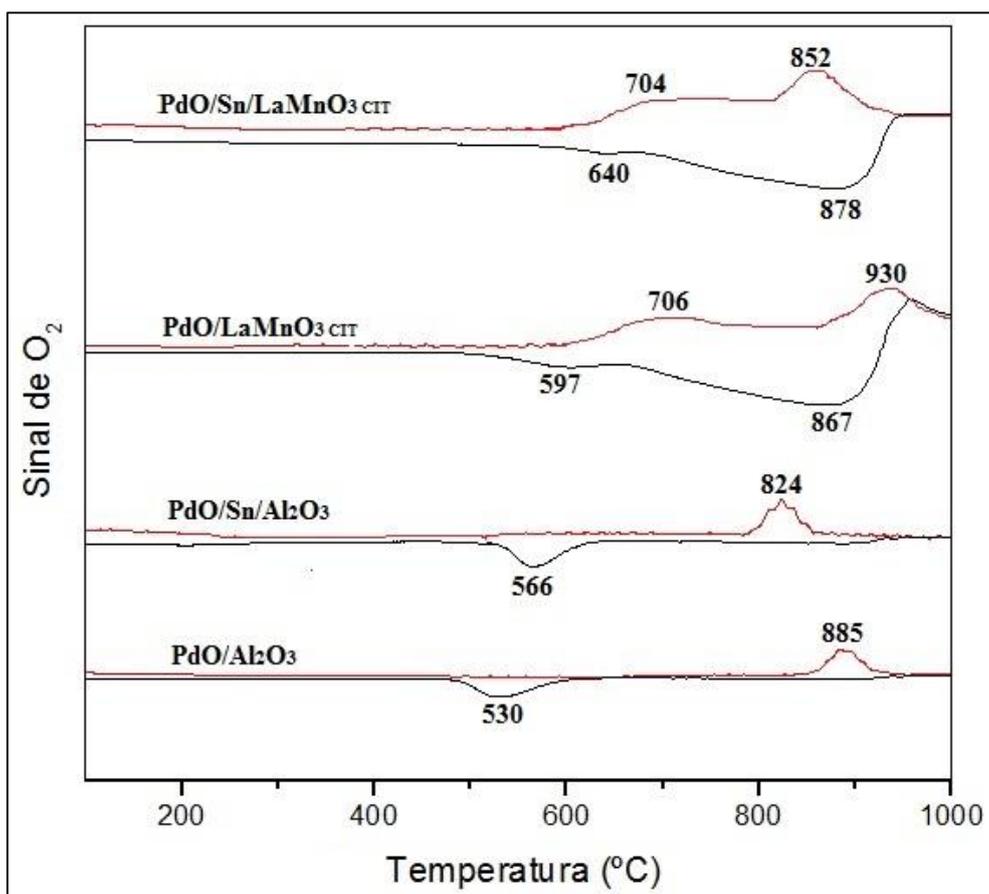
### 5.5. Oxidação termoprogramada (TPO)

Os materiais sintetizados foram submetidos a reação de oxidação termoprogramada com o objetivo de avaliar a estabilidade das espécies PdO e LaMnO<sub>3</sub> em cada catalisador.

Os perfis das curvas de TPO dos catalisadores LaMnO<sub>3</sub> CIT, LaMnO<sub>3</sub> COPPT, PdO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PdO/Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PdO/LaMnO<sub>3</sub> CIT e PdO/Sn/LaMnO<sub>3</sub> CIT são apresentados nas Figuras 26 e 27. Os picos em vermelho evidenciam uma elevação momentânea no sinal de O<sub>2</sub> durante o aquecimento do sistema, ocasionada pela liberação de parte do oxigênio presente na estrutura do catalisador. Os picos em preto representam a reoxidação destes materiais na etapa de resfriamento do catalisador.



**Figura 26:** Perfis de TPO das perovskitas. (--)Aquecimento, (--)Resfriamento.



**Figura 27:** Perfis de TPO dos catalisadores impregnados com Pd.

(--)Aquecimento, (--)Resfriamento.

**Tabela 7:** Temperaturas de decomposição e reoxidação dos catalisadores.

<i>Catalisador</i>	<i>T<sub>DECOMPOSIÇÃO</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>REOXIDAÇÃO</sub> (°C)</i>	<i>ΔT(°C)</i>
LaMnO <sub>3</sub> CIT	677	912	235
LaMnO <sub>3</sub> COPPT	812	908	96
PdO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	885	530	355
PdO/Sn/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	824	566	258
PdO/ LaMnO <sub>3</sub> CIT	930	597	333
PdO/Sn LaMnO <sub>3</sub> CIT	852	640	212

A conversão do óxido de paládio em paládio metálico durante a oxidação do metano, exerce um efeito considerável na reatividade do catalisador (DATYE et al., 2000). A estabilidade do óxido é desfavorecida termodinamicamente com o aumento da temperatura do sistema, de modo que o PdO é convertido em Pd<sup>0</sup>, de acordo com a equação abaixo, resultando numa perda de atividade do catalisador (GROPPI et al., 1999).



Desta maneira, quanto maior a temperatura em que esta reação ocorre, mais interessante do ponto de vista catalítico é o material, já que o paládio permanecerá na sua forma mais ativa (PdO) por mais tempo. A estabilidade do óxido de paládio está relacionada intimamente com a interação da fase ativa com a vizinhança e/ou suporte utilizado.

A análise das perovskitas, Figura 26, demonstra que ocorrem alterações na estrutura destes materiais a partir de 580°C e 700°C, alcançando seu máximo em 677°C e

812°C, para o  $\text{LaMnO}_3_{\text{CIT}}$  e  $\text{LaMnO}_3_{\text{COPPT}}$ , respectivamente. Na etapa de resfriamento, estes materiais são rapidamente reoxidados em torno de 900°C.

Estas alterações no sinal de oxigênio estão relacionadas a alteração do estado de oxidação do manganês presente nestas amostras. Durante o aquecimento, observa-se o Mn variando de  $\text{Mn}^{4+}$  para  $\text{Mn}^{3+}$  e, no resfriamento, ocorre a reação inversa.

Os catalisadores a base de paládio suportados em perovskita,  $\text{PdO/LaMnO}_3_{\text{CIT}}$  e  $\text{PdO/Sn/LaMnO}_3_{\text{CIT}}$ , apresentaram perfis de oxidação bastante semelhantes. Nota-se que, nos dois catalisadores, as curvas de aquecimento e resfriamento apresentam dois picos distintos. Comparando-se com os resultados vistos para as perovskitas puras, é possível afirmar que os picos mais acentuados, em torno de 900°C na fase de aquecimento, são referentes a decomposição do PdO a  $\text{Pd}^0$ , enquanto os picos observados em torno de 600°C referem-se a alterações na estrutura da perovskita. Na fase de resfriamento, a reoxidação do paládio metálico ocorre em torno de 870°C para estes materiais.

Comparando-se os dois catalisadores, nota-se que a adição de estanho levou a uma decomposição prematura da fase PdO neste material, ocorrendo em 852°C para o  $\text{PdO/Sn/LaMnO}_3_{\text{CIT}}$  contra 930°C do  $\text{PdO/LaMnO}_3_{\text{CIT}}$ . Este fato reflete-se na atividade catalítica do material e está de acordo com os dados obtidos por TPSR, que mostram que a conversão do metano dos materiais impregnados com Sn tende a ser reduzida na temperatura em que o PdO começa a ser reduzido, resultando numa menor conversão final para o catalisador  $\text{PdO/Sn/LaMnO}_3_{\text{CIT}}$  que para o  $\text{PdO/LaMnO}_3_{\text{CIT}}$ . Por outro lado, no material impregnado com estanho o  $\text{Pd}^0$  é reoxidado a PdO numa temperatura mais

elevada, o que lhe confere uma menor diferença entre as temperaturas de decomposição e reoxidação ( $\Delta T$ ), indicando que o equilíbrio  $\text{PdO} \rightleftharpoons \text{Pd}^\circ$  ocorre numa faixa menor de temperatura no catalisador que contém estanho, de modo que a combustão do metano é favorecida num menor intervalo de temperaturas.

Os catalisadores a base de paládio suportados em  $\gamma$ -alumina,  $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{PdO}/\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , apresentaram perfis de oxidação muito similares. Diferente dos catalisadores suportados em perovskita, para estes materiais nota-se apenas alterações nas curvas referentes a decomposição do PdO no aquecimento e a reoxidação do Pd<sup>o</sup> no resfriamento.

Observando-se as curvas de aquecimento, apenas um pico é visível. Nas curvas de ambos catalisadores, este pico ocorre acima de 800°C e é bastante simétrico, indicando a ausência de picos sobrepostos. A alta temperatura em que esta oxidação ocorre é compatível com espécies PdO de bastante interação com o suporte e, portanto, de elevada estabilidade (FORZATTI & GROPPPI, 1999; CIOFFI et al, 2006).

A análise das curvas de resfriamento mostra que o Pd<sup>o</sup> é reoxidado também numa etapa única. Estes picos não são tão simétricos quanto os da curva de aquecimento, o que pode indicar a sobreposição de picos e, portanto, a reoxidação do paládio metálico em duas ou mais temperaturas distintas, gerando, assim, PdO com diferentes graus de interação com o suporte e com outras espécies PdO, bem como apresentando diferentes níveis de estabilidade térmica (FORZATTI & GROPPPI, 1999; CIOFFI et al, 2006).

Comparando-se os dois catalisadores, nota-se que a adição de estanho levou a uma decomposição prematura da fase PdO neste material, ocorrendo em 824°C para o PdO/Sn/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contra 885°C do PdO/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No material impregnado com estanho há ainda uma elevação na temperatura de reoxidação do Pd<sup>o</sup>, reduzindo a diferença entre as temperaturas de decomposição e reoxidação ( $\Delta T$ ) e, conseqüentemente, a faixa de temperatura na qual o catalisador é mais ativo para a combustão do metano, devido ao equilíbrio PdO $\rightleftharpoons$ Pd.

Fazendo a análise comparativa dos suportes, observa-se que, nos catalisadores suportados em perovskita, a decomposição do óxido de paládio teve início em temperaturas mais elevadas que as dos catalisadores suportados em  $\gamma$ -alumina. A reoxidação, por sua vez, teve início em temperaturas mais elevadas nos materiais suportados em perovskita que em  $\gamma$ -alumina. De acordo com Datye (2000) e Farrauto (1992), as temperaturas de transformação de fase são afetadas pelo suporte utilizado.

Nota-se ainda que nos catalisadores impregnados com paládio, a reoxidação não ocorre tão rapidamente quanto nas perovskitas puras. Nestes materiais, a reoxidação só ocorre abaixo de 650°C. Desta maneira, existe um intervalo de aproximadamente 400°C entre as temperaturas de oxidação e redução para os materiais suportados em  $\gamma$ -alumina e 200°C para os catalisadores suportados em perovskita. Estes resultados estão de acordo com dados da literatura (OKUMURA et al., 2003).

A decomposição do PdO em Pd é iniciada na superfície, formando pequenas partículas dispersas de Pd metálico. Esse Pd<sup>o</sup> é facilmente reoxidado a PdO durante o resfriamento. Quando a transformação do PdO em Pd<sup>o</sup> é completa (como no presente

experimento) são formados cristais perfeitos de paládio metálico que não podem ser tão facilmente reoxidados (DATYE et al.,2000), o que explica as diferenças de temperatura de oxidação e redução apresentadas neste trabalho. Além disso, de acordo com Groppi et al. (2000), o processo não é completamente reversível, de modo que, após cinco ciclos de temperatura, cerca de 10% do total de paládio é segregado na forma de Pd°.

É sabido que as temperaturas de transformação das fases do paládio são afetadas pelo suporte utilizado (DATYE et al., 2000). Os resultados sugerem então que a interação entre o PdO e o suporte é mais forte quando o suporte utilizado é a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de modo que estes materiais apresentam PdO e Pd° em equilíbrio numa faixa mais ampla de temperaturas (maior  $\Delta T$ ), o que favorece a reação de oxidação do metano sobre estes materiais.

Desta maneira, a ordem decrescente da estabilidade do equilíbrio PdO $\rightleftharpoons$ Pd° para os catalisadores estudados é a seguinte: PdO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > PdO/LaMnO<sub>3</sub> CIT > PdO/Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > PdO/Sn/LaMnO<sub>3</sub> CIT.

Nota-se ainda uma relação entre os resultados de TPO e TPSR dos catalisadores estudados (Tabelas 7 e 8). A tendência é que nestes materiais quanto maior a diferença entre as temperaturas de decomposição e reoxidação ( $\Delta T$ ), melhor o desempenho destes catalisadores frente a combustão catalítica do metano. Estes resultados sugerem que as análises de TPO também podem ser utilizadas como parâmetro para a comparação da atividade de catalisadores frente a combustão catalítica do metano.

**Tabela 8:** Relação entre os resultados de TPO e TPSR para os catalisadores impregnados com Pd.

<i>Catalisador</i>	<i>T<sub>20%</sub> (°C)</i>	<i>ΔT(°C)</i>	<i>Conversão (%)</i>
PdO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	291	355	99
PdO/ LaMnO <sub>3</sub> CIT	409	333	98
PdO/Sn/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	477	258	77
PdO/Sn/LaMnO <sub>3</sub> CIT	409	212	18

**Tabela 9:** Relação entre os resultados de TPO e TPSR para as perovskitas puras.

<i>Catalisador</i>	<i>T<sub>20%</sub> (°C)</i>	<i>ΔT(°C)</i>	<i>Conversão (%)</i>
LaMnO <sub>3</sub> CIT	494	235	97
LaMnO <sub>3</sub> COPPT	547	96	94

***Capítulo 6***  
***Conclusões***

## 6. Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

❖ As duas rotas de síntese empregadas, citrato e coprecipitação, foram eficientes para a formação da fase perovskita,  $\text{LaMnO}_3$ , com tamanhos de cristalito e área superficial similares. Os materiais oriundos da rota citrato, no entanto, apresentaram melhores resultados de atividade frente a reação de combustão do metano.

❖ A utilização da  $\gamma$ -alumina como suporte resultou num aumento considerável da área superficial destas amostras e numa sensível redução na temperatura de isoconversão. Já o uso da perovskita como suporte, conferiu ao catalisador menor faixa de estabilidade da reação  $\text{PdO} \rightleftharpoons \text{Pd}^\circ$  do que a  $\gamma$ -alumina. Consequentemente, os catalisadores a base de  $\gamma$ -alumina apresentaram maior atividade catalítica frente a reação de combustão do metano.

❖ A impregnação de Pd, mesmo que em baixa concentração, resultou numa redução da temperatura de isoconversão e aumento da atividade catalítica, quando comparado aos valores alcançados pela perovskita pura.

❖ A adição de estanho nas amostras impregnadas com paládio, com o procedimento utilizado neste trabalho, não foi positiva do ponto da atividade catalítica e conversão na combustão catalítica. A conversão do metano foi bastante prejudicada acima de  $600^\circ\text{C}$  e, além disso, a diferença das temperaturas de decomposição do PdO e reoxidação do  $\text{Pd}^\circ$  foi reduzida, o que indica uma redução na faixa de temperaturas na

qual ocorre o equilíbrio  $\text{PdO} \rightleftharpoons \text{Pd}^{\circ}$  e a reação de combustão é favorecida. Desta maneira, pode-se afirmar que os catalisadores contendo Sn sintetizados neste trabalho não são indicados para a combustão catalítica do metano a altas temperaturas.

❖ A relação entre os resultados de TPO e TPSR dos catalisadores impregnados com Pd sugere que as análises de TPO podem ser utilizadas como padrão de comparação entre as atividades destes materiais frente a reação de combustão catalítica do metano. Desta maneira, quanto maior a diferença entre as temperaturas de redução e reoxidação do paládio presente nestas amostras, menor será a sua temperatura de ignição.

## *Capítulo 7*

## *Referências*

## REFERÊNCIAS

ALIFANTI, M.; KIRCHNEROVA, J.; DELMON, B. Effect of substitution by cerium on the activity of  $\text{LaMnO}_3$  perovskite in methane combustion. **Applied Catalysis A: General**, v. 245, p.231–243, 2003.

ARAI, H.; MACHIDA, M. Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, p. 161-176, 1996.

BAYLET, A.; ROYER, S.; MARÉCOT, P.; TATIBOUET, J.M.; DUPREZ, D. High catalytic activity and stability of Pd doped hexaaluminate catalysts for the  $\text{CH}_4$  catalytic combustion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, p. 237-247, 2008.

BOLETIM mensal de acompanhamento da indústria de gás natural, ANP 2015.  
Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732803/Boletim\\_Gas\\_Natural\\_nr\\_98\\_mai\\_15.pdf/15d8a913-87ac-4e2c-a59f-b3b621db2db8](http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732803/Boletim_Gas_Natural_nr_98_mai_15.pdf/15d8a913-87ac-4e2c-a59f-b3b621db2db8)>. Acesso em: 29 set. 2015.

BOUKHA, Z.; FITIAN, L.; LÓPEZ-HARO, M.; MORA, M.; RUIZ, J. R.; JIMÉNEZ-SAMCHIDRIÁN, C.; BLANCO, G.; CALVINO, J. J.; CIFREDO, G. A.; TRASOBARES, S.; BERNAL, S. Influence of the calcination temperature on the nano-structural properties, surface basicity, and catalytic behavior of alumina-supported lanthana samples. **Journal of catalysis**, v.272, p. 121-130, 2010.

BOUTONNET, M.; LOGDBERG, S.; SVENSSON, E. Recent developments in the application of nanoparticles prepared from w/o microemulsions in heterogeneous catalysis. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 13, p. 270-286, 2008.

CENTI, G. Supported palladium catalysts in environmental catalytic technologies for gaseous emissions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 173, p. 287–312, 2001.

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

CIMINO, S.; BENEDETTO, A.; PIRONE, R.; RUSSO, G. CO, H<sub>2</sub> or C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> assisted catalytic combustion of methane over supported LaMnO<sub>3</sub> monoliths. **Catalysis Today**, v. 83, p. 33-43, 2003.

CIOFFI, N.; TRAVERSA, L.; DITARANTO, N.; TAUURINO, A. M.; EPIFANI, M.; SICILIANO, P.; BLEVE-ZACHEO, T.; SABBATINI, L.; TORSI, L.; ZAMBONIN, P. G. Core-shell Pd embedded inSnOx films. Synthesis, analytical characterization and perspective application in chemiresistor-type sensing devices. **Microelectronics Journal**, v. 37, p. 1620-1628, 2006.

COURTY, P.; MARCILLY, C. A Scientific Approach to the Preparation of Bulk Mixed Oxide Catalysts. **Preparation of Catalysts**, p. 485-519, 1983.

DAS, N.; BHATTACHARYA, D.; SEM, A.; MAITI, H.S. Sonochemical synthesis of LaMnO<sub>3</sub> nano-powder. **Ceramics International**, v. 35, p. 21-24, 2009.

DATYE, A. K.; BRAVO, J.; NELSON, T. R.; ATANASOVA, P.; LYUBOVSKY, M.; PFEFFERLE, L. Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd-PdO transformation on alumina supports. **Applied Catalysis A: General**, v. 198, p. 179-196, 2000.

DOMINGOS, D. **Avaliação dos catalisadores PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e PdO/ZrO<sub>2</sub> depositados em Monólitos Cerâmicos na Combustão Catalítica do Metano**. 2008. 270 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

ERSSON, A.; PERSSON, K.; KWEKU, I. A.; JARAS, S. G. A comparison between hexaaluminates and perovskites for catalytic combustion applications. **Catalysts Today**, v. 112, p. 157-160, 2006.

ESCANDÓN, L. S.; ORDÓÑEZ, S.; VEGA, A.; DÍEZ, F. V. Oxidation of methane over palladium catalysts: effect of the support. **Chemosphere**, v. 58, p. 9-17, 2005.

FABIAN, F. A. **Síntese e caracterização estrutural e magnética dos sistemas LaMTO<sub>3</sub> (MT = Cr, Fe e Mn)**. 2012, 77 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, 2012.

FARRAUTO, R. J.; HOBSON, M. C.; KENNELLY, T.; WATERMAN, E. M. Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 81, p.227–237, 1992.

FERNANDÉZ, M. B.; PIQUERAS, C. M.; TONETTO, G. M.; CRAPISTE, G.; DAMIANI, D. E. Hydrogenation of edible oil over Pd-Me/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyysts (Me = Mo, V and Pb). **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 233, p. 133-139, 2005.

FJELLVÅG, H. et al. Thermal analysis as an aid in the synthesis of non-stoichiometric perovskite type oxides. **Thermochimica Acta**, v. 256, p. 75-89, 1995.

FONSECA, J. S. L. **Preparação de catalisadores de ouro suportado em óxidos de alumínio e/ou cério para a reação de CO-PrOx**. 2012, 221 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal da bahia, Salvador, 2012.

FORZATTI, P. Status and perspectives of catalytic combustion for gas turbines. **Catalysis Today**, v. 83, p. 3-18, 2003.

FORZATTI, P.; GROPPPI, G. Catalytic combustion for the production of energy. **Catalysis Today**, v. 54, p. 165-180, 1999.

FRAGA, M.A.; SOUZA, E. S. S.; VILLAIN, F.; APPEL, L. G. Addition of La and Sn to alumina-supported Pd catalyysts for methane combustion. **Applied catalysis A: General**, v. 259, p. 57-63, 2004.

GASNET – o site do gás natural, [Sem título], 2013. Disponível em: <[http://www.gasnet.com.br/gasnatural/gas\\_completo.asp](http://www.gasnet.com.br/gasnatural/gas_completo.asp)>. Acesso em: 29 set. 2015.

GÉLIN, P.; URFELS, L.; PRIMET, M.; TENA, E.; Complete oxidation of methane at low temperature over Pt and Pd catalysts for the abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicles emissions: influence of water and sulphur containing compounds. **Catalysis Today**, v. 83, p. 45-57, 2003

GEUS, J. W.; VAN GIEZEN, J. C. Monoliths in catalytic oxidation. **Catalysis Today**, v. 47, p. 169-180, 1999.

GHOLAMI, R.; SMITH K. J. Activity of PdO/SiO<sub>2</sub> catalysts for CH<sub>4</sub> oxidation following thermal treatments. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168-169, p. 156-163, 2015.

GROPPI, G.; LIETTI, C. L.; FORZZATI, P. Study of PdO/Pd transformation over alumina catalysts for natural gas combustion. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 130, p. 3801-3806, 1999.

HARIDAS, D.; GUPTA, V. Enhanced response characteristics of SnO<sub>2</sub> thin film based sensors loaded with Pd clusters for methane detection. **Sensors and Actuators B**, v.166-167, p. 156-164, 2012.

JIMÉNEZ, R.; ZAMORA, R. PECCHI, G. GARCÍA, X, GORDON, A. L. Effect of Ca-substitution in La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> perovskites on the catalytic activity for soot combustion. **Fuel Processing Technology**, v.91, p. 546-549, 2010.

JÚNIOR, R. B. S. **Estudo de perovskitas La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> como precursores catalíticos aplicados na oxidação parcial do metano**. 2011, 104 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

KAMIUCHI, N.; MUROYAMA, H.; TOSHIKI, M.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K. Nano-structural changes of SnO<sub>2</sub>-supported palladium catalysts by redox treatments. **Applied catalysis A: General**, v. 379, p. 148-154, 2010.

KOZIEJ, D.; BÂRSAN, N.; SHIMANOE, K.; YAMAZOE, N.; SZUBER, J.; WEIMAR, U. Spectroscopic insights into CO sensing of undoped and palladium doped tin oxide sensors derived from hydrothermally treated tin oxide sol. **Sensors and Actuators B**, v, 118, p. 98-104, 2006.

LAGO, R.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J.L.G. Partial oxidation of methane to synthesis gas using  $\text{LnCoO}_3$  perovskites as catalyst precursors. **Journal of Catalysis**, v. 167, p. 198-209, 1997.

LEE, J. H.; TRIMM, D. L. Catalytic Combustion of Methane. **Fuel Processing Technology**, v. 42, p. 339-359, 1995.

LEVY, M. R.; STANEK, C. R.; MCLELLAN, K. J.; GRIMES, R. W. Defect structure of  $\text{ZrO}_2$ -doped rare Earth perovskite scintillators. **Physica status solidi**, v. 244, p. 2288, 2005.

LI, S.; LIU, H.; ZHAO, X.; WANG, X. A cost-effective preparation method of Ba-hexaaluminate nanoparticles for catalytic combustion of methane. **Materials Letters**, v. 61, p. 3935-3938, 2007.

LIMA, R. K. C. **Perovskitas contendo lantânio, ferro e cobalto – melhoria de propriedades texturais via síntese por nanomoldagem e avaliação como catalisadores na redução de NO com CO**. 2008, 134 f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008

LOBATO, M. F. **Caracterização morfológica e microestrutural da perovskite  $\text{BaCexPr}_{1-x}\text{O}_3$  sintetizada a partir do método de complexação combinando EDTA/citrato**. 2011, 78 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

LOVÓN-QUINTANA, J. J.; SANTOS, J. B. O.; LÓVON, A. S. P.; LA-SAVIA, N.; VALENÇA, G. P. Low-temperature oxidation of methane on Pd-Sn/ $\text{ZrO}_2$  catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2015.08.001>, 2015.

MAGALHÃES, R. N. S. H. **Emprego de óxidos do tipo perovskite  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ce}, \text{Sr}$ ) na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbon (selox).** 2010, 183 f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MARDKHE, M.K.; KEYVANLOO, K.; BARTHOLOMEW, C. H.; HECKER, W.C.; ALAM, T. M.; WOODFIELD, B. F. Acid site properties of thermally stable, silica-doped alumina as a function of silica/alumina ratio and calcination temperature. **Applied catalysis A: General**, v. 482, p. 16-23, 2014.

MAURERA, M. A.; SOUZA, A. G.; SOLEDADE, A. G.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. **Materials Letter**, v. 58, p. 727-732, 2004.

MEISHENG, C.; LIANGSHI, W.; NA, Z.; DIANQING, L.; AIFAN, C. La-Hexaaluminate Catalyst Preparation and Its Performance for Methane Catalytic Combustion. **Journal of Rare Earths**, v. 24, p. 690-694, 2006.

MOREIRA, L. B. de C. **Avaliação dos aspectos ambientais da geração de energia através de termoelétricas a gás natural.** 2005, 190 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2005.

OH, S. H.; MITCHELL, P. J.; SIEWERT, R. M.; Methane oxidation over alumina-supported noble metal catalysts with and without cerium additives. **Journal of Catalysis**, v. 132, p. 287–301, 1991.

OKUMURA, K.; KOBAYASHI, T.; TANAKA, H.; NIWA, M. Toluene combustion over palladium supported on various metal oxide supports. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, p. 325-331, 2003.

OLIVEIRA, A. M.; OLIVEIRA, N. M. **A tecnologia de combustão catalítica usando gás natural.** Projeto de capacitação de equipe de laboratório para combustão de gás - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, Rio Grande do Sul, 2004.

PAIVA, A. K.O.; BATISTA, J. J. S.; WANDERLEY, J. B. M.; BORGES, F. M.M. MELO, D. M. A. Estudo comparativo de perovskitas  $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{Co}, \text{Mn})\text{O}_3$  obtidas pelo método dos precursores poliméricos para utilização em catálise de combustão. **Cerâmica**, v. 60, p. 144-148, 2014.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structure and performance os perovskite oxide. **Chemical Reviews**, v. 101, p. 1981, 2001.

PERSSON, K.; ERSSON, A.; COLUSSI, S.; TROVARELLI, A.; JARAS, S. G. Catalytic combustion of methane over bimetallic Pd-Pt catalysts: The influence of support materials. **Applied Catalysis B: Enviromental**, v. 66, p. 175-185, 1996.

PIQUERAS, C.; BOTTINI, S.; DAMIANI, D. Sunflower oil hydrogenation on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in single-phase conditions using supercritical propane. **Applied Catalysis A: General**, v. 313, p. 177-188, 2006.

ROS, S.; BARBOSA-COUTINHO, E.; SCHWAAB, M.; CALSAVARA, V.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Modeling the effects of calcination conditions on the physical and chemical properties of transition alumina catalysts. **Materials Characterization**, v.80, p. 50-61, 2013.

SANTOS, L. F. **Perovskitas La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, suportadas em alumina e zirconia, aplicadas à combustão do metano**. 2007, 123 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

SANTOS, M. S.; LOPES, H. M.; SALES, R. M.; ESTRELA, G. S.; SIMPLÍCIO, L. M. T.; BRANDÃO, S. T. **Síntese e caracterização de hexaluminatos aplicados a combustão catalítica do metano**, XVI Congresso Brasileiro de Catálise, 2011.

SHAFEIE, S. **Structure and property investigations of the La<sub>2</sub>Co<sub>1+z</sub>(Ti<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)<sub>1-z</sub>O<sub>6</sub> perovskite system**. Department of Materials an Environmental Chemistry, Stockholm University, Stockholm, 2011.

SILVA, P. R. N, Emprego de óxidos tipo perovskite nas oxidações do propano e CO. **Química Nova**, v. 27, p. 35-41, 2004.

SIMPLÍCIO, L. M. T. **Aplicação de catalisadores de paládio suportado em alumina na combustão catalítica do metano**. 2005, 166 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2005.

SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N.; FREITAS, J. C. C.; ALMEIDA, C. M. Estudo da oxidação total do etanol usando óxidos tipo perovskite  $\text{LaBO}_3$  (B = Mn, Ni, Fe). **Química Nova**, v. 30, p. 1061-1066, 2007.

SPRAGUE ELETRIC CO. Maggio. P. Pechini. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US Patent 3330697 A. 26 ago. 1963, 11 jul. 1967.

SUN, Z.; ZHENG, T.; BO, Q.; DU, M.; FORSLING, W. Effects of calcination temperature on the pore size and wall crystalline structure of mesoporous alumina. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 319, p. 247-251, 2008.

TAKEGUCHI, T.; TAKEOH, O.; AOYAMA, S.; UEDA, J.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K. Strong chemical interaction between PdO and SnO<sub>2</sub> and the influence on catalytic combustion of methane. **Applied catalysis A: General**, v. 252, p. 205-214, 2003.

TANABE, E. Y. **Catalisadores de níquel e cobalto obtidos a partir de óxidos do tipo perovskite para reações de reforma a vapor e etanol**. 2010, 139 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

THEVENIN, P. O.; POCOROBA, E.; PETTERSSON, L. J.; KARHU, H.; VAYRYNEN, I. J.; JARAS, S. G. Characterization and Activity of Supported Palladium Combustion Catalysts, **Journal of Catalysis**, v. 207, p. 139-149, 2002.

VANTE, N. A. **Eletroquímica y Electrocatálisis**. e-libro.net. Buenos Aires: e-libro.nrt, 2002.

ZHAO, J.; WANG, W.; LIU, Y.; MA, J.; LI, X.; DU, Y.; LU, G. Ordered mesoporous Pd/SnO<sub>2</sub> synthesized by a nanocasting route for high hydrogen sensing performance. **Sensors and Actuators B**, v. 160, p. 604-608, 2011.