



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



HILMA CONCEIÇÃO FONSECA SANTOS

**PROPRIEDADES DE CATALISADORES ORIUNDOS DE
PEROVSKITAS BASEADAS EM FERRO E COBALTO**

Salvador
2011

HILMA CONCEIÇÃO FONSECA SANTOS

**PROPRIEDADES DE CATALISADORES ORIUNDOS DE
PEROVSKITAS BASEADAS EM FERRO E COBALTO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

Salvador
2011

Santos, Hilma Conceição Fonseca

Propriedades de Catalisadores Oriundos de Perovskitas Baseadas em Ferro e Cobalto/ Hilma Conceição Fonseca Santos- Salvador- Bahia-Brasil. H C F Santos, 2011.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Rangel

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 2008.

1. Water Gas Shift Reaction. 2. Óxidos Tipo Perovskita. 3. Lantânio. 4. Ferro, 5. Cobalto. I- Universidade Federal da Bahia – Instituto de Química. II Rangel. Maria do Carmo. III- Título.

Aos meus pais, aos meus avôs e em especial a minha mãe.

“Em todos os caminhos que percorro sinto a sua
presença. E em todos os meus sonhos o perfil
do seu rosto amado está presente”.

Obrigada por ter construído o alicerce do que sou.

À minha irmã pela força e incentivo para continuar
quando os ideais pareciam distantes.

AGRADECIMENTOS

À Deus por iluminar o meu caminho nos momentos difíceis, dando a certeza que nada nesta vida acontece por acaso.

À Prof^a Dr^a Maria do Carmo Rangel por sua orientação, e oportunidade de crescimento intelectual e profissional.

Ao Dr. Marco Fraga do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), por abrir as portas de seu laboratório para a realização de uma parte deste trabalho e pelos valiosos ensinamentos.

Aos pesquisadores e funcionários do Instituto Nacional de Tecnologia, Laboratório de Catálise, pelo apoio, pelas análises, pela simpatia e acolhida calorosa.

À minha amada família, principalmente aos meus tios Luis Alberto e Valpira, por sempre apoiar as minhas decisões, que em todos os momentos importantes e difíceis esteve presente e me mostrou o sentido da união, dedicação e amor.

À minha amiga Olivia, pelo apoio, paciência, e por sempre me escutar e me incentivar nos momentos de estresse e em que o desânimo batia.

Aos meus amigos da graduação Mauricio, Viviana, Maria Luiza, Márcia e Claudiane pela amizade e incentivo.

Aos meus amigos Jadson e Lindaura por terem me acompanhado na realização de parte deste trabalho e pela amizade que foi construída durante este convívio.

Aos colegas do Grupo de Estudos em Cinética e Catálise (GECCAT-UFBA) pela solidariedade.

À Todos os funcionários do Instituto de Química de Universidade Federal da Bahia.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

À todos os meus amigos que de forma direta ou indireta contribuíram na realização deste trabalho.

“A ciência é a aproximação progressiva do
homem com o mundo real”.

Max Planck

RESUMO

A reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (*water gas shift reaction*, WGSR) é um processo industrial amplamente utilizado, sendo uma etapa fundamental para a produção comercial de hidrogênio de alta pureza. A reação também é importante para a remoção de monóxido de carbono, a partir de vapores ricos em hidrogênio, uma vez que ele envenena a maioria dos catalisadores metálicos. O catalisador clássico da WGSR, conduzida na faixa de 350-420 °C, é a hematita dopada com óxido de cromo, que é tóxico e perde área superficial específica, durante os processos industriais. Portanto, um esforço considerável tem sido feito nos últimos anos, a fim de obter catalisadores alternativos para a reação. Os catalisadores do tipo perovskita têm atraído muita atenção nos últimos tempos devido à alta flexibilidade da sua estrutura, às suas propriedades redox e à possibilidade de controlar as propriedades ácido-base. Desta forma foram estudados, neste trabalho, óxidos tipo perovskitas $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), que foram empregados como precursores de catalisadores alternativos da WGSR.

As amostras foram preparadas por decomposição térmica dos precursores, obtidos pelo método do citrato amorfo, seguida de calcinação a 600 °C, por 4 h. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X, fluorescência de raios X, medidas de área de superfície específica, redução à temperatura programada, espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta e visível e microscopia eletrônica de varredura. Os catalisadores foram avaliados em WGSR, conduzida a 1 atm e distintas temperaturas, na faixa de 250 a 600 °C. Antes da reação, as amostras foram reduzidas sob fluxo de hidrogênio a 600 °C, por 1 h.

Todas as amostras exibiram uma única fase de perovskita. A amostra isenta de ferro mostrou uma baixa área superficial específica ($3,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), que aumentou com a introdução de ferro, sendo alcançados valores na faixa de 12 a $17 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A redução da perovskita LaCoO_3 ocorreu em duas etapas, a primeira em torno de 300 °C, atribuída à redução da espécie Co^{3+} para Co^{2+} e a segunda em cerca de 500 °C, relacionada à redução de espécies Co^{2+} para Co^0 . Em todas as amostras, a adição de ferro dificultou a produção de espécies Co^0 e este efeito aumentou com a quantidade de ferro em sólidos. Todos os catalisadores levaram a valores similares de conversão de monóxido de carbono em temperaturas até 300 °C. O catalisador LaCoO_3 foi o mais ativo na faixa de 250-450 °C e a adição de ferro diminuiu a atividade neste intervalo de temperatura. Em temperaturas superiores a 450 °C, o efeito do ferro sobre a atividade catalítica foi dependente da sua quantidade nos sólidos. Em quantidades baixas ($x=0,1$), altas ($x=0,9$) ou iguais ($x=0,5$) a atividade diminuiu, enquanto em quantidades intermediárias ($x=0,3$) e ($x=0,7$), houve um aumento. Estes resultados podem ser explicados pelo fato de que o cobalto ser facilmente reduzido na estrutura perovskita garantindo alta atividade na WGSR. A adição de quantidades elevadas de ferro ($x=0,9$) gera um sólido com alta resistência à redução e, portanto, menos ativos na WGSR. Por outro lado, a adição de uma quantidade intermediária ($x=0,3$) leva a um sólido capaz de ser reduzido em temperaturas superiores a 450 °C, aumentando a atividade catalítica. A partir desses resultados, pode-se concluir que óxidos com estrutura perovskita do tipo $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ são precursores promissores para catalisadores da WGSR em altas temperaturas (>350 °C); a adição de ferro é benéfica em quantidade suficiente para produzir uma perovskita tipo $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$, obtém-se o catalisador mais ativo em altas temperaturas.

ABSTRACT

The water gas shift reaction (WGSR) is a widely used industrial process, being a fundamental step for the commercial production of high purity hydrogen. The reaction is also important for removing carbon monoxide from hydrogen-rich gas since it poisons most metal catalysts. The classic catalyst for WGSR, performed in the range of 350-420 °C, is hematite doped with chromium oxide, which is toxic and losses specific surface area during the industrial processes. Therefore, considerable effort has been made in recent years in order to find alternative catalysts for the reaction. Perovskite-type catalysts have attracted much attention in recent years due to the high flexibility of their structure, their redox properties and the possibility of controlling the acid-base properties. Thus, perovskite oxides $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) were studied in this work, which were used as precursors for alternative catalysts for WGSR.

Samples were prepared by thermal decomposition of precursors obtained by the amorphous citrate method followed by calcination at 600 °C, for 4 h. The samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, specific surface area measurements, temperature programmed reduction, ultraviolet and visible diffuse reflectance spectroscopy and scanning electron microscopy. The catalysts were evaluated in WGSR performed at 1 atm and different temperatures in the range of 250 to 600 °C. Before reaction, samples were reduced under hydrogen flow at 600 °C, for 1 h.

All samples exhibited a single phase of perovskite. The sample without iron showed a low specific surface area ($3.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), which increased with the introduction of iron is achieved values ranging from 12 to $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The reduction of LaCoO_3 perovskite occurred in two stages, the first around 300 °C, attributed to the reduction of Co^{3+} to Co^{2+} species and the second at about 500 °C, related to the reduction of Co^{2+} species to Co^0 . For all samples, the addition of iron difficult the production of Co^0 species and this effect increased with the amount of iron in solids. All catalysts have led to similar values of conversion of carbon monoxide at temperatures up to 300 °C. The catalyst was the most active LaCoO_3 in the range of 250-450 °C and the addition of iron decreased the activity in this temperature range. At temperatures above 450 °C, the effect of iron on the catalytic activity was dependent on their amount in solids. In low quantities ($x = 0.1$), high ($x = 0.9$) or equal ($x = 0.5$) the activity decreased, while in intermediate amounts ($x = 0.3$) and ($x = 0.7$), there was an increase. These results can be explained by the fact that cobalt can be easily reduced in the perovskite structure ensuring high activity in WGSR. The addition of high amounts of iron ($x = 0.9$) generates a solid with high resistance to reduction and therefore less active in WGSR. Moreover, the addition of an intermediate quantity ($x = 0.3$) leads to a solid which can be reduced at temperatures above 450 °C, increasing the catalytic activity. From these results, we can conclude that $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskite-type precursors are promising catalysts for the WGSR at high temperatures (> 350 °C), the addition of iron is beneficial in sufficient quantity to produce a $\text{LaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ perovskite-type, one can get the most active catalyst at high temperatures.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura ideal da perovskita ABO_3 (LI et al., 2004)	6
Figura 2.2. Estrutura cúbica da perovskita ABO_3 e a distorção ortorrômbica (GOODENOUGH e ZHOU, 1998)	8
Figura 3.1 Arranjo experimental utilizado na síntese das perovskitas pelo método de citrato	39
Figura 3.2. Esquema ilustrativo do teste catalítico usado na avaliação do desempenho dos catalisadores do tipo perovskita $LaFe_{1-x}Co_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$)	43
Figura 4.1 Espectros de FTIR dos precursores das perovskitas do tipo $LaFe_{(1-x)}Co_xO_3$	45
Figura 4.2 Espectro de FTIR dos precursores calcinados das amostras $LaFe_{(1-x)}Co_xO_3$	47
Figura 4.3 Espectro de FTIR dos precursores calcinados das amostras $LaFeO_3$	47
Figura 4.4 Espectro de FTIR dos precursores calcinados das amostras $LaFe_{(1-x)}Co_xO_3$	48
Figura 4.5 Difratoformas de raios X de perovskitas $LaFe_{(1-x)}Co_xO_3$ preparados pelo método citrato	51
Figura 4.6 Perfis de redução à temperatura programada de perovskitas $LaFe_{(1-x)}Co_xO_3$	57
Figura 4.7 Perfis de redução à temperatura programada das amostras de perovskitas $LaFe_{(1-x)}Co_xO_3$	58
Figura 4.8 Micrografia eletrônica de varredura e perfil de composição química da Amostra $LaCoO_3$	59
Figura 4.9 Micrografia eletrônica de varredura e perfil de composição química da Amostra $LaFe_{0,1}Co_{0,9}O_3$	60
Figura 4.10 Micrografia eletrônica de varredura e perfil de composição química das Amostras $LaFe_{0,3}Co_{0,7}O_3$	61
Figura 4.11 Micrografia eletrônica de varredura e perfil de composição química das Amostras $LaFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$	62

Figura 4.12 Micrografia eletrônica de varredura e perfil de composição química das Amostras $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$	63
Figura 4.13 Micrografia eletrônica de varredura e perfil de composição química das Amostras $\text{LaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	64
Figura 4.14 Micrografia eletrônica de varredura e perfil de composição química das Amostras LaFeO_3	65
Figura 4.15 Espectros na região do ultravioleta e visível das amostras tipo perovskita. (a) LaFeO_3 , (b) $\text{LaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	67
Figura 4.16 Espectros na região do ultravioleta e visível das amostras tipo perovskita. (a) $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$, (b) $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	68
Figura 4.17 Espectros na região do ultravioleta e visível das amostras tipo perovskita. (a) $\text{LaFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$, (b) $\text{LaFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$	69
Figura 4.18 Espectros na região do ultravioleta e visível das amostras tipo perovskita. Amostra LaCoO_3	70
Figura 4.19 Conversão de monóxido de carbono em função da temperatura de reação sobre catalisadores tipo $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. (■) LaFeO_3 , (●) $\text{LaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$, (▲) $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$, (▼) $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$, (◆) $\text{LaFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$, (★) $\text{LaFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$, (◆) LaCoO_3	72
Figura 4.20 Velocidade da reação na conversão de monóxido de carbono em função do teor de cobalto para catalisadores tipo $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	73
Figura 4.21 Conversão de monóxido de carbono em função do tempo na temperatura de 400 °C, obtida sobre os catalisadores. (■) LaFeO_3 , (●) $\text{LaFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$, (▲) $\text{LaFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$, (★) LaCoO_3	74

LISTA DE TABELA

Tabela 2.1 Classificação dos métodos de preparação das perovskitas (COURTY E MARCILLY, 1976)	17
Tabela 3.1 Materiais e procedência utilizados na preparação e caracterização dos catalisadores	37
Tabela 3.2 Relação das amostras, seu grau de substituição e os nomes usados para identificá-las	38
Tabela 3.3 Valores de massa e vazão total da mistura reacional da das amostras	44
Tabela 4.1 Resultados de análise química elementar por fluorescência de raios X dos catalisadores $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	49
Tabela 4.2 Valores de distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas de raios X (d_{exp}) e teóricas (d_{teorico}) e as fases identificadas na Amostra LaFeO_3	51
Tabela 4.3 Valores de distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas de raios X (d_{exp}) e teóricas (d_{teorico}) e as fases identificadas na Amostra $\text{LaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	52
Tabela 4.4 Valores de distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas de raios X (d_{exp}) e teóricas (d_{teorico}) e as fases identificadas na Amostra $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$	52
Tabela 4.5 Valores de distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas de raios X (d_{exp}) e teóricas (d_{teorico}) e as fases identificadas na Amostra $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	53
Tabela 4.6 Valores de distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas de raios X (d_{exp}) e teóricas (d_{teorico}) e as fases identificadas na Amostra $\text{LaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	53
Tabela 4.7 Valores de distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas de raios X (d_{exp}) e teóricas (d_{teorico}) e as fases identificadas na Amostra $\text{LaFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$	54
Tabela 4.8 Valores de distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas de raios X (d_{exp}) e teóricas (d_{teorico}) e as fases identificadas na Amostra LaCoO_3	54
Tabela 4.9 Valores de área superficial específica (Sg) dos óxidos $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	55

Tabela 4.10. Conversão de monóxido de carbono, expressa em percentagem, em função da temperatura de reação

72

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELA	xi
1.0 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	
1.1 Introdução.....	01
1.2 Objetivos.....	04
1.2.1 Geral.....	04
1.2.2 Específicos.....	04
2.0 REVISÃO DA LITERATURA	
2.1 Característica e propriedade das perovskitas.....	05
2.1.2 Papel dos cátions A e B nas propriedades da perovskitas.....	09
2.1.3 Estrutura de perovskitas não estequiométricas.....	10
2.1.3.1 Vacâncias catiônicas na estrutura das perovskitas.....	10
2.1.3.2 Vacâncias aniônicas na estrutura das perovskitas.....	11
2.1.4 Adsorção de oxigênio nas perovskitas.....	12
2.1.5 Estabilidade das perovskitas em atmosfera redutora.....	13
2.1.6 Métodos de preparação das perovskitas.....	15
2.1.7 Emprego de perovskitas na oxidação de monóxido de carbono.....	19
2.4 Processos de produção e purificação de hidrogênio.....	22
2.4.1.5.1 Conversão de monóxido a dióxido de carbono com vapor d'água.....	24
2.4.2 Mecanismo da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.....	26
2.4.3 Aspectos termodinâmicos da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d' água.....	28

2.4.4 Catalisadores usados na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d' água.....	29
2.4.4.1 Catalisadores baseados em ferro empregados na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d' água.....	29
2.4.4.2 Catalisadores baseados em cobre empregados na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d' água.....	31
2.4.4.3 Catalisadores alternativos para reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d' água conduzido em alta temperatura	32
2.4.4.4 Catalisadores alternativos para reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d' água conduzido em baixa temperatura.....	34
3.0 PARTE EXPERIMENTAL	
3.1 Materiais utilizados.....	36
3.2 Preparação dos catalisadores.....	37
3.3 Caracterização das amostras.....	39
3.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	39
3.3.2 Fluorescência de raios X.....	39
3.3.3 Difração de raios X.....	40
3.3.4 Medida de área superficial específica.....	40
3.3.5 Redução a temperatura programada.....	41
3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura.....	41
3.3.7 Espectroscopia de refletância difusa no ultra-violeta visível.....	42
3.3.8 Medida de Atividade Catalítica.....	42
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	45
4.2 Fluorescência de raios X.....	49
4.3 Difração de raios X.....	49

4.4 Medida de área superficial específica.....	55
4.5 Redução a temperatura programada.....	55
4.6 Microscopia eletrônica de varredura.....	59
4.7 Espectroscopia de refletância difusa no ultra-violeta visível.....	66
4.8 Medida de Atividade Catalítica.....	70
5.0 CONCLUSÕES.....	75
6.0 PERSPECTIVAS.....	77
7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

1.0. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

Os óxidos com estrutura perovskita (ABO_3) têm atraído muita atenção, como catalisadores ou como precursores, devido à grande flexibilidade da sua estrutura, suas propriedades redox e à possibilidade do controle de suas propriedades ácido-base (CIAMBELLI *et al.*, 2010). Suas propriedades catalíticas dependem da natureza dos íons A e B e dos seus estados de oxidação. Os íons do sítio A são cataliticamente inativos e sua natureza influencia na estabilidade térmica do sólido (SEYFI *et al.*, 2009). Por outro lado, a atividade catalítica é afetada pela natureza dos cátions na posição B, devido ao estado eletrônico do metal, à energia de ligação com a molécula reagente e à energia de estabilização do campo cristalino (ESCALONA *et al.*, 2010).

Um grande número de cátions metálicos pode ocupar os sítios A e B na estrutura da perovskita, se seu raio satisfizer a condição expressa pelo fator de tolerância (LEVASSEUR *et al.*, 2008 e TIEN-THAO *et al.*, 2007). A substituição do sítio A, por íons com valência mais baixa, pode permitir a formação de defeitos estruturais como vacâncias aniônicas e catiônicas e /ou mudanças no estado de oxidação dos cátions de metais de transição para manter a eletroneutralidade, gerando modificações em suas propriedades. Por outro lado, quando o estado de oxidação dos cátions B aumenta, há uma relativa facilidade do processo redox, gerando uma grande quantidade de átomos de oxigênio disponíveis. Além disso, as vacâncias de oxigênio favorecem a atividade catalítica na reação de oxidação, pois aumenta a mobilidade do oxigênio na rede (BARBERO *et al.*, 2006).

Essas características tornam os óxidos com estrutura perovskitas catalisadores promissores para a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d' água

(*water gas shift reaction*, WGSR). Essa reação é uma etapa fundamental na produção de hidrogênio de alta pureza e na remoção de monóxido de carbono, que atua como veneno em vários catalisadores (QUERINO *et al.*, 2005).

O hidrogênio de alta pureza é empregado em vários processos industriais tais como hidrogenação, reforma do nafta e síntese da amônia, cujos catalisadores são susceptíveis ao envenenamento por monóxido de carbono (AHMED *et al.*, 2006). Atualmente, esse insumo é obtido a partir da reforma de hidrocarbonetos (gás natural), gasolina, metanol e etanol, entre outros materiais de partida. A reforma desses compostos, independentemente da rota, produz uma mistura de monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio e metano. Esse processo requer outra unidade industrial em que o monóxido de carbono é oxidado a dióxido de carbono pela reação de WGSR; o produto é, então, removido por um purificador de carbonato de sódio (FARIAS *et al.*, 2007 e COSTA *et al.*, 2002).

A reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d' água (WGSR), representada na Equação 1, é favorecida por baixas temperaturas e excesso de água, por ser reversível e exotérmica. Entretanto, são requeridas altas temperaturas para alcançar velocidades de reação economicamente viáveis, do ponto de vista de aplicação industrial. Para alcançar esse objetivo, a reação ocorre em duas etapas, em processos industriais: a primeira realizada em altas temperaturas (*High Temperature Shift*, HTS) e a outra em condições termodinamicamente favoráveis, em baixas temperaturas (*Low Temperature Shift*, LTS) (COSTA *et al.*, 2002 e QUERINO *et al.*, 2005).



Industrialmente, a etapa de HTS é conduzida sobre catalisadores baseados em óxido de ferro e óxido de cromo, que atua como promotor textural evitando a sinterização

do sólido. Esses catalisadores são comercializados na forma de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), sendo reduzidos *in situ* antes da reação, dando origem à magnetita (Fe_3O_4) que é a fase ativa (QUERINO *et al.*, 2005; PEREIRA *et al.*, 2008 e ARAÚJO *et al.*, 2000). Apesar do baixo custo e resistência a diversos venenos, os catalisadores de óxido de ferro dopado com cromo mostram uma perda de atividade, em processos industriais, assim como restrições ambientais e à saúde humana, relacionadas ao seu manuseio e descarte devido à toxidez dos compostos de cromo (QUERINO *et al.*, 2005 e JUNIOR *et al.*, 2005). Por outro lado, a etapa LTS é conduzida sobre catalisadores baseados em cobre, zinco, cromo e alumínio que são utilizados com estabilizadores estruturais e promotores, sendo susceptíveis ao envenenamento pelo enxofre e à sinterização, em processos industriais (COSTA *et al.*, 2002 e QUERINO *et al.*, 2005). Para superar essas limitações, há um interesse pelo desenvolvimento de catalisadores alternativos. Uma classe de catalisadores potencialmente atrativo para essa reação consiste em sólidos baseados em perovskitas, pelo fato deles possuírem a capacidade de estabilizar estados de oxidação não usuais do metal de transição na posição B, possuírem oxigênio com alta mobilidade e apresentarem elevada estabilidade estrutural. Todas essas peculiaridades os tornam ideais para serem empregados na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d' água.

Neste contexto, no presente trabalho foram desenvolvidos catalisadores do tipo perovskita contendo lantânio, ferro e cobalto, de modo a obter catalisadores mais eficiente para a WGS. Foram produzidos óxidos com estrutura de perovskitas duplas contendo lantânio, ferro e cobalto, do tipo $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ (em que x e y correspondem ao grau de substituição parcial), com diferentes composições que, após, redução geraram catalisadores destinados à reação de monóxido a dióxido de carbono em altas temperaturas.

1.2 Objetivos

1.2.1 Geral

Desenvolver catalisadores a partir de estruturas do tipo perovskita contendo lantânio, ferro e cobalto, para a purificação de hidrogênio através da conversão de monóxido a dióxido de carbono (WGSR, *water gas shift reaction*).

1.2.2 Específicos

(i) Sintetizar e caracterizar precursores de catalisadores com estrutura do tipo perovskita, contendo lantânio, ferro e cobalto com as seguintes composições: $\text{LaFe}_{x-1}\text{Co}_x\text{O}_3$.

(ii) Estudar o efeito da incorporação do cobalto nas propriedades texturais e catalíticas de sólidos baseados em óxidos do tipo perovskita, baseados em ferro e cobalto, na reação de deslocamento do monóxido de carbono em presença de vapor d'água.

(iii) Estudar a estabilidade de catalisadores do tipo perovskita, de diferentes composições, na reação de deslocamento do monóxido de carbono em presença de vapor d'água.

(iv) Estudar o efeito da temperatura de reação no desempenho de catalisadores do tipo perovskita, com diferentes composições.

2.0 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Características e propriedades das perovskitas

O mineral perovskita, CaTiO_3 , foi descoberto pelo químico e mineralogista germânico Gustav Rose, em 1839. Desde então, o nome perovskita tem sido empregado para designar vários compostos sintéticos e naturais, que tem estrutura e estequiometria similar (KNAPP, 2006). As mais abundantes são os óxidos iônicos com estequiometria ABO_3 , em que A pode ser um metal terra rara, alcalino ou alcalino terroso, além de outros íons grandes como Pb^{2+} e Bi^{3+} , que possam se acomodar no sítio dodecaédrico da estrutura; os íons B podem ser íons de metais de transição 3d, 4d e 5d, que se localizam no centro de um octaedro, no qual os vértices são ocupados por íons oxigênio, O^{2-} (GOODENOUGH, 2001).

A estrutura ideal da perovskita consiste em um empacotamento cúbico compacto dos íons oxigênio e A, em proporção de 3:1 (camada AO_3), com os íons B ocupando a quarta parte dos interstícios octaédricos no adjacente ao cátion A (PEÑA, 1990). A Figura 2.1. mostra a estrutura da perovskita, com os cátions B no centro do octaedro e os cátions A no centro do cubo. Nesta estrutura, pode-se observar que o íon B está hexacordenado (BO_6), sendo conectado pela ligação B-O-B e o íon A está dodecacordenado pelos íons oxigênio. O esqueleto desta estrutura está formado por octaedros (BO_6), que compartilham os vértices numa disposição cúbica, com os íons A nos espaços dodecaédricos. A estrutura da perovskita é, portanto, uma superestrutura do tipo ReO_3 com a estrutura construída pela incorporação de cátions A dentro do octaedro BO_6 . RAVEAU (1986) enfatizou o papel importante do esqueleto ReO_3 como

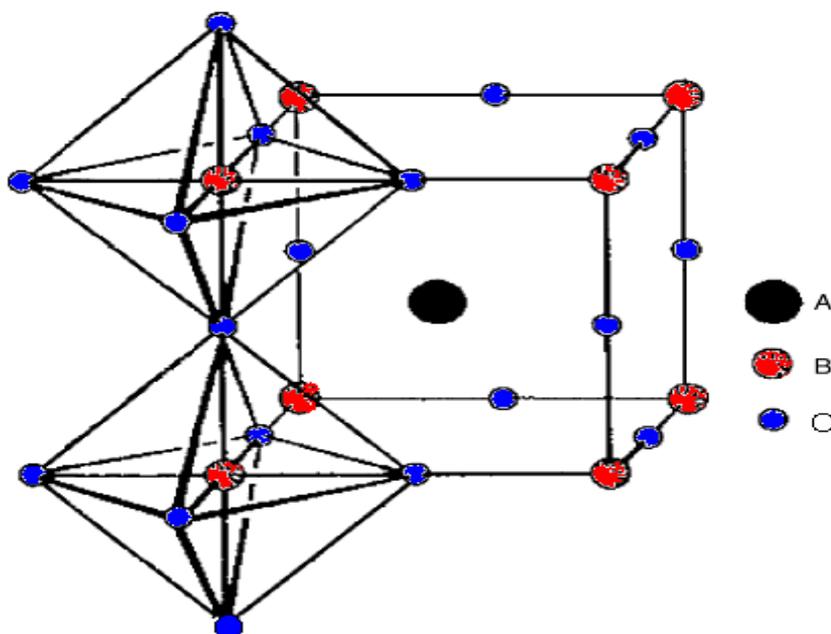


Figura 2.1. Estrutura ideal da perovskita ABO_3 (LI *et al.*, 2004).

estrutura padrão para obter numerosas estruturas de óxido metálico (PEÑA *et al.*, 2001 e TIEN-THAO, 2007).

As diferentes propriedades exibidas por esses compostos se devem ao fato de que cerca de 90% dos elementos da tabela periódica formam estruturas de perovskitas estáveis. O único requisito necessário para formar essas estruturas é o raio do íon, como formulado por Goldschmidt, através do chamado fator de tolerância (t), definido pela Equação 02. Esta expressão é aplicável em temperatura ambiente, sendo r_A , r_B e r_O os raios iônicos dos cátions A e B e do ânion oxigênio, respectivamente (COLONNA *et al.*, 2002; LI *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2004; TIEN-THAO, 2007 e GOODENOUGH *et al.*, 1998). A estrutura perovskita se forma no intervalo $0,75 < t < 1,0$, com valores do fator de tolerância entre 0,8 e 0,9. Os limites dos raios catiônicos nas perovskitas são $r_A > 0,9 \text{ \AA}$ e $r_B > 0,51 \text{ \AA}$. Se o raio dos cátions B é menor, ele não alcança uma distância ótima

de separação em relação ao átomo de oxigênio, porque os octaedros não são estáveis e a estrutura, no caso do óxido simples, se estabiliza em uma coordenação menor (LISI *et al.*, 1999 e LI *et al.*, 2004).

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (2)$$

Geometricamente, em uma estrutura ideal da perovskita a razão entre o comprimento de ligação A-O e o comprimento de ligação B-O é de $\sqrt{2}:1$. Desta forma, o comprimento de ligação é considerado a soma dos dois raios iônicos, resultando no valor unitário de t , em uma perovskita ideal cúbica (LI *et al.*, 2004 e LI *et al.*, 2010). Entretanto, o composto natural que foi originalmente considerado como cúbico, apresenta uma estrutura ortorrômbica, como foi posteriormente mostrado (PEÑA *et al.*, 2001; LI *et al.*, 2010 e PORTA *et al.*, 1999).

A partir da estrutura ideal, pode-se derivar diferentes estruturas com simetria ortorrômbica, romboédrica, tetragonal, monoclinica e triclinica, embora as três últimas simetrias sejam muito raras e pouco caracterizada. As estruturas distorcidas podem existir na temperatura ambiente, mas a transformação para estrutura cúbica só ocorre em altas temperaturas. Essa transformação poderá ocorrer em várias etapas, através de fases intermediárias distorcidas. A derivação a partir da estrutura cúbica ocorre por meio de um simples distorção, ou alongamento da cela unitária ou a combinação de ambos (PEÑA *et al.*, 2001).

As estruturas mais comuns são aquelas de simetria ortorrômbica e romboédrica. A simetria ortorrômbica é muito encontrada na perovskita ABO_3 , quando A é um cátion de um metal terra rara e com o fator de tolerância (t) inferior a 0,98 (LI *et al.*, 2010). A Figura 2.2 exibe a estrutura ideal da perovskita e a distorção ortorrômbica.

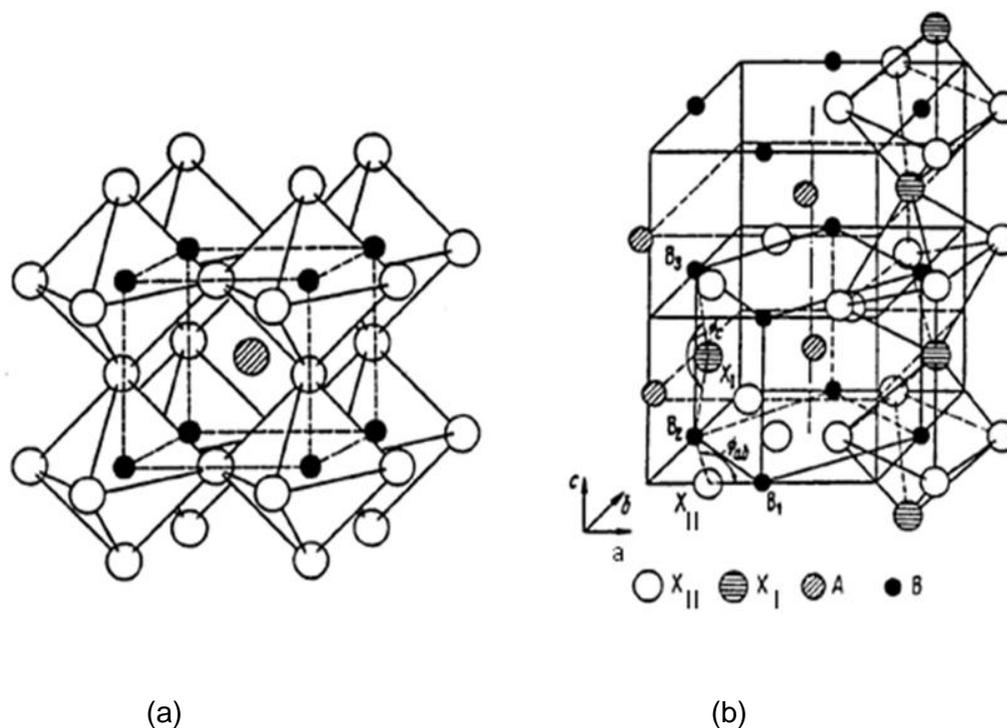


Figura 2.2. Representação da estrutura da perovskita ABO_3 (a) estrutura cúbica ABO_3 e (b) distorção ortorrômbica (GOODENOUGH *et al.*, 1998).

Além do raio iônico, outra condição para a formação de uma perovskita é a eletroneutralidade, isto é, a soma das cargas dos cátions A e B deve ser igual à carga total dos ânions oxigênio. Isto pode ser alcançado pela distribuição de carga da seguinte forma: $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ ou $A^{3+}B^{3+}O_3$. Por outro lado, a substituição parcial dos íons A e B pode originar uma infinidade de outros compostos, desde que se mantenha a estrutura da perovskita (PEÑA *et al.*, 2000 e SMYTH, 1993). Entretanto, a deficiência de cátions A ou B ou ânion de oxigênio são freqüentes, resultando em perovskitas deficientes de oxigênio.

A estabilidade das perovskitas provém da energia de Madelung que avalia a interação da energia entre os sítios A, B e oxigênio. Os sítios A e B são cercados pelos íons oxigênio de carga negativa, gerando um potencial de interação atrativo de Madelung; entre os íons A e B, ocorre uma interação repulsiva de Madelung. Desta forma, o potencial de Madelung é definido como os potenciais eletrostáticos nas diferentes redes iônicas (WOLFRAM *et al.*, 2006 e GOODENOUGH *et al.*, 2001).

2.1.2 Papel dos cátions A e B nas propriedades das perovskitas

Os óxidos dos metais de transição com estrutura do tipo perovskita (ABO_3) tem sido muito estudadas nos últimos anos, devido às suas propriedades físico-químicas que incluem propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e catalíticas (LI *et al.*, 2010). Essas propriedades se devem à possibilidade da substituição parcial dos sítios A e/ou B, que modifica o comportamento catalítico, redox e estrutural. A substituição do sítio A favorece a formação de defeitos estruturais como vacâncias aniônicas e catiônicas e /ou uma mudança no estado de oxidação de cátions de metais de transição, para conservar a eletroneutralidade. Por outro lado, a substituição do sitio B favorece o processo redox, gerando uma grande quantidade de átomos de oxigênio disponíveis (BARBERO *et al.*, 2006). Os íons do sitio A são cataliticamente inativos e a natureza desses íons influencia na estabilidade térmica da fase ativa (SEYFI *et al.*, 2009). Por outro lado, a atividade catalítica das perovskitas está relacionada aos cátions B; foi observado, por exemplo, que a atividade catalítica da perovskita $LaBO_3$ (B = íons da primeira série dos elementos de transição), na oxidação de hidrocarbonetos e de monóxido de carbono, é afetada pela natureza do cátion na posição B (ESCALONA *et al.*, 2010). Esse fato pode ser explicado

pela quantidade de elétrons nos orbitais d dos metais nos sítios B, pela energia de ligação B-O e pela energia de estabilização do campo cristalino.

2.1.3 Estrutura de perovskitas não estequiométricas

A não estequiometria é bastante comum nos óxidos metálicos com estrutura do tipo perovskita e resulta em vacâncias catiônicas, vacâncias aniônicas ou excesso de ânions (SIV *et al.*, 1998 e TIEN-THAO, 2007).

2.1.3.1 Vacâncias catiônicas na estrutura das perovskitas

Ambos os cátions A e B, nas estruturas das perovskitas, podem ser removidos levando à formação de vacâncias catiônicas. Entretanto, as vacâncias nos sítios B são menos comuns que nos sítios A. As vacâncias nos sítios B não são termodinamicamente favoráveis devido ao elevado valor da carga e ao pequeno tamanho do cátion B. A vacância dos sítios B só acontece quando os cátions A e a camada AO_3 se estruturam em um empacotamento hexagonal compacto. Assim, as vacâncias dos sítios B ocorrem mais frequentemente em perovskitas com cátions B nox elevado, em estrutura hexagonal. Essas vacâncias são geralmente ordenadas entre as camadas hexagonais h-h, quando os octaedros BO_6 dividem as faces. Um exemplo deste tipo de defeito é apresentado pelo composto $Ba_5Ta_4O_{15}$, que adota uma seqüência de cinco camadas quando o sítio octaédrico entre a camada h-h está vazio (RIEDEL *et al.*, 2010). Por outro lado, as vacâncias nos sítios A são mais comuns, por causa da matriz BO_3 na estrutura perovskita, formando uma rede estável. Um exemplo típico de perovskitas com defeito no sítio A é apresentada pelo composto $Cu_{0,3}TaO_3$, que exhibe uma estrutura pseudocúbica.

Os átomos de tântalo formam uma rede com estrutura cúbica, enquanto os íons cobre são ordenados nos sítios A. As perovskitas com vacâncias nos sítios A são sistemas que têm sido muito estudados por causa da relação entre os íons vacantes e a atividade catalítica (IMAKI *et al.*, 2004).

2.1.3.2 Vacâncias aniônicas na estrutura das perovskitas

A não estequiometria do oxigênio tem sido comumente observada em óxidos do tipo perovskita (AASLAND *et al.*, 1998). Quase todos os óxidos com vacância aniônica exibem uma superestrutura com fórmula geral $A_nB_nO_{3n-1}$, em que o empacotamento depende do tamanho, da configuração eletrônica e do número de coordenação dos cátions A e B. As estruturas com vacâncias aniônicas mais conhecidas são apresentadas pelos minerais brownmillerite, do tipo $Ca_2Fe_2O_5$ e $La_2Ni_2O_5$. As vacâncias de oxigênio são ordenadas em planos alternados (001) BO_2 , da estrutura cúbica, de tal forma que alternam os planos do óxido aniônico que estão faltando. O ordenamento das vacâncias de oxigênio parece ser mais complexa que a deficiência de oxigênio na perovskita $La_2Ni_2O_5$. Como é improvável que o íon Ni^{2+} esteja em coordenação tetraédrica, tem sido sugerido que as vacâncias de oxigênio em $La_2Ni_2O_5$ estejam acomodadas entre as camadas planares de octaedros e quadrados, que cresceram de forma desordenada. Entretanto, apenas se conhece um exemplo em relação ao excesso de oxigênio. O excesso de oxigênio não estequiométrico não é tão comum quanto as vacâncias aniônicas, provavelmente porque a introdução de oxigênio intersticial é termodinamicamente desfavorável (PEÑA *et al.*, 2000). O estudo do composto $LaMnO_{3+x}$, por difração de nêutrons, mostrou que o excesso de átomos de oxigênio é acomodado por vacâncias nos sítios A e B, com eliminação parcial do lantânio na forma do óxido

La_2O_3 . Essa perovskita é representada como $\text{La}_{0,94}\text{Vo}_{0,06}\text{Mn}_{0,98}\text{V}'_{0,02}\text{O}_3$, em que Vo e V'o são vacâncias dos cátions A e B (YAMAZOE et al., 1981).

2.1.4 Adsorção de oxigênio nas perovskitas

A adsorção de oxigênio pelas perovskitas tem sido muito estudada, devido à importância deste material como catalisador na reação de oxidação-redução. A atividade das perovskitas depende de sua redutibilidade, mobilidade de oxigênio na rede e sua propriedade de sorção. A substituição parcial dos sítios A e B das perovskitas, por cátions com diferentes estados de oxidação, dá origem a defeitos tais como vacâncias aniônicas e catiônicas. A substituição do sítio A afeta principalmente a quantidade de oxigênio sorvido e a substituição do sítio B influencia na natureza do oxigênio sorvido (MERINO et al., 2006).

Desta forma, dois tipos de átomos oxigênio são considerados na dessorção de oxigênio. O oxigênio do tipo α , adsorvido no catalisador, é acomodado nas vacâncias das espécies O_2^- , formadas pela substituição de cátions A por íons com valência mais baixa ou pelas vacâncias dos cátions B, que envolve a difusão de íons O_2^- na rede cristalina com a formação de vizinhos de íons metálicos de alta valência. O oxigênio do tipo β é atribuído ao oxigênio da rede, cuja difusão (dentro da rede) é acompanhada pela difusão de íons A e/ou B (WORAYINGYONG et al., 2008).

A remoção dessas espécies, de óxidos com estruturas perovskitas, tem sido observada em diversos experimentos de dessorção com temperatura programada. YAMAZOE et al. (1981), por exemplo, observaram dois picos de dessorção de oxigênio por aquecimento de um sólido do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, até 750 °C: um pico em baixa temperatura (tipo α) e outro em alta temperatura (tipo β). Por outro lado, PEÑA et al.

(2000) observaram que a mudança na intensidade do pico tipo α com o grau de substituição (x), no composto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ ($B = \text{Mn, Fe, Co}$), tem sido interpretado em termo da não estequiometria e defeitos estruturais destas perovskitas. Além disso, foi observado (YOKOI *et al.*, 1998) que a quantidade de oxigênio desorvido e a temperatura do oxigênio do tipo α , proveniente da dessorção pelo composto LaBO_3 ($B = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$), tenderam a diminuir com o aumento do número atômico dos metais de transição. A intensidade da força de dessorção de oxigênio foi estimada pelo método de cluster DV- $X\alpha$. A ordem da ligação B-O torna-se menor com o aumento do número atômico de B, sugerindo que a temperatura de dessorção de oxigênio, foi afetada pela interação eletrônica entre o oxigênio adsorvido e o metal de transição (B^{3+}). Concluiu-se que o pico de dessorção de oxigênio do tipo β estava mais especificamente associado com o cátion B, embora este também seja afetado pela substituição do cátion A, geralmente um metal lantanídeo (PEÑA *et al.*, 2001).

2.1.5 Estabilidade das perovskitas em atmosfera redutora

A estabilidade das perovskitas, em atmosfera redutora, é determinada pela posição dos cátions A e B. Sob condições severas, não só o cátion B pode ser reduzido, mas também pode ser observada uma mudança na estrutura cristalina das perovskitas, assim como uma segregação de fases. Isso pode provocar alterações drásticas na superfície, que podem ainda serem mais complexas do que aquelas observadas no volume (ENCHACHAHED *et al.*, 2006). Embora o estudo da redutibilidade das perovskitas possam ser realizados em atmosfera de monóxido de carbono e hidrogênio, o hidrogênio é mais comumente usado para eliminar a formação de resíduos carbonáceos na superfície do catalisador. ARAKAWA *et al.* (1986) mostraram que, em atmosfera de

hidrogênio, a extensão de redução dos óxidos LnCoO_3 (Ln = lantanídeos) aumentava com o raio iônico do lantanídeo, do lantânio ao európio. A mesma seqüência foi observada por FUTAI *et al.* (1986) com perovskitas de gadolínio, térbio e disprósio, por meio de experimentos de redução termopogramada. Estes autores também relataram a relação direta entre a redutibilidade e a soma das energias das ligações Ln-O e Co-O, observando-se que a facilidade de redução aumentava com o decréscimo da energia de ligação metal-oxigênio (PEÑA *et al.*, 2000).

Em um estudo sistemático envolvendo a energia livre de Gibbs de formação de várias ferritas, a partir dos óxidos metálicos ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ln}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{LnFeO}_3$), na faixa de temperatura entre 877 e 1027 °C, KATSURA *et al.* (1978) encontraram uma relação linear entre os valores de ΔG° e o fator de tolerância de Goldschmidt (t). Eles observaram que o valor de ΔG° tornava-se mais negativo com o aumento de t ou com o aumento do raio iônico dos lantanídeos. Esses resultados indicam que a estabilidade da estrutura perovskita aumenta com o aumento dos íons lantanídeos no intervalo de temperatura estudado (PEÑA *et al.*, 2001).

A substituição parcial do íon A por um íon de estado de oxidação mais baixo como é o caso do estrôncio, na perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, pode induzir a mudanças significativas na redutibilidade. O aumento da concentração do íon Co^{4+} (instável) e/ou de vacâncias de oxigênio como compensadores de carga, com o aumento de x , explica o aumento da redutibilidade do óxido com o aumento do teor de estrôncio (PEÑA *et al.*, 2001).

Os processos de redução-oxidação das perovskitas podem ser reversíveis, se o ciclo completo ocorrer em temperaturas em que não ocorrer a sinterização das espécies oxidadas ou reduzidas. Assim, a reoxidação da perovskita LaCoO_3 a 400 °C, previamente reduzida a cobalto metálico e óxido de lantânio (La_2O_3), recupera completamente a estrutura da perovskita. Entretanto, a reoxidação em uma atmosfera inerte de hélio, a 800

°C, não restaura a fase perovskita original; em vez disso, forma-se a fase Co_3O_4 . Esta irreversibilidade é causada, principalmente, pelo aumento no tamanho dos cristais dos metais provocado pelo tratamento térmico em altas temperaturas (CRESPIN *et al.*, 1981). Pode-se dizer que, através de tratamentos de redução ou ciclo redox, o metal na posição B, uma vez reduzido, se encontra em um estado altamente dispersos em uma matriz composta pelo óxido do metal na posição A. Assim, dependendo do grau de sinterização ao qual foi submetida a estrutura, por efeito da redução, é possível reverter este processo e obter, ou não, uma única fase perovskita depois da oxidação (CRESPIN *et al.*, 1981).

2.1.6 Métodos de preparação das perovskitas

Existem diferentes métodos de síntese de perovskitas descritos na literatura, porém a escolha depende do seu emprego. No caso das aplicações catalíticas, são requeridos métodos que proporcionem um sólido com alta área superficial específica e elevada homogeneidade. As propriedades destes sistemas dependem, em grande parte, da rota de síntese, principalmente a sua textura e superfície específica, estado de oxidação dos cátions e estequiometria do oxigênio (TWU *et al.*, 1993).

Os métodos tradicionais de preparação de materiais com estrutura tipo perovskita geralmente adotam misturas de constituintes óxidos, hidróxidos e/ou carbonatos. Entretanto, estes materiais, em geral, possuem partículas de grandes tamanhos, requerendo o uso de repetidas etapas de misturas, aquecimentos prolongados e elevadas temperaturas para gerar um material homogêneo e com uma única fase. Com o intuito de superar as desvantagens de baixa área superficial específica e do controle limitado da microestrutura, inerente aos processos em alta temperatura, os precursores são geralmente preparados pelo processo sol-gel ou por métodos de co-precipitação de

íons metálicos por agentes precipitantes, tais como aqueles contendo íons hidróxido, cianeto, carbonato, citrato e outros (TWU *et al.*,1993).

O método identificado como o mais adequado deve dar origem a óxidos com excelentes propriedades catalíticas e deve ser altamente reprodutível, de maneira que seja possível se comparar propriedades de diferentes sistemas. Os métodos de preparação podem ser classificados como mostrado na Tabela 2.1 (COURTY, *et al.* 1976).

Tabela 2.1. Classificação dos métodos de preparação das perovskitas (COURTY, *et al.* 1976).

Reação	Método de preparação	
	Físico	Químico
Sólido-Sólido		Cerâmico
Líquido	Explosão	Cristalização
	Aerosol	Precipitação
	Liofilização	Complexação

O método cerâmico é o mais simples e consiste basicamente de uma reação que ocorre no estado sólido. Neste método, parte-se de uma mistura mecânica de óxidos simples ou de precursores adequados, que é posteriormente submetida a elevadas temperaturas (geralmente superiores a 1000 °C) para completar a transformação dos precursores. É um método muito utilizado, por ser bastante simples e de baixo custo. Entretanto, possui a desvantagem de produzir óxidos com ampla distribuição de tamanho de partículas e, conseqüentemente, baixas áreas superficiais específicas. A reprodutibilidade deste método é bastante dificultada, devido à perda de estequiometria.

Portanto, os óxidos obtidos por este método apresentam baixa área superficial específica e são altamente heterogêneos (PEÑA, 1990; SEGAL, 1997 e BANERJEE *et al.*, 2000).

O método de explosão utiliza as propriedades explosivas do nitrato de amônio, para obter precursores com maior homogeneidade. Neste caso, o nitrato da amônio é adicionado a uma solução, seguida de evaporação até à secagem. Devido a essa propriedade explosiva, é possível dispersar uma grande parte dos precursores obtendo-se, assim, catalisadores com uma maior homogeneidade. Esse método tem a vantagem de ser simples e de necessitar de equipamentos simples do laboratório (PEÑA, 1990).

O método do aerosol é um processo industrial versátil e pode produzir misturas de fases com um elevado grau de dispersão e um grau relativamente elevado de homogeneidade. Este método é baseado no aumento da velocidade de evaporação, onde ocorre a eliminação do solvente por aquecimento (*spray-drying*) proporcionando altas dispersões (RIVAS-MURIAS *et al.*, 2011 e DELMON, 2007).

O método de liofilização envolve o congelamento da solução que, posteriormente, é seca sob vácuo. Assim, o solvente sublima, conservando a homogeneidade da solução no sólido precursor. Este método proporciona a obtenção de um precursor homogêneo que pode se transformar completamente em perovskita, em baixas temperaturas. Ambos os métodos, de aerosol e liofilização, permitem a obtenção de óxidos de alta área superficial específica; entretanto, é necessário o uso de um equipamento especializado com relativa complexidade (KIRCHNEROVA *et al.*, 1999).

O método de cristalização se baseia na cristalização de compostos orgânicos em uma fase líquida, podendo-se obter precursores de óxidos mistos extremamente homogêneos. Uma desvantagem deste método é a necessidade de temperaturas elevadas de tratamento, resultando em óxido de baixa área superficial específica (PEÑA, 1990).

Através dos métodos sol-gel ou de co-precipitação, pode-se obter misturas com homogeneidade em nível molecular ou próximas a esse nível. Além disso, esses métodos proporcionam um ambiente reativo ativo durante o aquecimento e posterior decomposição. Por causa da maior homogeneidade dos sólidos resultante da mistura, nestes métodos necessita-se de uma temperatura relativamente mais baixa para produzir materiais similares, em comparação aos métodos tradicionais (misturas de óxidos). Frequentemente, os métodos sol-gel e de precipitação oferecem vantagens adicionais, tais como melhor controle da estequiometria e pureza, novas composições e uma maior facilidade para controlar o tamanho das partículas. Conseqüentemente, esses métodos abrem novas possibilidades para a arquitetura molecular na síntese de perovskitas (TWU *et al.*, 1993).

O método de co-precipitação baseia-se na preparação de soluções homogêneas contendo os sais de partida e na precipitação simultânea e estequiométrica dos cátions em solução, na forma de hidróxido, oxalato e carbonato (LIU *et al.*, 2005). O precipitado insolúvel obtido deve ser filtrado, lavado e calcinado para promover a formação da estrutura perovskita. Para a obtenção do produto final com alta qualidade é necessário efetuar um controle rígido do pH, temperatura, tipo e concentração de reagentes. As mudanças do pH, do solvente ou a adição de um ânion formador de sal insolúvel favorecem a precipitação simultânea dos cátions. A fim de minimizar a formação de aglomerados, os precipitados normalmente são submetidos a tratamentos de lavagem com líquidos orgânicos, pois reduzem as forças capilares presentes nos precipitados durante a secagem (HIRATSUKA *et al.*, 1995).

O processo sol-gel é baseado na agregação de partículas coloidais ou polimerização de precursores em solução. Este método apresenta algumas vantagens em relação aos tradicionais, tais como, homogeneidade, baixa temperatura de calcinação

e hidrólise controlada. O termo sol é geralmente designado para definir uma dispersão em meio líquido, formada por partículas com diâmetros típicos de 1 a 10 nm, enquanto o gel refere-se à estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico), que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Os géis coloidais são resultantes da agregação linear de partículas primárias, devido à alteração das condições físico-químicas da suspensão, enquanto os géis poliméricos são preparados a partir de dispersões, em que se promovem reações de polimerização (HIRATSUKA *et al.*, 1995).

O método de citrato ou Pechini foi sugerido para aumentar a área superficial específica dos sólidos. Por meio desse método, um óxido misto com estrutura bem cristalina pode ser obtido através da calcinação em uma temperatura relativamente baixa, enquanto outros procedimentos usuais requerem uma alta temperatura de calcinação, em geral superiores a 1000 °C, para obter a fase perovskita (MARCHETTI, 1998). Neste método forma-se um complexo, em solução, dos cátions com um hidróxiácido, geralmente ácido cítrico que é posteriormente eliminado por secagem formando um precursor de citrato amorfo (ARAUJO *et al.*, 2005).

2.1.7 Emprego de perovskitas na oxidação de monóxido de carbono

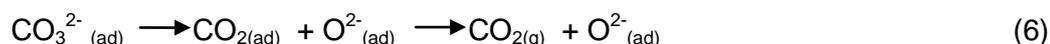
Os óxidos de carbono são gases tóxicos e indesejáveis no meio ambiente. Dessa forma, a oxidação do monóxido de carbono é uma reação de interesse ambiental, pois elimina esse componente dos gases de exaustão. Muitos catalisadores têm sido investigados e usados na oxidação do monóxido de carbono. Entre eles, destacam-se os óxidos do tipo perovskita, que conduzem a uma conversão completa em temperaturas relativamente elevadas, possuem uma vida longa e sua atividade pode ser mantida

independente do tempo da reação (WANG *et al.*, 2010). Por essas razões, a oxidação catalítica do monóxido de carbono tem sido extensivamente estudada sobre diversos óxidos do tipo perovskita, com o objetivo de correlacionar a atividade com o estado eletrônico dos íons de metais de transição ou com os defeitos destes compostos (TIJUCA *et al.*, 1993). SHIMIZU (1980), por exemplo, destacou a necessidade de estudar a correlação da atividade catalítica com o fator de tolerância das perovskitas, um parâmetro fundamental que define o grau de distorção da estrutura. De modo similar, VOORHOEVE *et al.* (1976) estudaram a oxidação do monóxido de carbono sobre perovskitas do tipo LaBO_3 e correlacionaram a energia de ligação com o fator de tolerância. Eles observaram que a atividade decrescia com o aumento do raio iônico do íon B e aumentava com o fator de tolerância, mas a energia de ligação aumentava com a diminuição do fator de tolerância. Desta forma, o aumento do fator de tolerância pode promover a formação de vacâncias de oxigênio na superfície, que poderiam causar um efeito considerável na atividade na reação de oxidação do monóxido de carbono. Na estrutura das perovskitas, os aglomerados B-O-B são as espécies cataliticamente ativas na oxidação do monóxido de carbono e as interações entre essas espécies dependem do tamanho do íon B; além disso, a diminuição da energia de ligação das espécies de oxigênio na superfície favorece a oxidação do monóxido de carbono (TIJUCA *et al.*, 1993).

O primeiro estudo da utilização da perovskita na oxidação do monóxido de carbono foi realizado por PARRAVANO (1953), que observou que a velocidade da reação variava com a temperatura de transição ferroelétrica. Anos mais tarde, KAWAI *et al.* (1973) observaram uma descontinuidade na energia de ativação da oxidação do monóxido de carbono com oxigênio ou monóxido de dinitrogênio no composto ferroelétrico (BaTiO_3) próximo à temperatura de Curie ($T_c = 100\text{ }^\circ\text{C}$) deste catalisador. A

reação é muito lenta na faixa de temperatura de 100-200 °C e, sob condição estável, é limitado pela velocidade de dessorção de dióxido de carbono. Ambos os fatos levaram à conclusão que a reação de oxidação procede via defeitos na superfície. Considerando esses aspectos, diversos óxidos com estrutura tipo perovskita têm sido usados na oxidação de monóxido de carbono. Assim, na série das perovskitas do tipo LaBO_3 (B é o elemento de transição do vanádio ao níquel), o composto LaCoO_3 mostrou ser o mais ativo e o LaCrO_3 mostrou-se o menos ativo na oxidação do monóxido de carbono (PEÑA *et al.*, 2000).

TASCON *et al.* (1981), com base em dados cinéticos e espectroscópicos, propuseram um mecanismo simples para reação de oxidação do monóxido de carbono sobre o composto LaCoO_3 . As Equações 3 a 6 representam esse mecanismo, em que a última equação é a etapa determinante da reação. De acordo com este mecanismo, o oxigênio é adsorvido como espécies moleculares O_2^- nos íons Co^{2+} , que se dissociam subsequentemente produzindo oxigênio atômico (O^-), adsorvido no mesmo sítio. Por outro lado, o monóxido de carbono, adsorvido no óxido, interage com o oxigênio atômico adsorvido, produzindo espécies carbonato, que se decompõem em dióxido de carbono e oxigênio (PEÑA *et al.*, 2000).



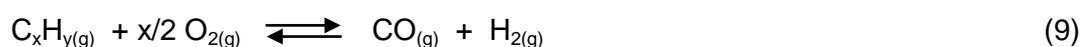
2.4 Processos de produção e purificação de hidrogênio

Atualmente, diversas pesquisas são realizadas com o objetivo de utilizar o gás natural como fonte de hidrogênio para uso em célula a combustível. As tecnologias que estão sendo utilizadas para a produção de hidrogênio são baseadas nos processos de reforma a vapor, parcial, a seco e autotérmica (CARVALHO *et al.*, 2009).

A reforma a vapor é a via mais utilizada na produção de hidrogênio, a partir de hidrocarbonetos e ocorre tipicamente em temperaturas elevadas. Esse processo converte hidrocarbonetos em uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, conhecida como gás de síntese, de acordo com a Equação 7. Nas condições do processo industrial, também ocorre a reação do monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*), que produz dióxido de carbono, como mostra a Equação 8 (ROSTRUP-NIELSEN *et al.*, 1984 e HEGARTY *et al.*, 1998).



A oxidação parcial, representada pela Equação 9, é também uma rota muito utilizada para a produção de hidrogênio e pode ser conduzida empregando-se todos os tipos de hidrocarbonetos como alimentação. Admite-se que a reação ocorre por dois mecanismos, o indireto e o direto. O mecanismo direto consiste na reação do metano com oxigênio, gerando os produtos da oxidação parcial e o indireto admite a combustão, seguida da reforma do metano com dióxido de carbono (FAITH *et al.*, 2000).



A reação de oxidação parcial é exotérmica, significando que o processo permite a economia de energia; ao mesmo tempo, a presença de oxigênio reduz o depósito de carbono em altas temperaturas, aumentando o tempo de vida do catalisador. No entanto, é um processo desvantajoso, por necessitar da utilização de oxigênio puro, elevando o custo da planta, pois requer uma unidade de separação criogênica do ar. A utilização direta de ar acarretaria em equipamentos de maior volume devido à presença de nitrogênio (PEÑA *et al.*, 1996).

A reforma seca ou reforma com dióxido de carbono, representada pela Equação 10, é um processo endotérmico, que gera gás de síntese com a razão H₂/CO igual a 1, que é um valor adequado para a produção de compostos oxigenados tais como ácido acético, formaldeído e oxo-álcoois, através da síntese de Fischer-Tropsch. Do ponto de vista ambiental, dependendo da fonte de energia utilizada para suprir a demanda energética, esse processo é importante, pois consome parcialmente gases responsáveis pelo efeito estufa (ARMOR *et al.*, 1999).



A reforma autotérmica é uma alternativa promissora para a produção de hidrogênio e consiste em uma combinação dos processos de reforma a vapor e oxidação parcial. O termo autotérmico se justifica pelo uso de reações exotérmicas e endotérmicas. Neste processo, o calor gerado pela oxidação parcial é utilizado pela reforma a vapor, otimizando o custo energético da unidade industrial (AYABE *et al.*, 2003). Além disso, a reforma autotérmica usa uma quantidade menor de oxigênio que a oxidação parcial, sendo um processo mais vantajoso em relação aos outros devido às condições mais

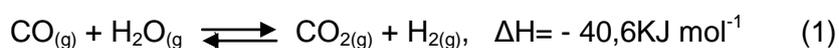
brandas de operação e ao uso de vapor d'água (ARMOR *et al.*, 1999; ROSTRUP-NIELSEN *et al.*, 1984; LERCHER *et al.*, 1999 e CHENG *et al.*, 2001).

2.4.1 Conversão de monóxido a dióxido de carbono com vapor d'água

A reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*) é um processo industrial amplamente utilizado para maximizar a produção de hidrogênio de alta pureza e diminuir o nível de monóxido de carbono, que é tóxico e atua como veneno em vários catalisadores (QUERINO *et al.*, 2005). O hidrogênio de alta pureza pode ser usado diretamente em vários processos industriais, tais como na hidrogenação e na reforma do nafta, além da síntese da amônia, cujos catalisadores são susceptíveis ao envenenamento por monóxido de carbono. Além disso, nos últimos anos, essa reação tem sido considerada como uma etapa fundamental na geração de energia pelas células a combustível (QUERINO *et al.*, 2005). Esse insumo pode ser obtido a partir da reforma de diferentes matérias primas tais como gás natural, metanol e etanol. A reforma desses compostos, independentemente da rota, produz uma mistura de monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio e metano (FARIAS *et al.*, 2010). Desta forma, para a produção de hidrogênio de alta pureza se faz necessário a utilização de outra unidade industrial, em que o monóxido de carbono é convertido a dióxido de carbono, pela reação de WGSR em duas etapas, sendo esse produto posteriormente retido numa coluna de adsorção. Além desta reação, a produção do gás envolve uma etapa preliminar de remoção dos compostos de enxofre, presente na matéria prima, que podem envenenar o catalisador da reforma e da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (COSTA *et al.*, 2002).

A reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água, mostrada na Equação 1, é reversível e exotérmica, sendo favorecida por baixas temperaturas e

excesso de água. Entretanto, para alcançar velocidades de reação economicamente viáveis, do ponto de vista de aplicação industrial, são necessárias altas temperaturas. Por isso, a reação ocorre em duas etapas, em processos industriais: a primeira realizada em altas temperaturas (*High Temperature Shift*, HTS) e a outra em condições termodinamicamente favoráveis, em baixas temperaturas (*Low Temperature Shift*, LTS) (QUERINO *et al.*, 2005 e COSTA *et al.*, 2002). As duas etapas diminuem a concentração de monóxido de carbono, na saída, para teores inferiores a 1% (LADEBECK *et al.*, 2003).



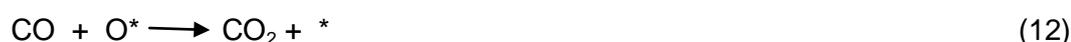
Desde o início da década de 40, a WGS tem desempenhado um papel importante na produção industrial de hidrogênio (LADEBECK *et al.*, 2003). Neste período, eram utilizados reatores com vários leitos contendo catalisadores de óxido de ferro e óxido de cromo, reduzindo o nível de monóxido de carbono para valores inferiores a 1%. O gás de síntese produzido era purificado pela metanação do monóxido de carbono residual. Essa etapa tem a desvantagem de consumir hidrogênio, mas é necessária para eliminar traços de monóxido de carbono, que atua como veneno nos catalisadores usado na síntese de amônia e em outros processos (ANDERSSON *et al.*, 2008). No final de 1950, esses leitos catalíticos foram substituídos por dois leitos, um constituído por catalisadores contendo óxido de ferro e cromo e outro formado por catalisadores contendo óxido de cobre. A reação com dois leitos reduziu o nível de monóxido de carbono de 3000 para 4000 ppm (LADEBECK *et al.*, 2003).

Os catalisadores comerciais, empregados na reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d' água em altas temperaturas, são baseados em ferro

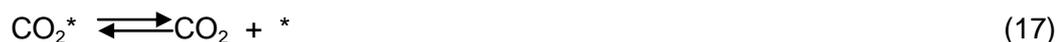
e cromo e possuem uma série de vantagens como baixo custo, estabilidade térmica e resistência a venenos. Esses catalisadores são comercializados na forma de hematita (α - Fe_2O_3), são estáveis sob condições atmosféricas e são reduzidos no próprio reator, para dar origem à magnetita (Fe_3O_4) que é a fase ativa (COSTA *et al.*, 2002; QUERINO *et al.*, 2005; PEREIRA *et al.*, 2008 e JUNIOR *et al.*, 2005). Apesar do baixo custo e resistência contra diversos venenos, os catalisadores de óxido de ferro dopado com cromo mostram uma perda de atividade, em processos industriais, assim como restrições ambientais e à saúde humana, relacionadas ao seu manuseio e descarte devido à toxidez dos compostos de cromo (COSTA *et al.*, 2002; QUERINO *et al.*, 2005; PEREIRA *et al.*, 2008; JUNIOR *et al.*, 2005 e ARAÚJO *et al.*, 2000). Os catalisadores baseados em cobre são susceptíveis ao envenenamento pelo enxofre e à sinterização (COSTA *et al.*, 2002 e QUERINO *et al.*, 2005).

2.4.2 Mecanismo da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d' água

Os mecanismos da reação de deslocamento de monóxido de carbono foram estudados por vários autores (KOCHLOEFL, 1997; BARBIER *et al.*, 1994) que, com base nos resultados cinéticos, propuseram dois tipos de mecanismos. O primeiro deles, o mecanismo regenerativo ou de oxidação-redução, considera que a água oxida a superfície e o monóxido de carbono reduz a superfície oxidada do catalisador, fazendo com que ela retorne a seu estado original (LADEBECK *et al.*, 2003). As Equações 11 a 12 descrevem esse mecanismo, em que * é o sitio ativo nos catalisadores metálicos.



O mecanismo associativo envolve a adsorção ou dissociação da água, que forma um grupo hidroxila ativo que, posteriormente, se combina com o monóxido de carbono adsorvido, e reduzido no sítio metálico, para formar um intermediário que se decompõem em dióxido de carbono e água (LADEBECK *et al.*, 2003). As Equações 13 a 18 descrevem esse mecanismo, em que * é o sítio ativo nos catalisadores metálicos.



Com base na adsorção e dessorção de monóxido e dióxido de carbono pelo catalisador baseado em ferro e cromo, TINKLE *et al.* (1987) concluíram que, na WGS em altas temperaturas, conduzida sobre esse catalisador procede via o mecanismo regenerativo. Neste caso, os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} localizados nos sítios octaédricos na magnetita sofrem um processo redox, que pode dissociar completamente a água para formar hidrogênio e oxigênio adsorvidos. A dissociação da água provoca a oxidação dos centros octaédricos Fe^{2+} e Fe^{3+} liberando hidrogênio. Os sítios oxidados pela água são reduzidos pelo monóxido carbono para formar dióxido de carbono (SMITH *et al.*, 2010; LADEBECK *et al.*, 2003 e SALMI *et al.*, 1988).

Entretanto, o mecanismo da reação conduzida sobre catalisadores baseados em cobre ainda é muito discutido. A composição do catalisador, as suas propriedades de superfície e as condições da reação desempenham um papel importante no mecanismo.

A maioria dos autores propõe o mecanismo regenerativo, no qual está envolvido um processo redox sobre os catalisadores de cobre. Nesse caso, a reação ocorre entre a superfície do cobre e a água, em que o catalisador de cobre reduzido pelo monóxido de carbono é rapidamente oxidado pela água (SMITH *et al.*, 2010 e LADEBECK *et al.*, 2003).

2.4.3 Aspectos termodinâmicos da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d' água

A reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d' água é exotérmica e, portanto, as altas conversões são favorecidas em baixas temperaturas.

A constante de equilíbrio, K_p , dessa reação é quase oitenta vezes maior quando a temperatura diminui de 600 para 200 °C. Em temperaturas entre 315 e 480 °C, o valor de K_p pode ser calculado pela Equação 19, em que T é a temperatura em Kelvin.

$$K_p = [(4577,8/ T) - 4,33] \quad (19)$$

O teor de água tem uma forte influência na conversão do monóxido de carbono. A água que entra no reator de WGS pode ser variada através do controle da quantidade adicionada ao reformador ou por sua adição, antes ou entre as fases da reação de WGS. Por outro lado, a concentração de hidrogênio e de monóxido e dióxido de carbono determina as limitações termodinâmicas (LADEBECK *et al.*, 2003 e SOUZA *et al.*, 2001).

A partir das perspectiva termodinâmica e eficiência da reação WGS é maximizado em baixa temperatura, alta concentração de água e uma baixa concentração de hidrogenio.

Sob condições adiabáticas, a conversão em um único leito de catalisador é termodinamicamente limitada. No decorrer da reação, a transferência de calor para o sistema aumenta a temperatura da reação, restringindo a conversão. Desta forma, essa limitação pode ser atenuada pelo uso de dois leitos ou mais, para tirar proveito das vantagens cinéticas e termodinâmicas da reação (LADEBECK et al., 2003).

2.4.3 Catalisadores usados na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água

2.4.3.1 Catalisadores baseados em ferro empregados na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água

A última geração de catalisadores da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, em altas temperaturas, é baseada na composição clássica (óxido de ferro contendo óxido de cromo, na faixa de 8-14%), mas com a adição de pequenas quantidades de cobre, resultando em catalisadores mais ativos e seletivos. SOUZA, *et al.* (1998) investigaram o papel do cobre nos desempenhos de catalisadores de óxido de ferro contendo cromo na reação HTS. Os catalisadores de Fe-Cr-Cu foram avaliados em 370 °C, sendo observados valores de atividade próximos e seletividades mais altas, em relação ao catalisador comercial baseado em ferro e cromo. Observou-se que a presença do cobre favorece as modificações texturais (má cristalização e áreas superficiais específicas elevadas, sob as condições da reação) e estruturais, com a razão de Fe^{2+}/Fe^{3+} próxima ao valor estequiométrico da magnetita, além de favorecer a formação da magnetita.

Foi observado (PARRAVANO, 1967; KUNDU *et al.*, 1988) que a estabilidade e atividade dos catalisadores baseados em ferro estão correlacionadas com a estrutura cristalina do óxido de ferro, tais como a hematita e a magnetita. A magnetita é mais ativa na reação WGS que a hematita, uma vez que a energia de ativação da reação conduzida sobre a magnetita é mais baixa que na reação conduzida sobre a hematita. O cristal de magnetita possui uma estrutura de espinélio cúbico invertido, enquanto a hematita possui uma estrutura hexagonal. Desta forma, a imperfeição do espinélio permite que o cromo seja incorporado nos sítios do ferro na magnetita, provocando uma baixa sinterização da fase ativa nos catalisadores de magnetita, em relação ao da hematita na mesma condição de operação (LIU *et al.*, 2005). Além disso, na magnetita os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} localizados nos sítios octaédricos, participam de um processo redox que pode dissociar completamente a água para formar hidrogênio e oxigênio adsorvidos, nas condições de reação. A dissociação da água causa a oxidação dos centros octaédricos, liberando hidrogênio e os sítios do óxido de ferro oxidados pela água são reduzidos pelo monóxido de carbono que é transformado no dióxido de carbono, completando o ciclo catalítico (SALMI *et al.*, 1988). Desta forma, os catalisadores empregados em alta temperatura (HTS) são comercializados na forma de hematita, que é estável sob condições atmosféricas e são reduzidos *in situ* dando origem a magnetita, que é a fase ativa. A redução é realizada com o gás de processo (uma mistura com composição de cerca de 10% CO , 10% CO_2 , 60% H_2 e 20% N_2) como representado nas Equações 20 e 21 (RHODES *et al.*, 2002).



A redução com hidrogênio (Equação 21) é moderadamente exotérmica e deve ser controlada para evitar a produção de ferro metálico, uma vez que ele pode promover reações indesejáveis tais como metanação, reação de desprotocionamento de monóxido de carbono e a síntese de Fischer-Tropsch. Em plantas industriais, grandes quantidades de vapor são adicionadas no gás de alimentação para inibir a formação do ferro metálico, implicando em um alto custo operacional. Para o controle da redução, foi proposta uma expressão empírica (Equação 22) em termos do fator de redução (R), que indica as condições da composição do gás usado na redução dos catalisadores (RHODES *et al.*, 2002). Em plantas industriais, o valor típico do fator de redução deve ser inferior a 1,2; em valores superiores a 1,6, observa-se um excesso de redução (SMITH *et al.*, 2010).

$$R = \{ [CO] + [H_2] / [CO_2] + [H_2O] \} \quad (22)$$

2.4.3.2 Catalisadores baseados em cobre empregados na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água

Os catalisadores de óxidos mistos, do tipo CuO-ZnO, CuO-ZnO-Al₂O₃ e CuO-ZnO-Cr₂O₃, têm sido amplamente utilizados em processos comerciais, desde o início da década de 60, na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. Esses sistemas geralmente são empregados em baixas temperaturas, na faixa de 180-200°C. Os óxidos de zinco e cromo são geralmente utilizados como estabilizadores estruturais e promotores e o óxido de alumínio, embora inativo na reação, é adicionado para aumentar a dispersão metálica (LI *et al.*, 2000). O catalisador baseado em cobre

requer redução, assim como o catalisador baseado em ferro. O óxido de cobre presente no precursor é reduzido com o fluxo de hidrogênio diluído, como mostra a Equação 23.



Pelo fato dessa reação ser altamente exotérmica, devem ser tomadas algumas precauções, pois o aumento da temperatura poderá causar a sinterização do catalisador. GINES *et al.* (1997) relataram um estudo detalhado sobre a influência dos métodos de preparação sobre a atividade e sensibilidade do catalisador. Na precipitação realizada em condições alcalinas, os compostos de zinco precipitaram antes que os compostos de cobre e foram formadas muitas partículas pequenas; conseqüentemente, foram obtidos cristais de tamanhos pequenos. Por outro lado, quando a precipitação foi realizada em meio ácido, os compostos de cobre precipitaram antes dos compostos de zinco formando catalisadores com cristais maiores, levando a uma baixa atividade e um tempo de vida útil menor. Concluiu-se que, para obter catalisadores com alta estabilidade e atividade, os cristais de cobre devem ser os menores possíveis e estarem bem dispersos no suporte (SHIDO *et al.*, 1991).

2.4.3.3 Catalisadores alternativos para reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água conduzida em alta temperatura

A reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR) é um processo bem estabelecido industrialmente. Os catalisadores usados comercialmente nesta reação possuem as vantagens de serem preparados a partir de matérias primas de

baixo custo. Entretanto, devido à toxidez dos compostos de cromo, há um interesse pelo desenvolvimento de catalisadores alternativos.

Numa tentativa de substituir o cromo pelo alumínio, em catalisadores de HTS, ARAÚJO *et al.*, (2000) estudaram catalisadores de óxido de ferro contendo alumínio e cobre. Essa pesquisa mostrou que a adição de pequenas quantidades de cobre aumentava a atividade do catalisador, levando a valores de atividades similares ou superiores aos catalisadores comerciais contendo óxido de cromo como promotor. Outros promotores, tais como vanádio, tório e cobalto foram também estudados em substituição ao cromo, em catalisadores de óxido de ferro (COSTA *et al.*, 2002; JUNIOR *et al.*, 2005 e PEREIRA *et al.*, 2007). Esses estudos mostraram que a adição de vanádio aumenta a área superficial específica e a atividade do óxido de ferro, pois o vanádio estabiliza o Fe^{3+} na estrutura, favorecendo o ciclo redox Fe^{3+} e Fe^{2+} durante a reação e evita a formação de ferro metálico, que desativa o catalisador (JUNIOR *et al.*, 2005). Por outro lado, o estudo dos catalisadores contendo tório e cobre mostrou um aumento da atividade do catalisador baseado em magnetita. Neste sólido o cobre age como promotor estrutural enquanto o tório previne a sinterização e a produção de ferro metálico que pode catalisar reações indesejáveis (COSTA *et al.*, 2002). Também foi investigada a presença de cobalto em catalisadores de óxido de ferro, observando-se que a sua presença aumentava a atividade catalítica, quando comparado com o óxido de ferro puro; neste caso, o cobalto atuava como promotor textural, aumentando a área superficial específica e evitando a sinterização durante a reação (PEREIRA *et al.*, 2007).

Outros catalisadores alternativos, com formulações diferentes daquelas usadas comercialmente, também têm sido investigados. Catalisadores contendo metais nobres, tais como platina, paládio, ródio ou ouro, depositados sobre óxidos de cério, lantânio, magnésio, alumina, titânio, tório e zircônio, por exemplo, têm se mostrado atrativos para

essa reação. UTAKA *et al.*, (2003) relataram que catalisadores do tipo $\text{Ru/V}_2\text{O}_3$, em temperaturas acima de 450°C , mostram alta atividade na WGS. Os autores estudaram o comportamento de catalisadores de rutênio suportado sobre diferentes óxidos e o óxido de vanádio apresentou o melhor desempenho (UTAKA *et al.*, 2003).

Nos últimos anos, o óxido de cério e a platina têm sido exaustivamente estudados e têm desempenhado um papel importante nas pesquisas relacionadas com a reação WGS. FARIAS *et al.*, (2010) investigaram a adição de vanádio e magnésio em platina suportada em óxido de cério. A adição de magnésio aumentou a atividade e a estabilidade do catalisador e também aumentou a redução da céria, favorecendo a criação de grupos OH, que são considerados sítios ativos para WGS. A adição de vanádio aumentou a atividade da reação (FARIAS *et al.*, 2010).

QUERINO *et al.* (2005), por outro lado, estudaram o efeito do cério nas propriedades de catalisadores de platina suportado em zircônia. Foi observado que a platina suportado em zircônia pura ou dopado com cério apresenta atividade mais alta na WGS em alta temperatura, em comparação com o catalisador comercial.

2.4.3.4 Catalisadores alternativos para a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água conduzida em baixa temperatura

O catalisador ($\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$) empregado comercialmente na WGS em baixa temperatura apresenta diversos inconvenientes, tais como a facilidade de sinterização do cobre, exigindo muitos cuidados na sua ativação, antes do uso. Portanto, vários

pesquisadores buscam desenvolver catalisadores mais ativos na WGSR em baixa temperatura (LI *et al.*, 2008).

IDAKIEV *et al.* (2005) e TABAKOVA *et al.* (2000), por exemplo, relataram a alta atividade dos catalisadores de ouro suportado em zircônia. NAGAI *et al.* (2006), por sua vez, estudaram catalisadores nanoestruturados de níquel e molibdênio, observando que a atividade por área dos catalisadores estudados eram mais elevada que a atividade de um catalisador comercial. Li, *et al.* (2008) investigaram a influência da fase cristalina da zircônia no desempenho de catalisadores de ouro suportado em zircônia, verificando que nanopartículas de ouro suportado em zircônia na fase monoclinica eram mais ativas do que na fase tetragonal. Também foi observado que os sítios associados a nanopartículas de ouro metálico exibiram uma atividade mais elevada que aqueles associados às espécies Au⁺. IIDA *et al.* (2006) estudaram catalisadores de platina suportado em óxido de titânio (rutilo e anatase), zircônia e alumínio, observando que a interação entre o suporte e o metal afeta a atividade catalítica nesta reação, ao invés de apenas o grau de dispersão de platina.

Recentemente, Fuentes *et al.* (2011) estudaram catalisadores de cobre e níquel, obtidos a partir de precursores hidrotalcitas, observando que todos os catalisadores baseados em hidrotalcitas foram ativos nesta reação e seletivos a dióxido de carbono. A atividade de catalisadores baseados em níquel foram superiores àquelas dos sistemas baseados em cobre e aumentou com a quantidade de níquel no sólido; por outro lado, a atividade dos catalisadores baseado em cobre aumentou com a quantidade de zinco, que aumentou a atividade do cobre por um efeito sinérgico.

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PROCEDÊNCIA DOS MATERIAIS UTILIZADOS

Na preparação dos catalisadores do tipo perovskita ($\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$), nas suas caracterizações e na avaliação dos seus desempenhos catalítico, foram utilizadas os produtos comerciais mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Materiais e procedência utilizados na preparação e caracterização dos catalisadores.

MATERIAIS	PROCEDÊNCIA
Acido cítrico - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ pa	Sigma-Aldrich Chemie
Nitrato de cobalto II hexahidratado - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pa	Sigma-Aldrich Chemie
Nitrato de ferro II nonahidratado - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ pa	Sigma-Aldrich Chemie
Nitrato de lantânio III hexahidratado - $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pa	Sigma-Aldrich Chemie
Nitrogênio (99,999%)	Linde
Ar sintético (20% O_2 / 80% N_2)	Linde
Hidrogênio (99,999%)	Linde
Mistura (13,8% H_2 , 7,9% CO , 6,2% CO_2 , 72,1% N_2)	Linde
Mistura (10,06% H_2 / 89,94% N_2)	Linde

3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os óxidos mistos do tipo perovskita $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0$) foram preparados utilizando o método de complexação (Araujo *et al.*, 2005). Foram empregadas soluções aquosa de nitrato de lantânio ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) como sais de partida e ácido cítrico, como agente complexante. As soluções dos íons metálicos (lantânio, ferro e cobalto) foram preparadas para obter uma relação de La:Fe:Co de $1:(1-x):x$ em que x é o grau de substituição parcial do cobalto. A solução de ácido cítrico foi preparada de modo que a relação de quantidade de matéria do ácido e a quantidade de matéria total dos metais fosse igual a 1 ($n \text{ ácido} / n \text{ La:Co:M} = 1$). As soluções foram colocadas em um reator de vidro pyrex de 1L de capacidade. Inicialmente, foram colocadas as soluções dos íons metálicos e depois a do ácido cítrico, pois esse possibilitava o arraste dos íons para dentro da estrutura. O pyrex foi envolvido com uma cinta de aquecimento a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e colocado em um banho termostático a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ com o auxílio de duas bombas de vácuo para a eliminação da água. O arranjo experimental utilizado na síntese está representado na Figura 3.1. Os materiais obtidos foram secos a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, ao ar, por 96 h. Em seguida, as amostras foram maceradas e aquecidas ao ar até $250 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma velocidade de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, por 1h e, posteriormente, aquecidas ao ar até $600 \text{ }^\circ\text{C}$. com uma velocidade de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, permanecendo nesta temperatura por 4 h.

A Tabela 3.2 mostra a relação das amostras, o seu grau de substituição e os nomes usados para identificá-las.

Tabela 3.2 Relação das amostras, seu grau de substituição e os nomes usados para identificá-las.

Amostras	Grau de substituição (x)	Código
$\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$	0,0	LaFeO_3
$\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$	0,1	$\text{LaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$
$\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$	0,3	$\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$
$\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$	0,5	$\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$
$\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$	0,7	$\text{LaFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$
$\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$	0,9	$\text{LaFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$
$\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$	1,0	LaCoO_3



Figura 3.1 Arranjo experimental utilizado na síntese das perovskitas pelo método de citrato.

3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS

3.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) foram obtidos usando um espectrofotômetro NICOLET MAGNA – IR 560, na faixa espectral de 4000 – 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} ; foram acumulados 32 espectros.

Para a obtenção dos espectros FTIR, foram preparadas pastilhas dos precursores e das perovskitas antes e após a calcinação. As amostras foram diluídas em brometo de potássio (3%) e compactados em uma prensa hidráulica, sob pressão de 20 kN, durante 2 min. Os discos obtidos, com diâmetros de 13 mm, foram colocados diretamente no espectrofotômetro com auxílio de um porta amostra.

O aparelho utilizado pertence ao Instituto Nacional de Tecnologia (Rio de Janeiro, RJ).

3.3.2 Fluorescência de Raios X

A composição química das amostras foi determinada por meio de fluorescência de raios X. A amostra foi pesada, na forma de pastilha e analisada em um equipamento da Rigaku modelo RIX-3100.

O aparelho utilizado pertence ao Instituto Nacional de Tecnologia (Rio de Janeiro, RJ).

3.3.4 Difração de raios X

As fases das estruturas cristalinas dos catalisadores tipo perovskita foram identificadas, por meio de difração de raios X (DRX), utilizando as amostras calcinadas a 600 °C. As análises foram conduzidas em um equipamento da Shimadzu modelo XD3A, empregando uma radiação de $\text{CuK}\alpha$ de comprimento de onda de 1,5420 Å, filtro de níquel, corrente de 30 mA e voltagem igual 40 kV. Os experimentos foram realizados em um intervalo de varredura de 10 a 100 graus com velocidade de 2 graus min^{-1} . Nas análises foi empregado o método do pó, em que a amostra, sem nenhum tratamento prévio, foi colocada em uma placa de vidro e compactada com o auxílio de uma lâmina de vidro.

3.3.4 Medida de área superficial específica

As áreas superficiais específicas (S_g) dos catalisadores tipo perovskita foram medidas pelo método de Brunnauer, Emmett e Teller (BET) utilizando um equipamento da Micromeritics modelo ASAP 2020, com adsorção de nitrogênio. Antes das medidas, as amostras foram aquecidas a 100 °C, por 24 h. Após essa etapa, as amostras foram pesadas (cerca de 500 mg) em uma cela de vidro e submetidas a um tratamento *in situ* a 350 °C com uma pressão mínima de 150 μmHg , para remover as possíveis impurezas presentes nas amostras. A adsorção foi realizada à temperatura do nitrogênio líquido (-196°C) utilizando o nitrogênio como adsorvato.

O aparelho utilizado pertence ao Instituto Nacional de Tecnologia (Rio de Janeiro, RJ).

3.3.5 Redução à temperatura programada

O perfil de redução das amostras foi obtido através da técnica de redução à temperatura programada (TPR), utilizando um equipamento Micromeritics modelo Auto Chem II. As análises foram conduzidas utilizando cerca de 50 mg da amostra, que foi colocada em um microreator de quartzo e tratada por 30 min, sob fluxo de nitrogênio (50 mL min⁻¹) a 150 °C, com velocidade de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Em seguida, as amostras foram resfriadas até atingir a temperatura ambiente, com um posterior aquecimento até 1000 °C, com uma velocidade de 10 °C.min⁻¹, sob fluxo de uma mistura redutora de 10% H₂/N₂ com uma vazão de 50 min.mL⁻¹.

O aparelho utilizado pertence ao Instituto Nacional de Tecnologia (Rio de Janeiro, RJ).

3.3.6 Microscopia eletrônica de Varredura

Nas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras foram dispersas em uma fita de carbono disposta sobre um porta amostra de alumínio. Em seguida, as amostras foram recobertas por uma fina camada de uma liga de paládio e ouro para propiciar a condutividade adequada das amostras, para a geração de imagem. Esse recobrimento foi conduzido em um equipamento da Emitech. As imagens foram obtidas em um microscópio FEI-INSPECT-S50, operando com uma potência de 20 kV, com filamento de tungstênio e acoplado a uma câmara de CCD e um detector de EDS.

O aparelho utilizado pertence ao Instituto Nacional de Tecnologia (Rio de Janeiro, RJ).

3.3.7 Espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta e visível

A espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta e visível (DRS UV-vis) permitiu identificar qualitativamente as espécies químicas presentes nos catalisadores tipo perovskita $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$. As análises foram conduzidas em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 500, na faixa de 180nm - 800nm, equipado com um acessório de refletância difusa (Harrick). Os espectros foram obtidos na temperatura ambiente e a linha de base utilizada foi de sulfato de bário.

O aparelho utilizado pertence ao Instituto Nacional de Tecnologia (Rio de Janeiro, RJ).

3.3.8 Medida de Atividade Catalítica

O desempenho dos catalisadores tipo perovskita ($\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$) foi avaliado utilizando um sistema reacional, cujo esquema está ilustrado na Figura 3.2. O arranjo experimental utilizado pertence ao Instituto Nacional de Tecnologia (Rio de Janeiro, RJ).

Nos experimentos, utilizou-se um reator de leitor fixo de quartzo com um diâmetro interno de 13 mm. O leito catalítico foi preenchido com lã de quartzo na parte inferior do reator, com o intuito de evitar o arraste das partículas dos catalisadores durante o ensaio. Usou-se uma massa de catalisador de 0,15 g, diluída em carvão de silício na proporção catalisador/SiC de 1/5 com o fim de evitar gradientes de temperatura no leito, uma vez que a reação é exotérmica. O reator foi colocado em um forno com um termopar, para o controle da temperatura do forno. Antes da reação, a amostra foi reduzida sob fluxo de hidrogênio (99,99%) a 600 °C por 1h. Após a redução, o catalisador foi resfriado sob fluxo de nitrogênio até à temperatura de trabalho desejada. Em seguida, a mistura

reacional foi admitida ao reator. A composição seca do gás reacional era de 7,9% CO, 13,8% H₂, 6,2% CO₂ e 72,1% N₂ e a composição química foi ajustada pela adição de água, fornecida por um saturador mantido a 71 °C. Dessa forma, a composição da mistura reacional usada era composta por 7,9% CO, 13,8% H₂, 6,2% CO₂ e 72,1% N₂ e H₂O, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

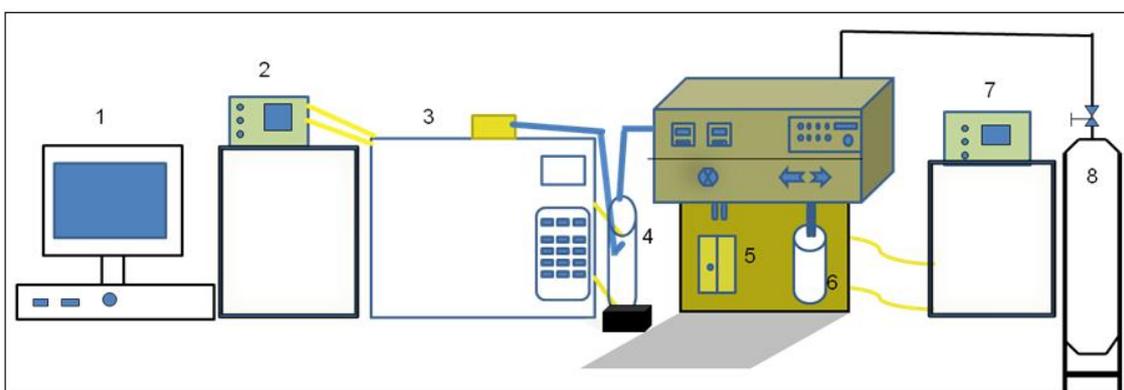


Figura 3.2. Esquema ilustrativo do teste catalítico usado na avaliação do desempenho dos catalisadores do tipo perovskita LaFe_{1-x}Co_xO₃ (0,0 ≤ x ≤ 1,0). (1) Computador, (2) Banho termostático com uma mistura criogênica etilenoglicol/água, (3) Cromatógrafo a gás, (4) Condensador, (5) Forno, (6) Saturador, (7) Banho termostático com água, (8) Linha de gás de processo.

Foram realizados diferentes experimentos a fim de estudar o comportamento dos catalisadores. Inicialmente, verificou-se o desempenho de cada amostra em diferentes temperaturas na faixa entre 250–600°C, com variação de 50°C. Foi também, determinada a velocidade de reação, usando diferentes valores de massa e a vazão total da mistura reacional, como mostrado na Tabela 3.3, para garantir o registro dos dados em condição diferenciais, ou seja, com conversões de monóxido de carbono inferiores a 15%.

Tabela 3.3. Valores de massa e vazão total da mistura reacional da das amostras

Amostras	Massa (g)	Fluxo (mL/min)
LaCoO ₃	70,3	90
LaFe _{0,9} Co _{0,1} O ₃	200,2	60
LaFe _{0,7} Co _{0,3} O ₃	200,3	60
LaFeO ₃	250,2	60

Investigou-se, também, a estabilidade das amostras. Nesse caso, foram realizados testes de desativação acelerada, ou seja, com níveis elevados de conversão próximo ao equilíbrio. Esses ensaios foram realizados a 400 °C por um período total de 6 h, sendo feitas amostragens a cada 15 min. Em todos os casos, os gases efluentes do reator passaram por um condensador para garantir a remoção da água e, em seguida, foram analisados em um cromatógrafo Agilent modelo 6890N, equipado com um detector TCD, uma coluna empacotada (HayeSep Q) e uma peneira molecular. As condições de análise do cromatógrafo foram: temperatura da coluna a 75 °C; temperatura do detector de condutividade térmica (TCD) de 200°C; temperatura da injeção de 200 °C; volume do loop de amostragem de 0,5 µL e a vazão do gás (hélio) foi de 14,9 mL/min

A conversão de monóxido de carbono e a velocidade da reação foram definidas de acordo com a Equações 24 e 25 respectivamente.

$$X_{CO} (\%) = \left(1 - \frac{\text{mols de CO na saída}}{\text{mols de CO na entrada}} \right) \times 100 \quad (24)$$

$$r_{CO} = \frac{F_{CO} (\text{fluxo molar de CO na entrada da reação}) \cdot X_{CO} (\text{conversão de CO})}{W (\text{massa do catalisador}) \cdot 100} \quad (25)$$

4.0 Resultados e discussão

4.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier dos precursores e dos catalisadores são mostrados na Figura 4.1 e 4.2, respectivamente.

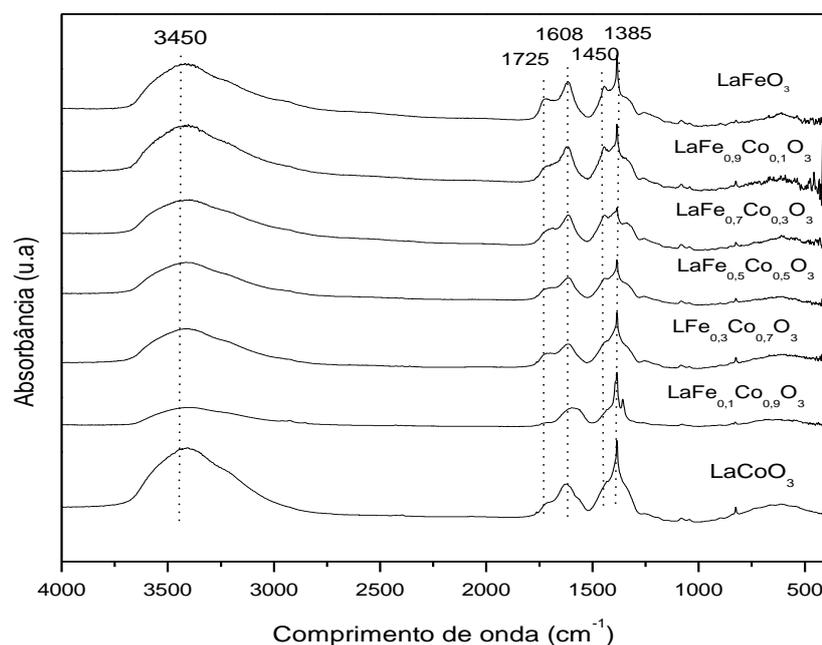


Figura 4.1. Espectros de FTIR dos precursores das perovskitas do tipo $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$.

No caso dos precursores, observa-se a presença de uma banda larga na faixa de 3700 a 3100 cm^{-1} , associada às vibrações de estiramento da ligação O-H e uma banda em cerca de 1608 cm^{-1} , atribuída à ligação H-OH, em superposição com a banda de estiramento assimétrico da carbonila (PREDOANA *et al.*, 2007 e ESCALONA *et al.*, 2010). As bandas em 1725 e na faixa de 1685 - 1605 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento assimétrico da ligação C=O do grupo -COOH do ácido carboxílico. As

bandas em 1450 e 1395 cm^{-1} correspondem às vibrações do estiramento simétrico do grupo carboxilato (PREDOANA *et al.*, 2007; WORAYINGYONG *et al.*, 2008 e ESCALONA *et al.*, 2010). A banda em 1385 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação N-O dos íons nitrato (SEONG HO LEE *et al.*, 2004; WORAYINGONG *et al.*, 2008; NEWTON *et al.*, 2010 e PECCHI *et al.*, 2009).

Nos espectros das perovskitas (Figura 4.2, 4.3 e 4.4), as bandas referentes às vibrações dos grupos carboxílicos e espécies nitrato não foram observadas, indicando a remoção completa dessas espécies, durante a etapa de calcinação. Por outro lado, observa-se a presença das bandas da fase perovskita, na faixa de 670 a 400 cm^{-1} . De acordo com MERINO *et al.* (2006), o comportamento vibracional destes materiais é muito complexo, considerando que sua rede cristalina é construída por dois poliedros metal-oxigênio distintos, um dos quais contém cátions metálicos de diferentes cargas e tamanhos. Por outro lado, a distorção da simetria observada em muito desses materiais permite a previsão da complexidade dos espectros. Uma vez que ambos os cátions B e B' estão presentes como unidades octaédricas de construção BO_6 e $\text{B}'\text{O}_6$, pode-se esperar fortes vibrações da ligação entre eles. A ligação entre estas unidades envolve cátions metálicos com estados de oxidação entre +3 e +6 e são inquestionavelmente mais fortes do que aquelas pertencentes às unidades A-O dodecaordenadas. Esse argumento sugere que as unidades BO_6 se comportam como grupos quase isolados, dominando o comportamento espectroscópico do material. Em alguns casos, se a carga e/ou a massa dos cátions B e B' forem significativamente diferentes, pode-se distinguir as vibrações de unidades BO_6 e $\text{B}'\text{O}_6$ (MERINO *et al.*, 2006 e LAVATA *et al.*, 2003). As bandas situadas na faixa de 400-670 cm^{-1} são associadas aos modos de estiramento do octaedro BO_6 . A banda próxima a 449 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações assimétricas de estiramento dos octaedros BO_6 , enquanto a banda em comprimento de onda em torno

de 601 cm^{-1} está associada às vibrações de estiramento simétrico desses octaedros (MERINO *et al.*, 2006).

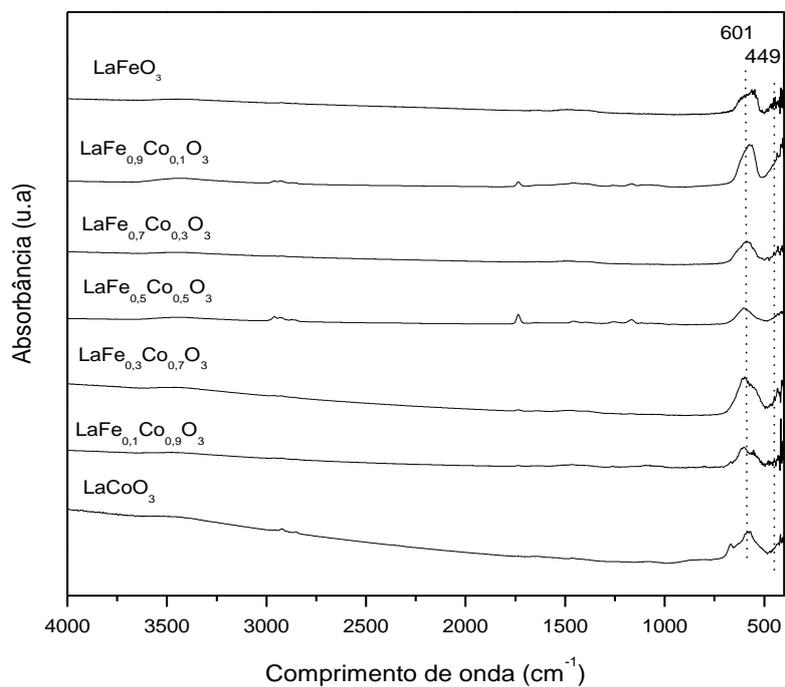


Figura 4.2. Espectro de FTIR dos precursores calcinados das amostras $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$.

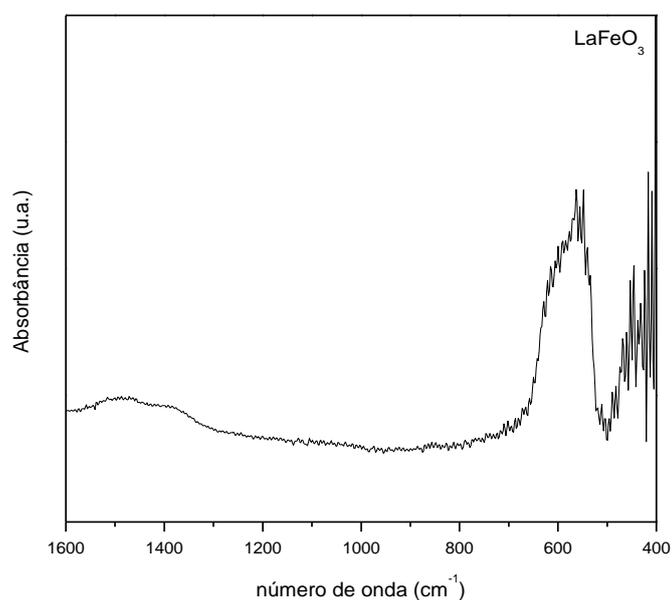


Figura 4.3. Espectro de FTIR ampliado dos precursores calcinados das amostras LaFeO_3 .

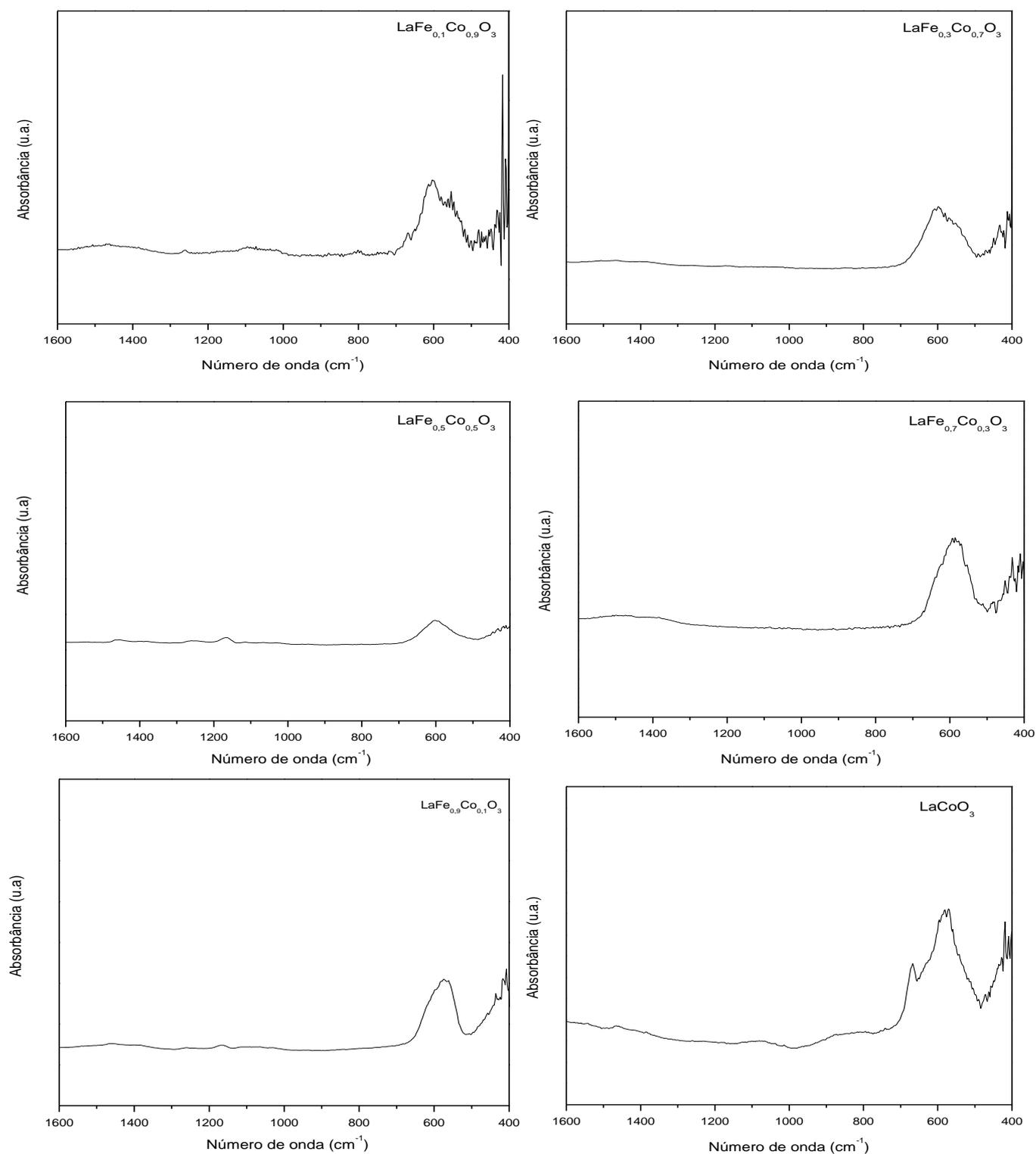


Figura 4.4. Espectros de FTIR ampliado dos precursores calcinados das amostras $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$.

4.2 Fluorescência de Raios X

Em trabalho anterior (ARAUJO *et al.*, 2005) foi observado que, no método de decomposição de precursores citrato, os cátions metálicos são incorporados quantitativamente no precursor, sem que perdas consideráveis sejam observadas. No entanto, os resultados de análise química das amostras mostrados na Tabela 4.1 não exibiram valores experimentais próximos aos esperados, em alguns casos. Esses resultados podem estar relacionados ao caráter semi-quantitativo da técnica de fluorescência de raios X.

Tabela 4.1. Resultados de análise química elementar por fluorescência de raios X dos catalisadores $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

Amostra	X (teórico)	Fe (1-x) (obtido)	Co (x) (obtido)
LaFeO_3	0	0,95	-
$\text{LaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	0,1	0,89	0,18
$\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$	0,3	0,72	0,25
$\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	0,5	0,52	0,43
$\text{LaFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$	0,7	0,28	0,63
$\text{LaFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$	0,9	0,16	0,86

4.3 Difração de raios X

A Figura 4.5 mostra os difratogramas dos óxidos do tipo perovskitas. Pode-se observar que todos os sólidos apresentam a estrutura típica de perovskita, com alta

crystalinidade e simetria bem definida. Os picos de difração das composições contendo lantânio, ferro e cobalto se apresentam em valores de 2θ intermediários em relação às perovskitas não substituídas LaFeO_3 e LaCoO_3 . Nos difratogramas, é possível observar uma leve alteração dos ângulos 2θ para valores maiores à medida que o ferro é substituído pelo cobalto, na estrutura .

As Tabelas 4.2 a 4.8 mostram os valores das distâncias interplanares e as fases identificadas nos sólidos. A Amostra LaFeO_3 apresentou estrutura com simetria ortorrômbica e grupo espacial Pnma, com parâmetros de rede de $a = 5,564\text{nm}$, $b = 7,849\text{nm}$ e $c = 5,551\text{nm}$ (JCPDS 37-1493). A Amostra LaCoO_3 apresentou estrutura com simetria romboédrica (JCPDS 48-0123) e grupo espacial R3C . De acordo com MERINO *et al.* (2006), as simetrias ortorrômbica e romboédrica podem ser facilmente identificadas pela análise do pico de difração de maior intensidade. Nas estruturas ortorrômbicas, o pico principal é simples mas, nas estruturas romboédricas, o pico é um dubleto. As Amostras LaFeO_3 , $\text{LaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ apresentaram estrutura do tipo ortorrômbica e as amostras $\text{LaFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$ e LaCoO_3 apresentam estrutura do tipo romboédrica. Além disso, nos difratogramas da série $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, foi possível observar que em todas as amostras a estrutura perovskita foi identificada como a única fase não sendo identificadas outras fases, tais como óxidos segregados, com exceção da amostra isenta de ferro que exibiu traços da fase La(OH)_3 em $31,58^\circ$ (JCPDS 83-2024). No entanto, devido aos limites da técnica, a existência de quantidades muito pequenas de fases segregadas, como os óxidos La_2O_2 , Fe_2O_3 e /ou Co_3O_4 , não pode ser negligenciada. Esses resultados estão em concordância com os resultados de FTIR, que também confirmaram a formação das estruturas de perovskitas.

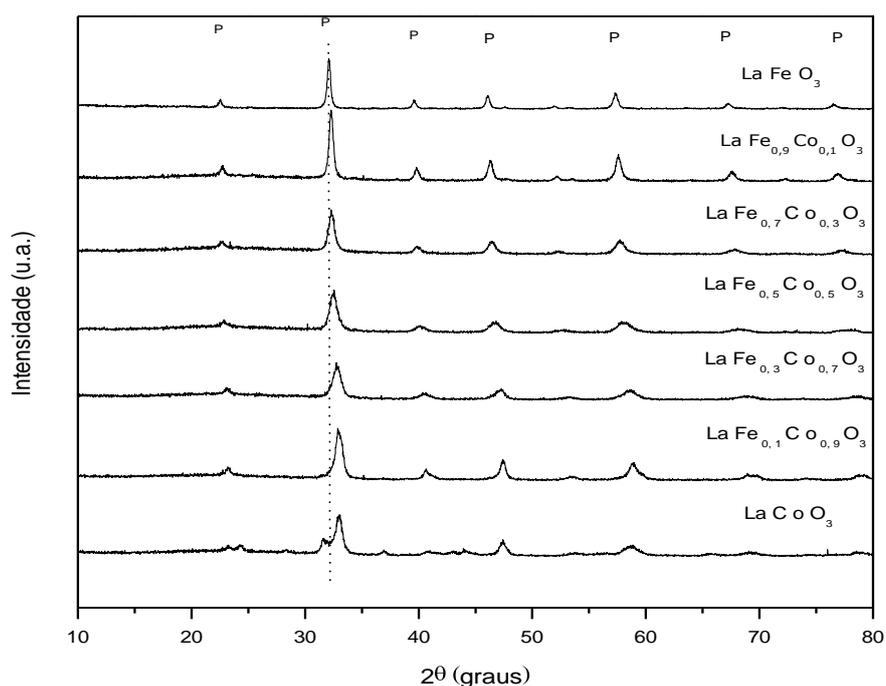


Figura 4.5. Difratogramas de raios X de perovskitas $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0$) preparados pelo método citrato.

Tabela 4.2. Valores de distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas de raios X (d_{exp}) e teóricas ($d_{\text{teórico}}$) e as fases identificadas na Amostra LaFeO_3 .

2θ (graus)	d_{exp} (Å) ($\pm 0,005$)	$d_{\text{teórico}}$ (Å) (Ficha JCPDS 37-1493)
22,48	3,9523	3,9301
32,2	2,7778	2,7785
39,56	2,2763	2,2699
45,96	1,9731	1,9656
52,26	1,7490	1,7572
57,26	1,6076	1,6040
67,3	1,3901	1,3892
76,36	1,2462	1,2423

Tabela 4.3. Valores de distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas de raios X (d_{exp}) e teóricas ($d_{\text{teórico}}$) e as fases identificadas na Amostra $\text{LaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$.

2θ (graus)	d_{exp} (Å) ($\pm 0,005$)	$d_{\text{teórico}}$ (Å)
		(Ficha JCPDS 37-1493)
22,62	3,9280	3,9301
32,2	2,7778	2,7785
39,56	2,2589	2,2699
45,96	1,9660	1,9656
52,26	1,7547	1,7572
57,26	1,5959	1,6040
67,3	1,3844	1,3892
76,36	1,2394	1,2423

Tabela 4.4. Valores de distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas de raios X (d_{exp}) e teóricas ($d_{\text{teórico}}$) e as fases identificadas na Amostra $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$.

2θ (graus)	d_{exp} (Å) ($\pm 0,005$)	$d_{\text{teórico}}$ (Å)
		(Ficha JCPDS 37-1493)
22,62	3,9280	3,9301
32,34	2,7658	2,7785
39,72	2,2146	2,2699
46,3	1,9595	1,9656
57,58	1,5994	1,6040
67,9	1,3792	1,3892
76,36	1,2293	1,2423

Tabela 4.5. Valores de distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas de raios X (d_{exp}) e teóricas ($d_{\text{teórico}}$) e as fases identificadas na Amostra $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$.

2θ (graus)	d_{exp} (Å) ($\pm 0,005$)	$d_{\text{teórico}}$ (Å)
		(Ficha JCPDS 37-1493)
22,8	3,8972	3,9301
32,34	2,7660	2,7785
40,36	2,2329	2,2699
46,62	1,9466	1,9656
58,06	1,5873	1,6040
68,38	1,3708	1,3892
77,48	1,2309	1,2423

Tabela 4.6. Valores de distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas de raios X (d_{exp}) e teóricas ($d_{\text{teórico}}$) e as fases identificadas na Amostra $\text{LaFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$.

2θ (graus)	d_{exp} (Å) ($\pm 0,005$)	$d_{\text{teórico}}$ (Å)
		(Ficha JCPDS 48-0123)
23,28	3,8179	3,8266
32,84	2,7250	2,6887
40,64	2,2182	2,2174
47,4	1,9164	1,9127
53,2	1,7203	1,7193
58,64	1,5730	1,5655
69,48	1,3517	1,3444
78,56	1,2167	1,2055

Tabela 4.7. Valores de distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas de raios X (d_{exp}) e teóricas ($d_{\text{teórico}}$) e as fases identificadas na Amostra $\text{LaFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$.

2θ (graus)	d_{exp} (Å) ($\pm 0,005$)	$d_{\text{teórico}}$ (Å) (Ficha JCPDS 48-0123)
23,12	3,8440	3,8266
32,66	2,7396	2,6887
40,5	2,2255	2,2174
47,22	1,9233	1,9127
58,52	1,5759	1,5655
68,84	1,3627	1,3444
77,8	1,2267	1,2055

Tabela 4.8. Valores de distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas de raios X (d_{exp}) e teóricas ($d_{\text{teórico}}$) e as fases identificadas na Amostra LaCoO_3 .

2θ (graus)	d_{exp} (Å) ($\pm 0,005$)	$d_{\text{teórico}}$ (Å)	Ficha JCPDS
23,36	3,8440	3,8266	48-0123
31,58	2,8308	2,8349	83-2034
32,98	2,7138	2,6887	48-0123
40,82	2,2088	2,2174	48-0123
47,4	1,9164	1,9127	48-0123
58,66	1,5725	1,5655	48-0123
69,16	1,3572	1,3444	48-0123
78,26	1,2206	1,2055	48-0123

4.4 Medida de área superficial específica

As medidas das áreas superficial específica das amostras obtidas são mostradas na Tabela 2.5. Pode-se observar que o grau de substituição não influenciou significativamente nos valores de área superficial específica. Observa-se que a perovskita baseada apenas em ferro ou cobalto mostrou uma área superficial específica de 17 e 3,5 m².g⁻¹, respectivamente. No entanto, nas perovskitas em que o ferro foi parcialmente substituído por cobalto, observou-se uma lenta e gradativa diminuição da área superficial específica com a adição de teores crescentes de cobalto.

Tabela 4.9. Valores de área superficial específica (Sg) dos óxidos LaFe_{1-x}Co_xO₃.

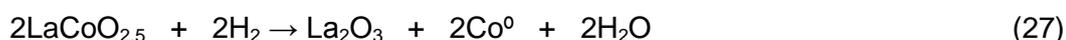
Amostras	Grau de substituição (x)	Sg (m ² /g)
LaFeO ₃	0,0	17
LaFe _{0,9} Co _{0,1} O ₃	0,1	16
LaFe _{0,7} Co _{0,3} O ₃	0,3	16
LaFe _{0,5} Co _{0,5} O ₃	0,5	15
LaFe _{0,3} Co _{0,7} O ₃	0,7	15
LaFe _{0,1} Co _{0,9} O ₃	0,9	12
LaCoO ₃	1,0	3,5

4.5 Redução à temperatura programada

As Figuras 4.6 e 4.7 mostram os perfis de redução à temperatura programada das perovskitas do tipo LaFe_{1-x}Co_xO₃. Como se pode observar, a perovskita binária LaFeO₃

só começou a se reduzir em temperaturas próximas a 700 °C. Essa redução deve-se à presença de ferro na estrutura, uma vez que as espécies de La^{3+} não são redutíveis, nas condições experimentais empregadas (HUANG *et al.*, 2007). É conhecido (BARBERO *et al.*, 2006 e CIAMBELLI *et al.*, 2002) que as espécies de ferro (Fe^{4+} e Fe^{3+}), presentes na estrutura das perovskitas, não são completamente reduzidas nas temperaturas normalmente utilizadas em medidas experimentais de TPR empregando hidrogênio. Nestas condições, só ocorre a redução das espécies Fe^{4+} e Fe^{3+} . As espécies de Fe^{4+} presentes em ortoferritas de lantânio substituídas se reduzem a espécie Fe^{3+} em torno de 355 a 385°C, o que não se verifica no perfil de redução da perovskita LaFeO_3 (SPINICCI *et al.*, 2002).

Os perfis de redução do catalisador LaCoO_3 mostraram curvas com duas regiões de redução: uma em baixa temperatura e outra em alta temperatura. A primeira é um dubleto que se inicia em temperatura próxima a 300 °C, atribuído à redução de espécies Co^{3+} a Co^{2+} . A segunda se inicia em cerca de 500 °C e está relacionada à redução de espécies Co^{2+} a Co^0 (NGUYEN *et al.*, 2008 e GOLDWASSER *et al.*, 2005). As duas etapas de redução podem ser representadas pelas Equações 26 (em baixa temperatura) e 27 (em alta temperatura).



Nas perovskitas em que o ferro é parcialmente substituído pelo cobalto, o processo de redução de espécies Co^{3+} a Co^{2+} ocorre em temperaturas consideravelmente mais baixas, entre 250 e 500 °C. Entretanto, no segundo pico observa-se uma variação da temperatura com o aumento do teor de ferro na estrutura: com o aumento da

quantidade de ferro aumenta também a temperatura de redução. De acordo com a literatura o aumento da temperatura é devido principalmente a redução de Fe^{3+} a Fe^0 induzido pela presença de partículas de cobalto (GOLDWASSER *et al.*, 2005; IVANOVA *et al.*, 2009).

Devido ao fato da redução de espécies Fe^{4+} em ortoferritas de lantânio substituídas ocorrer em temperaturas entre 355 a 385 °C, a identificação desta espécie em perovskitas parcialmente substituídas é dificultada, pois a região de consumo de hidrogênio coincide com aquela da redução de espécies Co^{3+} a Co^{2+} (SPINICCI *et al.*, 2002).

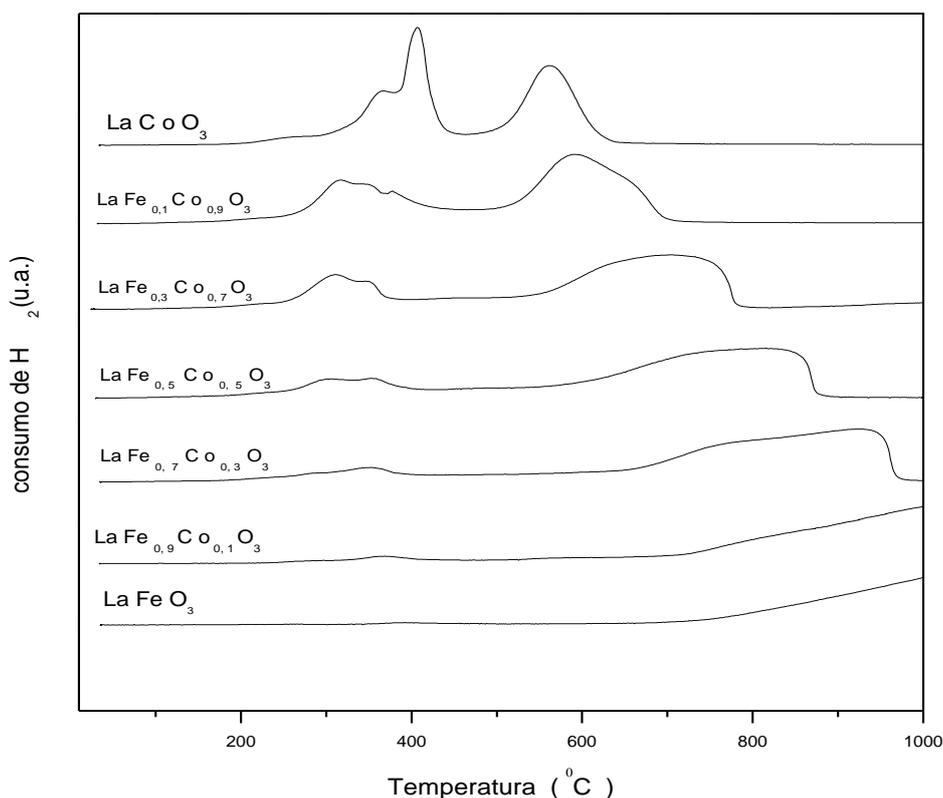


Figura 4.6. Perfis de redução à temperatura programada de perovskitas do tipo $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

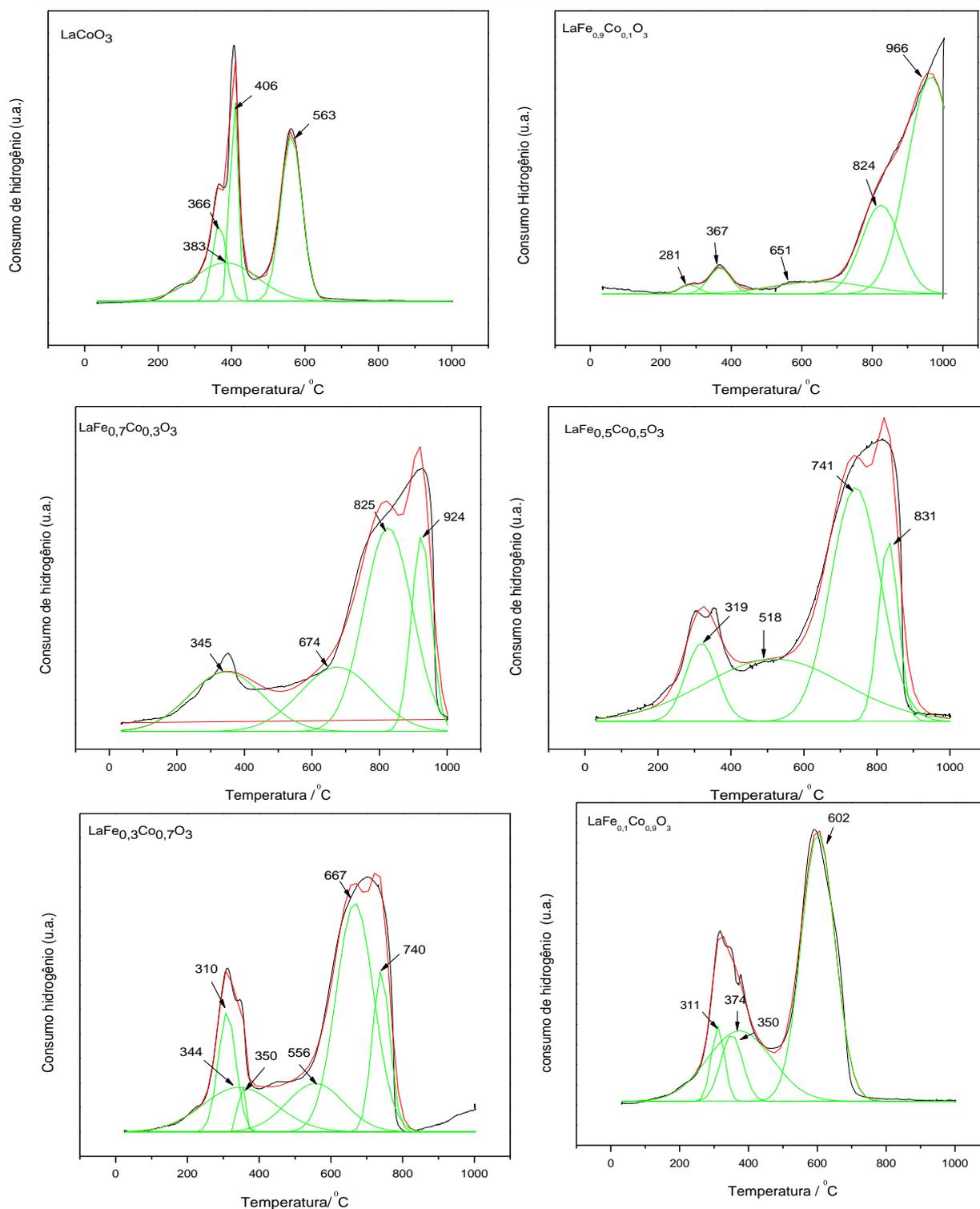
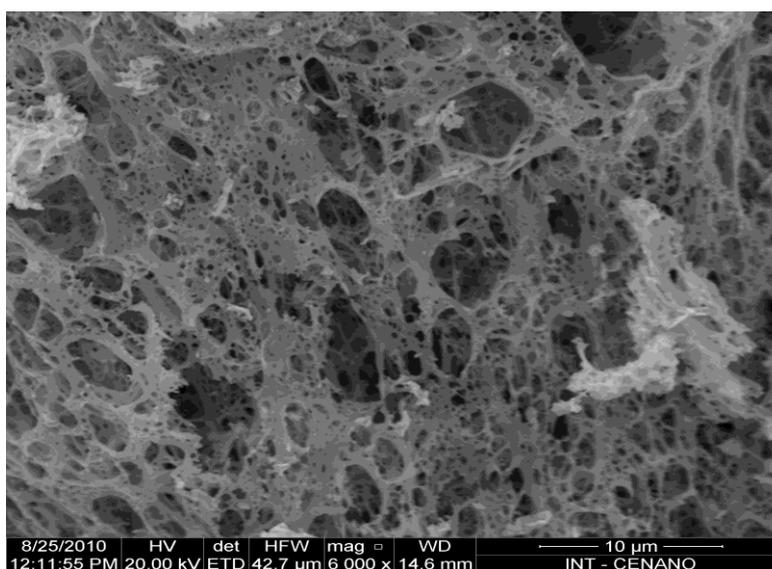


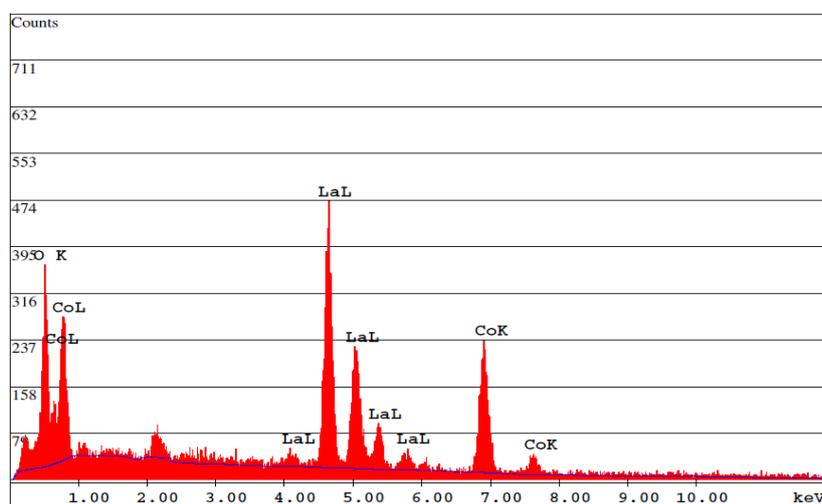
Figura 4.7. Perfis de redução à temperatura programada das amostras de perovskitas obtidas.

4.6 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das perovskitas obtidas são mostradas nas Figuras 4.8 a 4.14. Pode-se observar que as perovskitas obtidas são constituídas por partículas com morfologia irregular e não homogênea, independente da presença de cobalto e do grau de substituição.

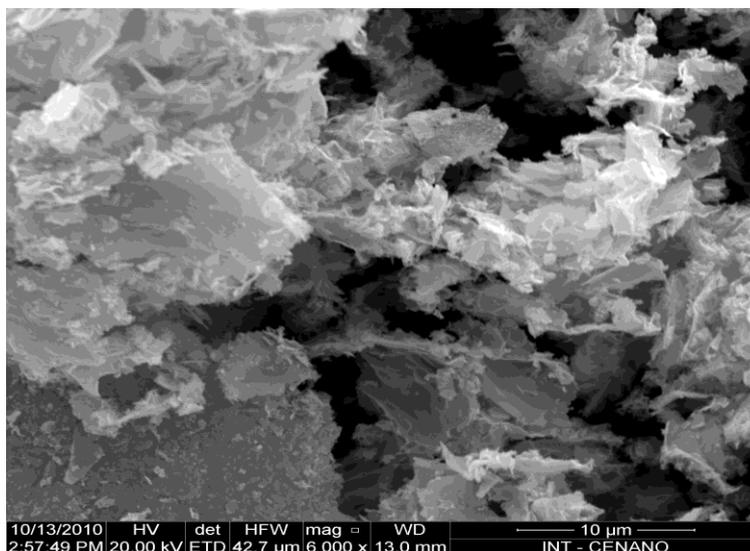


(a)

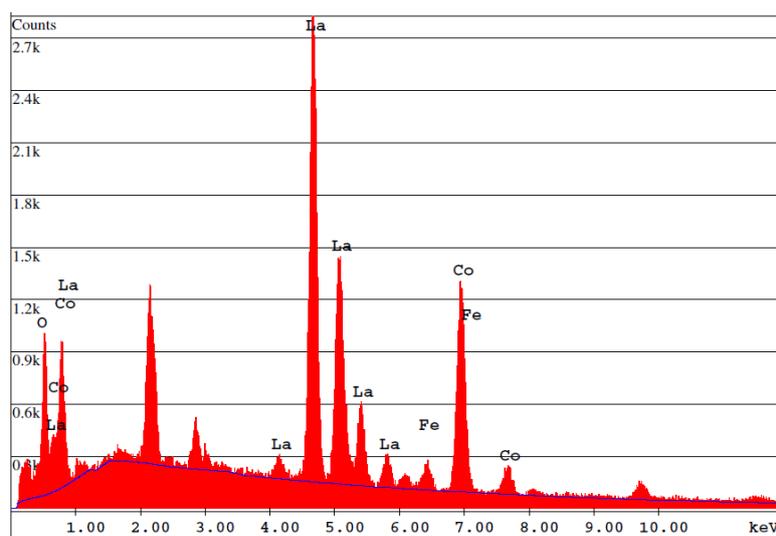


(b)

Figura 4.8. Micrografia eletrônica de varredura e perfil de composição química da Amostra LaCoO₃.

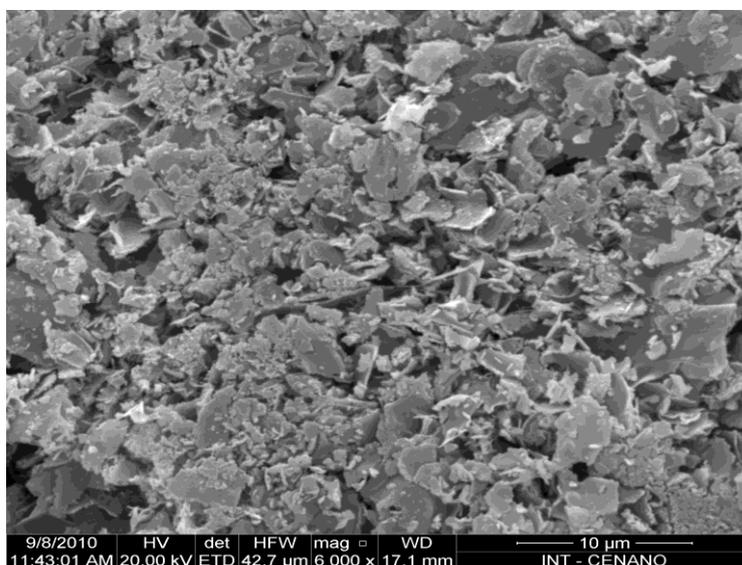


(a)

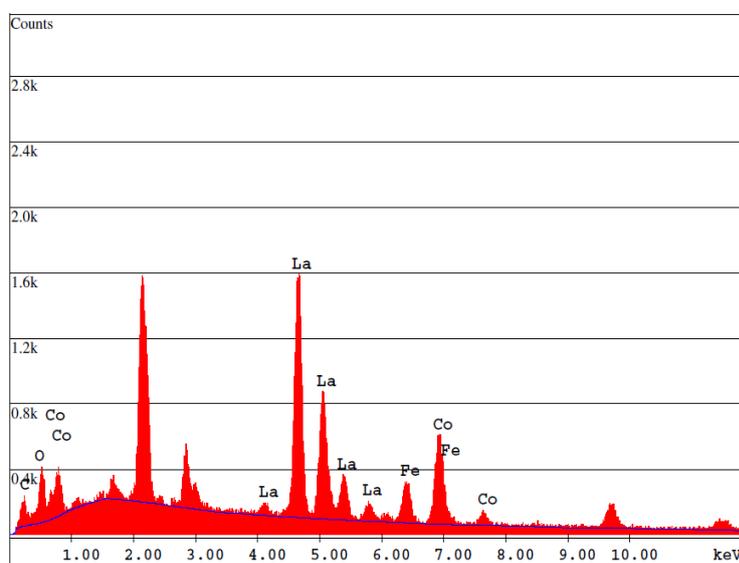


(b)

Figura 4.9. Micrografia eletrônica de varredura e perfil de composição química da Amostra $\text{LaFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$.

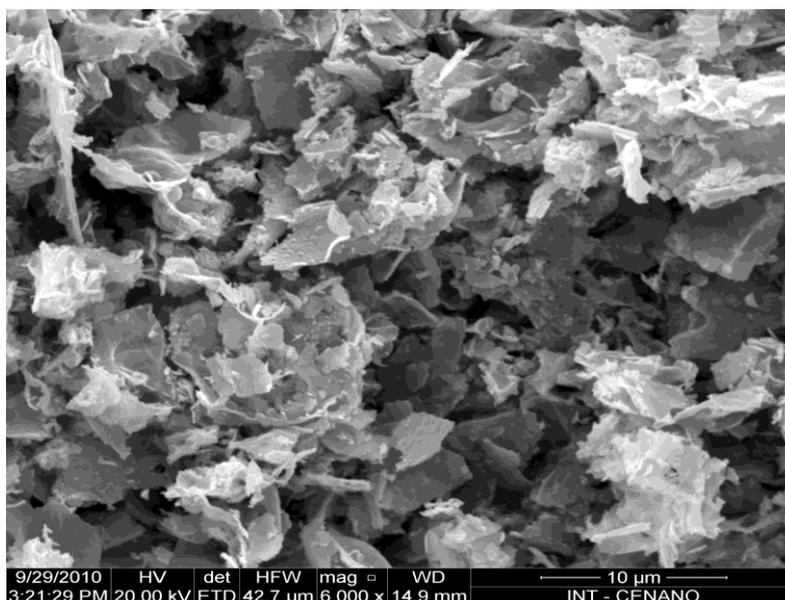


(a)

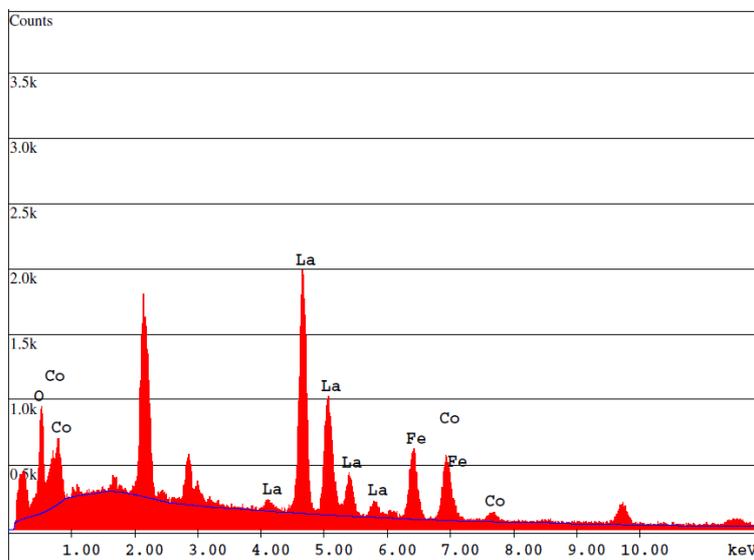


(b)

Figura 4.10. Micrografia eletrônica de varredura e perfil de composição química da Amostra $\text{LaFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$.

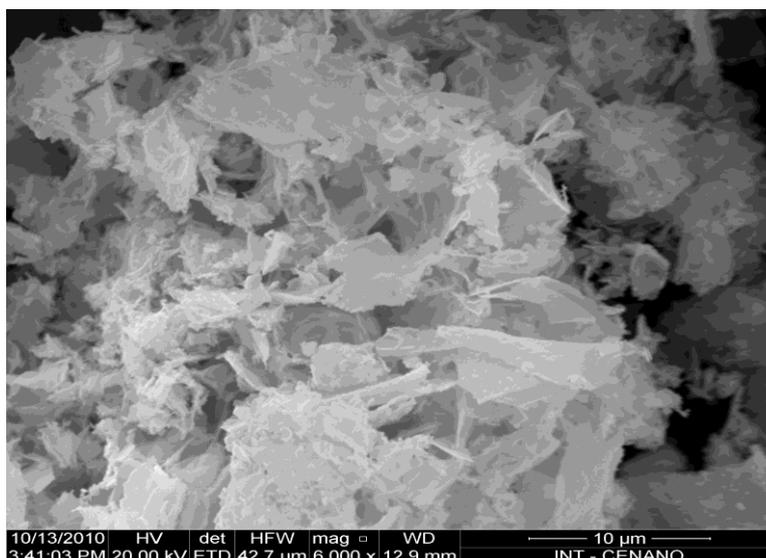


(a)

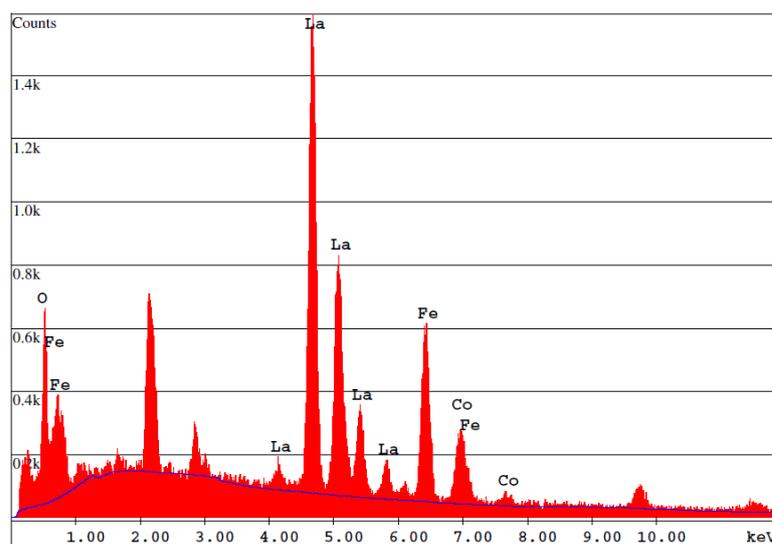


(b)

Figura 4.11. Micrografia eletrônica de varredura e perfil de composição química da Amostra $\text{LaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$

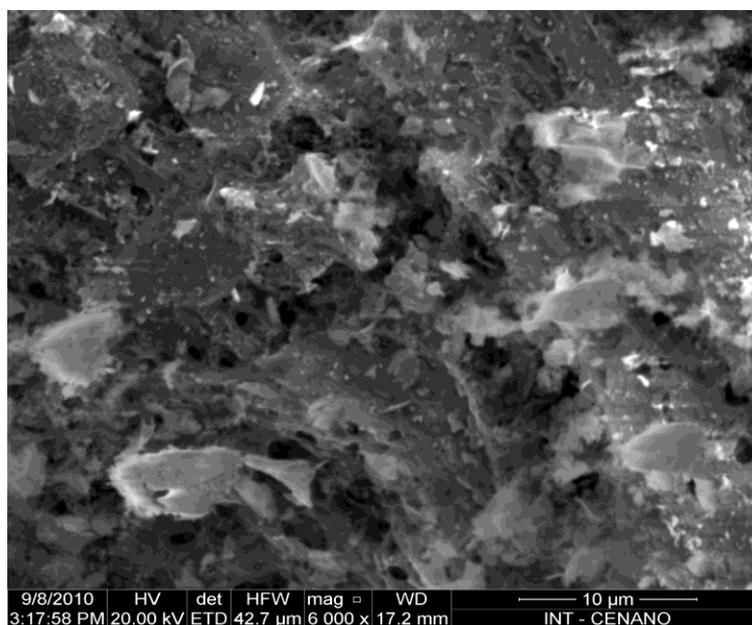


(a)

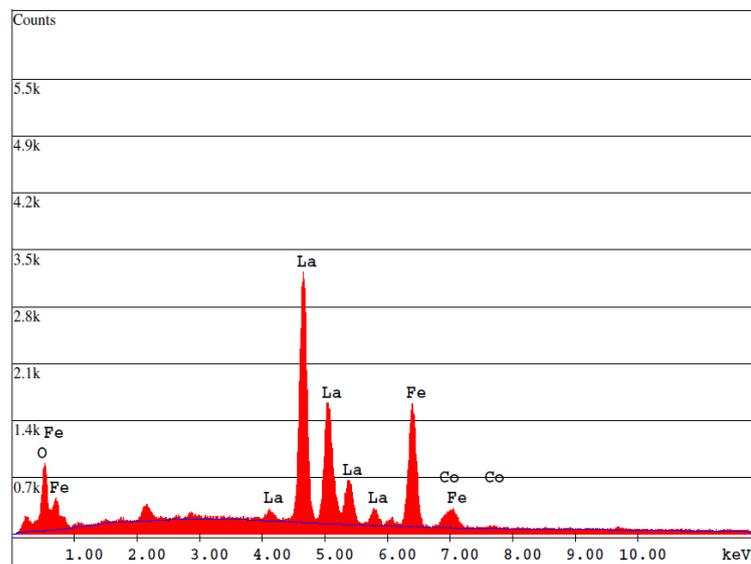


(b)

Figura 4.12. Micrografia eletrônica de varredura e perfil de composição química da Amostra $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$.

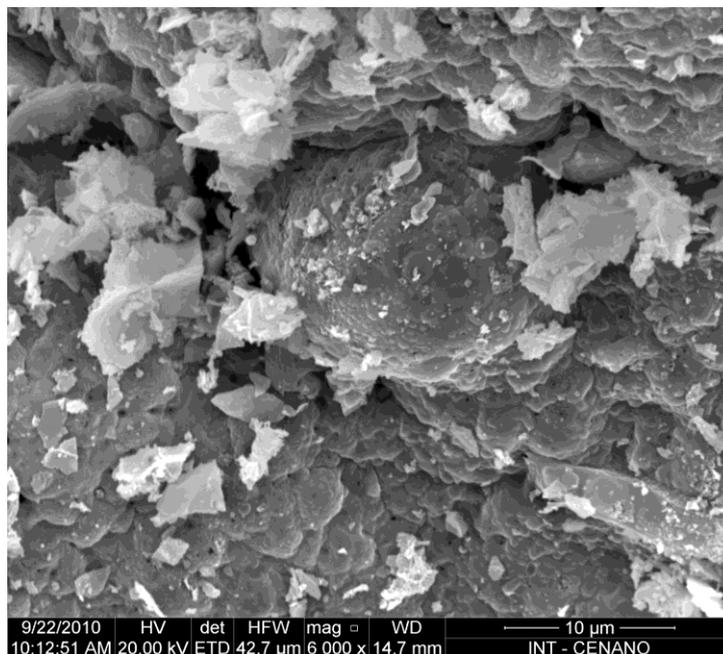


(a)

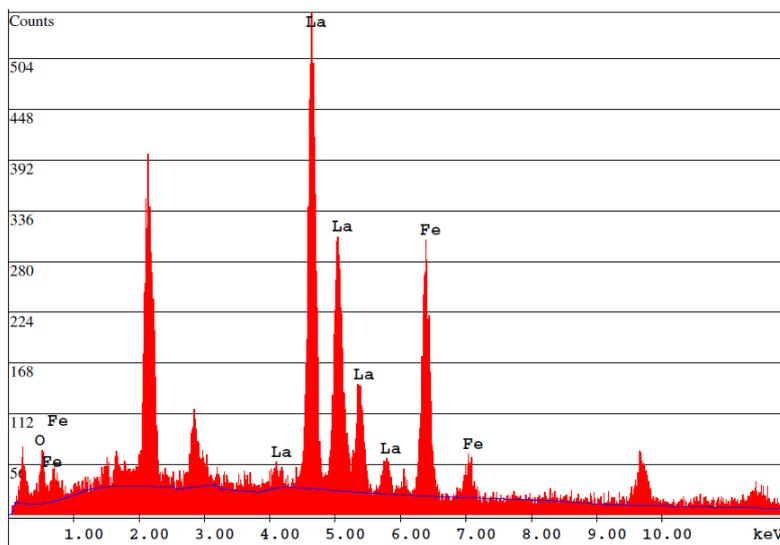


(b)

Figura 4.13. Micrografia eletrônica de varredura e perfil de composição química da Amostra $\text{LaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$.



(a)

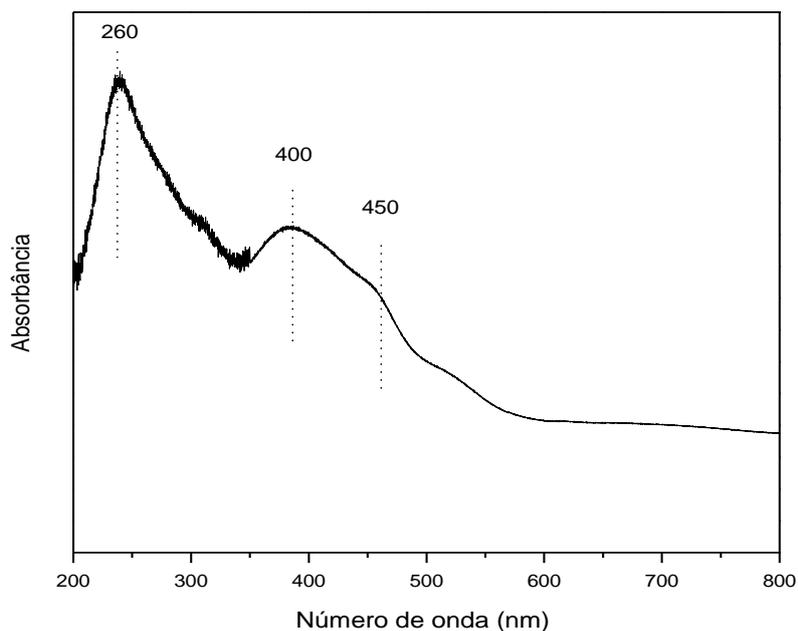


(b)

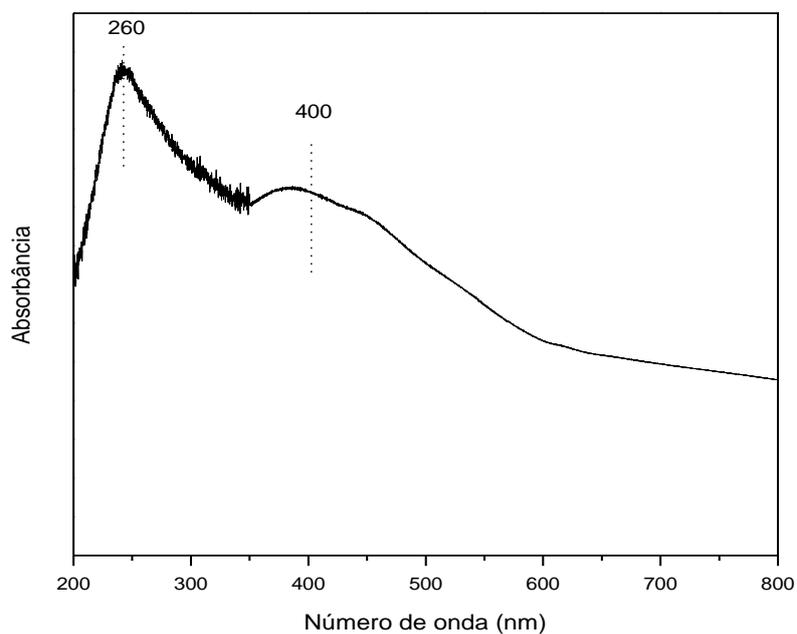
Figura 4.14. Micrografia eletrônica de varredura e perfil de composição química da Amostra LaFeO_3 .

4.7 Espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta e visível

As Figuras 4.15 a 4.18 mostram os espectros de refletância difusa na região do ultravioleta e visível dos catalisadores com estrutura do tipo perovskita $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Observa-se que os catalisadores exibiram uma forte capacidade de absorção de luz visível. Nos comprimentos de onda de 260, 400, 450, 580, 610 e 650 nm houve efetivamente a absorção de luz. No caso da perovskita isenta de cobalto (LaFeO_3), a banda em 400 nm pode ser atribuída à transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução ($\text{O}_{2p} \rightarrow \text{Fe}_{3d}$) (FA-TANG LI *et al.*, 2011; FA-TANG LI *et al.*, 2010; JIA *et al.*, 2009). A banda em 260 nm é tipicamente associada à transferência de carga do oxigênio para o metal da estrutura do tipo perovskita (MAKSHINA *et al.*, 2008). Os espectros de refletância difusa das demais amostras exibem bandas associadas aos íons cobalto, localizados em diferentes ambientes. As bandas em 580, 610 e 650 nm correspondem à transição ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ do íon Co^{2+} em coordenação tetraédrica, nas perovskitas. A transição ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ do íon Co^{2+} em coordenação octaédrica nas perovskitas correspondem às bandas em 450 e 580 nm. As bandas em 400 e 650 nm correspondem ao íon Co^{3+} em coordenação octaédrica com a transição de ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_2$ e ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1$ respectivamente (MAKSHINA *et al.*, 2008; KHASSIN *et al.*, 2002 e JIA *et al.*, 2009). Na amostra isenta de cobalto e naquelas com baixo teor desse metal (LaFeO_3 , $\text{LaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{LaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$) não foi possível visualizar as bandas em 580, 610 e 650 nm referentes à transição do íon Co^{2+} . Essas bandas só foram visualizadas na amostra isenta de ferro e nas amostras com alto teor de cobalto (LaCoO_3 , $\text{LaFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$ e $\text{LaFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$). Esses resultados estão em concordância com os resultados de TPR, que confirmam a presença das espécies Co^{2+} nos óxidos com estrutura tipo perovskita.



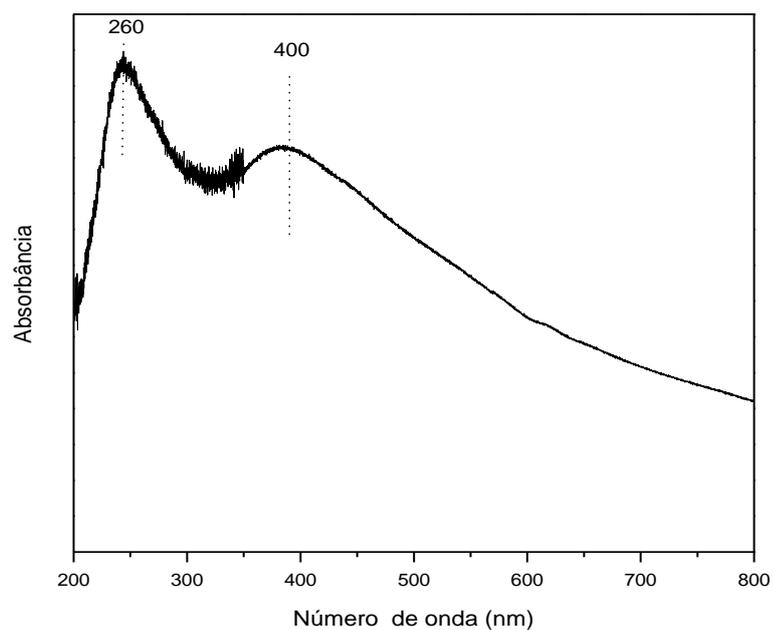
(a)



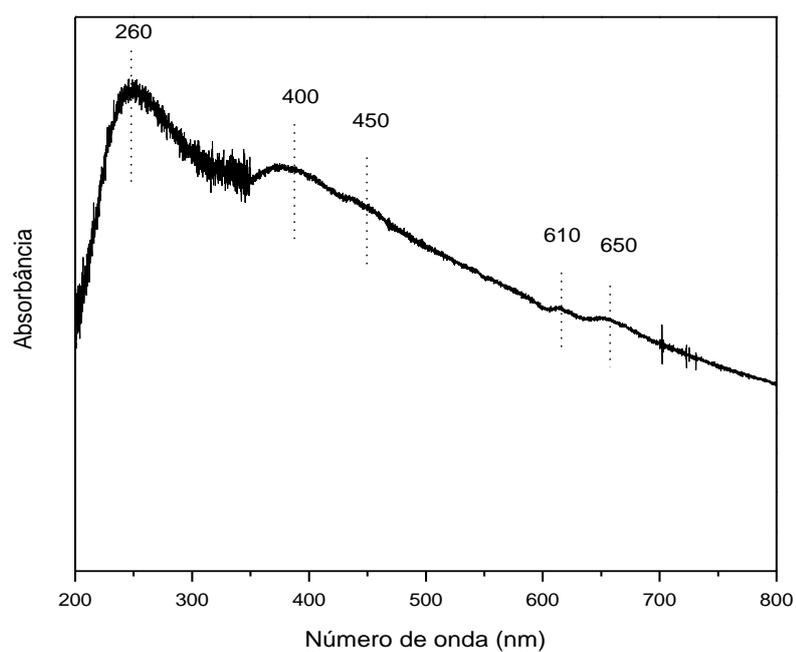
(b)

Figura 4.15. Espectros na região do ultravioleta e visível das amostras tipo perovskita.

(a) LaFeO₃, (b) LaFe_{0,9}Co_{0,1}O₃.



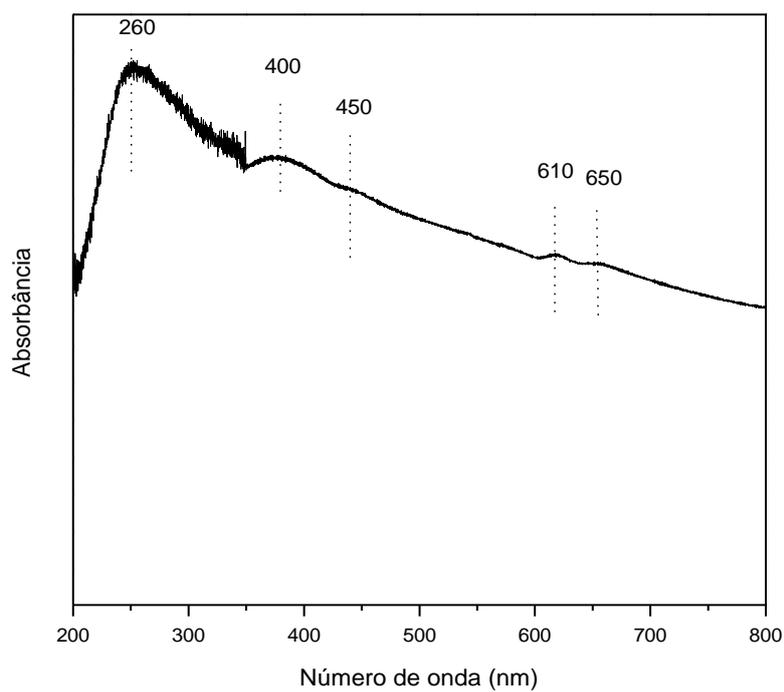
(a)



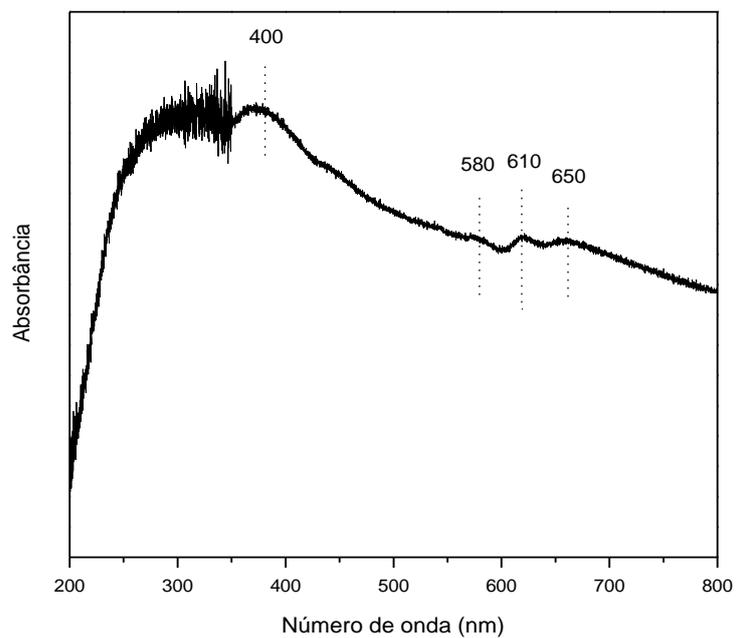
(b)

Figura 4.16. Espectros na região do ultravioleta e visível das amostras tipo perovskita.

(a) $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$, (b) $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$.



(a)



(b)

Figura 4.17. Espectros na região do ultravioleta e visível das amostras tipo perovskita.

(a) $\text{LaFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$, (b) $\text{LaFe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_3$.

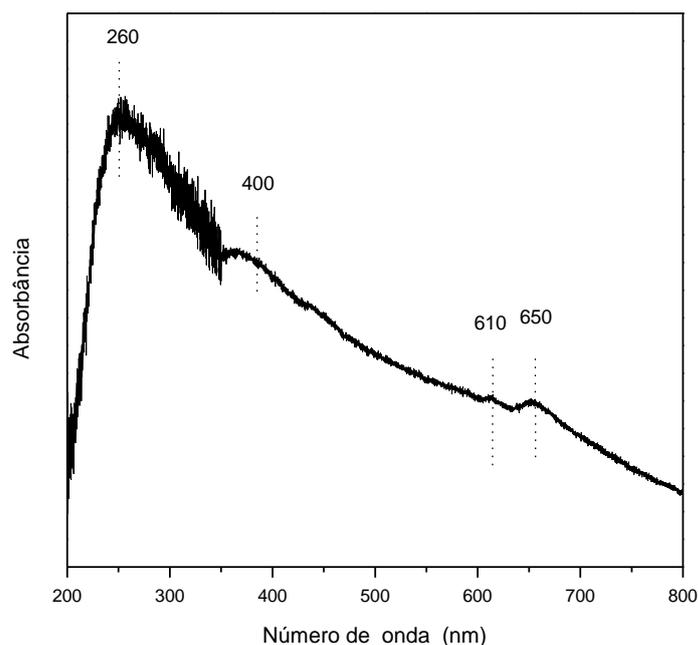


Figura 4.18. Espectros na região do ultravioleta e visível das amostras tipo perovskita. Amostra LaCoO₃.

4.7 Medida de Atividade Catalítica

Todos os catalisadores oriundos das amostras com estruturas do tipo perovskita foram ativos na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, como mostra a Tabela 4.10 e na Figura 4.19. Pode-se observar que as amostras conduziram a baixos valores de conversão de monóxido de carbono, em temperaturas inferiores a 300 °C, que aumentaram com a temperatura de reação. Nota-se que a presença de cobalto aumentou a atividade dos catalisadores, mas não houve uma variação regular desse parâmetro com o teor de cobalto. O aumento da atividade catalítica com o teor de cobalto pode ser explicado pelo fato do cobalto ser mais facilmente reduzido na estrutura da perovskita, como mostram as curvas de TPR, gerando mais sítios ativos na reação. É conhecido (PEREIRA et al., 2007) que os

catalisadores de cobalto são ativos nessa reação. Além disso, as curvas de redução mostraram que a presença do cobalto facilita a redução do ferro, na estrutura da perovskita.

Em temperaturas iguais ou inferiores a 300 °C, as Amostras $\text{LaFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ e $\text{LaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$, assim como aquela isenta de cobalto, conduziram a conversões inferiores a 4%; por outro lado, as Amostras $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{LaFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$ levaram a conversões discretamente mais elevadas. Nesta condição, as Amostras $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{LaFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$ levaram às conversões mais elevadas (5,8 e 5,7 %, respectivamente). A 350 °C, observou-se um comportamento similar, com exceção da amostra isenta de ferro, cuja atividade aumentou acentuadamente com a temperatura, de modo que ela conduziu à conversão mais elevada. A 400 °C, as Amostras $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$ e LaFeO_3 conduziram aos mais baixos valores de conversão e a Amostra isenta de ferro foi a mais ativa. Na temperatura de 450°C, o catalisador menos ativo foi o $\text{LaFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$, enquanto o mais ativo foi a Amostra LaCoO_3 . Em temperaturas superiores a 450 °C, o catalisador menos ativo continuou sendo a Amostra $\text{LaFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$, enquanto o mais ativo foi a Amostra $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$, seguida da Amostra $\text{LaFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$.

Em alguns casos, as amostras contendo cobalto, observou-se um valor máximo de conversão, seguido de uma diminuição desse valor; a temperatura em que ocorreu esse máximo foi dependente da natureza do catalisador. No caso das Amostras LaFeO_3 , $\text{LaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ o máximo ocorreu em 500 °C, na Amostra LaCoO_3 a máxima conversão ocorreu em 450°C, enquanto as Amostras $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ e $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ essa máxima conversão ocorreu em 550 °C; isto indica que os últimos catalisadores são mais estáveis do que os primeiros, em temperaturas mais elevadas de reação. Por outro lado, na Amostra $\text{LaFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$ não foi verificada uma conversão

máxima na temperatura empregada, mostrando uma aumento de atividade com a temperatura.

Tabela 4.10. Conversão de monóxido de carbono, expressa em percentagem, em função da temperatura de reação.

Amostra	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
LaFeO ₃	1,4	3,1	3,5	7,7	22,8	29,9	31,3	29,6
LaFe _{0,9} Co _{0,1} O ₃	2,0	2,2	2,9	14,4	34,4	38,7	36,2	31,5
LaFe _{0,7} Co _{0,3} O ₃	5,8	5,9	6,7	12,7	44,5	53,3	50,5	46,8
LaFe _{0,5} Co _{0,5} O ₃	3,1	3,5	3,9	6,0	20,2	37,7	38,7	33,7
LaFe _{0,3} Co _{0,7} O ₃	5,7	5,3	6,3	10,4	29,3	45,5	47,5	43,7
LaFe _{0,1} Co _{0,9} O ₃	3,1	4,0	5,5	6,5	10,2	15,0	21,0	26,8
LaCoO ₃	5,0	5,0	16,5	39,1	49,1	44,8	40,0	34,4

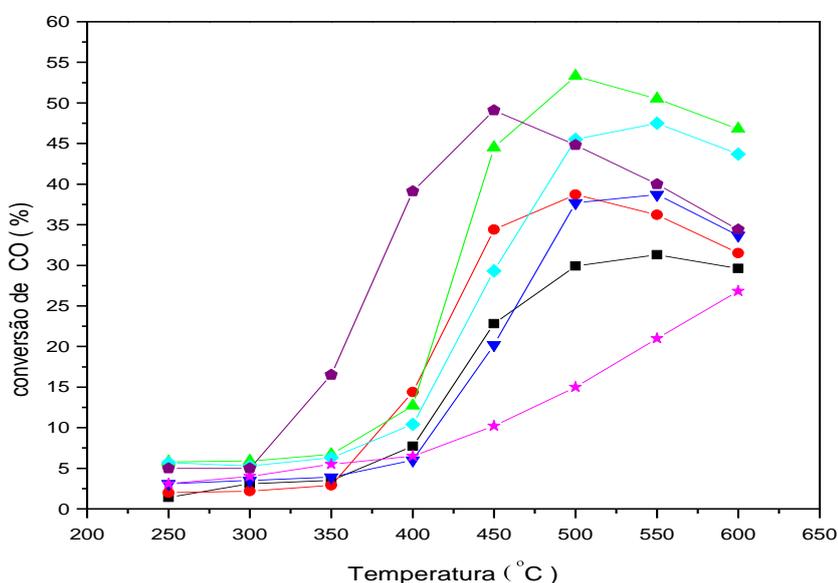


Figura 4.19. Conversão de monóxido de carbono em função da temperatura de reação sobre catalisadores tipo LaFe_{1-x}Co_xO₃. (■) LaFeO₃, (●) LaFe_{0,9}Co_{0,1}O₃, (▲) LaFe_{0,7}Co_{0,3}O₃, (▼) LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃, (◆) LaFe_{0,3}Co_{0,7}O₃, (★) LaFe_{0,1}Co_{0,9}O₃, (☆) LaCoO₃.

A Figura 4.20 mostra a influência do teor de cobalto em relação à velocidade de reação de monóxido de carbono, na temperatura de 300 e 350°C, geralmente utilizadas na reação de HTS. Pode-se observar que os catalisadores apresentaram um aumento da velocidade de reação com o aumento da temperatura, de 300 para 350 °C. Nota-se, também, que houve um aumento da velocidade de reação com o aumento do teor de cobalto, devido à atividade do cobalto na reação e à sua maior facilidade de redução de cobalto na estrutura da perovskita, quando comparado ao ferro.

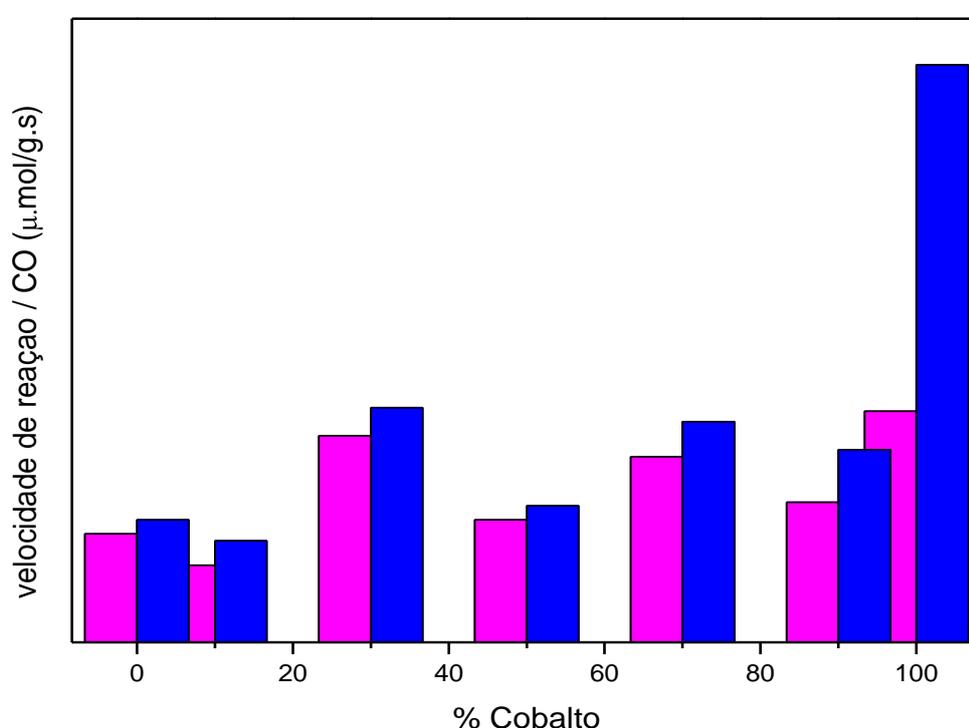


Figura 4.20. Velocidade da reação na conversão de monóxido de carbono em função do teor de cobalto para catalisadores tipo $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. (■) 300°C e (■) 350°C

A Figuras 4.21 mostra atividade catalítica dos catalisadores LaFeO_3 , $\text{LaFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$ e LaCoO_3 em função do tempo na WGRS na temperatura de 400°C. Para estudar a estabilidade dos catalisadores foi variado a massa e diminuído o fluxo do gás

de entrada para 60mL/min. Desta forma, pode-se ver que os óxidos puros, bem como as amostras com pequenas quantidades de ferro, apresentaram valores estáveis desde o início da reação.

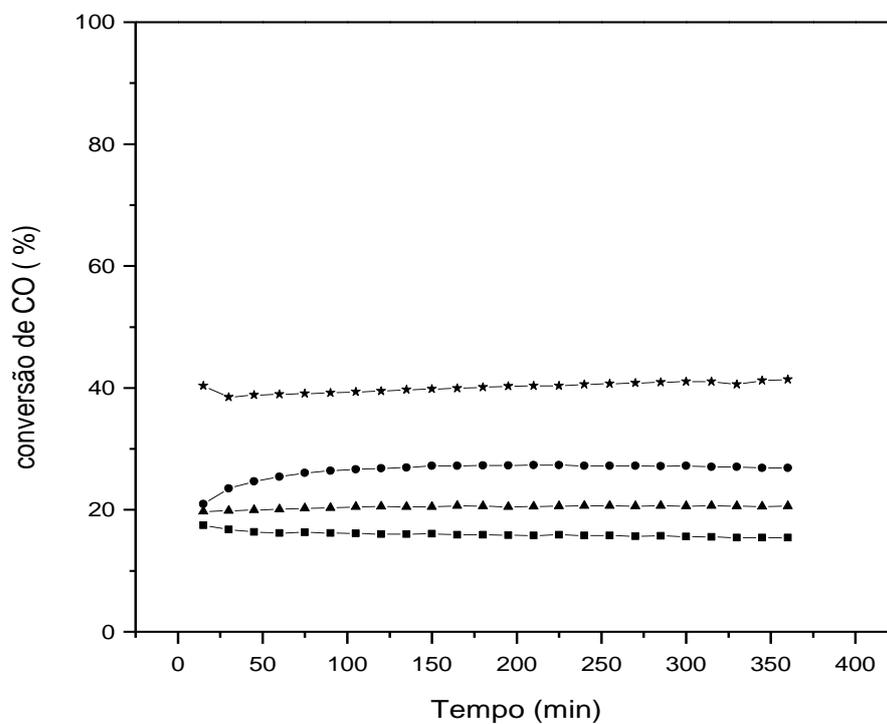


Figura 4.21. Conversão de monóxido de carbono em função do tempo na temperatura de 400 °C, obtida sobre os catalisadores. (■) LaFeO₃, (●) LaFe_{0,1}Co_{0,9}O₃, (▲) LaFe_{0,3}Co_{0,7}O₃, (★) LaCoO₃.

5.0 CONCLUSÕES

5.1 Perovskitas baseadas em ferro, cobalto e lantânio podem ser obtidas a partir dos nitratos metálicos usando ácido cítrico como agente complexante, seguido de calcinação a 600 °C. Esse método permite a obtenção de sólidos com estruturas cristalinas com simetrias romboédrica ou ortorrômbica.

5.2 Perovskitas do tipo $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), obtidas pelo método do citrato amorfo, apresentam áreas superficiais específicas baixas ($< 17 \text{ m}^2/\text{g}$), observando-se uma diminuição desse parâmetro quando o ferro é substituído pelo cobalto, na estrutura da perovskita. Esses sólidos são constituídos por partículas com morfologia irregular e não homogênea, independente do grau de substituição.

5.3 Em óxidos com estrutura perovskita do tipo $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) a redução do cobalto, em atmosfera de hidrogênio, ocorre em duas etapas. A primeira corresponde à transformação de espécies Co^{3+} a Co^{2+} e a segunda é devido à redução de espécies Co^{2+} a Co^0 . Entretanto, as espécies de ferro não são completamente reduzidas na estrutura da perovskita.

5.4 Catalisadores oriundos da redução de perovskitas do tipo $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) são ativos na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*). Os sólidos contendo cobalto foram os mais ativos e a atividade aumentou com a sua concentração desse metal, mas não se notou uma tendência regular; isto foi atribuído à atividade intrínseca desse metal e à maior redutibilidade desses sólidos. Na faixa temperatura da reação de WGSR, 350 a 400 °C, o

catalisador mais ativo é aquele baseado apenas em cobalto. Em temperaturas superiores a 450 °C, o catalisador mais ativo foi aquele oriundo da redução da perovskita $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$, que conduziu a um valor de conversão de 53% a 500 °C.

6.0 PERSPECTIVAS

O desenvolvimento deste trabalho sugere os seguintes temas para futuros estudos:

6.1 Avaliar o efeito da substituição parcial dos íons lantânio pelo cério (gerando vacâncias de oxigênio), na atividade dos catalisadores obtidos pela síntese perovskitas duplamente substituídas com composição $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

6.2 Estudar o efeito da quantidade de vapor d'água no desempenho dos catalisadores tipo perovskita com diferentes composições (S/G= 0,2; S/G= 0,4 e S/G= 0,6) das Amostras $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{LaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$; na reação de deslocamento do monóxido de carbono em presença de vapor d'água.

6.3 Realizar um estudo cinético da reação sobre o catalisador mais ativo.

7. REFERÊNCIAS

AASLAND, S.; FJELLVAG, H.; HAUBACK, B. C., Journal of Solid State Chemistry, 135, 1998, p 103-110.

AHMED, M. A.; EL-DEK, SI, Materials science and engineering B, 128, 2006, p 30-33.

ARAKAWA, T.; OHARA, N.; SHIOKAWA, J., Journal Materials Science., 21, 1986, p 1824.

ARAUJO, G.C.; RANGEL, M.C., Catalysis Today, 62, 2000, p. 201-207.

ARAÚJO, G.C.; LIMA, S.; RANGEL, M.C.; PAROLA, V.L.; PEÑA, M.A.; FIERRO J.L.G, Catalysis Today, 2005, 107-108, 906-912.

ARMOR, J. N., Applied Catalysis, 176, 1999, p 159-176.

AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; TERAOKA, Y.; EGUCHI, K., Applied Catalysis A: General, 241, 2003, p 261-269.

BANERJEE, S. e CHOUDHARY, V. R., Proc. Indian Academy Sciences (Chemical Sciences), 112, 2000, p 535-542.

BARBERO, B. P.; GAMBOA, J. A.; CADÚS, L. E., Applied Catalysis B: Environmental, 65, 2006, p 21-30.

BARBIER, J.; DUPREZ, D., Applied Catalysis, G: Environmental, 4, 1994, p 105.

CALLAGHAN, C.; FISHTIK, I.; DATTA, R.; CARPENTER, M.; CHMIELEWSKI, M.; LUGO, A., Surface Science, 541, 2003, p 21-30.

CARVALHO, L. S.; MARTINS, A. R.; REYES, P.; OPORTUS, M.; ALBONAZ, A.; VICENTINI, V.; RANGEL, M. C., *Catalysis Today*, 142, 2009, p 52-60.

CHENG, Z. X.; ZHAO, J. L.; LI, J. L.; ZHU, Q. M., *Applied Catalysis A: General*, 205, 2001, p 31-36.

CIAMBELLI, P.; CIMINO, S.; LASORELLA, G.; LISI, L.; DE ROSSI, S.; FATICANTI, M.; MINELLI, G.; PORTA, P., *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 2002, p 231-241.

COLONNA, S.; De ROSSI S.; FATICANTI, M.; PETTITI, I.; PORTA, P., *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, 187, 2002, p 269-276.

COSTA, J. L.R.; MARCHETTI, G.S.; RANGEL, M.C., *Catalysis Today*, 77, 2002, p 205-213.

COURTY, P. and MARCILLY, in: *Preparation of Catalysis I*, Elsevier, Amsterdam, 1976, p 119. *Handbook of WEITKAMP, J.; KNOZINGER, H.; ERTL, G., Preparation of Solid Catalysts*, Ed. WILEY-VCH, 1999.

CRESPIN, M.; HALL, W. K., *Journal Catalysis*, 87, 1981, p 126.

DELMON, B., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 90, 2007, p 49-65.

ECHACHACHED, B.; ALAMDARI, H.; KALIAGUINE, S., *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 4, 2006, p A29.

ESCALONA, N.; FUENTEALBA, S.; PECCHI, G., *Applied Catalysis A: General*, 381, 2010, p 253-260.

FARIAS, ANDRÉA M.D.; NGUYEN-THANH, DANH; FRAGA, MARCO A., Applied Catalysis B: Environmental, 93, 2010, p 250-258.

FATHI, M.; BJORGUM, E.; VIIG, T.; ROKSTAD, O. A., Catalysis Today, 63, 2000, p 489-497.

FUENTES, E. M.; JUNIOR, A. C. F.; SILVA, T. F.; ASSAF, J.M.; RANGEL, M.C., Catalysis Today, 2011, p 7.

FUTAI, M.; YOUGHUA, C.; HUI, L., Reaction Kinetics Catalysis Letters, 31, 1986, p 47.

GINÉS, M. J. L.; MARCHI, A. J.; APESTEGUÍA, C. R., Applied Catalysis A; General 154, 1997, p 155-171.

GOODENOUGH, J. B., Localized to Itinerant Electronic Transition in Perovskites Oxides, Ed. Springer, 98, 2001.

GOODENOUGH, J.B.; ZHOU, J. S., Chemistry Materials, 10, 1998, p 2980-2993.

HEGARTY, M. E. S.; O'CONNOR, A.M.; ROSS, J. R. H., Catalysis Today, 42, 1998, p 225-232.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H., Química nova, 2, 1995, p 18.

HUANG, L.; BASSIR, M.; KALIAGUINE, S., Materials Chemistry and Physics, 101, 2007, p 259-263.

IIDA, H.; IGARASHI, A., Applied Catalysis A: General, 298, 2006, p 152-160.

IDAKIEV, V.; TABAKOVA, T.; NAYDENOV, A.; YUAN, Z. Y.; SU, B. L., Applied a catalysis B, 63, 2005, p 178.

IMAKI, K.; NAKAYAMA, M., UCHIMOTO, Y.; WAKIHARA, M., Solid State Ionics, 172, 2004, 73-76.

IVANOVA, S.; SENYSHYN, A.; ZHECHEVA, E.; TENCHEV, K.; NIKOLOV, V.; STOYANOVA, R.; FUESS, H., Journal of Alloys and Compounds, 480, 2009, 279-285.

JIA, L.; LI, J.; FANG, W., Catalysis Communications, 11, 2009, 87-90.

JÚNIOR, I. L.; MILLET, JEAN-MARC M.; AOINE, M.; RANGEL, M. C., Applied Catalysis A: General, 283, 2005, 91-98.

KATSURA, T.; SEKINE, T.; KITAYAMA, K.; SUGIHARA, T.; KIMIZUKA, T., Journal Solid State Chemistry, 23, 1978, p 43.

KAWAI, T.; KUNIMORI, K.; KONDOW, T.; ONISHI, T.; TAMARU, K. Z., Physics Chemistry, 86, 1973, p 268.

KHASSIN, A. A.; ANUFRIENKO, V. F.; IKORSKII, V. N.; PLYASOVA, L. M., KUSTOVA, G. N.; LARINA, T. V.; MOLINA, I.Y.; PARMON, V. N., Physical Chemistry Chemical Physics, 4, 2002, p 4236-4234.

KIRCHNEROVA, J.; KLVANA, D., Solid State Ionics, 123, 1999, p 307-317.

KUNDU, M. L.; SENGUPTA, A. C.; MAITI, G. C., Journal Catalysis, 112, p 1988, 375.

KNAPP, M.C.; Dissertation: Investigations into the structure and properties of ordered perovskites, layered perovskites, and defect pyrochlores, School of the Ohio State University, 2006.

KOCHLOEFL, K., 'Water Gas Shift and CO Removal' in " Handbook of Heterogenous Catalysis", ERTL,G.; KNOZINGER and WEITKAMP, J. (Eds), VCH Ludwigshafen, Vol. 4, 1997, p 1831-1843.

LADEBECK, J.R. AND WAGNER, J.P., Handbook of Fuel Cell, volume 3, chapter 16, 2003, p 190-200.

LAVATA, A. E.; BARAN, E. J., Journal of Alloys and Compounds, 368, 2004, p 130-134.

LERCHER, J. A.; BITTER, J. H.; STEGHUIS, A. G.; VAN OMMEN, J. G.; SESHAN, K., Environmental Catalysis, Catalytic Science Series, 1, p 1999.

LI, C.; SOH, K. C. K.; WU, P., Journal of Alloys and compounds, 372, 2004, p 40-48.

LI, FA-TANG; LIU, Y.; LIU, RUI-HONG; SUN, ZHI-MIN; ZHAO, DI-SHUN; KOU, CHENG-GUANG, Materials Letters, 64, 2010, p 223-225.

LI, FA-TANG; LIU, Y.; SUN, ZHI-MIN; LIU, RUI-HONG; KOU, CHENG-GUANG; ZHAO, Y.; ZHAO, DI-SHUN, Materials Letters, 25, 2011, p 406-408.

LI, J.; SMITH, A.E., KWONG, K-S., POWELL, C., SLEIGHT, A. W., SUBRAMANIAN, M. A., Journal of Solid State Chemistry, 183, 2010, p 1388-1393.

LI, Y.; FU, Q.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M., Applied Catalysis B: Environmental, 27 (3), 2000, p 179-191.

LI, J.; CHEN, J.; SONG, W.; LIU, J.; SHEN, W., Applied Catalysis A: General, 334, 2008, p 321-329.

LISI, L.; BAGNASCO, G.; CIAMBELLI, P.; DE ROSSI, S.; PORTA, P.; RUSSO, G.; TURCO, M., *Journal of Solid State Chemistry*, 146, 1999, p 176-183.

LIU, Q.; MA, W.; HE, R.; MU, Z., *Catalysis Today*, 106, 2005, p 52-56.

MAGALHÃES, R. N. S. H.; TONIOLO, F. S.; SILVA, V. T.; SCHMAL, M., *Applied Catalysis A: General*, 388, 2010, p 216-224.

MAKSHINA, E. V.; NESTERENKO, N. S.; SIFFERT, S.; ZHILINSKAYA, E. A.; ABOUKAIS, A.; ROMANOVSKY, B. V., *Catalysis Today*, 131, 2008, p 427-430.

MARCHETTI, L.; FORNI, L., *Applied Catalysis B: Environmental*, 15, 1998, p 179-187.

MERINO, N. A.; BARBERO, B. P.; ELOY, P. CADÚS, L. E., *Applied Surface Science*, 253, 2006, p 1489-1493.

NAGAI, M.; ZAHIDUL, A. Md.; MATSUDA, K., *Applied Catalysis A: General*, 313, 2006, p 137-145.

PARRAVANO, G. J., *Journal American Chemical Society*, 75, 1953, p 1497.

PARRAVANO, G., *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 49, 1967, p 266.

PECCHI, G.; CAMPOS, C.; PEÑA, O., *Materials Research Bulletin*, 44, 2009, p 846-853.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G., *Chemistry Reviews*, 101, 2001, p 1981-2017.

PEÑA, M. A.; Tese de doutorado: Perovskita ACoO_3 . Papel del cátion em las propiedades catalítica y de superficie, Universidad Complutense de Madrid, 1990.

PEÑA, M.; GÓMEZ, J.P.; FIERRO, J. L.G., New catalytic routes for syngas and hydrogen production, *Applied Catalysis A*, 144, 1996, p. 7-57.

PEREIRA, A.L.C.; SANTOS, N. A.; FERREIRA, M. L.O; ALBORNOZ, A.; RANGEL, M. C., *Studies in Surface and Catalysis*, 167, 2007, p 225-230.

PORTA, P.; DE ROSSI, S.; FATICANTI, M.; PETTITI, I.; MINELLI, G.; LISI, L.; TURCO, M., *Journal Solid State Chemistry*, 146, 1999, p 291-304.

PREDOANA, L.; MALIC, B.; KOSEC, M.; CARATA, M. CALDARARU, M., ZAHARESCU, M., *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 2007, p 4407-4411.

QUERINO, P.S.; BISPO, J.R.C.; RANGEL M.C., *Catalysis Today*, 107-108, 2005, p 920-925.

RIEDEL, R.; CHEN, I-W., *Ceramics science and technology*, Ed. WILEY-VCH, 2, 2010, p 257-274.

RIVAS-MURIAS, B.; FAGNARD, J-F; VANDERBEMDEN, Ph.; TRAIANIDIS, M.; HENRIST, C.; CLOOTS, R.; VERTRUYEN, B., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72, 2011, p 158-163.

RODES, C.; WILLIAMS, B. P.; KING, F.; HUTCHINGS, G. J., *Catalysis Communications*, 3, 2002, p 381-384.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. In: *Catalysis, Science and Technology* (Anderson, J.R.; Boudart, M., eds.). Springer, Berlin Heidelberg New York, 5, 1984, p 1-117.

SALMI, T.; BOSTROM, S.; LINDFORS, L. E., *Journal of Catalysis*, 112, 1988, p 345-356.

SEGAL, D., *Journal Matters Chemistry*, 7, 1997, p 1297-1305.

SEONG HO LEE; KIM, HAK-JU; NAM, J. W.; JUNG, H.; KANG, S. K.; LEE, KWAN-YOUNG, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 147, 2004, p 463-468.

SEYFI, B.; BAGHALHA, M.; KAZEMIAN, H., *Chemical Engineering Journal*, 148, 2009, p 306-311.

SHIDO, T.; IWASAWA, Y., *Journal of catalysis*, 129, 1991, p 343.

SHIMIZU, T., Effect of electronic structure and tolerance factor and CO oxidation activity of perovskite oxides, *Chemistry Letters*, 1, p 1980.

SMITH, B. R. J.; MURUGANANDAM, L.; SHANTHA, M. S., *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8, 2010, p 1-34.

SMYTH, D. M., in *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*; TEJUCA, L.G.; FIERRO, J. L. G., Eds., Marcel Dekker, New York, 1993, 47.

SOUZA, A. O.; RANGEL, M. C.; ALVES, O. L., *Química Nova*, 28, 2005, p 46-49.

SOUZA, M. O. G.; QUADRO, E. B.; RANGEL, M. C., *Química Nova*, 21, 1998, p 428-433.

SPINICCI, R.; TOFANARI, A.; DELMASTRO, A.; MAZZA, D.; RONCHETTI, S., *Mater Chem. Phys.*, 76, 2002, p 20-25.

TABAKOVA, T.; IDAKIEV, V.; MITOV, I., *Applied Catalysis A*, 202, 2000, p 91

TIEN THAO, N.; Tese de doutorado: Development of perovskite catalysts for the synthesis of higher alcohols from syngas, Université Laval Québec, 2007.

TIEN THAO, N., Journal of solid state chemistry, 191, 2008, p 2006-2019.

TINKLE, M.; DUMESIC, J. A., Journal of Catalysis, 65, 1987, p 103.

TWU, J.; GALLAGHER, P.K., in: Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides, TEJUCA, L.G.; FIERRO, J. L. G., Eds., Marcel Dekker, New York, 1993, p 1-17.

UTAKA, T.; OKANISHI, T.; TAKEGUCHI, T.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K., Applied Catalysis A, 245, 2003, p 343.

VOORHOEVE, R. J. H.; REMEIKA, J. P.; TRIMBLE, L. E., Defect chemistry and catalysis in oxidation na reduction over perovskite-type oxides, Ann. New York Acad. Sci., 3, 1976, p 272.

WANG, K.; ZHONG, P., Journal of the Serbian chemical society, 75, 2010, p 249-258.

WOLFRAM, T.; ELLIALTIOTALU, S., Electronic and optical properties of d- band perovskitas, Ed. Cambridge University Press, 2006, p 6-173.

WORAYINGYONG, A.; KANGVANSURA, P.; AUSADASUK, S.; PRASERTHDAM, P., Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 315, 2008, p 217-225.

YAMAZOE, N.; TERAOKA, Y., Catalysis Today, 8, 1990, p 175-199.

YAMAZOE, N.; TERAOKA, Y.; SEIYAMA, T., Journal Chemical Letter, 1981, p 1767.

YOKOI, Y.; UCHIDA, H., Catalysis Today, 42, 1998, p 167.