

EMPREGO DE ÓXIDOS DO TIPO PEROVSKITA $La_{1-x}M_xCoO_3$ (M = Ce, Sr) NA
REAÇÃO DE OXIDAÇÃO SELETIVA DO MONÓXIDO DE CARBONO (SELOX).

Robert Newton Silva Henriques Magalhães

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Martin Schmal

Victor Luis dos Santos Teixeira da
Silva

Rio de Janeiro
Dezembro de 2010

EMPREGO DE ÓXIDOS DO TIPO PEROVSKITAS $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (M = Ce, Sr) NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO SELETIVA DO MONÓXIDO DE CARBONO (SELOX).

Robert Newton Silva Henriques Magalhães

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Martin Schmal, Dr. Ing.

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, Dsc.

Prof. Fábio Barboza Passos, Dsc.

Prof^ª. Soraia Teixeira Brandão, Dsc.

Prof^ª. Deborah Vargas Cesar, Dsc.

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, Dsc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2010

Magalhães, Robert Newton Silva Henriques

Emprego de óxidos do tipo perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (M = Ce, Sr) na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono (Selox). - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XIX, 183 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Martin Schmal

Victor Luis do Santo Teixeira da Silva.

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 157-183.

1. Seletiva oxidação do CO. 2. Perovskitas. 3. Óxidos de cobalto I. Schmal, Martin *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

DEDICATÓRIA

À minha querida mãe, Laurinete Francisca da Silva (*in memorian*).

Ao meu eterno amigo Maurício de Sousa Matos (*in memorian*), que me deu todo o suporte para me estabelecer no Rio de Janeiro. Sem ele este doutorado não seria possível.

“É muito melhor arriscar coisas grandiosas, alcançar triunfos e glórias, mesmo expondo-se à derrota, do que formar fila com os pobres de espírito que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem nessa penumbra cinzenta que não conhece vitória nem derrota”.

Theodore Roosevelt

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade e pela força para trilhar este caminho.

Ao professor Martin Schmal pela orientação, apoio, amizade, atenção e confiança depositados em mim na realização deste trabalho.

Ao Professor Victor Teixeira da Silva pelos conselhos no início deste trabalho.

Aos Professores da banca examinadora pela grande contribuição ao meu trabalho.

Agradeço, em especial, aos meus irmãos pelo apoio e compreensão na realização de mais uma etapa da minha vida e por sempre acreditarem no meu potencial.

Ao meu amigo André Rosa Martins pelo apoio irrestrito de todas as horas.

À professora Lídia Chaloub Dieguez pelo exemplo de competência e dedicação. Com certeza neste trabalho tem uma contribuição dela, principalmente nos seminários de acompanhamento.

À Prof^a. Renata A. Simão (Eng. dos materiais) pelas análises de XPS.

Às minhas amigas Jane Lemos e Silvana pelo apoio, amizade e suporte na hospedagem.

Às amigas Antônia, Amalia e Ana Paula pela amizade, torcida e pelo apoio.

Ao meu amigo Fábio Toniolo pela amizade a parceria na realização deste trabalho.

Ao Nielson Paixão pelas dicas e apoio no testes catalíticos.

Aos amigos Carlos Chagas, André Alberton, Fabrício Thiengo, Leandro Alves, Ivone, Priscila Mululu, Crisóstomo, Érica, Francisco, Priscila e Estevão pelo apoio, pelas boas risadas e pela amizade.

Em especial agradeço à Dora, Ângela e Luciana Martins pelo apoio de sempre e amizade.

Ao corpo técnico do I-2000 e NUCAT-anexo que possibilitou a realização deste trabalho e aprendizagem nas técnicas aplicadas neste trabalho. Em especial, agradeço ao Macarrão, Ayr, Célio e Antonio (Bebezão) pela ajuda nos testes catalíticos e pela amizade.

Ao Rodrigo e Júnior pela amizade e ajuda nas análises de DRIFTS e Raman.

Em especial gostaria de agradecer ao Carlos André (Físico do Schmal) pela amizade e presteza de sempre na análises de DRX e XPS e nas interpretações dos resultados.

Às secretárias do PEQ Luciana Lancelotte e Paulinha pela amizade, dedicação e profissionalismo.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D. Sc.)

EMPREGO DE ÓXIDOS DO TIPO PEROVSKITAS $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (M = Ce, Sr) NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO SELETIVA DO MONÓXIDO DE CARBONO(SELOX).

Robert Newton Silva Henriques Magalhães

Dezembro/2010

Orientadores: Martin Schmal

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Química

Óxidos do tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (M= Ce, Sr; x= 0, 0,05 e 0,25) foram preparados pelo método citrato, caracterizados e avaliados na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono. A metodologia de síntese favoreceu a formação de sólidos nanoestruturados, com morfologia homogênea e fases cristalinas. A inserção de 5% de cério ou estrôncio gerou sólidos com fase única referentes à LaCoO_3 . Acima deste teor houve segregação de CeO_2 e SrCO_3 para as amostras $\text{La}_{75}\text{Ce}_{25}$ e $\text{La}_{75}\text{Sr}_{25}$, respectivamente. Essas substituições isoestruturais favorecem a formação de vacâncias tanto na superfície quanto no interior dos sólidos para substituições catiônicas de 5% e 25% de cério ou estrôncio. Os testes *in situ* para as perovskitas indicaram que o mecanismo mais provável para a reação de oxidação seletiva do CO em catalisadores com estrutura perovskita é do tipo Mars–van Krevelen. Os resultados de DRIFTS indicaram que a perovskita LaCoO_3 se mantém ativa enquanto o ciclo redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ é mantido. Todas as perovskitas foram ativas e seletivas para a reação SELOX em temperaturas inferiores a 220 °C. Estes catalisadores apresentaram boa estabilidade ao longo de 40h de reação. Estes materiais são promissores para a reação SELOX, apresentando-se mais resistentes à metanação se comparados aos típicos catalisadores de cobalto suportados, relatados na literatura.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

PEROVSKITE OXIDES $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (M = Ce, Sr) APPLIED IN THE SELECTIVE CARBON MONOXIDE OXIDATION REACTION (SELOX).

Robert Newton Silva Henriques Magalhães

December/2010

Advisors: Martin Schmal

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Department: Chemical Engineering

Perovskite oxides $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (M = Ce, Sr) were prepared by citrate method, characterized and evaluated in the selective CO oxidation reaction. The synthesis methodology employed favored the formation of nanostructured solids with homogeneous morphology and crystalline phase. The insertion of 5% of strontium or cerium in the lattice perovskite generated single-phase solid LaCoO_3 . Above this content there was segregation of CeO_2 for $\text{La}_{75}\text{Ce}_{25}$ and SrCO_3 for $\text{La}_{75}\text{Sr}_{25}$. The perovskite LaCoO_3 has vacancies on the surface and bulk solid and the strontium and cerium insertion favors even more such vacancies. The *in situ* test for perovskites indicates that the most probable mechanism for the reaction of selective oxidation of CO is the Mars-van Krevelen type. DRIFTS results indicated the perovskite LaCoO_3 remains active while the redox cycle $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ is maintained. The perovskites were active and selective to SELOX reaction until 220 °C. All the catalysts showed good stability during time on stream. These materials are promising catalysts for SELOX reaction being more resistant to methanation than cobalt supported catalysts reported in the literature.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO 1 – Introdução.....	1
CAPÍTULO 2 – Tecnologia do Hidrogênio	5
2.1 Células a combustível – tecnologia promissora.....	5
2.2 Hidrogênio: geração e purificação para emprego em células a combustível.....	8
2.3. Oxidação seletiva do monóxido de carbono (SELOX-CO).....	13
2.3.1. Catalisadores para reação SELOX-CO.....	14
2.3.1.2. Catalisadores a base de cobalto.....	17
CAPÍTULO 3- Óxidos do tipo Perovskita.....	33
3.1 Estruturas tipo Perovskitas – aspectos teóricos e práticos.....	33
3.1.1. Influência da Temperatura na Estrutura Cristalina.....	37
3.1.2. Funcionalidade dos cátions A e B.....	38
3.1.3. Defeitos e transporte de oxigênio em perovskitas.....	39
3.1.4. Reatividade de óxidos perovskitas.....	46
3.1.5. Principais aplicações.....	49
3.1.5.1. Emprego na reação de oxidação do CO.....	49
CAPÍTULO 4 - Objetivos.....	56
4.1. Objetivos.....	57
CAPÍTULO 5 - Materiais e Métodos.....	58
5.2. Preparação dos Catalisadores.....	58
5.2. Técnicas de Caracterização.....	59
5.2.1. Fluorescência de Raios-X (FRX).....	59
5.2.2. Infravermelho (FTIR).....	60
5.2.3. Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA).....	60
5.2.4. Difração de Raios-X (DRX).....	60
5.2.5. Área Específica (BET).....	61
5.2.6. Reações a Temperatura Programada (TPR).....	61
5.2.7. Espectroscopia Raman.....	63
5.2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	63
5.2.9. Dessorção à Temperatura Programada de oxigênio (TPD-O ₂).....	63

5.2.10. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS).....	64
5.2.11. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível (DRS).....	64
5.2.12. Espectroscopias de reflectância difusa na região do infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS).....	65
5.2.13. Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR).....	65
5.3. Teste Catalítica.....	66
CAPÍTULO 6 - Resultados.....	68
6.1 Caracterizações dos precursores das perovskitas.....	68
6.1.1. Análise Térmica (TG/DTA).....	69
6.1.2. Espectroscopia na região do IV com transformada de Fourier (FTIR).....	72
6.2 Caracterizações dos óxidos tipo perovskitas.....	75
6.2.1. Espectroscopia Raman.....	75
6.2.2. Difração de raios X.....	76
6.2.3. Análise química.....	85
6.2.4. Área Específica.....	85
6.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	87
6.2.6. Redução termoprogramada (TPR).....	90
6.2.7. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível (DRS)	93
6.2.8. Espectroscopia Raman.....	96
6.2.9 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-O ₂).....	98
6.2.10 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).....	101
6.3. Atividade catalítica dos óxidos tipo perovskita.....	112
6.3.1 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS).....	112

6.3.2 Reação superficial à temperatura programada (TPSR).....	119
6.3.3. Teste Catalítico.....	127
CAPÍTULO 7. Discussão dos resultados.....	141
CAPÍTULO 8 -. Conclusões.....	152
CAPÍTULO 9 - Sugestões para trabalhos futuros.....	157
CAPÍTULO 10 –. Bibliografia.....	158

Lista de Figuras

	Pg
Figura 1.1. Variação da densidade de corrente em função do tempo, usando várias concentrações de monóxido de carbono na corrente de alimentação, rica em hidrogênio.	2
Figura 2.1. Diferentes rotas para produção de hidrogênio.	9
Figura 2.2. Etapas de geração, purificação de hidrogênio para aplicação na célula tipo PEM.	12
Figura 2.3. Reações susceptíveis de ocorrer concomitantemente na reação SELOX.	14
Figura 2.4. Resultados de conversão em função da temperatura para os catalisadores Ru/Al ₂ O ₃ , Rh/Al ₂ O ₃ , Pt/Al ₂ O ₃ e Pd/Al ₂ O ₃ para reação SELOX.	15
Figura 2.5. Efeito de substituição de metal em estrutura tipo espinélio na conversão de CO e H ₂ e na seletividade a CO ₂ (a) Efeito da substituição de Zn em Co ₃ O ₄ (Zn _x Co _{3-x} O ₄) na atividade do catalisador.	18
Figura 2.6. Conversão de CO a CO ₂ ; (b) Conversão de O ₂ ; Seletividade de O ₂ para oxidação do CO para: (1) CoO, (2) MnOOH, (3) Co ₃ O ₄ e (4) CuO-	19
Figura 2.7. Conversão de CO para catalisadores de Co-A e Cu-A em função do tempo (min), em presença de H ₂ : Carga reacional 1% CO, 0,5% O ₂ , 30% H ₂ em He; Temperatura, 100 °C.	20
Figura 2.8. Resultado de conversão em função da temperatura para catalisadores de Pt, Co e Pt/Co suportado em titânia empregando carga reacional composta de 1% CO, 1,25% de O ₂ e balanço de H ₂ (a) Isenta de H ₂ O e CO ₂ , (b) Adição de 7% H ₂ O e 18% de CO ₂ .	21
Figura 2.9. Resultados de conversão de CO, rendimento de CH ₄ , conversão de O ₂ e seletividade a CO ₂ em função da temperatura para catalisador CoO testado na reação SELOX: Carga reacional composta de 1% CO, 1% de O ₂ , 10% ou 80 % de H ₂ e 2 % H ₂ O em He. F/W = 1000 mL/min/g _{cat} .	23

- Figura 2.10.** Influência do CO₂ e H₂O na conversão do CO e seletividade a CO₂ para a oxidação preferencial para catalisador 10% Co₃O₄/meso-CeO₂ em função da temperatura. 24
- Figura 2.11.** Diferentes perfis de TPSR para os catalisadores sintetizados. (a) TPSR para catalisador 10% Co/ZrO₂ usando 1% CO, 1% O₂ e 60% H₂ em He, (b) Perfis de CO para todos os catalisadores (c) Perfis de O₂ para todos os catalisadores (d) Perfis de CO₂ para todos os catalisadores, (e) Perfis de H₂O para todos os catalisadores e (f) Perfis de CH₄ para todos os catalisadores. 26
- Figura 2.12.** (a) Espectros de Raman para catalisadores sintetizados (10% Co/TiO₂ e 10%Co/ZrO₂) e materiais de referência (Co₃O₄, ZrO₂, e TiO₂); (b) Espectros de DRIFTS para adsorção de CO em Co/ZrO₂ e Co/TiO₂, a diferentes temperaturas. 27
- Figura 2.13.** Perfis de TPR para o catalisador CoO_x/ZrO₂ em 10% H₂/N₂ para: (a) Amostra sem pré-tratamento (S/P); (b) Amostra pré-tratada com H₂ puro 100°C por 3 h e (c) Amostra pré-tratada com H₂ puro 200°C por 3 h 28
- Figura 2.14.** Resultados de estabilidade para o catalisador CoO_x/ZrO₂ a 175 °C usando uma carga de alimentação de 1% CO, 1% O₂ e 60% H₂ em He (GHSV de 19,500 h⁻¹). 29
- Figura 2.15.** (a) Resultados de Conversão do CO e seletividade a CO₂ em função da temperatura para os catalisadores 8Co-1Ce (■), 8Co-1Ce-1Mn (●), 6Co-1Ce-2Mn (▲) e 4Co-1Ce-4Mn (▼) utilizando uma mistura contendo 1 % CO, 1 % O₂, 50 % H₂ e balanço de N₂; (b) Variação de conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador 8Co-1Ce-1Mn a 170 °C: (■) estudo preliminar; (●) Após tratamento com N₂ a 300 °C por 30 minutos; (▲) Após tratamento com 5% H₂/N₂ a 250 °C por 30 minutos e posteriormente tratado com N₂ e 5% O₂/N₂ a 300 °C por 30 minutos. 30
- Figura 2.16.** Temperatura programada reação (PROX) para o catalisador CoO_x/CeO₂ na presença de 1% de CO, 1% O₂, 60% H₂ e balanço de hélio 31
- Figura 3.1.** Estrutura cúbica ideal de uma perovskita ABO₃. 34

- Figura 3.2. Classificação de compostos do tipo perovskitas com formulação $A^{2+}B^{4+}O_3$. 36
- Figura 3.3.** Classificação de compostos do tipo perovskitas com formulação $A^{3+}B^{3+}O_3$. 37
- Figura 3.4.** Representação esquemática das distorções de uma célula unitária cúbica ideal. 37
- Figura 3.5.** Diagrama esquemático de energia envolvendo quebra de degenerescência dos orbitais d do cátion B. 39
- Figura 3.6.** Representação estrutural de perovskitas estequiométrica (1) e não estequiométricas (2). 40
- Figura 3.7.** Relação entre a estequiometria de oxigênio ($3-x$) e a pressão parcial de oxigênio para perovskitas $A_{1-a}B_aO_{3-x}$. 42
- Figura 3.8.** Perfis de dessorção de O_2 em função da temperatura para diferentes perovskitas: (1) $LaMnO_{3,4}$ (700 °C); (2) $LaMnO_{3,4}$ (500 °C); (3) $La_{0,8}Ce_{0,2}MnO_{3+x}$; (4) $LaMn_{0,8}Fe_{0,2}O_{3+x}$, (5) $La_{0,8}Bi_{0,2}MnO_{3+x}$ e (6) $La_{0,4}Sr_{0,4}Bi_{0,2}MnO_{3+x}$. 43
- Figura 3.9.** Esquema envolvendo a mobilidade de oxigênio em perovskitas $LaCoO_3$. 44
- Figura 3.10.** Perfis de dessorção de oxigênio para a perovskita $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$. O oxigênio foi pré-adsorvido na faixa de 800 °C até a 25°C, a 100 torr. 45
- Figura 3.11.** Perfis de dessorção de oxigênio para as perovskitas $LaCoO_3$, $LaMnO_3$, $LaNiO_3$, $LaCrO_3$ e $LaFeO_3$. O oxigênio foi pré-adsorvido na faixa de 800 °C até a 25°C, a 100 torr. 46
- Figura 3.12.** Espécies comumente adsorvidas na superfície de perovskitas. a) rico em espécies OH^- b) rico em H_2O adsorvida 47
- Figura 3.13.** Espectro de NO adsorvido em várias perovskitas e correlação da interação do NO com a superfície da perovskita $LaMnO_3$. 48
- Figura 3.14.** Atividade para reação de oxidação do CO para perovskitas como: cromatos (), manganatos (▲), ferratos (O) e cobaltatos (●). 50
- Figura 3.15.** Espectro de EPR para perovskita $La_{0,9}Ce_{0,1}CoO_3$ usado na reação de oxidação do CO a 523 K. As análises foram realizadas a: (a) 135 K, (b) 175 K, 205 K e 235 K, respectivamente. 53

- Figura 3.16.** Resultados de conversão do CO em função de: (a) Temperatura para todos os catalisadores e (b) Composição do sistema $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ à diferentes temperaturas. 54
- Figura 6.1.** Resultados de análise termogravimétrica dos precursores dos catalisadores preparados pelo método citrato. 70
- Figura 6.2.** Termogramas de TG e DTA dos precursores das perovskitas: (a) LaCoO_3 , (b) $\text{La}_{95}\text{Ce}_5$ (c) $\text{La}_{75}\text{Ce}_{25}$, (d) $\text{La}_{95}\text{Sr}_5$ e (e) $\text{La}_{75}\text{Sr}_{25}$. 71
- Figura 6.3.** Espectros de FTIR para precursores dos catalisadores calcinados a 250°C e 600°C . (a) LaCoO_3 , (b) $\text{La}_{95}\text{Ce}_5$ (c) $\text{La}_{75}\text{Ce}_{25}$, (d) $\text{La}_{95}\text{Sr}_5$ e (e) $\text{La}_{75}\text{Sr}_{25}$. 73
- Figura 6.4.** Diferentes espectros de Raman. a) Espectro envolvendo diversas formas alotrópicas do carbono (BELIN, 2005), b) Espectro obtido para a perovskita LaCoO_3 sintetizada pelo método citrato. 76
- Figura 6.5.** Resultados de difração de raios X para os catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (M=Ce, Sr e $x=0, 0,05, 0,10$ e $0,25$) calcinados a 600°C . (p = LaCoO_3 , # CeO_2 , • Co_3O_4 e * SrCO_3). 77
- Figura 6.6.** Difrátogramas de raios X para a amostra com pseudo formulação $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$. ($x=0,50$) calcinadas a 250°C e 600°C . 78
- Figura 6.7.** Difrátogramas de raios X para a amostra com pseudo formulação $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$. ($x=0,80$), calcinadas a 250°C e 600°C . 78
- Figura 6.8.** Refinamento de Rietveld para as perovskitas calcinadas a 600°C . (Os dados experimentais são representados pela linha preta enquanto a curva calculada, obtida após refinamento, é indicada pela linha vermelha. A curva inferior corresponde à diferença entre os dados experimentais e calculados. (a) LaCoO_3 , (b) $\text{La}_{95}\text{Ce}_5$ (c) $\text{La}_{75}\text{Ce}_{25}$, (d) $\text{La}_{95}\text{Sr}_5$ e (e) $\text{La}_{75}\text{Sr}_{25}$. 82
- Figura 6.9.** A estrutura cristalográfica da $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 < x < 0,30$), em que são mostrados apenas dois poliedros CoO_6 . 84
- Figura 6.10.** Volume da célula unitária em função de substituição de cério ou estrôncio na rede da perovskita $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (M=Ce, Sr). 84

Figura 6.11. Micrografias das perovskitas preparadas pelo método citrato e calcinadas a 600 °C.	88
Figura 6.12. Resultados de EDX obtidos para a perovskita LaCoO ₃ .	89
Figura 6.13. Resultados de EDX para a perovskita La ₇₅ Sr ₂₅ .	89
Figura 6.14. Perfis de TPR das perovskitas La _{1-x} M _x CoO ₃ (M = Ce ou Sr; x= 0, 0,05 e 0,25).	91
Figura 6.15. Espectros de UV-DRS para as perovskitas La _{1-x} M _x CoO ₃ (M=Ce,Sr).	94
Figura 6.16. Espectros de DRS na região do UV-vis (a) and NIR (b) para as amostras mássicas e suportadas: (1) Co ₃ O ₄ , (2) LaCoO ₃ , (3) LaCoO _x /MCM-41 and (4) LaCoO _x /SiO ₂ .	95
Figura 6.17. Espectros de Raman para as perovskitas La _{1-x} M _x CoO ₃ e amostra de referência Co ₃ O ₄ .	96
Figura 6.18. Espectros de Raman para o Co ₃ O ₄ .	97
Figura 6.19. Perfil de TPD de oxigênio para os catalisadores La _{1-x} M _x CoO ₃ (M=Ce,Sr).	99
Figura 6.20. Espectro de XPS referente à perovskita LaCoO ₃ .	102
Figura 6.21. Espectro de XPS para La 4d para as perovskitas substituídas.	104
Figura 6.22. Espectro de XPS para Ce 4d.	105
Figura 6.23. Espectro de XPS para o Sr 3d.	105
Figura 6.24. Espectro de XPS para o Co 2p de todas as perovskitas.	107
Figura 6.25. Espectro de XPS referente ao O 2p para todas as perovskitas.	108
Figura 6.26. Espectros XPS para a perovskita La _{0,5} Sr _{0,5} CoO _{3-δ} referente ao O 1s antes e após moagem com carbono a diferentes tratamentos: (a) espectros das amostras originais, (b) após aquecimento a 400 °C no vácuo, (c) após o aquecimento a 400 °C na presença de oxigênio.	109
Figura 6.27. Espectro de XPS referente ao C 1s para todas as perovskitas.	110
Figura 6.28. Espectros de DRIFS para a amostra LaCoO ₃ . 1) C.F. H ₂ +O ₂ +CO a) 5', b) 30' e c) F. He-15', 2) C.F. O ₂ +CO a) 5', b) 15' e c) F. He-15', 3) C.F. CO a) 1', b) 15' e c) F. He 15', 4) C.F. O ₂ pós etapa 3 a) 1', b) 15' e c) F. He 15' 5) a) C.F. O ₂ - 5', b) C.F. CO pós 5a-1' e c) C.F. CO pós 5a -15' e 6) C.F. CO + H ₂ a) 1', b) 5' e c) 15'.	113

Figura 6.29. Espectros de DRIFTS para a amostra La ₉₅ Ce ₅ . 1) C.F. H ₂ +O ₂ +CO a) 1', b) 15' e c) F. He-15', 2) C.F. O ₂ +CO a) 1', b) 15' e c) F. He-15', 3) C.F. CO a) 1', b) 10', 4) C.F. O ₂ pós etapa 3 a) 1', b) 15', 5) C.F. CO pós 4 a) 1' e b) 10' 6) C.F. CO + H ₂ a) 1', b) 2' e c) 4'.	116
Figura 6.30. Espectros de DRIFTS para a amostra La ₇₅ Ce ₂₅ . 1) C.F. H ₂ +O ₂ +CO a) 1', b) 15' e c) F. He-15', 2) C.F. O ₂ +CO a) 1', b) 15' e c) F. He-15', 3) C.F. CO a) 1', b) 10', 4) C.F. O ₂ pós etapa 3 a) 1', b) 15', 5) C.F. CO pós 4 a) 1' e b) 10' 6) C.F. CO + H ₂ a) 1', b) 2' e c) 4'.	118
Figura 6.31. Teste em branco utilizando carga reacional de 1% CO, 1% O ₂ , 60% H ₂ e balanço de He.	120
Figura 6.32. Perfis de TPSR para a perovskita LaCoO ₃ .	124
Figura 6.33. Perfis de TPSR para a perovskita La _{0,95} Ce _{0,05} CoO ₃ .	124
Figura 6.34. Perfis de TPSR para a perovskita La _{0,75} Ce _{0,25} CoO ₃ .	125
Figura 6.35. Perfis de TPSR para a perovskita La _{0,95} Sr _{0,05} CoO ₃ .	125
Figura 6.36. Perfis de TPSR para a perovskita La _{0,75} Sr _{0,25} CoO ₃ .	126
Figura 6.37. Perfis de TPR para amostra pré-tratada com hélio (linha sólida) e com mistura reacional composta de 1% CO, 1% O ₂ , 60% H ₂ e 38% He (linha vermelha).	127
Figura 6.38. Conversão de CO em função da vazão volumétrica v ₀ para a perovskita La _{0,95} Ce _{0,05} CoO ₃ a 150 °C.	128
Figura 6.39. Conversão do CO em função da temperatura para a perovskita LaCoO ₃ para reação de oxidação total (1% CO, 1% O ₂ e 98% He) e SELOX (60% H ₂ , 1% CO, 1% O ₂ e 38% He).	129
Figura 6.40. Conversão do O ₂ e seletividade a CO ₂ em função da temperatura para a perovskita LaCoO ₃ para reação de oxidação total (1% CO, 1% O ₂ e 98% He) e SELOX (60% H ₂ , 1% CO, 1% O ₂ e 38% He).	130
Figura 6.41. Conversão do CO e seletividade a CO ₂ em função da temperatura para um catalisador 0,5%Pt/Al ₂ O ₃ , submetido a uma composição reacional sem hidrogênio e com 75% de hidrogênio.	130
Figura 6.42. Conversão de CO em função da temperatura para as perovskitas preparadas pelo método citrato e calcinadas a 600 °C.	131
Figura 6.43. Conversão de O ₂ em função da temperatura para as perovskitas preparadas pelo método citrato e calcinadas a 600 °C.	132

Figura 6.44. Seletividade a CO ₂ em função da temperatura para as perovskitas calcinadas a 600 °C.	133
Figura 6.45. Influência da conversão em função do aumento ou da diminuição da temperatura para o catalisador LaCoO ₃ .	134
Figura 6.46. Influência da conversão em função do aumento ou da diminuição da temperatura para o catalisador La ₉₅ Ce ₅ .	135
Figura 6.47. Influência da conversão em função do aumento ou da diminuição da temperatura para o catalisador La ₉₅ Ce ₅ .	136
Figura 6.48. Testes de estabilidade para as perovskitas LaCoO ₃ , La ₉₅ Ce ₅ e La ₉₅ Sr ₅ . (WSHV= 40,000cm ³ g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ . T = 200 °C).	137
Figura 6.49. Resultados de conversão de CO para a perovskita LaCoO ₃ 180 °C sob diferentes cargas reacionais. (A = IDEAL = 1% CO, 1% O ₂ , 60% H ₂ e balanço de He; B = IDEAL + 4% CO ₂ ; C = IDEAL 3% + H ₂ O e D = IDEAL + 4% CO ₂ + 3% H ₂ O).	139
Figura 7.1. Diferentes configurações para adsorção do CO em sítios Co ³⁺ em coordenação octaédrica. (a) Co ³⁺ situado numa subcamada próximo à superfície e (b) Co ³⁺ situado numa camada na superfície.	142
Figura 7.2. Diferentes configurações para adsorção do CO em sítios Co ³⁺ em coordenação octaédrica para perovskita LaCoO ₃ . (a) Co ³⁺ mais exposto à superfície da perovskita (b) Co ³⁺ situado numa camada em regiões mais internas da estrutura.	146
Figura 7.3. Ciclo redox Co ³⁺ /Co ²⁺ proposto segundo o mecanismo de Mars–van Krevelen.	148

Lista de Tabelas

	Pg
Tabela 3.1. Dados de área específica, DRX e conversão de CO para perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$.	52
Tabela 5.1. Dados dos reagentes utilizados na síntese das perovskitas pelo método citrato.	59
Tabela 5.2. Dados de massa e vazão usados nos testes de limitação difusionais externa para $m_c/v_0 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$.	66
Tabela 6.1. Dados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho para alguns compostos em cm^{-1} .	72
Tabela 6.2. Dados de Fases obtidos pelo refinamento de Rietveld e tamanho médio de cristalito obtido pela equação de Scherrer.	83
Tabela 6.3. Dados cristalográficos e de parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de Rietveld para os difratogramas das perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$.	83
Tabela 6.4. Resultados de Fluorescência de raios X para os catalisadores calcinados a 600°C , preparados pelo método do íon citrato amorfo.	85
Tabela 6.5. Valores de área específica das perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{M}=\text{Ce},\text{Sr}$) sintetizadas pelo método citrato e calcinadas a 600°C .	86
Tabela 6.6. Grau de redução das perovskitas preparadas pelo método citrato.	92
Tabela 6.7. Quantidade de oxigênio desorvido nos experimentos de TPD.	100
Tabela 6.8. Quantidade de oxigênio desorvido nos experimentos de TPD em que 0,15 g de catalisador sob a forma de pellets foi pré-tratada até 923K sob fluxo de 5% O_2/He .	101
Tabela 6.9. Valores de energia de ligação (eV) para as perovskitas.	111
Tabela 6.10. Composição superficial das perovskitas substituídas.	111
Tabela 6.11. Resultados de conversão do CO e O_2 , Seletividade a CO_2 e temperatura para alcançar 50% de conversão antes e após teste de longa duração.	138

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial por energia tem conduzido ao aumento da dependência de combustíveis fósseis os quais são oriundos de poucas e instáveis regiões do globo. Por outro lado, os clamores por uma legislação ambiental mais restritiva têm apontado para a necessidade de desenvolver fontes energéticas mais limpas e que atendam ao aumento da demanda energética.

O uso de gás natural, combustíveis líquidos oriundos do gás natural (tecnologia GTL), biocombustíveis de primeira e segunda geração e hidrogênio tem sido apontado como fontes de energia “limpas” para suprir o mercado crescente. Outras soluções envolvem alternativas clássicas como energia hidrelétrica, solar, eólica e nuclear que apresentam potencial aplicação e limitações largamente descritas na literatura (HOTZA *et al.*, 2008).

Entre as soluções citadas, qual é a alternativa mais promissora que possa substituir parcial, ou numa perspectiva mais distante, completamente o uso de combustíveis fósseis? Difícil responder, mas é certo que uma mudança no panorama energético mundial é anunciada e que, provavelmente, o hidrogênio será o combustível principal para geração de energia em fontes móveis e estacionárias (BLANCHETTE, 2007).

Neste panorama se destaca, dentre outras, como uma das maiores inovações tecnológicas a célula a combustível do tipo membrana trocadora de prótons (PEMFC- *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Este tipo de célula apresenta aplicações como fontes estacionárias e móveis, destacando-se a sua aplicação como fonte veicular, por operar a baixas temperaturas (50-100°C) e não envolver ácidos corrosivos (SONG, 2006). Os reagentes necessários para gerar eletricidade em uma célula a combustível do tipo PEM são hidrogênio (combustível) e oxigênio (comburente).

O hidrogênio que alimenta as células a combustível é proveniente da reforma de hidrocarbonetos e apresenta o inconveniente de conter elevados teores de monóxido de carbono. Como o eletrodo de platina da célula a combustível sofre desativação se teores de CO superiores a 50 ppm estiverem presentes na corrente de hidrogênio (Figura 1.1), há a necessidade de se reduzir a sua concentração a níveis toleráveis à operação da célula, que é de cerca de 10 ppm (THOMASON, 2004).

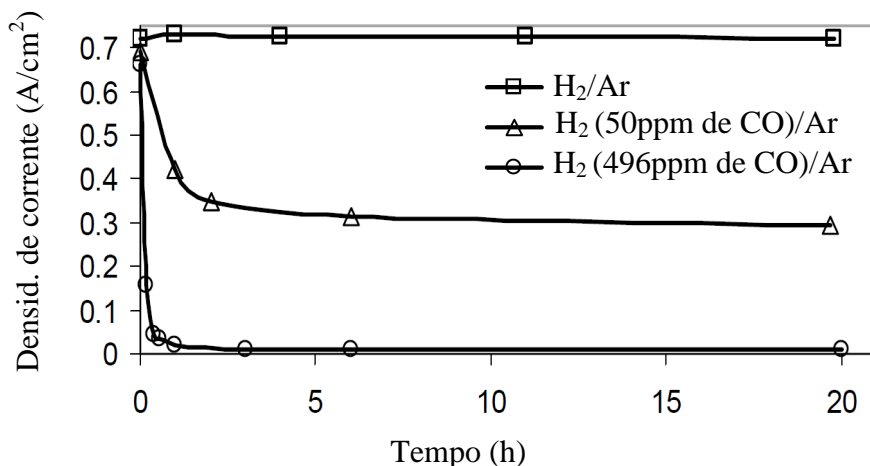


Figura 1.1. Variação da densidade de corrente em função do tempo, usando várias concentrações de monóxido de carbono na corrente de alimentação, rica em hidrogênio (Adaptado de THOMASON, 2004; Ar=Ar sintético).

Para atingir este objetivo, geralmente são empregadas etapas clássicas como a reação de deslocamento gás-água e a de oxidação seletiva (ou preferencial) do monóxido de carbono (SELOX-CO). No processo SELOX-CO, o monóxido de carbono se combina com uma fonte contendo oxigênio para formar CO₂ que, quando presente na corrente gasosa, não tem efeito no desempenho das células a combustível por não possuir afinidade com o eletrodo de platina.

A maioria dos catalisadores empregados na oxidação seletiva do monóxido de carbono é à base de metais nobres como Pt, Rh, Pd e Au, sendo Pt/Al₂O₃ o catalisador comercial. Estes metais são ativos e seletivos para a reação SELOX-CO a baixas temperaturas. Entretanto, tratam-se de materiais caros e por haver uma necessidade de se reduzir os custos em todas as etapas do processo tem-se estudado o uso de metais não nobres com requisitos de atividade e seletividade comparáveis aos metais nobres, no sentido de substituí-los, sendo os mais promissores o cobre e o cobalto. Existem muitas informações na literatura de materiais contendo cobre, principalmente o sistema CuO-CeO₂ (SNYTNIKOV *et al.*, 2008). Entretanto, alguns estudos mostram que esses materiais são susceptíveis à desativação pela presença, na corrente gasosa, de água e dióxido de carbono (MARIÑO *et al.*, 2008).

Alguns autores apontam o cobalto como o metal não nobre com melhor desempenho em reações de oxidação, sobretudo do monóxido de carbono sendo CoO_x e Co₃O₄, suportadas ou não, os catalisadores mais comumente estudados (TENG *et al.*, 1999). Em relação à reação SELOX, alguns autores afirmam que a seletividade é o ponto crítico para estes catalisadores em função de formação de metano (KO *et al.*, 2006). Contudo, alguns trabalhos relatam que catalisadores contendo espécies mais oxidadas de cobalto, em coordenação octaédrica, são ativos e seletivos para a reação SELOX (OMATA *et al.*, 1996; ZHAO *et al.*, 2008). Esta é essencialmente a configuração assumida pelo cobalto em óxidos com estrutura tipo perovskita, o que leva a especular a possibilidade de aplicação destes materiais na reação SELOX.

No entanto, não há relatos na literatura de óxidos contendo cobalto em estrutura perovskita para a reação SELOX-CO, sendo encontradas algumas aplicações em reações de oxidação total do CO (sem a presença de H₂), o que motivou a realização deste trabalho.

Os óxidos tipo perovskitas apresentam características peculiares em função de uma grande variedade de propriedades que são atribuídas à capacidade de substituição dos cátions em sua estrutura, gerando sólidos isoestruturais com fórmula geral $A_{1-x}A_x'B_{1-y}B_y'O_{3\pm\delta}$. Essas substituições podem levar à estabilização da estrutura com um estado de oxidação incomum para um dos cátions, além da criação de vacâncias aniônicas e catiônicas. Isto tem uma influência significativa na atividade catalítica destes materiais frente aos tipicamente suportados. Outra característica importante é a estabilidade térmica destes materiais, sendo estáveis mecânica e quimicamente em condições drásticas de reação (VOORHOEVE *et al.*, 1977; PEÑA *et al.*, 2001).

Neste contexto, o objetivo geral da tese é desenvolver catalisadores de óxidos com estrutura tipo perovskita $La_{1-x}M_xCoO_3$ (M= Ce, Sr; x=0, 0,05 e 0,25) visando a sua aplicação na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA I

2.1. Células a combustível – tecnologia promissora

A “sustentabilidade” é a palavra de ordem no que se refere à aparente incompatibilidade entre crescimento econômico e preservação ambiental. Os problemas econômicos e ambientais relacionados à “volatilidade” dos preços do barril de petróleo e os processos de mudança climática relacionados às emissões de poluentes por fontes antropogênicas estão na ordem do dia.

O crescimento da demanda energética vai exigir uma reestruturação na matriz energética mundial, tendo em vista que a premência dos fatos requer planos governamentais e não-governamentais no sentido de avançar nas pesquisas envolvendo meios alternativos de gerar energia, sem agredir o meio ambiente.

Outra preocupação está relacionada à crise na produção dos alimentos, tendo em vista que os biocombustíveis de primeira geração podem levar à escassez de alimento, seja pelo uso de biomassa para produzir combustíveis ou pelo uso de áreas de plantio ou de preservação ambiental. O desafio é gerar energia sem competir com produção de alimentos (grande argumento usado pelos lobbies da indústria petrolífera para não investir em fontes alternativas de energia como os biocombustíveis).

Alheio a esta discussão, uma alternativa é investir em novas tecnologias. Neste contexto, as células a combustível são apontadas como solução, senão para resolver todos os problemas relacionados à crise energética, mas pelo menos, para diminuir a dependência do uso de combustíveis fósseis em fontes móveis e estacionárias.

As células a combustível possuem diversas vantagens, destacando-se a alta eficiência em relação aos motores de combustão interna (por não estar limitada ao ciclo de Carnot) e pela baixa emissão de poluentes (exaustão de gases não tóxicos). Outras vantagens são o baixo nível de ruídos, flexibilidade de uma ampla variedade de fontes primárias para produção de combustíveis (sobretudo hidrogênio), rápidas partidas “*start-up*” e rápida paradas “*shut-downs*” se comparadas aos motores de combustão interna (KORDESCH *et al.*, 1995; JOON, 1998).

O custo inicial do sistema (catalisadores, membranas, acessórios), o peso e o volume do sistema de armazenamento de combustível, o alto preço do hidrogênio puro, a deficiência de infra-estrutura para distribuir hidrogênio, o tempo de vida-útil das células a combustível (processo de envenenamento dos eletrodos e degradação dos componentes das células) e os processos de remoção de monóxido de carbono para célula tipo PEM (metais nobres como catalisadores) são apresentados como principais desvantagens e constituem um desafio no sentido viabilizar economicamente esta tecnologia (KORDESCH *et al.*, 1995).

Existem diversos tipos de célula a combustível e uma discussão mais detalhada, envolvendo tipos, combustível empregado, componentes, aplicação, etc., não é objetivo desta Tese. Contudo, informações detalhadas podem ser encontradas em excelentes revisões da literatura (KORDESCH *et al.*, 1995; SONG, 2002; BORUP *et al.*, 2007; QI *et al.*, 2007).

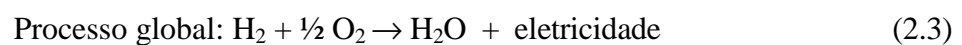
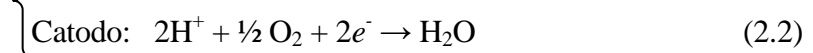
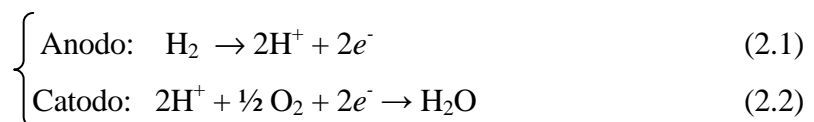
As células a combustível tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*) são caracterizadas pelo uso, como eletrólito, de uma membrana trocadora de prótons. A mais conhecida é a do tipo Nafion[®] da DuPontTM, que consiste em uma cadeia hidrofóbica

constituída de politetrafluoroetileno e uma cadeia lateral hidrofílica de ácido perfluoro-sulfônico. Este tipo de célula apresenta como grande vantagem a baixa temperatura de operação na faixa de 60 a 90 °C, apresentando melhor eficiência na faixa de 70 a 80 °C. Isso porque os processos de condução dos prótons (H⁺), através da membrana polimérica, envolvem moléculas de água através de um mecanismo conhecido como arraste eletro-osmótico “*electro-osmotic drag*”. Neste processo a água é inserida dentro de regiões hidrofílicas do polímero formando micelas que permitem a condução dos prótons (LUO *et al.*, 2010).

Por isso existe uma concentração ótima de água, pois a falta ou excesso pode acarretar perda de eficiência pelo ressecamento do anodo e/ou provocar “inundação” do cátodo, respectivamente. Neste sentido, a temperatura de operação da célula é de fundamental importância. O aumento do ressecamento do anodo pode causar uma forte resistência ôhmica, além de levar à desidratação da membrana polimérica. O excesso de água no catodo influencia na acessibilidade do oxigênio e sua escassez leva ao aumento de potencial que diminui a eficiência da célula a combustível (OCKWIG, 2007).

Os catalisadores tipicamente utilizados numa célula a combustível tipo PEM são platina suportada em carbono para a reação da redução do oxigênio e platina suportada ou liga contendo platina e rutênio para a oxidação anódica, dependendo de quão puro é o hidrogênio (ou gás reformado) utilizado para alimentar o anodo (BORUP *et al.*, 2007).

O princípio de operação é similar em todos os tipos de células. Nas células tipo PEM, o hidrogênio flui até o anodo, onde ocorre a sua dissociação catalítica gerando uma corrente elétrica através da liberação de elétrons que fluem por um circuito externo e prótons que atravessam a membrana polimérica. Do outro lado da célula, encontra-se o catodo que promove a redução do oxigênio e neste ponto ocorre a combinação dos elétrons, prótons e oxigênio, produzindo água que é eliminada na exaustão. Este conjunto de reação é representado pelas equações 2.1, 2.2 e 2.3 (LEE *et al.*, 2007).



A eficiência da célula a combustível é afetada por diversos fatores, sobretudo, se a corrente de hidrogênio utilizado é pura ou proveniente de processos reformados. Como a maioria do hidrogênio utilizado provém da reforma de hidrocarbonetos, faz-se necessário estudar esses processos o qual serão apresentados brevemente no tópico 2.2.

2.2. Hidrogênio: Processos de geração e purificação

O hidrogênio é o décimo elemento químico mais abundante na crosta terrestre e boa parte não é encontrado na forma isolada e sim associado a outros elementos formando uma grande variedade de compostos como água, gás natural, óleos, carvão e muitos outros de tal modo que, para utilizá-lo, são necessárias etapas de separação (LUBITZ, 2007). É a habilidade de gerar hidrogênio a partir de uma ampla variedade de fontes que torna o suprimento global deste combustível quase que inesgotável.

Os processos de geração e purificação de hidrogênio são utilizados há muito tempo, sobretudo para suprir a indústria de produção de amônia, que utiliza catalisador de ferro (APPL, 1999). Mas, com o problema da poluição ambiental e a possibilidade de uso das células a combustível houve um crescimento muito grande nas pesquisas envolvendo estes processos, no sentido de viabilizar o uso de células a combustível como fontes móveis e estacionárias de energia.

O hidrogênio pode ser obtido por diferentes rotas. Uma conhecida há muito tempo e muito familiar nos experimentos de bancada de cursos iniciais em ciência é a eletrólise da água. Este método de obtenção não é muito utilizado comercialmente devido aos custos envolvidos na eletricidade utilizada. Vale ressaltar o desenvolvimento de novas tecnologias como fontes alternativas de energia (eólica e solar) que têm sido empregadas, em pequena escala, para suprir a eletricidade neste processo (GÖKÇEK, 2010).

Diversas outras rotas para produzir hidrogênio vêm sendo propostas com potencial aplicação. Dentre estas, destacam-se o uso de biomassa, biogás, gaseificação do carvão, células fotoelétricas, microalgas, etc. A Figura 2.1 ilustra um esquema simplificado envolvendo os diversos processos de geração de hidrogênio.

A geração de hidrogênio a partir da reforma de hidrocarbonetos é uma rota clássica, tendo destaques os processos de reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma autotérmica. Destas, a reforma a vapor é a mais utilizada industrialmente e apontada como a alternativa mais viável para produzir hidrogênio, sobretudo a partir da reforma de

gás natural. O gás natural possui uma maior porcentagem de metano em sua composição e este pode ser reformado, gerando gás de síntese (CO e H_2), que posteriormente passa por processos de purificação para obter uma corrente gasosa rica em hidrogênio, livre de monóxido de carbono.

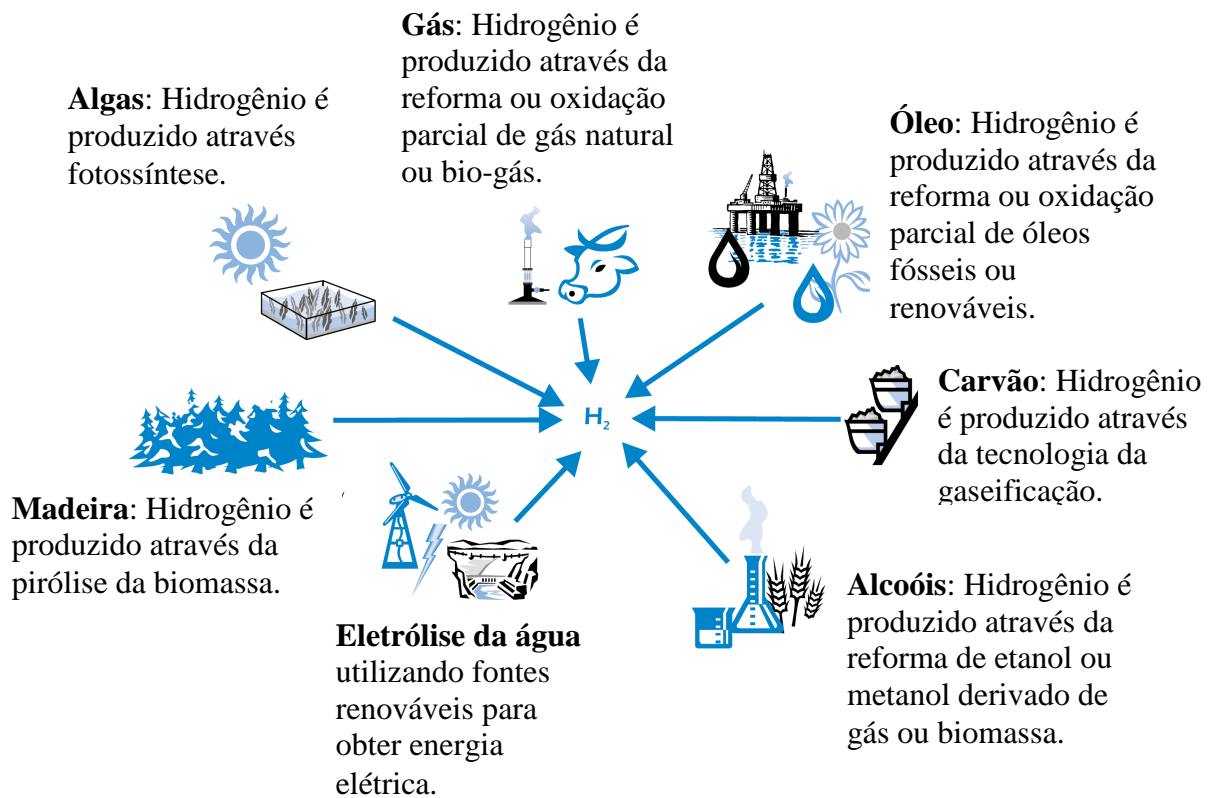
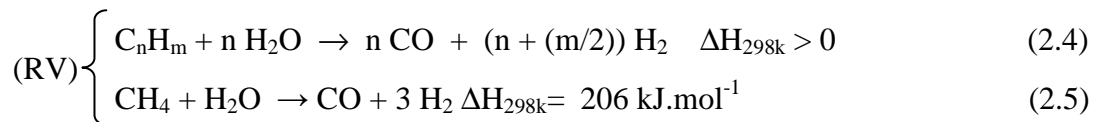


Figura 2.1. Diferentes rotas para produção de hidrogênio (Adaptado de RIIS *et al.*, 2006).

A reforma a vapor de hidrocarbonetos não requer oxigênio e o reformado produzido possui uma maior razão molar H_2/CO ($\sim 3:1$), que é apropriado para produção de hidrogênio. Entretanto, esta é uma reação endotérmica e requer uma fonte externa de calor o que, comercialmente, representa aumento de custos. Além disso, é o processo que gera mais emissões de CO_2 se comparado à oxidação parcial e reforma autotérmica (HOLLADAY, 2009).

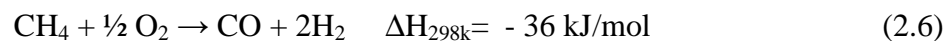
As equações 2.4 e 2.5 representam a reforma a vapor de hidrocarbonetos, em geral, e especificamente de metano, respectivamente.



(2.5)

Tradicionalmente é utilizado na reforma a vapor de metano um catalisador de níquel suportado em alumina ou espinélio de alumina e magnésio (ROSTRUP, 1993). O processo ocorre tipicamente em temperaturas que variam de 500 a 850 °C e pressões de 3 a 25 bar.

No processo de oxidação parcial de hidrocarbonetos, o gás de síntese é produzido pela combustão parcial de hidrocarbonetos, sendo o metano o mais utilizado. O gás de síntese produzido possui razão molar H₂/CO que variam de 1:1 e 1:2, que é ideal para uso na síntese de Fischer-Tropsch e metanol. A equação 2.6 representa a reação de oxidação parcial do metano.

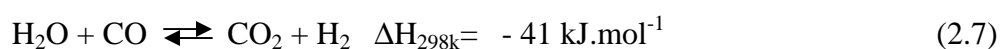


A reforma autotérmica é a combinação da oxidação parcial e a reforma a vapor de hidrocarbonetos, sendo o metano o mais utilizado. Neste processo, a reforma do hidrocarboneto com vapor d'água é realizada em presença de oxigênio. A principal vantagem desse tipo de reação consiste no fato de se realizar, ao mesmo tempo, uma reação exotérmica e uma reação endotérmica reduzindo, assim, os custos energéticos na unidade industrial.

Com o processo autotérmico é possível obter uma maior flexibilidade na relação H₂/CO através da manipulação das quantidades relativas de O₂ e H₂O presentes na alimentação. Além disso, a combinação das reações de RV e OP permite um melhor controle da temperatura do reator e evita a formação de gradientes de temperatura no catalisador, reduzindo assim a desativação catalítica (ROSTRUP-NIELSEN, 1994).

O catalisador clássico utilizado na reforma autotérmica do metano é níquel suportado em alumina. O gás de síntese gerado por esses processos contém uma composição rica em hidrogênio e cerca 12% de monóxido de carbono, que equivale a aproximadamente 12.000 ppm de monóxido de carbono. Este valor está muito acima do nível de tolerância para ser usado na célula a combustível tipo PEM. Assim novas etapas envolvendo reações de consumo de monóxido de carbono são requeridas.

A reação de deslocamento gás-água é utilizada para, além de eliminar o monóxido de carbono, maximizar a produção de hidrogênio. Essa reação é reversível e moderadamente exotérmica e na maioria das plantas industriais, esse processo é conduzido em dois estágios: o primeiro deles opera a temperaturas superiores a 350°C (reação de HTS - *High Temperature Shift*). Os catalisadores industriais, usados na reação de HTS, são óxidos de ferro dopados com óxido de cromo (Cr₂O₃ ou CrO). O segundo estágio é conduzido a temperaturas inferiores a 200°C (reação de LTS - *Low Temperature Shift*) e o catalisador comercial são materiais baseados em cobre (KUMAR, 2007).



Após as etapas de HTS e LTS a concentração de CO do gás de síntese produzida nos processos de reforma do metano diminui para cerca de 50 ppm. Esta reação é, entretanto, limitada termodinamicamente, e uma maior eliminação da corrente gasosa não é mais possível.

Assim, outras etapas são requeridas com o objetivo de atingir a concentração de 10 ppm de monóxido de carbono na corrente remanescente. Diversas tecnologias com potencial aplicação vêm sendo desenvolvidas para atingir este objetivo e dentre elas pode-se citar:

- 1- Adsorção preferencial de monóxido de carbono;
- 2- Utilização de membranas;
- 3- Reação de metanação;
- 4- Oxidação seletiva do monóxido de carbono.

A adsorção preferencial do monóxido de carbono requer grandes quantidades de adsorvente e, desta forma, não é adequado para ser empregada em fontes veiculares (SONG, 2006).

A utilização de membranas é um método eficiente de produzir hidrogênio puro. Entretanto é um método caro, pois algumas membranas possuem como sítios transportadores de hidrogênio um metal nobre, sendo o mais eficiente o paládio (OCKWIG, 2007). Embora o desenvolvimento de novos materiais esteja sendo proposto para viabilizar economicamente esse processo.

A reação de metanação também é um método eficiente para remover o monóxido de carbono, entretanto requer grandes quantidades de hidrogênio (3:1 moles), o que torna o processo economicamente inviável.

Desta forma, a oxidação seletiva de monóxido de carbono é apontada como a tecnologia mais promissora no que se refere a custo de operação e eficiência do processo.

Os processos clássicos envolvendo geração, purificação e aplicação de hidrogênio nas células a combustível tipo PEM estão esquematizados na Figura 2.2.

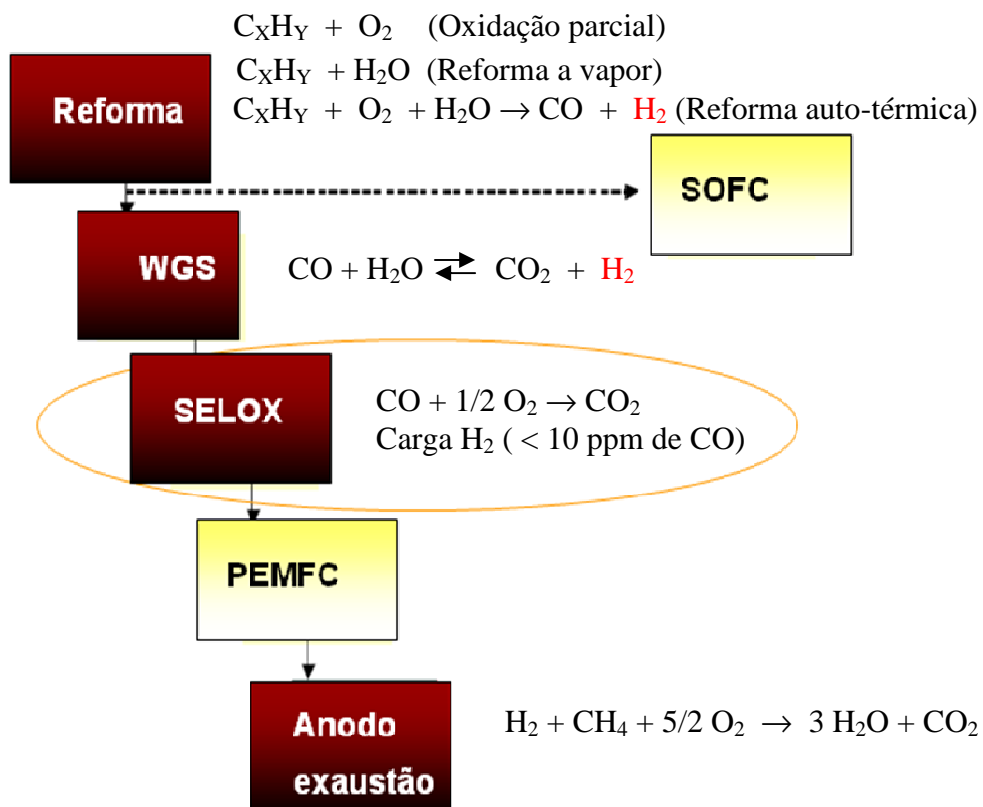
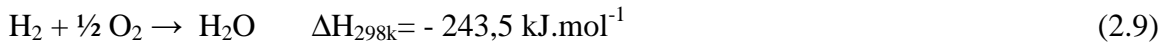
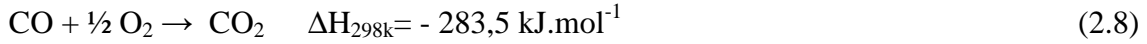


Figura 2.2. Etapas de geração, purificação de hidrogênio para aplicação na célula tipo PEM (Adaptado de OOSTERKAMP, 2006).

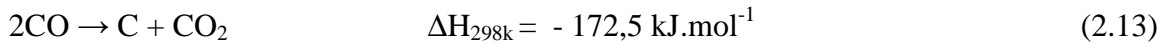
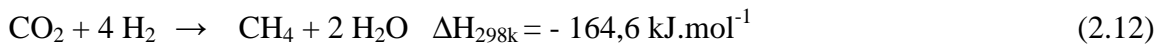
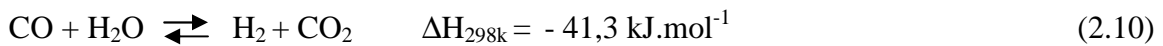
A eliminação do monóxido de carbono de cargas rica em hidrogênio oriunda de processos reformados de hidrocarbonetos é ponto chave para o desenvolvimento e viabilidade do uso de hidrogênio para as células tipo PEM. Portanto, uma discussão mais detalhada do processo catalítico é apresentada no tópico 2.3.

2.3. Oxidação seletiva do monóxido de carbono (SELOX)

A reação SELOX caracteriza-se pela reação competitiva entre a oxidação do monóxido de carbono (equação 2.8) e a oxidação do hidrogênio (equação 2.9):



Pode haver, concomitantemente, ocorrência de outras reações como a reação de deslocamento gás-água (equação 2.10), reações de formação de metano (Equações 2.11 e 2.12) e reações de formação de carbono elementar através da reação de Boudouard (equação 2.13):



Evidentemente que, qualquer reação que envolva a remoção de monóxido de carbono da corrente gasosa, sem consumir o hidrogênio, é desejável. As reações descritas por 2.8 e 2.10 são desejáveis e as reações descritas por 2.9, 2.11, 2.12, 2.13 e reversa da reação 2.10 são indesejáveis. Em particular, as reações que envolvem formação de metano são muito prejudiciais por consumir grandes quantidades de hidrogênio, diminuindo o suprimento deste para a célula tipo PEM. Contudo, a presença de metano na corrente gasosa não afeta a eficiência da célula. A Figura 2.3 representa esquematicamente as reações susceptíveis de ocorrer durante o processo catalítico.

O controle de parâmetros operacionais como temperatura, composição da carga reacional e velocidade espacial são importantes para se obter altas conversões para o monóxido de carbono e minimizar reações paralelas.

Em relação à temperatura de operação, é preferível alcançar requisitos de atividade para a oxidação do monóxido de carbono numa faixa que varie entre a última

etapa da reação de deslocamento gás-água (LTS – 240 °C) e a faixa de temperatura ótima para uma célula a combustível tipo PEMFC (25-120°C) (AVGOUROPOULOS *et al.*, 2001).

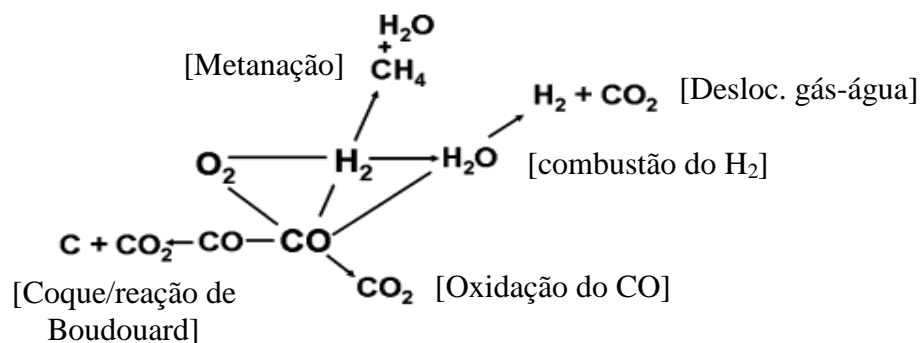


Figura 2.3. Reações susceptíveis de ocorrer concomitantemente na reação SELOX (Adaptado de YUNG *et al.*, 2008).

A composição reacional, a razão O_2/CO e a presença inevitável de CO_2 e H_2O na carga têm grande influência na reação SELOX. A relação estequiométrica O_2/CO é igual a 0,5. Contudo, na literatura essa razão pode variar de 0,5 a 5. Neste caso, o excesso de O_2 é utilizado para maximizar a conversão de CO (SON e LANE, 2001).

O efeito da presença de H_2O e CO_2 na carga reacional depende do sistema catalítico utilizado. A presença de água na carga reacional pode favorecer ou desfavorecer a reação SELOX, a depender do sistema catalítico. Já a presença de CO_2 tende, geralmente, a diminuir a conversão do CO. Este fato está associado à competição, nos sítios ativos, entre CO e CO_2 . O dióxido de carbono adsorvido pode reagir com hidrogênio e formar metano, o que leva à diminuição na seletividade a CO_2 (KOROTKIKH e FARRAUTO, 2000).

2.3.1. Catalisadores para reação SELOX-CO

Os processos catalíticos para purificação de hidrogênio visando, principalmente, emprego na síntese da amônia foram passos significativos para o desenvolvimento de eficientes catalisadores que promovessem a oxidação seletiva do monóxido de carbono focalizando, futuramente, o emprego em célula a combustível. Estes catalisadores podem ser divididos em dois grandes grupos: os metais nobres como platina, paládio, rutênio, ródio e ouro e metais não nobres como o cobre e o cobalto.

Os primeiros trabalhos envolvendo processos catalíticos para reação SELOX são datados na década de 60 (BROWN *et al.*, 1960) e mostraram que emprego de metais nobres eram eficientes para remoção de CO. Outras publicações (OH e SINKEVITCH, 1993) indicaram que os sistemas contendo Ru e Rh são os mais ativos nesta reação como pode ser verificado na Figura 2.4. Entretanto, são economicamente inviáveis devido ao preço que, por sua vez, está relacionada à escassez destes metais.

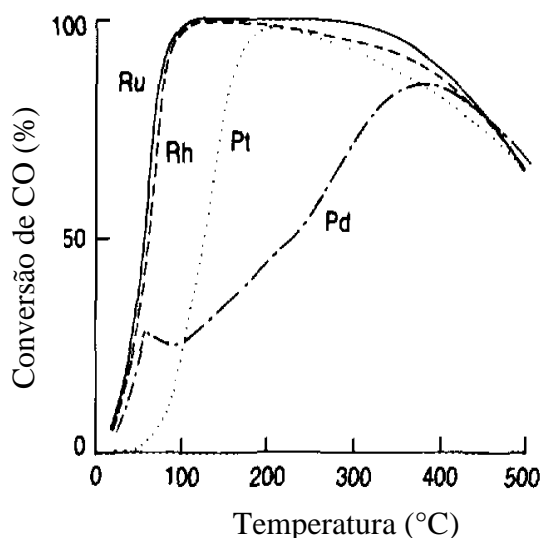


Figura 2.4. Resultados de conversão em função da temperatura para os catalisadores Ru/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ e Pd/Al₂O₃ para reação SELOX (OH e SINKEVITCH, 1993).

Os catalisadores de platina são os sistemas mais estudados para reação SELOX. Entre os temas mais abordados para estes catalisadores destacam-se: a influência do suportado (IGARASHI *et al.*, 1997), interação metal-suporte (ALEXEEV *et al.*, 2005), introdução de promotores (CHOI *et al.*, 2008) e uma grande variedade de métodos de preparação e pré-tratamentos (PARK *et al.*, 2008; SON *et al.*, 2002).

Os catalisadores de platina destacam-se por apresentar conversão de CO acima de 80% e seletividades superiores a 60% a 200 °C. Além disso, estes catalisadores são resistentes à presença de contaminantes como água e dióxido de carbono na carga reacional (KAHLICH *et al.*, 1997). O catalisador utilizado comercialmente para a reação SELOX tem formulação 0,5% Pt/Al₂O₃ e o desafio atual se constitui em substituí-lo por sistemas mais ativos a temperaturas mais baixas e, de preferência, mais baratos.

Recentemente, os sistemas catalíticos contendo ouro ganharam destaque, principalmente depois da publicação dos trabalhos pioneiros de HARUTA *et al.* (1987, 1997, 2001), o qual mostraram que catalisadores contendo ouro, com tamanho de partículas em escala nanométrica e suportados em vários óxidos, exibem grande atividade para reações de oxidação a baixas temperaturas, sobretudo do monóxido de carbono. Estes trabalhos pioneiros destacaram a influência da interface entre pequenas partículas de ouro e o suporte, o qual funciona como sítios para adsorção e reação de oxidação do monóxido de carbono.

A dificuldade maior em se trabalhar com materiais baseados em ouro está associada ao método de preparação, visto que este deve favorecer a formação de ouro com tamanho de partícula em escala nanométrica. Sendo assim, uma miscelânea de métodos de preparação é proposta na literatura para atingir este objetivo. Estes compreendem desde técnicas clássicas como: coprecipitação, precipitação/deposição, impregnação, sol-gel, combustão e tratamento hidrotérmico a técnicas mais sofisticadas como dendrímeros, complexação com agentes quelantes, surfactantes, etc (UMEDA *et al.*, 2010).

Os metais não-nobres como o cobre e o cobalto, na forma de óxidos, também têm destaque, para aplicação na reação SELOX. A justificativa mais comum encontrada na literatura para uso destes óxidos se baseia, evidentemente, nos requisitos de atividade e seletividade, comparáveis ao catalisador comercial e, também, pelo baixo preço se comparado aos metais nobres.

Os sistemas contendo cobre são os mais estudados, sobretudo em formulações do tipo CuO-CeO₂ para a reação SELOX. Estes catalisadores apresentam requisitos de atividade e seletividade comparáveis aos metais nobres, embora o cobre seja pouco ativo para a reação SELOX. Contudo, a adição de CeO₂ melhora significativamente o desempenho destes materiais o qual é atribuído à forte interação entre pequenos clusters de Cu¹⁺ altamente disperso em CeO₂ (AVGOUROPOULOS *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 1995). O grau de interação entre o cobre e a ceria é diretamente influenciado pelo método de preparação. Sendo assim, uma variedade de métodos de preparação vem sendo propostos com o objetivo de aumentar o nível de interação e dispersão para o sistema Cu-CeO₂.

O catalisador CuO–CeO₂ é apontado como eventual candidato a substituir o catalisador tradicional Pt/Al₂O₃. O grande desafio é aumentar a resistência desses materiais à presença de contaminantes como água e CO₂, inevitavelmente presente na corrente gasosa real. Estudos têm mostrado pouca resistência desses materiais em testes de longa duração quando submetido a uma composição reacional real (AVGOUROPOULOS *et al.*, 2002; SCHUBERT *et al.*, 2004; LUENGNARUEMITCHAI *et al.*, 2004).

2.3.1.2. Catalisadores a base de cobalto

Os catalisadores contendo cobalto são apontados, por alguns autores, como promissores para aplicação em reações de oxidação total do CO. Alguns trabalhos reportam que o emprego deste metal, na forma de óxidos, também são promissores para emprego na reação SELOX. Entretanto, alguns críticos afirmam que o uso deste metal favorece as reações de metanação (KO *et al.*, 2006).

Sabe-se que o cobalto pode ser encontrado em diversos ambientes químicos, diferindo em configuração e estados de oxidação. Este tópico pretende levantar discussão a respeito da reatividade de diversas espécies de cobalto e sua funcionalidade para reação SELOX.

Um dos primeiros trabalhos foi publicado por OMATA *et al.* (1996), o qual propôs um estudo envolvendo algumas espécies de cobalto em estruturas do tipo espinélio Zn_xCo_{3-x}O₄, (x = 0 - 1,0), Al_xCo_{3-x}O₄, (x = 0 - 2,5) e Fe_xCo_{3-x}O₄ (x = 0 - 2,5). O objetivo específico era correlacionar as espécies de cobalto, presentes na superfície dos catalisadores, com atividade e seletividade para reação de oxidação do CO, empregando uma composição reacional diluída de hidrogênio (1%). Para atingir esses objetivos, os autores utilizaram técnicas de XPS para identificar espécies como Co²⁺ em sítios tetraédricos (td) e octaédricos (oc) e Co³⁺ em sítios octaédricos. Os sólidos foram preparados por precipitação dos sais de nitrato e acetatos com Na₂CO₃ com formação de hidróxidos de metais, que foram calcinados a 600 °C (Zn_xCo_{3-x}O₄) e 1200 °C para as demais estruturas.

Os resultados de DRX comprovaram a formação da estrutura tipo espinélio para Zn_xCo_{3-x}O₄, Al_xCo_{3-x}O₄, e Fe_xCo_{3-x}O₄ nas faixas de x = 0-1, 0-2 e 0-2, respectivamente. Para as outras substituições houve formação de fases segregadas.

Os resultados de XPS para o composto $Zn_xCo_{3-x}O_4$ mostraram que, com a substituição de Zn^{2+} na rede da estrutura Co_3O_4 , houve um enriquecimento de espécies Co_{oc}^{3+} na superfície do catalisador, obtendo-se máxima concentração para $x=2$. A incorporação de Al^{3+} na estrutura do Co_3O_4 ($Al_xCo_{3-x}O_4$) favoreceu a formação de espécies Co_{td}^{2+} na superfície do sólido enquanto a incorporação de Fe^{3+} ($Fe_xCo_{3-x}O_4$) não alterou a concentração de diferentes espécies de cobalto na superfície do catalisador.

Os resultados de atividade catalítica são apresentados na Figura 2.5. Verifica-se que todas as composições para os óxidos tipo $Zn_xCo_{3-x}O_4$ foram ativas para oxidação seletiva do CO, com conversão de 100 % para o CO e de 0 % para H_2 , em temperaturas na faixa de 100 a 120 °C. Os melhores resultados foram obtidos para substituições na faixa $x = 0,2-0,4$. Os autores correlacionaram essas informações com os dados de XPS e a análise dos resultados permitiu concluir que os catalisadores com melhor desempenho apresentavam uma composição superficial rica em Co^{3+} em coordenação octaédrica. A mesma analogia foi feita para as estruturas tipo $Al_xCo_{3-x}O_4$ e $Fe_xCo_{3-x}O_4$ e o resultado encontrado foi o mesmo, o que levou os autores a sugerir que o fator essencial para se obter alta atividade e seletividade para a reação de oxidação seletiva do CO é a presença de Co^{3+} em coordenação octaédrica na superfície do catalisador.

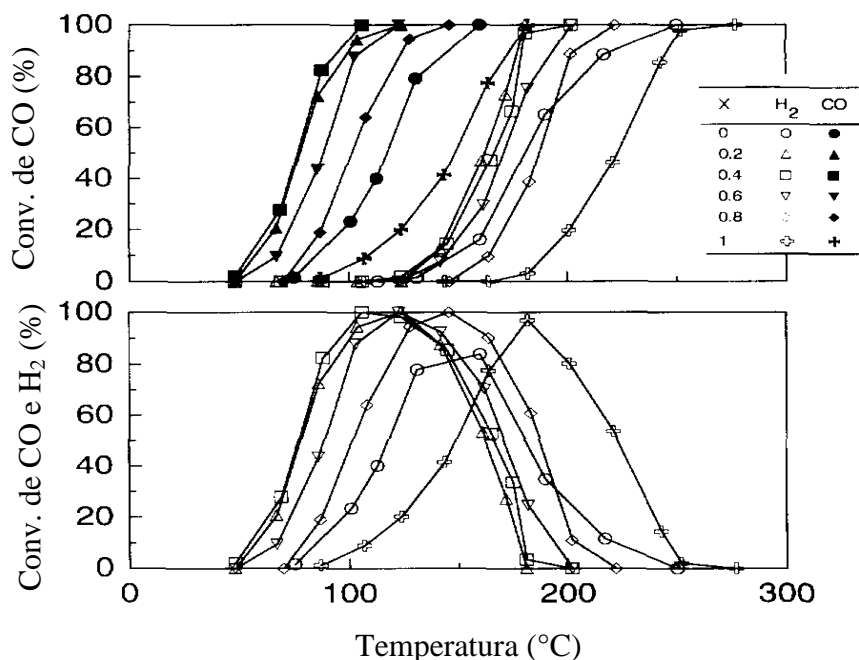


Figura 2.5. Efeito de substituição de metal em estrutura tipo espinélio na conversão de CO e H_2 e na seletividade a CO_2 (a) Efeito da substituição de Zn em Co_3O_4 ($Zn_xCo_{3-x}O_4$) na atividade do catalisador (Adaptado de OMATA *et al.*, 2006; Conv=Conversão).

TENG *et al.* (1999) investigaram o desempenho de catalisadores contendo metais de transição 3d na reação SELOX. Dentre outros, foram avaliados catalisadores baseados em cobalto, como CoO e Co₃O₄. Os catalisadores CoO foram preparados pela decomposição térmica de Co(OH)₂ em N₂ a 200 °C e Co₃O₄ foram preparados pelo método de precipitação clássica. Os catalisadores foram avaliados utilizando uma carga reacional composta de 1% de CO, 1,86% de O₂, 90,2% de H₂ e balanço de hélio. O catalisador CoO foi o mais ativo dentre todos os catalisadores testados apresentando conversão de 99% a 373 K enquanto o catalisador Co₃O₄ apresentou conversão máxima em torno de 453 K. Estes resultados são apresentados na Figura 2.6.

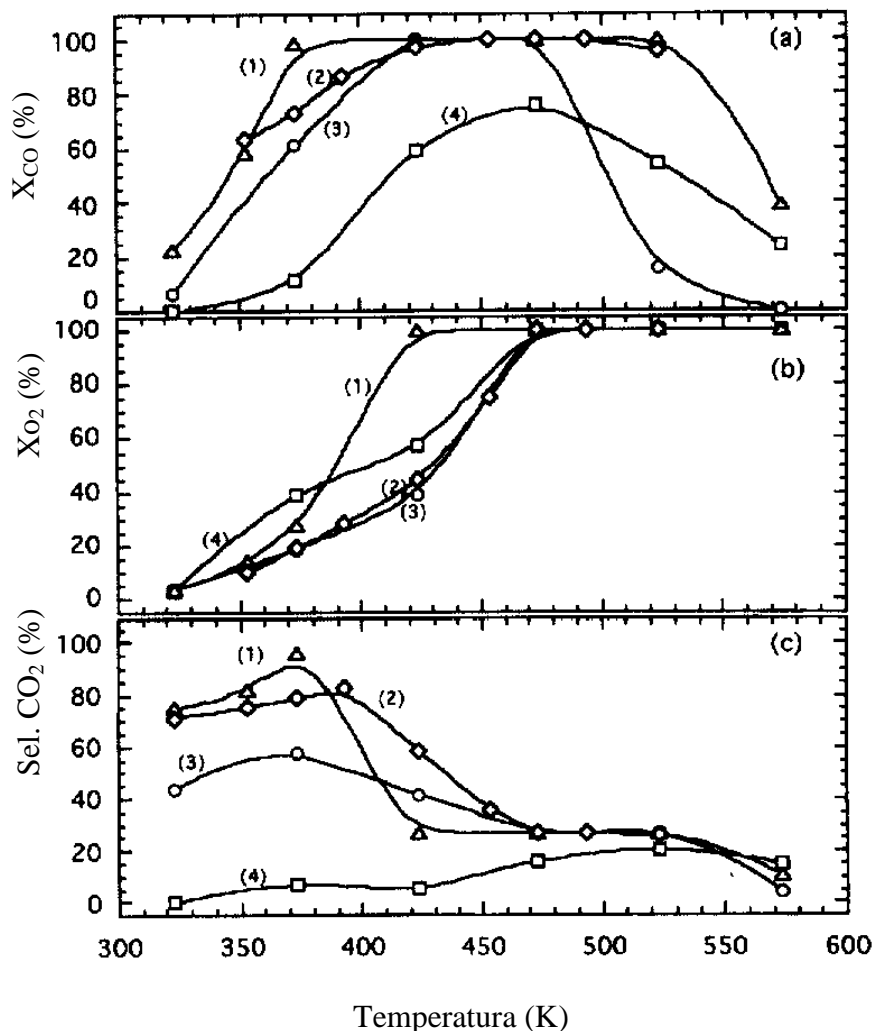


Figura 2.6. Conversão de CO a CO₂; (b) Conversão de O₂; Seletividade de O₂ para oxidação do CO para: (1) CoO, (2) MnOOH, (3) Co₃O₄ e (4) CuO. (Adaptado de TENG *et al.*, (1999); X=Conversão).

A priori estes resultados são antagônicos aos apresentados por OMATA *et al.* (1996). No entanto, verifica-se que neste trabalho utilizaram-se catalisadores mássicos e uma carga reacional com porcentagem de cerca de 90 % de H₂, o que leva a sugerir que a essa carga concentrada em hidrogênio levou à redução do Co₃O₄ o que justificaria a instabilidade deste em meio reacional. O aumento da temperatura favoreceu a formação de metano o qual foi atribuída à formação de espécies mais reduzidas de cobalto, possivelmente Co⁰. Esses resultados nos permite concluir que, operando em baixas temperaturas (inferior a 453 K) , esses catalisadores foram ativos e seletivos para oxidação seletiva do monóxido de carbono.

XIA *et al.* (1999) avaliaram catalisadores baseados óxido de manganês (estrutura tipo peneiras moleculares) dopado com diversos metais como prata, cobalto e cobre na atividade catalítica para reação de oxidação total e seletiva do CO, a baixas temperaturas.

Em todos os testes realizados, os catalisadores contendo cobalto apresentaram sempre o melhor desempenho. A Figura 2.7 compara os testes de desativação para catalisadores contendo cobalto e cobre.

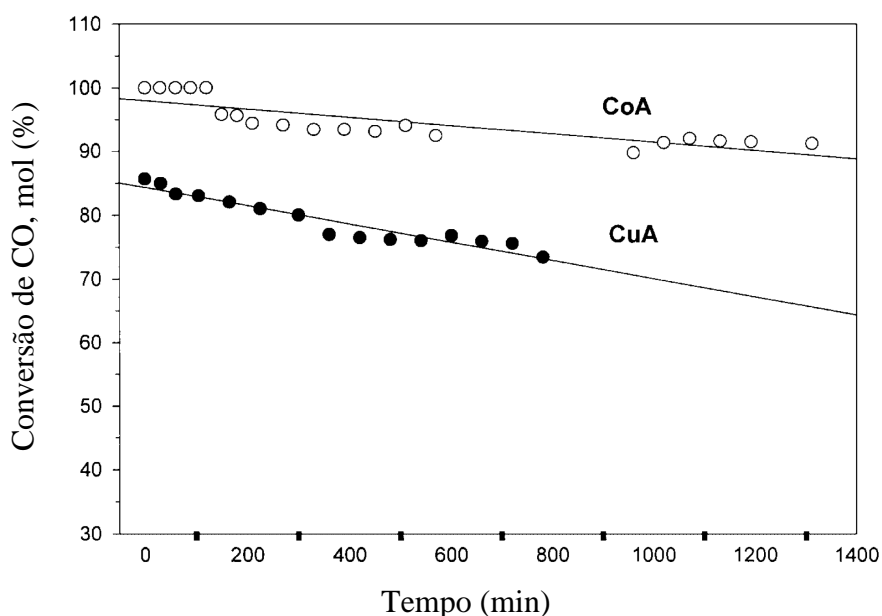


Figura 2.7. Conversão de CO para catalisadores de Co-A e Cu-A em função do tempo (min), em presença de H₂: Carga reacional 1% CO, 0,5% O₂, 30% H₂ em He; Temperatura, 100 °C, (A=suporte).

Verifica-se, nestes resultados, a superioridade e estabilidade do catalisador baseado em cobalto em relação ao cobre a 100 °C. O desempenho destes catalisadores para oxidação do CO foi atribuído a uma maior interação de espécies Mn^{4+} , presentes no suporte, onde há uma transferência de carga entre as espécies com ligações tipo $M-O-Mn$, constituindo um completo ciclo redox. Foi sugerido que essa transferência de carga é mais favorecida para o Co^{2+} , o que justificaria a superioridade em relação aos demais sistemas.

EPLING *et al.* (2006) estudaram um sistema catalítico contendo cobalto, platina e cobalto-platina, suportado em um óxido redutível (TiO_2). Estes catalisadores foram testados na reação SELOX, em uma composição reacional ideal (sem água e dióxido de carbono) e real (com água e dióxido de carbono). Um dos objetivos foi estudar o desempenho dos catalisadores contendo cobalto e platina separadamente e, um possível efeito sinérgico e sua influência na atividade, para o catalisador contendo os dois metais. Os resultados de teste catalíticos para estes sistemas são apresentados na figura 2.8.

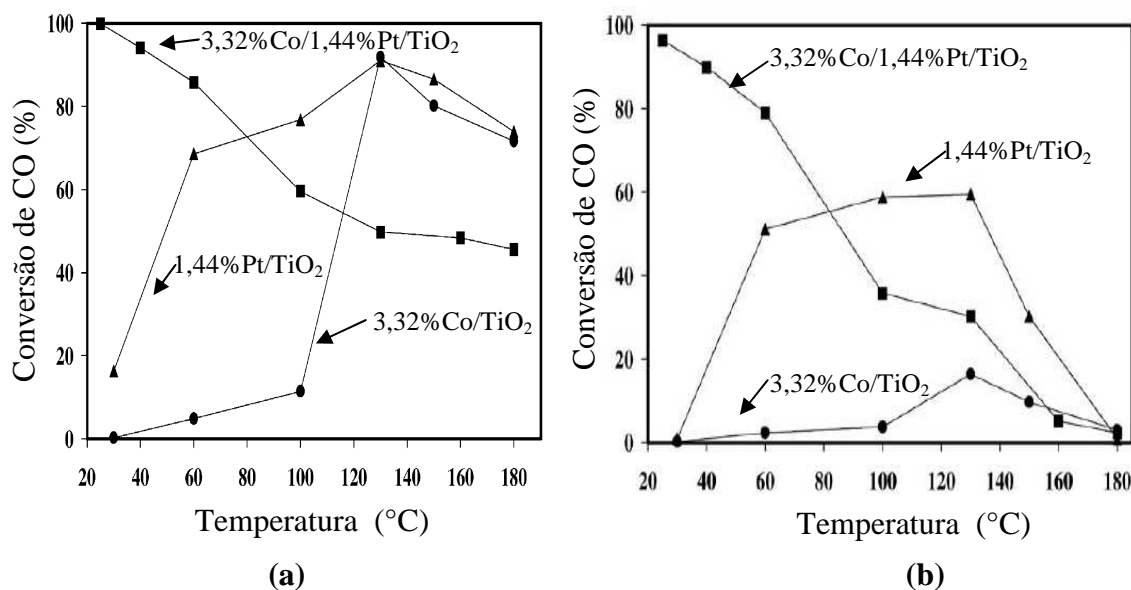


Figura 2.8. Resultado de conversão em função da temperatura para catalisadores de Pt, Co e Pt/Co suportado em titânia empregando carga reacional composta de 1% CO, 1,25% de O₂ e balanço de H₂ (a) Isenta de H₂O e CO₂, (b) Adição de 7% H₂O e 18% de CO₂. (Adaptado de EPLING *et al.*, 2006).

A análise dos dados, para uma composição reacional ideal, permite concluir que abaixo de 100 °C, a conversão de CO é desprezível para o catalisador Co/TiO₂.

Entretanto, acima desta temperatura os resultados de conversão são comparáveis ao catalisador Pt/TiO₂, atingindo valor máximo a 125 °C. Para o catalisador contendo os dois metais, verifica-se um resultado completamente diferente, com altas conversões em temperaturas inferiores a 60 °C. Este resultado poderia ser atribuído à simples contribuição de cada componente ativo para oxidação do CO. Entretanto, verifica-se a atividade dos catalisadores monometálicos é diferente do catalisador Co-Pt/TiO₂, o que evidencia um efeito sinérgico entre estes metais e/ou alguma contribuição do suporte. Estas suposições foram confirmadas através de experimentos de TPR e XPS que mostraram um efeito SMSI do suporte. Assim, espécies reduzidas do suporte interagem com os átomos de platina e cobalto criando novos sítios ativos que podem ser responsável pelo desempenho deste catalisador.

Quando os catalisadores foram submetido à uma reacional contendo água e dióxido de carbono foram obtidos comportamento distintos. Os resultados indicaram desativação para os três catalisadores, sendo mais acentuado para o catalisador Co/TiO₂. Isto indica que, nas condições de análise, este catalisador não é apropriado para emprego na reação SELOX. Não foi apresentada uma justificativa para este fenômeno. Uma suposição é que a adição de água e dióxido de carbono favoreceu a formação de espécies inativas de cobalto, o que contribuiu para o fraco desempenho deste catalisador e /ou espécies como água e dióxido de carbono podem adsorver no cobalto e, desta forma, bloquear os sítios ativos.

MARINÕ *et al.* (2005) compararam, dentre outros, o desempenho de catalisadores tipo M-Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂ (M = Co, Cr, Cu, Ni e Zn) para reação SELOX. Os catalisadores foram preparados via impregnação úmida dos respectivos sais de metais nos suportes.

Em relação aos metais foi obtida a seguinte ordem de atividade catalítica Cu > Co > Ni. Os catalisadores baseados em zinco e cromo são praticamente inativos para reação SELOX, nas condições operacionais utilizadas. A priori, os catalisadores contendo níquel apresentaram resultados de conversão do CO superiores ao cobalto. Entretanto, este favoreceu reação de metanação a 220 °C, o que não foi verificado para catalisador contendo cobalto e cobre. Nas condições reacionais utilizadas, o catalisador contendo cobalto apresentou menor queda na seletividade.

KO *et al.* (2006) também publicaram um estudo comparativo utilizando diversos sistemas catalíticos envolvendo metais nobres e não nobres. Focalizando apenas os catalisadores de cobalto, os autores sintetizaram um catalisador mássico Co₃O₄ pelo

método de precipitação em meio básico. Esse catalisador foi pré-reduzido *in situ* com hidrogênio a 200° C, obtendo-se a fase CoO, que foi comprovada por experimentos de DRX *in situ*. Os resultados de conversão de CO e O₂, obtidos para composições reacionais contendo 10 ou 80 % de H₂ são mostrados na Figura 2.9.

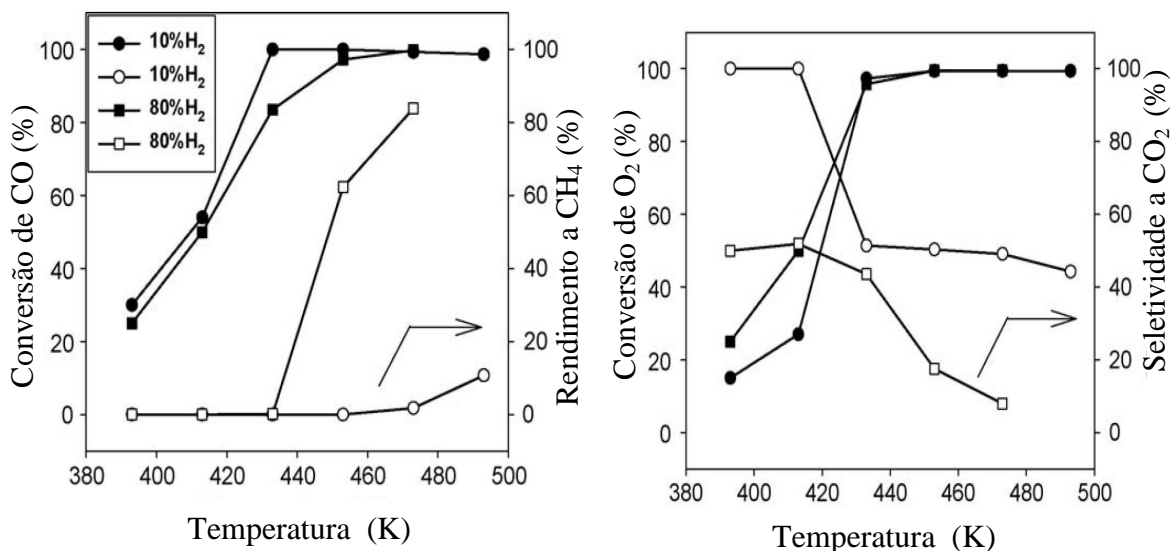


Figura 2.9. Resultados de conversão de CO, rendimento de CH₄, conversão de O₂ e seletividade a CO₂ em função da temperatura para catalisador CoO testado na reação SELOX: Carga reacional composta de 1% CO, 1% de O₂, 10% ou 80 % de H₂ e 2 % H₂O em He. F/W = 1000 mL/min/g_{cat} (Adaptado de KO *et al.*, 2006).

Verificou-se que o CoO foi muito ativo para reações de oxidação do CO em temperaturas superiores a 200 °C. Entretanto, houve um alto rendimento para a formação de metano ao se utilizar uma concentração elevada de H₂ na composição racional. No trabalho não há discussão referente a esse fato. Atribui-se às espécies mais reduzidas de cobalto como fase ativa para formação de metano. Os autores deveriam testar, nestas condições, a amostra tipo espinélio Co₃O₄ sintetizada sem pré-redução, o que poderia favorecer a formação de outras fases mais oxidada, além do CoO, que poderiam melhorar a seletividade a CO₂.

GUO *et al.* (2007) estudaram o desempenho de catalisadores x% Co₃O₄ (x=2,5-15), suportado em CeO₂ com características mesoporosas. O suporte foi preparado utilizando surfactante como agente estruturante em autoclave. O óxido de cobalto foi adicionado ao suporte via impregnação úmida. Foi preparado também um material de

referência (sem agente estruturante) para o suporte e este foi impregnado com óxido de cobalto. Os catalisadores foram pré-oxidados empregando 5% O₂/N₂ a 300 °C por 40 min, antes dos testes catalíticos. Foram utilizadas uma composição reacional de 1% de CO, 1% O₂, 50% de H₂ e balanço de N₂. A influência da presença de 20% de CO₂ e 10% de água na corrente de alimentação também foi verificada.

Os resultados de avaliação catalítica indicaram conversão de 100% de CO para todos os catalisadores, em faixas de temperatura que variam de 190 a 300 °C. O melhor resultado foi obtido para amostra com 10% Co₃O₄ suportado em meso-CeO₂. Houve formação de CH₄ em temperaturas superiores a 300 °C. Esta temperatura é superior ao máximo de conversão obtido para estes catalisadores.

Os resultados de conversão e seletividade para uma composição reacional real, utilizando o catalisador 10%Co₃O₄/meso-CeO₂, são mostrados na Figura 2.10.

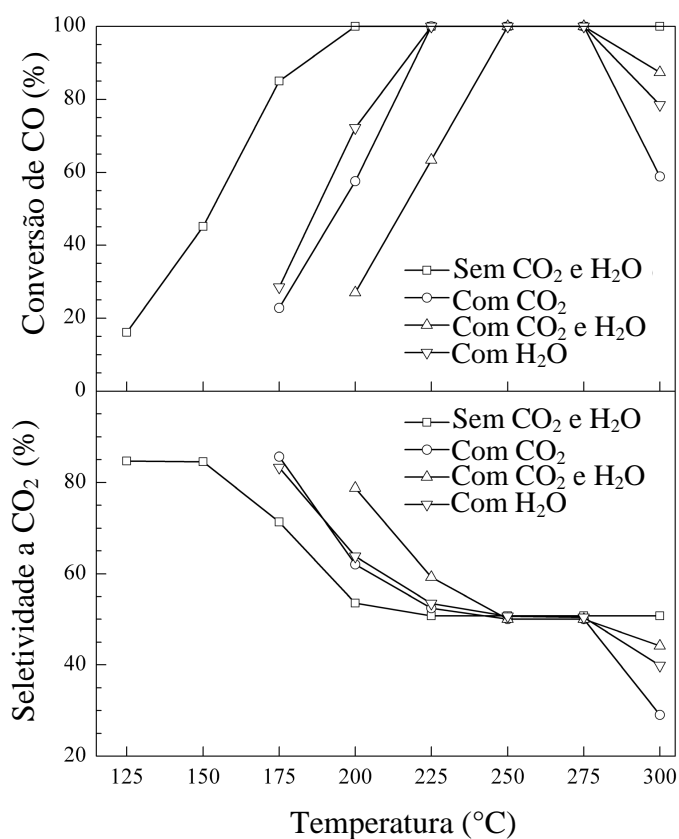


Figura 2.10. Influência do CO₂ e H₂O na conversão do CO e seletividade a CO₂ para a oxidação preferencial para catalisador 10% Co₃O₄/meso-CeO₂ em função da temperatura (Adaptado de GUO *et al.* 2007).

Os resultados indicaram há um decréscimo na atividade deste catalisador pela presença de água e dióxido de carbono na carga reacional. Entretanto, em todas as composições houve 100% de conversão do CO. A seletividade também foi afetada em função da presença de água e dióxido de carbono. Entretanto, em torno de 210°C, este catalisador apresenta uma seletividade da ordem de 80% na presença de água e CO₂ apresentando, assim, uma resistência à presença destas substâncias.

Estes resultados estão de acordo os resultados obtidos por JIANJUN *et al.* (2007) para um catalisador Co₃O₄/CeO₂, preparados por precipitação-oxidação. Estes exibiram excelente resistência à presença de água para a oxidação do CO a 150 °C. Essa resistência foi atribuída à interação entre o CeO₂ e Co₃O₄ pois, sendo o cobalto a única espécie ativa, a interação com o suporte favorece o ciclo redox Co³⁺/Co²⁺, responsável pela atividade catalítica.

ZHAO *et al.* (2008) estudaram catalisadores contendo 10% Co₃O₄ suportados em diferentes materiais como ZrO₂, CeO₂, SiO₂, Al₂O₃ e TiO₂. Foram utilizados suportes comerciais e o cobalto foi adicionado a estes via impregnação úmida.

Os resultados de quimissorção indicaram que a capacidade de adsorção de CO é fortemente dependente do tipo de suporte utilizado e que o catalisador Co/ZrO₂ apresentou, significativamente, maior capacidade de adsorção de CO se comparado aos outros catalisadores. Segundo os autores, essa capacidade de adsorver CO indica que o este catalisador possui maior número de sítios disponíveis para adsorção do CO. Entretanto, não é evidenciada, no artigo, a natureza dos sítios ativos, se o cobalto altamente disperso no suporte e/ou a interface metal suporte. Os resultados de TPSR que envolve consumo e formações de espécies como CO, O₂, CH₄ e H₂O são apresentados na Figura 2.11.

A análise dos dados para o catalisador Co/ZrO₂ (Figura 2.11a) permite identificar 3 regiões distintas: em temperaturas inferiores a 175 °C, tem-se alta oxidação seletiva do CO a CO₂, em temperaturas na faixa 175 °C a 250 °C preferencial oxidação do hidrogênio e acima de 250° C a metanação do CO.

Uma análise qualitativa, envolvendo todos os catalisadores, dos resultados de TPSR para oxidação do CO, oxidação de H₂ e formação de metano permite estabelecer a seguinte ordem de atividade para os catalisadores: Co/ZrO₂ > Co/CeO₂ > Co/SiO₂ > Co/Al₂O₃ > Co/TiO₂.

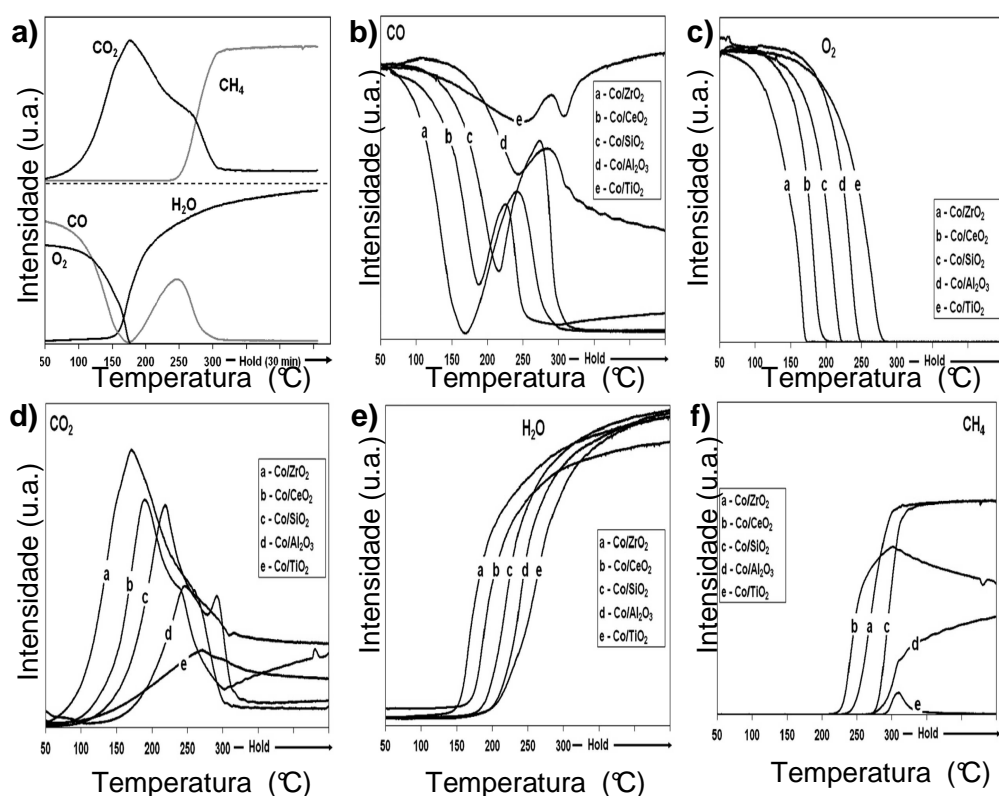


Figura 2.11. Diferentes perfis de TPSR para os catalisadores sintetizados. (a) TPSR para catalisador 10% Co/ZrO₂ usando 1% CO, 1% O₂ e 60% H₂ em He, (b) Perfis de CO para todos os catalisadores (c) Perfis de O₂ para todos os catalisadores (d) Perfis de CO₂ para todos os catalisadores, (e) Perfis de H₂O para todos os catalisadores e (f) Perfis de CH₄ para todos os catalisadores (Adaptado de ZHAO *et al.*, 2008).

Os resultados de avaliação catalítica são semelhantes aos experimentos de TPSR, quanto ao desempenho dos catalisadores, com o catalisador Co/ZrO₂ apresentando o melhor resultado. Os experimentos de RAMAN (Figura 2.12a) evidenciaram enriquecimento maior de Co₃O₄ superficial no catalisador Co/ZrO₂ se comparado ao catalisador menos ativo Co/TiO₂. O monitoramento de espécies superficiais via DRIFTS (Figura 2.12b) indicaram maior formação de carbonato após adsorção de CO na amostra Co/ZrO₂ (mais ativa) se comparado ao catalisador menos ativo (Co/TiO₂).

YUNG *et al.*, (2008) publicaram um trabalho mais detalhando envolvendo catalisadores CoO_x/ZrO₂ para reação SELOX. Os sólidos foram preparados por impregnação seca empregando solução de nitrato de cobalto em uma zircônia comercial. Os precursores dos catalisadores foram pré-oxidados e avaliados na reação SELOX

utilizando carga reacional composta de 1% CO, 1% O₂, 60% H₂ e balanço de He. Os catalisadores foram testados na reação SELOX sob várias condições reacionais e foi verificado que, das condições estudadas, os mais baixos valores de velocidade espacial (19.500 h⁻¹), temperatura abaixo de 200 °C e razão CO/O₂ (=1) são as melhores condições para se obter altas conversões.

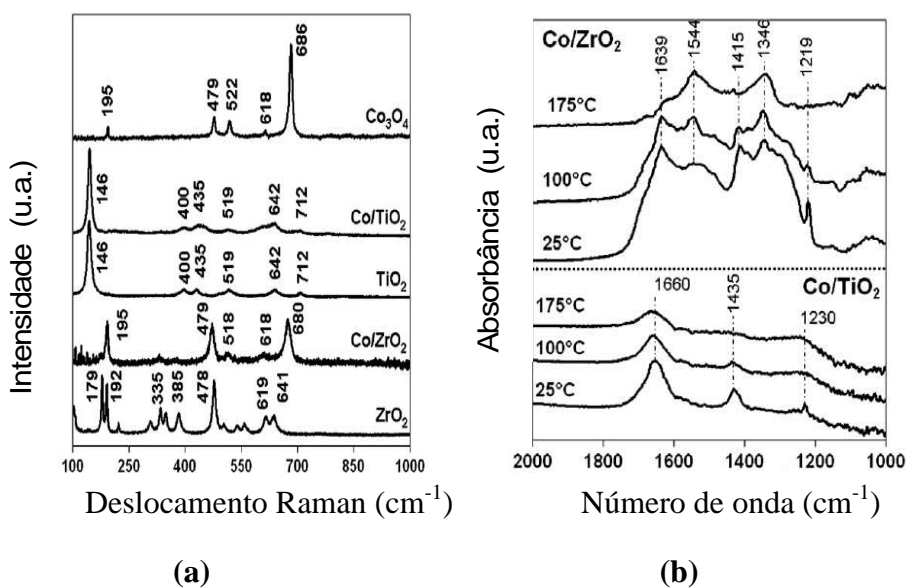


Figura 2.12. (a) Espectros de Raman para catalisadores sintetizados (10% Co/TiO₂ e 10%Co/ZrO₂) e materiais de referência (Co₃O₄, ZrO₂, e TiO₂); (b) Espectros de DRIFTS para adsorção de CO em Co/ZrO₂ e Co/TiO₂, a diferentes temperaturas (Adaptado de YUNG *et al.*, 2008).

Os resultados de teste catalíticos para uma carga diluída de H₂ mostraram conversão de 100% do CO a 125 °C. Para uma carga de 60% de H₂ verificou-se uma conversão máxima de cerca de 90% a 175 °C. Acima desta temperatura, a conversão caiu devido à oxidação competitiva do H₂ e formação de metano (acima de 250 °C). A formação de metano foi atribuída à redução do cobalto em temperaturas acima de 250 °C. Com o objetivo de estudar a influência da atmosfera redutora na estrutura e interações metal-suporte do catalisador foi proposto experimentos de TPR para CoOx/ZrO₂ virgem previamente tratada com material inerte e pré-tratado com H₂ puro a 100 °C e 200 °C por 3h. Estes resultados são apresentados na Figura 2.13.

Os três catalisadores apresentam picos característicos em 300 e 500 °C atribuídos à redução Co³⁺ para Co²⁺ e Co²⁺ para Co metálico, respectivamente. Em comparação

com a amostra sem tratamento, a amostra reduzida a 100 °C apresentou pequena alteração no perfil de TPR. Entretanto, a amostra reduzida a 200 °C apresentou uma diminuição na intensidade do primeiro pico indicando uma diminuição no consumo de hidrogênio quando comparado com os outros perfis.

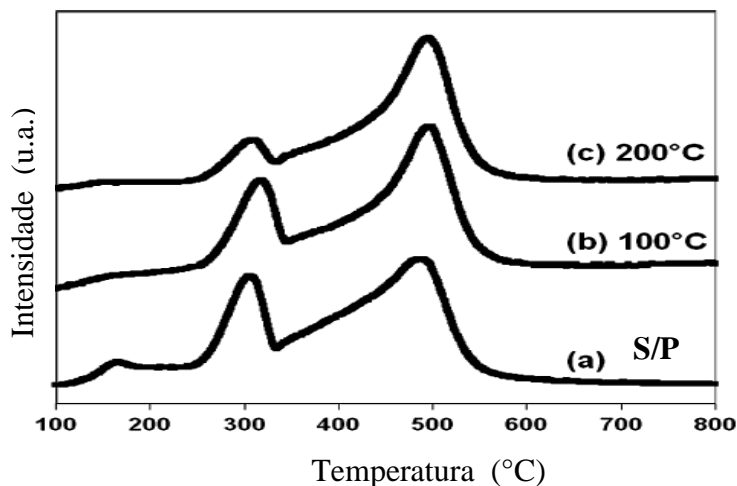


Figura 2.13. Perfis de TPR para o catalisador $\text{CoO}_x/\text{ZrO}_2$ em 10% H_2/N_2 para: (a) Amostra sem pré-tratamento (S/P); (b) Amostra pré-tratada com H_2 puro 100°C por 3 h e (c) Amostra pré-tratada com H_2 puro 200°C por 3 h (Adaptado de YUNG *et al.*, 2008).

O pré-tratamento a 200 °C promoveu uma mudança na estrutura de catalisador atribuído a uma redução parcial do cobalto. Este fato indica que quando submetido à atmosfera redutora, a elevadas temperaturas, a redução de CoO_x a uma estado de mais baixa valência é favorecida. Este pode, por sua vez, catalisar reações indesejáveis como reação de formação de metano.

Os catalisadores foram submetidos a testes de estabilidade (Figura 2.14) e os resultados mostraram uma pequena desativação nos primeiros 350 minutos de reação. Os testes foram conduzidos a 175 °C e essa desativação inicial foi atribuída a uma pequena redução inicial do catalisador. Obviamente que este tempo de reação deveria ser maior no sentido de verificar se esta estabilidade após 400 minutos de reação persiste.

GUO e LIU (2008) estudaram a influência da adição de MnO_x a catalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ para reação SELOX. Os catalisadores foram preparados por co-precipitação e os precursores foram calcinados a 350 °C por 5h obtendo catalisadores de fórmula geral

aCo-bCe-cMn, em que a, b e c representam a razão molar de Co, Ce e Mn, respectivamente.

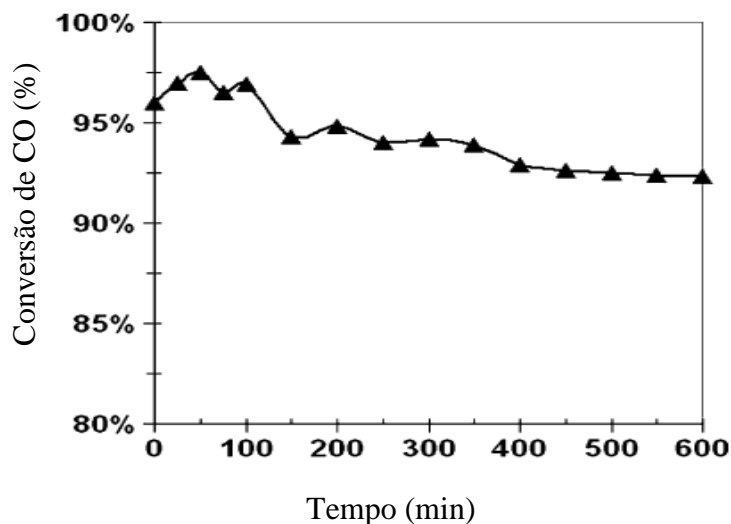


Figura 2.14. Resultados de estabilidade para o catalisador $\text{CoO}_x/\text{ZrO}_2$ a $175\text{ }^\circ\text{C}$ usando uma carga de alimentação de 1% CO , 1% O_2 e 60% H_2 em He (GHSV de $19,500\text{ h}^{-1}$), (Adaptado de GUO e LIU, (2008).

Os resultados de testes catalíticos são apresentados na Figura 2.15a. A adição de MnO_x levou à conversão de 100% de CO a $80\text{ }^\circ\text{C}$, que é um resultado raro em se tratando de metal não nobre. Os catalisadores foram muito seletivos, independente da presença de MnO_x , apresentando 100% de seletividade a CO_2 em temperaturas inferiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Na faixa de temperatura estudada não houve formação de metano. Com a adição de 20% de CO_2 e 10% de água na carga reacional 100% de conversão só foi obtido na faixa de temperatura de 160 a $180\text{ }^\circ\text{C}$.

Os testes de estabilidade são apresentados na Figura 2.15b. Foi observada uma queda brusca na conversão após 18 h de reação, que foi atribuída à adsorção competitiva de CO_2 e principalmente à formação de carbonatos. Para confirmar estas suposições duas etapas de reativação foram propostas: tratamento com 5% O_2/N_2 a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos que poderia facilmente prover a dessorção do CO_2 e tratamento com 5% H_2/N_2 a $250\text{ }^\circ\text{C}$ em que o hidrogênio poderia reagir com CO_2 adsorvido e espécies carbonatos produzindo CO via reação reversa de deslocamento gás-água ou formar metano via metanação a $250\text{ }^\circ\text{C}$.

Os resultados mostraram que o tratamento com hidrogênio proveu a completa reativação do catalisador indicando que a desativação provocada pela presença de carbonato e/ou CO_2 adsorvido é reversível. Estes resultados também sugerem que não há modificação estrutural significativa do catalisador, pois a atividade inicial foi completamente re-estabelecida.

Para explicar estes resultados promissores, os autores propuseram um conjunto de técnicas de caracterização com o intuito de correlacionar a estrutura dos catalisadores com os resultados de atividade catalítica obtidos.

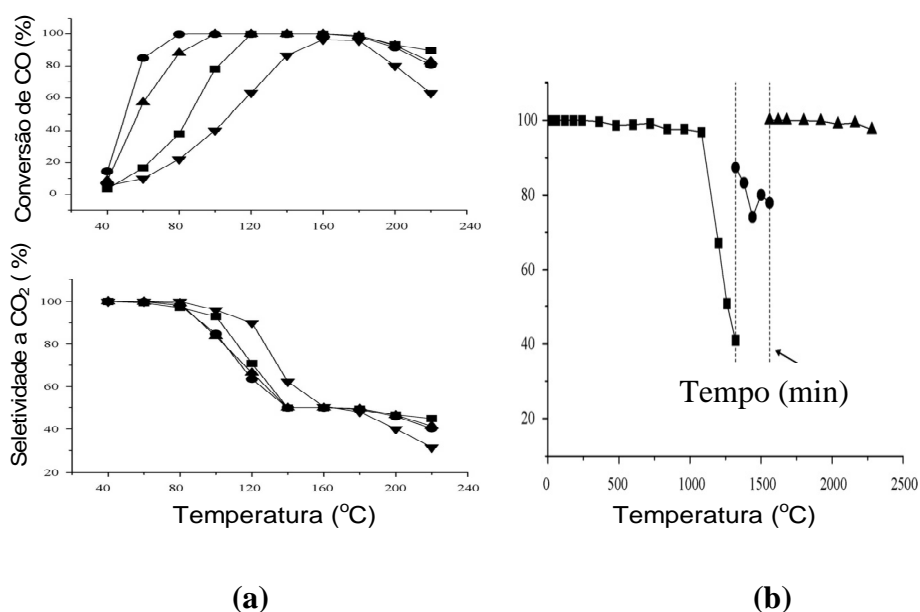


Figura 2.15. (a) Resultados de Conversão do CO e seletividade a CO_2 em função da temperatura para os catalisadores 8Co-1Ce (■), 8Co-1Ce-1Mn (●), 6Co-1Ce-2Mn (▲) e 4Co-1Ce-4Mn (▼) utilizando uma mistura contendo 1 % CO, 1 % O_2 , 50 % H_2 e balanço de N_2 ; (b) Variação de conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador 8Co-1Ce-1Mn a 170 °C: (■) estudo preliminar; (●) Após tratamento com N_2 a 300 °C por 30 minutos; (▲) Após tratamento com 5% H_2/N_2 a 250 °C por 30 minutos e posteriormente tratado com N_2 e 5% O_2/N_2 a 300 °C por 30 minutos. (Adaptado de GUO e LIU, (2008).

A correlação entre os resultados de TEM, EDX e TPR mostrou uma baixa interação entre a céria e Co_3O_4 no catalisador 8Co-1Ce e que, neste catalisador, há formação de grandes aglomerados de Co_3O_4 em fraca interação com CeO_2 pouco

dispersa. Isto justifica a menor atividade para este catalisador na faixa de temperatura estudada. Por outro lado, a adição de MnO_x promoveu uma modificação na estrutura do catalisador com partículas de Co_3O_4 e CeO_2 bem distribuídos e com forte interação entre estas espécies, o que conduziu a óxidos de cobalto bem disperso e com estado de valência mais elevado, o que justifica o melhor desempenho do catalisador 8Co-1Ce-1Mn, que apresentou conversão máxima a 80 °C e 160 °C para carga ideal e real, respectivamente. A adição de mais MnO_x não promoveu melhora no desempenho dos catalisadores, indicando que o MnO_x age como promotor e não como fase ativa como pode ser verificado para o catalisador 4Co-1Ce-4Mn.

Estes estudos mostraram que espécies de cobalto com estado de valência elevado e bem disperso em uma matriz são altamente ativas e seletivas para oxidação do monóxido de carbono numa carga reacional rica em hidrogênio.

Recentemente, WOODS *et al* (2010) investigaram o desempenho de catalisadores CoO_x/CeO_2 na reação SELOX. Os resultados de TPSR indicaram três regiões distintas de temperatura correspondente à oxidação do monóxido de carbono, oxidação de hidrogênio e reação de metanação como pode ser observada na Figura 2.16.

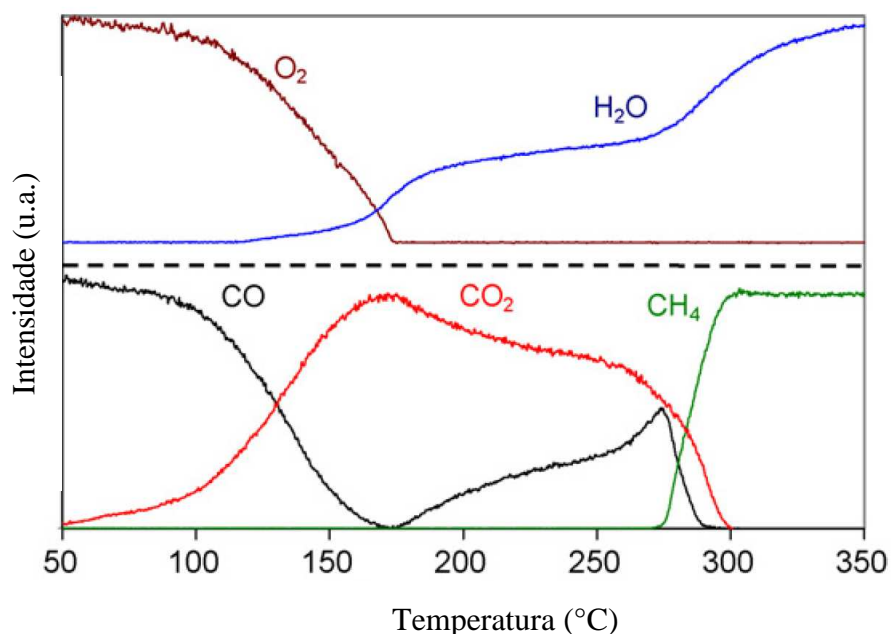


Figura 2.16. Temperatura programada reação (PROX) para o catalisador CoO_x/CeO_2 na presença de 1% de CO, 1% O_2 , 60% H_2 e balanço de hélio (Adaptado de WOOD *et al*, 2010).

Abaixo de 175 °C, a oxidação de CO é reação predominante enquanto entre 175 e 275 °C, a oxidação do CO concorre com a combustão de H₂ e acima de 275 °C a metanação é predominante. A desativação do catalisador é atribuída à redução do cobalto com o aumento da temperatura. Entretanto, no artigo, não há estudo sobre a redutibilidade deste material em meio reacional nem sequer experimento de TPR, o que ajudaria na correlação fase ativa/reação de interesse. O catalisador atinge cerca de 100% de conversão de CO a temperatura em torno de 175 °C. Nesta temperatura, o catalisador é estável o qual foi verificado ao longo de 1300 minutos de reação. Técnicas de caracterização como espectroscopia Raman e difração de raios X indicaram que a síntese utilizada favoreceu a formação única de óxido tipo espinélio Co₃O₄ suportado em CeO₂. Segundo os autores, o cobalto na forma mais oxidada (Co³⁺) desempenha papel preponderante na atividade do catalisador para a reação de oxidação do monóxido de carbono. Contudo, não é explorado por qual mecanismo ocorre a reação e como atuam os sítios de cobalto.

A discussão destes resultados levam ao seguinte questionamento: Manter espécies Co³⁺ estáveis e bem dispersas em uma matriz seria um meio de obter catalisador altamente ativo e seletivo para SELOX a baixa temperatura?

Se assim o for, então uma alternativa promissora são óxidos com estrutura tipo perovskitas que apresentam a formidável capacidade de prover substituições isoestruturais com grande variedade de cátions, incluindo Co³⁺, que ocupam posições distintas na estrutura. Não há relatos de trabalhos envolvendo perovskitas na reação SELOX, apenas aplicações em oxidação total como será visto no capítulo 3. Essa escassez de informações motivou a realização desta Tese de doutorado.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA II

3.1 Estruturas tipo Perovskita – aspectos teóricos e práticos

Os sólidos com estrutura tipo perovskita compreendem uma grande classe de compostos como óxidos, carbeto, haletos e nitretos. Destes, os óxidos são os mais numerosos e estudados em função de uma grande variedade de propriedades que são atribuídos a estes materiais como condutividade elétrica, ferroeletricidade, ferromagnetismo, ópticas, catalíticas, mecânicas, dentre outras (GALASSO, 1990).

Os óxidos com estrutura perovskitas apresentam fórmula geral ABO_3 , em que A é geralmente um metal com raio grande, geralmente da família das terras raras, alcalinos

ou alcalinos terrosos enquanto o cátion B é geralmente um metal com raio pequeno, constituído por metais de transição (PEÑA e FIERRO, 2001).

A estrutura ideal de uma perovskita apresenta simetria cúbica com grupo espacial $Pm\bar{3}mO_h^1$, cujo nome original é atribuído ao mineral $CaTiO_3$ que acreditava-se ter estrutura cúbica e, hoje, sabe-se que na verdade este composto tem estrutura ortorrômbica (JOHNSSON e LEMMENS, 2008). A Figura 3.1 representa uma estrutura cúbica ideal, em que os cátions designados como A estão coordenados por 12 átomos de oxigênio e os cátions B por seis átomos de oxigênio.

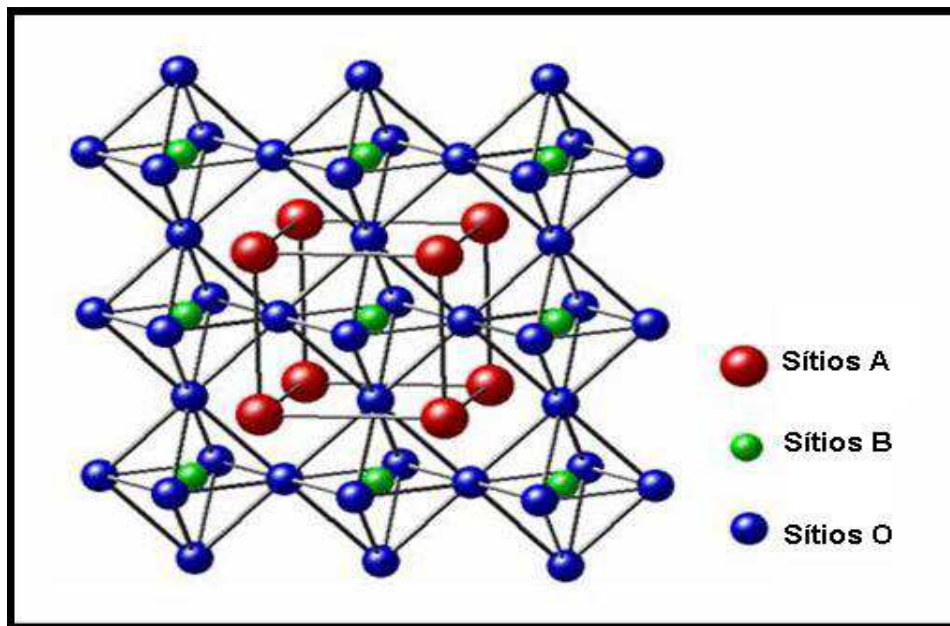


Figura 3.1. Estrutura cúbica ideal de uma perovskita ABO_3 (MARROW, J., 1999).

A diferença de tamanho e a posição na estrutura dos cátions A e B geram um aumento no tamanho global da estrutura A-O₃ (FCC), o que provoca uma expansão volumétrica na rede da perovskita. Entretanto, os cátions B não conseguem preencher os interstícios por serem bem menores e possuem seis posições não centrossimétricas de mínima energia ao redor destes interstícios.

Um dos grandes atrativos e que gerou muito interesse científico destes materiais é a possibilidade de sintetizar sólidos isoestruturais pela substituição de uma grande variedade de cátions nos sítios A e B, gerando sólidos com fórmula geral $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3\pm\delta}$, em que A' e B' são os cátions inseridos na rede e δ representa o

excesso ou falta de oxigênio na rede. Isto possibilita uma grande variedade de propriedades com aplicações diversas.

Devido a essa flexibilidade de substituição de cátions dentro da rede perovskita, um fator de tolerância t , denominado Fator de Tolerância de GOLDSCHMIDT (GALASSO, 1990) pode ser atribuído para prever quais substituições são prováveis para produzir uma célula unitária alterada.

GOLDSCHMIDT mostrou, através de cálculos de estabilidade, que a estrutura pode ser prevista, com base em fatores geométricos como o raio iônico. O cálculo para o fator de tolerância é apresentado na equação 3.1:

$$t = \frac{r_a + r_o}{\sqrt{2} (r_b + r_o)} \quad 3.1$$

Em que: r_a , r_b e r_o , são os raios iônicos dos íons A, B e O em estrutura ABO_3 , respectivamente.

Quando t é igual a 1, o empacotamento é dito ideal, e corresponde ao ponto em que cátions e ânions estão em contato entre si e todas as distâncias A-O são iguais a $\sqrt{2}$ das distâncias B-O. Quando $t > 1$ há sobra de espaço no sítio B permitindo que os íons nessa posição possam se mover dentro do octaedro (SMYTH, 1985).

Os óxidos com estrutura perovskita são estáveis dentro da faixa $0,75 < t < 1,0$, com valores de t comumente variando entre 0,8 e 0,9. Nesses sistemas óxidos, os cátions B necessitam de uma coordenação octaédrica para se manterem estáveis dentro da estrutura, o que requer um limite mais baixo para o raio iônico deste. O mínimo raio iônico calculado para um cátion A derivado do menor valor de raio iônico para um cátion B é 0,9 A. Fora destes limites, as estruturas estáveis são ilmenita e coríndon. Nestas estruturas, os cátions A e B são de tamanho semelhante e ambos adotam uma coordenação em número de 6 (SMYTH, 1985).

KATSURA *et al.* (1975) calcularam a energia livre de Gibbs para a formação de perovskitas tipo $LnFeO_3$ dos precursores Ln_2O_3 , Fe e O_2 e encontraram uma relação linear entre dG e o fator de tolerância de GOLDSCHMIDT. Estes autores observaram que dG se torna mais negativo e a entropia decresce à medida que se aumenta o valor de t . Estas afirmações sugerem que a estabilidade da perovskita aumenta ou diminui em função de substituições nos sítios A da perovskita devido sua funcionalidade na

estrutura da perovskita. A substituição de alguns cátions nas posições A e B pode levar a um “stress” ou provocar um colapso na estrutura.

Além de considerações geométricas, existe outra condição para se obter estrutura estável: a eletroneutralidade. A soma de todas as cargas positivas (cátions A e B) e negativas (ânion O) deve ser igual a zero (FIERRO *et al.*, 2001). Assim, formulações $A^x B^y O_3$ são comuns, em que x e y podem assumir valores inteiros, desde que satisfaçam $x+y = 6$. Desta forma, perovskitas tipo $A^1 B^5 O_3$, $A^2 B^4 O_3$ e $A^3 B^3 O_3$ são possíveis desde que as considerações geométricas sejam respeitadas. As Figuras 3.2 e 3.3 ilustram a classificação de compostos com estrutura perovskitas em função dos raios iônicos para formulações tipo $A^{2+} B^{4+} O_3$ e $A^{3+} B^{3+} O_3$.

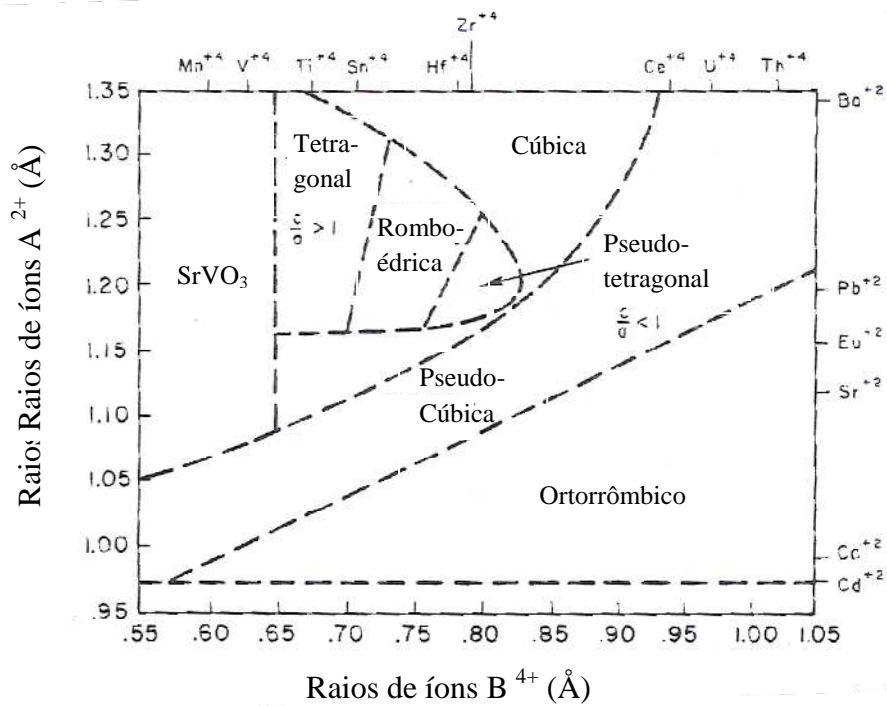


Figura 3.2. Classificação de compostos do tipo perovskitas com formulação $A^{2+} B^{4+} O_3$ (GALASSO, 1990).

A análise desses diagramas permite verificar regiões prováveis para formação de perovskitas com estrutura ideal e distorcida. No gráfico 3.3 é possível verificar que todos os compostos na parte superior esquerda do diagrama formam estruturas tipo perovskitas e que nas regiões em que se têm íons A e B pequenos, o composto tem

estrutura coríndon e ilmenita. Já para íons A e B grandes, as fases geralmente formadas se assemelham à estrutura do óxido La_2O_3 .

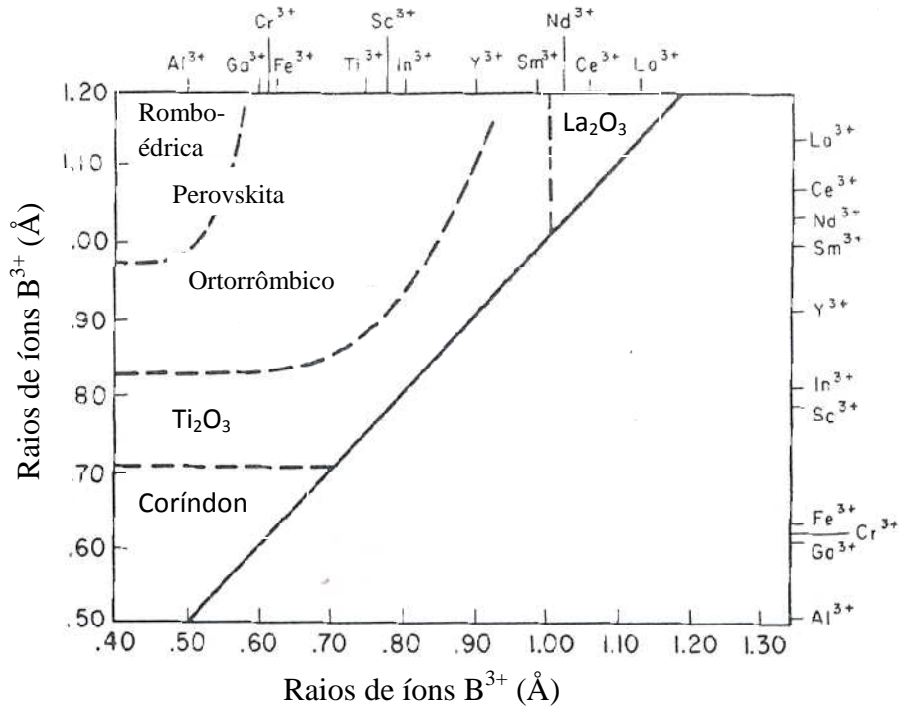


Figura 3.3. Classificação de compostos do tipo perovskitas com formulação $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ (GALASSO, 1990).

3.1.1. Influência da Temperatura na Estrutura Cristalina:

Distorções da simetria cúbica ideal ABO_3 são comuns à temperatura ambiente e estruturas com simetria tetragonal, ortorrômbica, romboédrica, monoclinica e triclinica são conhecidos. Algumas destas distorções da célula unitária e as relações entre elas são mostradas na Figura 3.4. Muitos exemplos de estruturas ortorrômbicas e romboédricas são comumente reportados na literatura, havendo menos relatos de sistemas triclinico, monoclinico e tetragonal. Embora as fases comuns BaTiO_3 relativo ao titanato de bário pode existir como fase tetragonal (CHADLER *et al.*, 1993). Estas distorções são

facilmente observadas através de técnicas de difração de raios X.

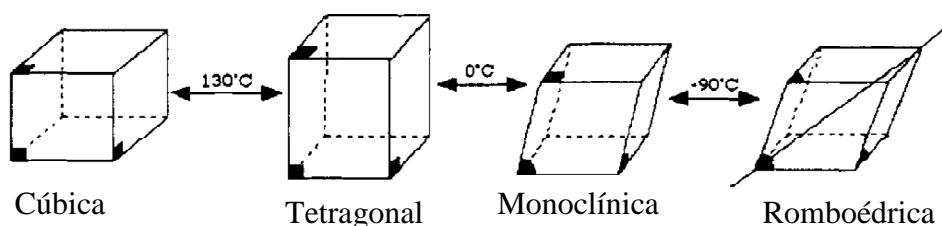


Figura 3.4. Representação esquemática das distorções de uma célula unitária cúbica ideal (CHADLER *et al.*, 1993).

3.1.2. Funcionalidade dos cátions A e B

As propriedades podem variar substancialmente em função da natureza e substituições de cátions A e/ou B na rede dos compostos tipo perovskitas. Esses cátions exercem funções diferentes nestas estruturas.

Os cátions designados como sítio A são, geralmente, cataliticamente inativos e conferem à estrutura resistência mecânica e térmica. Estudos têm mostrado que propriedades como ferromagnetismo, ferroeletricidade e supercondutividade são controladas pela carga e tamanho de sítios A. Estes estudos são de interesse do campo da ciência dos materiais e pouca atenção é dada no ramo da catálise. Entretanto, a substituições desses cátions na rede da perovskita têm grande relevância na catálise, sobretudo pela possibilidade de criação de vacâncias catiônicas e aniônicas. (ATTFIELD, 2002; SHER *et al.*, 2005).

Os cátions designados como sítios B são responsáveis pela atividade catalítica que por sua vez é influenciada pelo estado eletrônico dos elétrons dos orbitais d destes cátions e pela energia da ligação B-O (HOWARD e STOKES, 2004; NITADORI *et al.*, 1988). Nestes compostos os orbitais d do íon B ocupam uma zona intermediária de alta energia situada entre os orbitais 2p do oxigênio e s e p mais externo do próprio íon B, criando um “gap” de energia tornando esses orbitais d os responsáveis pelas propriedades de transporte eletrônico na estrutura. Como as distâncias entre os dois átomos B são grandes, a sobreposição entre seus orbitais é muito pequena e a interação se produz através de oxigênio intermediário.

Com relação à ligação B-O-B há uma perda de degenerescência e os orbitais d se dividem em orbitais t_{2g} de mais baixa energia e e_g de mais alta energia. Os orbitais t_{2g} são localizados, enquanto que os orbitais e_g têm certo caráter itinerante. Por isso, a

geometria de ligação B-O-B determina o caráter localizado ou itinerante dos elétrons do átomo B (GOODENOUGH e ZHOU, 1998; TERAURA, 2007).

Uma representação esquemática para melhor compreender o caráter itinerante e localizado dos sub-níveis e_g e t_{2g} é apresentado na Figura 3.5. Na Figura 3.5 é indicado também a distribuição eletrônica nos sub-níveis em diferentes estados de spin para o íon Co^{3+} em perovskita tipo LaCoO_3 .

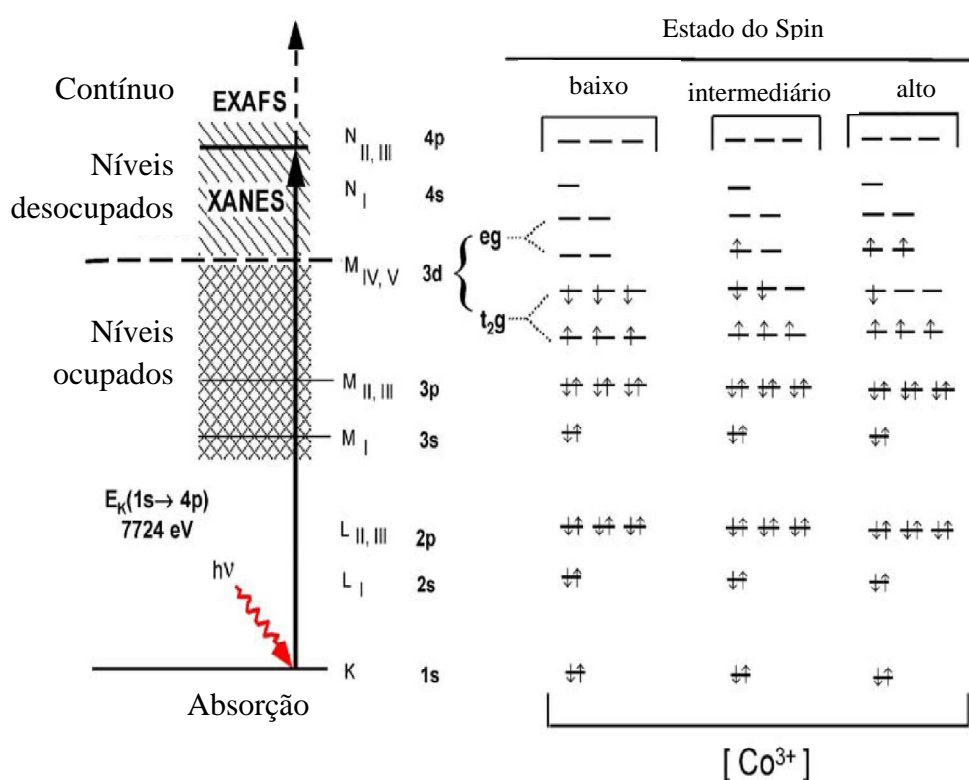


Figura 3.5. Diagrama esquemático de energia envolvendo quebra de degenerescência dos orbitais d do cátion B (Adaptado de HAAS *et al*, 2004).

IV.1.3. Defeitos e transporte de oxigênio em perovskitas

A influência dos defeitos na funcionalidade dos sólidos do tipo perovskita tem grande relevância, especialmente em reações de oxi-redução. Esses defeitos são atribuídos à não-esquiometria originada por vacâncias catiônicas e aniônicas na rede da estrutura. As deficiências aniônicas são mais comuns. Em relação aos cátions, as

deficiências em relação ao cátion A são energeticamente mais favoráveis que os cátions B (FIERRO *et al.*, 2001). Uma representação ilustrativa envolvendo estruturas perfeitas e com vacâncias é apresentado na Figura 3.6.

A não estequiometria pode levar à estabilização de cargas incomuns para o cátion B. Esta estabilização é dependente da configuração eletrônica do metal de transição, ou seja, da repartição dos elétrons nos correspondentes orbitais t_{2g} e e_g do metal. A estabilização de cargas elevadas para um cátion B^{n+} esta relacionada à ligação B-O pois um aumento de n leva à uma diminuição da ligação B-O (GALASSO,1990).

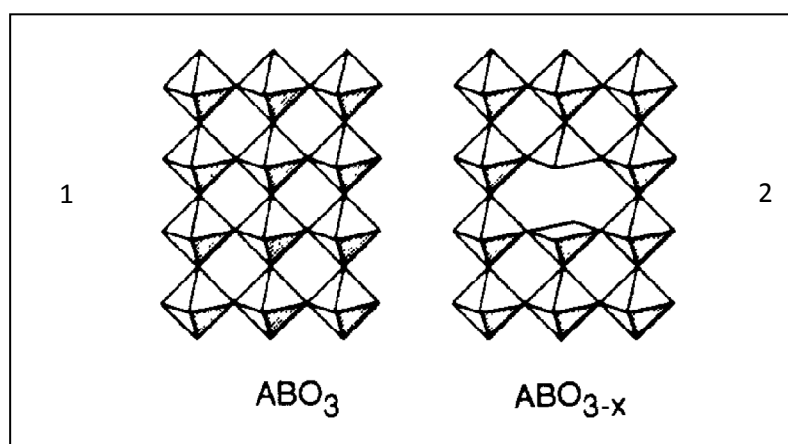
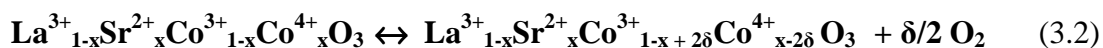


Figura 3.6. Representação estrutural de perovskitas estequiométrica (1) e não estequiométricas (2) (BURDETT e KULKARNI, 1998).

A existência de metais na posição B com cargas incomuns também pode ser produzido pela substituição de cátions na posição A. Por exemplo: a substituição de La por estrôncio em perovskitas $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ leva à formação de Co^{4+} . Esta incorporação tende a liberar oxigênio da rede como pode ser verificado pela equação 3.2 (TANAKA, 2001).



A incorporação de Ce^{4+} em perovskitas do tipo $LaCoO_3$ também produz cátions com carga incomum para o cobalto em perovskitas $La_{1-x}Ce_xCoO_3$. A incorporação do Ce^{4+} provoca um aumento nas vacâncias no sítio A devido ao limite de solubilidade e, desta forma, íons Co^{4+} podem ser criados. Outros exemplos são perovskitas do tipo $LaNiO_3$ com Ni^{3+} e $LaMnO_3$ com formação de Mn^{3+} e até Mn^{4+} .

A existência de defeitos na rede da perovskita são os maiores pré-requisitos para o transporte de íons grandes como oxigênio ($O^{\cdot-}$, $O_2^{\cdot-}$). Os íons oxigênio são transportados através dos defeitos, principalmente por mecanismos envolvendo vacâncias e raramente por mecanismo envolvendo oxigênio intersticial. A introdução de cátions isovalentes de raios iônicos diferentes gera tensão mecânica dentro da rede cristalina. A introdução de cátions heterovalentes gera, além de tensões na rede, defeitos atribuídos à carga elétrica tipo receptor ou doador de carga. As vacâncias de oxigênio na subrede são formadas tanto por substituição heterovalentes catiônicas quanto por redução parcial de cátions de metal de transição. A substituição de cátions muda a estequiometria oxigênio/metal e/ou os sítios A/B. A depender da concentração, as vacâncias de oxigênio dentro da subrede das perovskitas são distribuídas de forma aleatória (GIRDAUSKAITE *et al.*, 2008).

Um aumento grande na concentração de defeitos iônicos e eletrônicos na estrutura cristalina causa uma elevação na taxa de transporte de íons oxigênio através das vacâncias aniônicas na rede. Este efeito pode ocasionar uma diminuição na estabilidade química do óxido podendo levar à formação de *clusters* ou a até formação de novas fases (ULLMANN e TROFIMENKO, 2001).

Alguns trabalhos na literatura reportam um aumento do transporte de oxigênio em perovskitas em função das substituições de lantanídeos por metais alcalinos terrosos no sítio A' resultando em óxidos tipo acceptor de cargas. O aumento no rádio iônico de A' ($Ba > Sr > Ca$) e diminuição na estabilidade termodinâmica dos óxidos de metal B ($Mn > Fe > Co$) levam a um aumento no transporte de íon oxigênio devido a uma diminuição na ligação dos íons oxigênio, aumento nos parâmetros de rede e concentrações de vacância. Alguns trabalhos na literatura têm mostrado há um aumento na velocidade de transporte eletrônico e iônico a ao se elevar os teores de Sr e Co na estrutura. O composto $SrCoO_{3-x}$ exibe um dos mais altos níveis de transporte de oxigênio. Entretanto, a fase cúbica só existe em temperaturas acima de 1.200 K (CALLE *et al.*, 2008).

Perovskitas substituídas com vacâncias em sua estrutura geralmente são representada pela fórmula geral $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$ e a quantidade δ , que representa o oxigênio reversivelmente trocável, é função da temperatura e do gradiente de oxigênio ativo entre a superfície e o centro do cristalito (ONUMA, 2004). Quando a

estequiometria O/M é igual a três, a subrede da perovskita esta completamente ocupada por oxigênio. O excesso de oxigênio a altas pressão parcial de oxigênio (pO_2), resultante na formação de vacância catiônicas, é observada exclusivamente em manganitas ($LaMnO_{3+x}$) (MIYOSHI *et al.*, 2003).

O teor de oxigênio em óxidos tipo perovskitas pode variar em função da pressão parcial de oxigênio gasoso em contato com o óxido, à temperaturas elevadas. A pressão exigida para promover este transporte de oxigênio aumenta conforme a sucessão $Cr < Mn < Fe < Co < Ni$ que esta relacionada com os estados de oxidação mais comuns ou usuais para o cátion B (ULLMANN e TROFIMENKO, 2001). A Figura 3.7 ilustra os desvios de estequiometria em função da pressão parcial de oxigênios para substituições destes metais em perovskitas $A_{1-a}B_aO_{3-x}$.

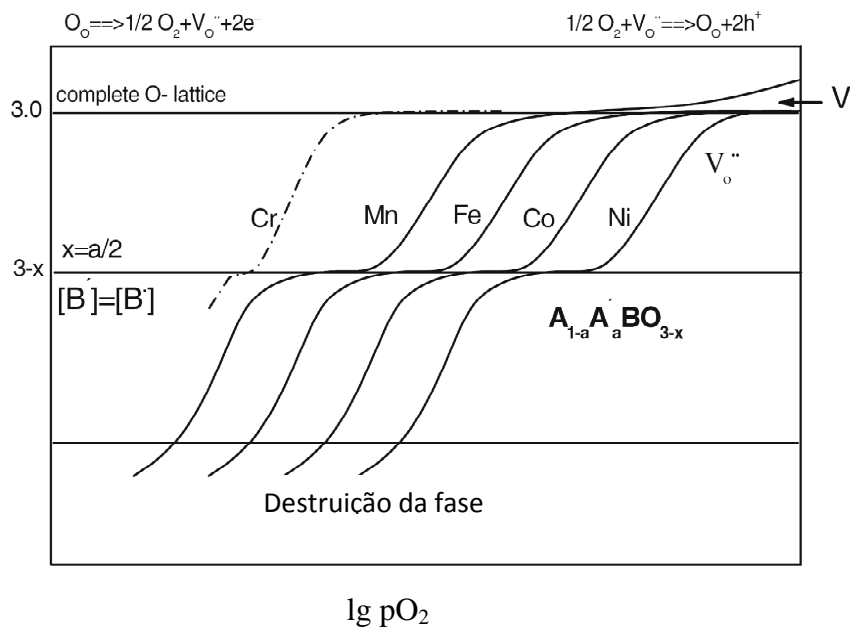


Figura 3.7. Relação entre a estequiometria de oxigênio ($3-x$) e a pressão parcial de oxigênio para perovskitas $A_{1-a}B_aO_{3-x}$ (Adaptado de ULLMANN e TROFIMENKO, 2001).

Os métodos clássicos de síntese de perovskitas favorecem a formação de sólidos com áreas específicas relativamente baixas. Contudo, a existência de vacâncias aniônicas na superfície, no interior do sólido e a mobilidade de oxigênio interfacial e

intra-estrutural explicam o desempenho destas materiais em reações de oxidação, frente aos típicos materiais suportados correlacionados.

Em geral, a distinção entre vacâncias superficiais e no interior do sólido pode ser feita com base na interação entre espécies de oxigênio e diferentes sítios na superfície e no interior do sólido. Uma técnica muito utilizada para estudar os processos de adsorção de oxigênio, em diferentes sítios, é a dessorção a temperatura programada de oxigênio pré-adsorvido (TPD-O₂). Em geral, podem ser distinguidos dois tipos de picos nestas curvas de dessorção. O primeiro pico, em temperaturas que variam de 300 a 600 °C, é atribuído às espécies de oxigênio adsorvidos em vacâncias na superfície. Essas espécies de oxigênio são geralmente denominadas como oxigênio α ou suprafacial por envolver mecanismos com oxigênio superficial. O segundo pico, em temperaturas acima de 600 °C é atribuído à dessorção de oxigênio em vacâncias no interior do sólido. Essas espécies de oxigênio são denominadas de oxigênio β ou oxigênio interfacial (RUSSO *et al.*, 2005).

KUZNETSOVA *et al.* (2005) preparou uma série de perovskitas duplamente substituídas tipo La_{1-x}A_xMn_{1-y}B_yO₃ (A= Sr, Sr, Bi; B= Fe) preparadas pelo método Pechini. Foi verificado que a existência de vacância varia em função dos componentes das perovskitas e da natureza das substituições catiônicas na rede da estrutura. Os perfis de TPD-O₂ são apresentados na Figura 3.8.

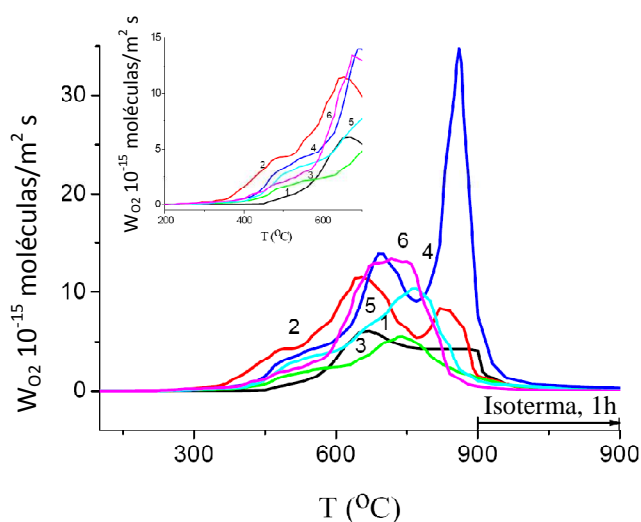


Figura 3.8. Perfis de dessorção de O₂ em função da temperatura para diferentes perovskitas: (1) LaMnO_{3,4} (700 °C); (2) LaMnO_{3,4} (500 °C); (3) La_{0,8}Ce_{0,2}MnO_{3+x}; (4) LaMn_{0,8}Fe_{0,2}O_{3+x}, (5) La_{0,8}Bi_{0,2}MnO_{3+x} e (6) La_{0,4}Sr_{0,4}Bi_{0,2}MnO_{3+x}.

A análise destes perfis permite verificar a existência de diferentes picos que foram atribuídos a adsorção de oxigênio em diferentes sítios nas perovskitas. Os picos de dessorção em temperaturas inferiores a 500°C foram atribuídos à espécie de oxigênio tipo α e entre 500- 600 °C tipo β . Além disso, foi verificada a existência de outras espécies de oxigênio designados tipo γ_1 e γ_2 que foram atribuídas às espécies de oxigênio que apresentam certa mobilidade na estrutura da perovskita. Entretanto, o transporte e a existência de sítios que alocaiam átomos de oxigênio em trânsito não foram muito bem esclarecidos. Os autores concluíram que as substituições propostas alteram o tipo de sítios e a mobilidade de oxigênio na rede da perovskita.

ROYER *et al.* (2005, 2006), com base em experimentos com oxigênio marcado ($^{18}\text{O}_2$), propuseram um mecanismo para a mobilidade de oxigênio em uma perovskita LaCoO_3 . Este mecanismo envolve a participação de três tipos de oxigênio que apresentam diferentes reatividades ou mobilidade dependendo de sua localização no sólido: oxigênio superficial > oxigênio no limite do grão > oxigênio do interior do sólido. A Figura 3.9 esquematiza as regiões e possíveis mobilidades de oxigênio em uma perovskita LaCoO_3 .

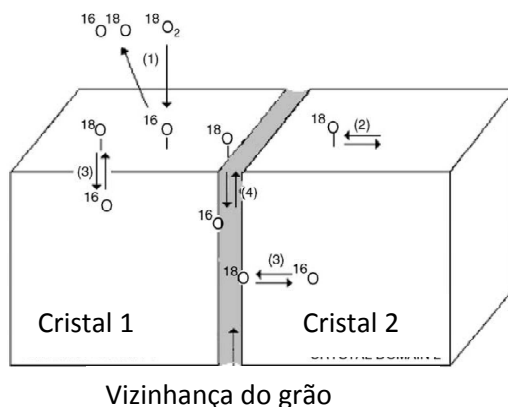


Figura 3.9. Esquema envolvendo a mobilidade de oxigênio em perovskitas LaCoO_3 (ROYER *et al.*, 2005).

Os mecanismos proposto envolve um conjunto de reações que permite distinguir três rotas importantes:

O primeiro mecanismo resulta da adsorção/dessorção de moléculas de oxigênio da fase gasosa na superfície do óxido. A adsorção de oxigênio resulta da interação de um sítio com excesso de carga eletrônica com uma molécula de oxigênio da fase gasosa. Esta reação não requer a participação de íon de oxigênio do óxido.

O segundo mecanismo envolve a participação de íons oxigênio da rede fazendo uma troca simples com oxigênio da fase gasosa. A troca pode proceder com a cisão da ligação O–O da molécula adsorvida podendo ocorrer nesta etapa outros eventos como a formação de oxigênio triatômico (O_3)²⁻ ou o mecanismo de troca pode envolver a participação de carbonatos provenientes do material precursor no processo de síntese.

O terceiro mecanismo envolve a participação de dois átomos do sólido a cada troca com oxigênio marcado. Esta etapa envolve a regeneração dos sítios iniciais da perovskita ou difusão da superfície para o interior do sólido. A regeneração ocorre pela decomposição de oxigênio da rede para originar os sítios. O mecanismo de difusão pode ocorrer intra-grão ou inter-grãos.

SEIYAMA *et al.* (1985) publicaram um relevante trabalho em que investigaram a influência de substituições isoestruturais de lantânio por estrôncio e do metal M em perovskitas tipo $La_{1-x}Sr_xMO_3$ (M = Fe, Mn e Co) na atividade de perovskitas. Os autores utilizaram a técnica de dessorção à temperatura programada de oxigênio para caracterizar os defeitos na superfície e no interior do sólido. Estes resultados são apresentados na Figura 3.10.

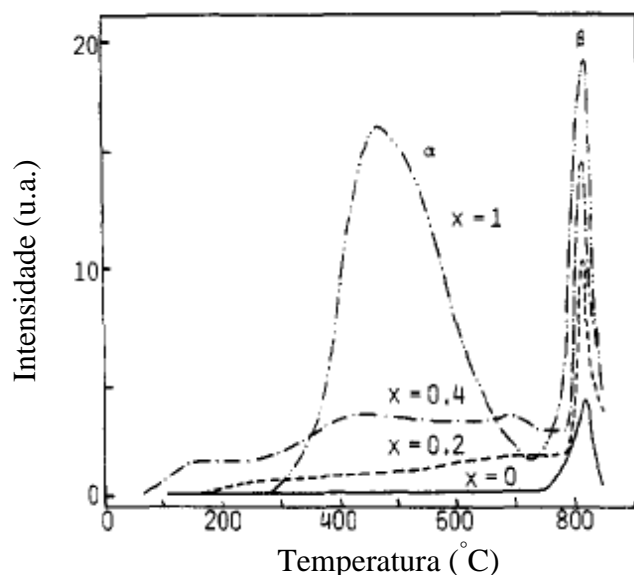


Figura 3.10. Perfis de dessorção de oxigênio para a perovskita $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$. O oxigênio foi pré-adsorvido na faixa de 800 °C até a 25°C, a 100 torr (Adaptado de SEIYAMA *et al.*, 1985).

Os perfis de TPD-O₂ indicaram a existência de dois picos denominados α e β , atribuídos à dessorção em vacâncias na superfície e no interior do sólido, respectivamente. A amostra LaCoO₃ apresentou somente pico atribuído à dessorção de oxigênio β e a medida que se aumenta o teor de estrôncio, há um aumento na quantidade de espécies α .

As substituições no cátion A levaram a um aumento de espécies de oxigênio α e β . Destaca-se o grande aumento de oxigênio tipo α indicando que as substituições promovidas de La³⁺ por Sr²⁺ leva à criação de vacâncias superficiais nestas perovskitas por um efeito de compensação. A dessorção de espécies de oxigênio β é observada para todas as amostras e estas apresentam o mesmo perfil. Este fato sugere que a dessorção de espécies β é mais específica para o cátion B. Para verificar a influência da natureza dos cátions B na dessorção desse tipo de oxigênio (β) foram realizados experimentos de TPD-O₂ com as perovskitas do tipo La_{1-x}Sr_xMO₃ (M = Fe, Mn e Co). Os resultados são apresentados na Figura 3.11.

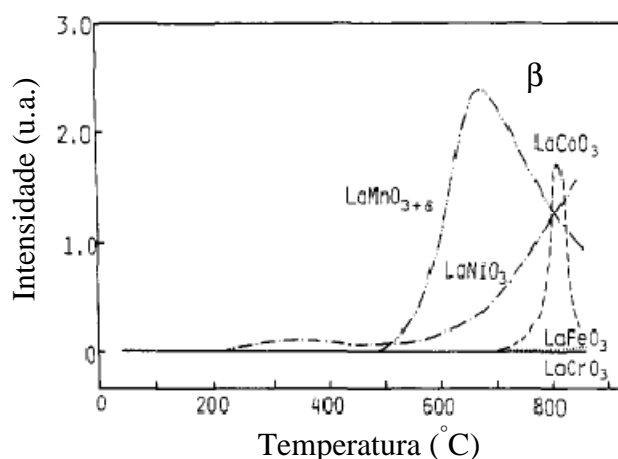


Figura 3.11. Perfis de dessorção de oxigênio para as perovskitas LaCoO₃, LaMnO₃, LaNiO₃, LaCrO₃ e LaFeO₃. O oxigênio foi pré-adsorvido na faixa de 800 °C até a 25°C, a 100 torr (Adaptado de SEIYAMA *et al.*, 1985).

Os resultados de TPD-O₂ para as perovskitas LaCoO₃, LaMnO₃ e LaNiO₃ apresentaram picos largos a temperaturas elevadas, que foram atribuídos à dessorção de grandes quantidades de oxigênio tipo β enquanto as perovskitas LaCrO₃ e LaFeO₃ não mostram nenhum pico de dessorção de oxigênio. Segundo os autores, estes resultados

indicam que o a dessorção de oxigênio tipo β (associado à criação de vacâncias no interior do sólido) está associado à redução parcial de cátions B superficiais e na rede da perovskita.

3.1.4. Reatividade de óxidos perovskitas

A superfície de um sólido cristalino representa a descontinuidade do cristal e é esperado que a relação estabelecida para a perovskita ABO_3 , em que se tem A^{x+} , B^{y+} com $x+y=6$, não seja mantido na superfície. Neste caso, a composição superficial das perovskitas se desvia, em muitos casos, da estequiometria (FIERRO *et al.*, 2001). Esses desvios podem ser atribuídos a diversos fatores como adsorção de espécies gasosas e/ou espécies resultantes da decomposição do material de partida durante a etapa de síntese (H_2O , CO_2 , CO_3^{2-} , espécies AO_x e BO_y que não foram incorporados à rede da perovskita) (HAAS, 2006).

Estas diferenças na composição superficial, em relação à estequiométrica, modificam as propriedades de adsorção das perovskitas e, por conseguinte, as propriedades catalíticas destas materiais. A Figura 3.12 mostra alguns modelos de superfícies de perovskitas.

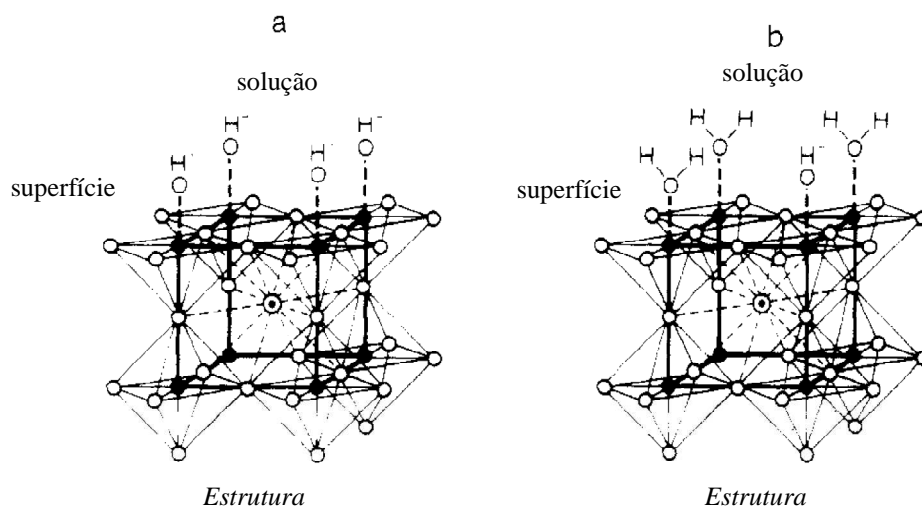


Figura 3.12. Espécies comumente adsorvidas na superfície de perovskitas. a) rico em espécies OH^- b) rico em H_2O adsorvida (BOCKRIS e OTAGAWAT, 1983).

Os processos catalíticos são fenômenos eminentemente superficiais. O estudo da composição superficial e adsorvidades de espécies química na superfície destes têm fundamental importância. Sendo assim, é importante estudar a natureza e a exposição de cátions B na superfície destes materiais, uma vez que, geralmente, atribui-se a estes papel importante na atividade catalítica destes sólidos.

ISUPOVA *et al.* (2000) investigaram a natureza dos sítios ativos na superfície de perovskitas LaFeO₃, LaCoO₃, LaMnO₃, através de estudos de FTIR utilizando NO como molécula sonda. Os espectros obtidos bem como a correlação entre a interação de NO com espécies superficiais da perovskita LaMnO₃ são apresentados na Figura 3.13.

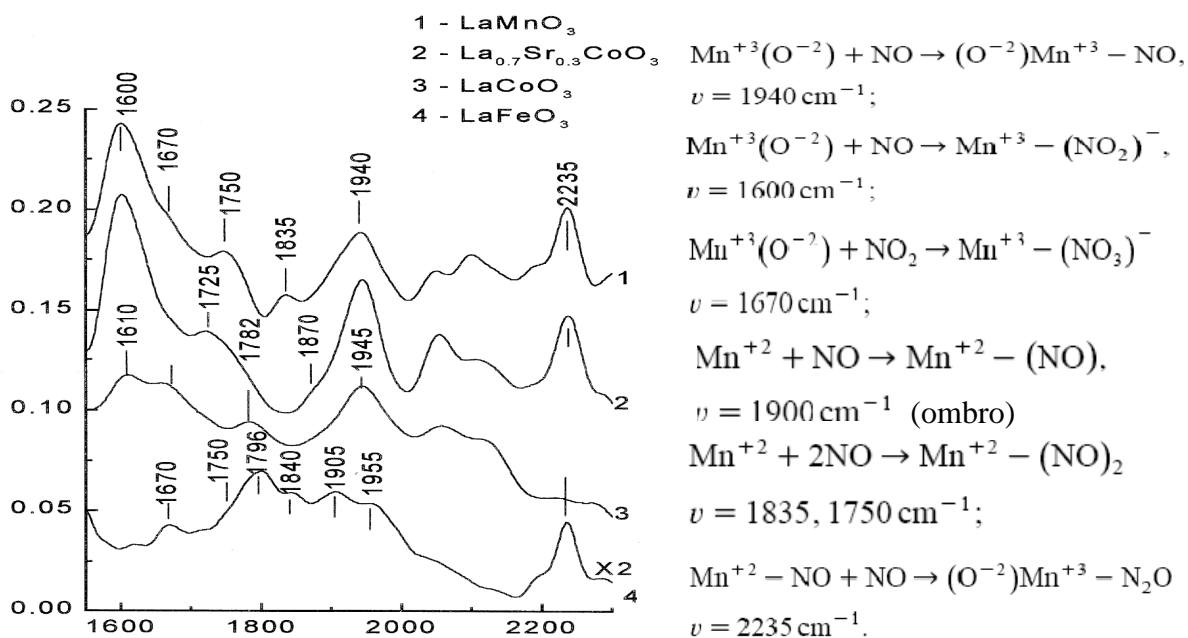


Figura 3.13. Espectro de NO adsorvido em várias perovskitas e correlação da interação do NO com a superfície da perovskita LaMnO₃.

O espectro relativo à perovskita LaCoO₃ difere da amostra LaMnO₃ uma vez que na região de grupos nitrosil, foram observados uma banda intensa em 1945 cm⁻¹ e uma fraca às 1782 cm⁻¹ que são atribuídos a complexos mono e dinitrosil de Co²⁺. Este fato não foi atribuído à presença de espécies Co²⁺ na superfície da amostra LaCoO₃ e sim que a adsorção do NO promoveu uma pequena redução a Co²⁺ para formação de

grupos nitrosil. Este fato também foi evidenciado pelo surgimento de grupos nitrito e nitrato.

De um modo geral, a superfície das perovskitas LaMnO_3 e LaCoO_3 são composta por sítios de espécies Mn^{3+} e Co^{3+} insaturadamente coordenados enquanto que para a superfície da amostra LaFeO_3 foi verificado a presença de cátions Fe^{2+} insaturadamente coordenados e associados com o defeitos de superfície.

3.1.6. Principais aplicações

Os sólidos com estrutura perovskita apresentam um vasto campo de aplicação na área de materiais devido a uma “riqueza” de fenômenos e propriedades, ao qual estão incluídos, ferroeletricidade, piezeletricidade, piroeletricidade, altas constantes dielétricas, altas permissividades e propriedades óticas e eletro-ópticas.

No campo da catálise, estes materiais vêm sendo estudado, sistematicamente, em função de propriedades redox e da grande versatilidade que estes sólidos têm de permitir substituições isoestruturais como visto anteriormente.

Esses materiais vêm sendo aplicado em uma grande variedade de reações. Destacando-se o emprego em reações de oxidação total do CO (SEYFI *et al.*, 2008), oxidação de hidrocarbonetos (MAWDSLEY *et al.*, 2008), reforma de oxigenados (NATILE *et al.*, 2008), abatimento de NO_x com CO (WEN *et al.*, 2007), dentre outras.

3.1.6.1. Emprego na reação de oxidação do monóxido de carbono

Um dos primeiros trabalhos envolvendo catalisadores tipo perovskita foi publicado em 1951 por PARRAVANO *et al.* (1951). Neste trabalho foi empregado catalisadores com estrutura perovskita tipo NaNbO_3 , KNbO_3 e LaFeO_3 e testados na reação de oxidação do CO. Os autores observaram que a velocidade da oxidação catalítica do CO é afetada por transições ferromagnéticas destes materiais. O que foi interpretado como evidências de mecanismo eletrônico para esta reação.

Na década de 70, perovskitas tipo LaCoO_3 e LaMnO_3 foram eficientemente utilizadas na exaustão de poluentes automotivos para abatimento de CO e NO_x , com resultados comparáveis aos metais nobres (MEADOWCRAFT, 1970). Os resultados

muitos promissores levaram até a predição de substituir os metais nobres por esses sistemas catalíticos. Entretanto, a sensibilidade destes materiais frente a compostos de enxofre (SO₂) levou a um declínio na pesquisas envolvendo essas perovskitas.

VOORHOEVE *et al.* (1977) publicaram um trabalho relevante em que relacionava a atividade de perovskitas como cobaltitas, manganitas, cromitas e rutenatos com os defeitos na estrutura destes materiais, estequiometria e também com a configuração eletrônica dos íons de metais de transição. A Figura 3.14 mostra a relação descrita por esses autores entre a atividade catalítica destas perovskitas em função da configuração eletrônica do íon de metal de transição.

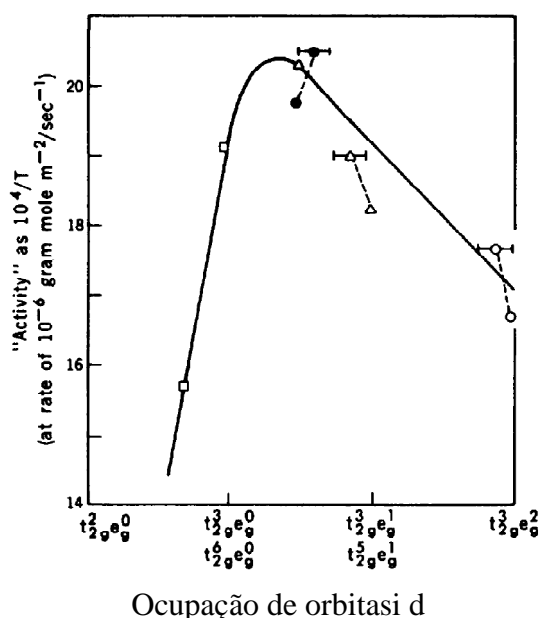


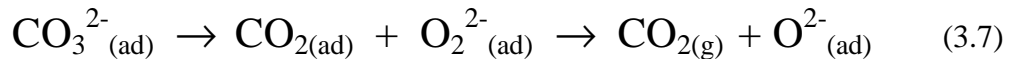
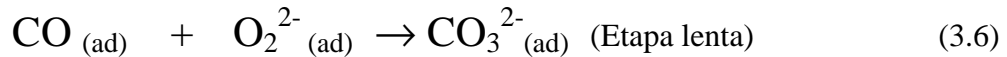
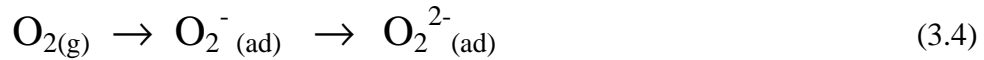
Figura 3.14. Atividade para reação de oxidação do CO para perovskitas como: cromatos (□), manganatos (▲), ferratos (○) e cobaltatos (●) (VOORHOEVE *et al.*, 1977).

Trabalhos posteriores mostraram que o desempenho catalítico de perovskitas também está associado à reatividade de diferentes espécies de oxigênio, da estequiometria e as diferentes fases geradas nestes processos. A correlação entre a atividade catalítica com o estado de oxidação do metal de transição no sítio B ou defeitos na superfície tem justificado o emprego destes catalisadores na oxidação do CO como uma ferramenta útil para caracterizar estes sítios (SHU e KALIAGUINE, 1998).

Táscon *et al.* (1980, 1987), baseados em técnicas espectroscópicas, apresentaram um estudo cinético para a oxidação do CO utilizando uma perovskita LaCoO_3 e propuseram uma equação (3.3) assumindo que a etapa limitante é a reação superficial entre o CO adsorvido e o oxigênio adsorvido dissociativamente:

$$r = k' \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2} [1 + b_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} + P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}]^2} \quad (3.3)$$

Em que P_{CO} , P_{O_2} e P_{CO_2} se referem à pressão parcial de CO, O_2 , e CO_2 , respectivamente; b_{O_2} é o coeficiente de adsorção do oxigênio e $k' = k.K$ (k é a constante de velocidade específica e K é a constante de equilíbrio de adsorção). A aplicação de dados experimentais da equação 3.3 linearizada e equação de Arrhenius, permitiu calcular a energia de ativação para a reação que é de cerca de 15 Kcal.ml^{-1} . A correlação destes dados cinéticos com experimentos de infravermelho permitiram aos autores propor um mecanismo para a oxidação do monóxido de carbono em perovskitas tipo LaCoO_3 . Estas etapas são representadas pelas equações 3.4 a 3.7.

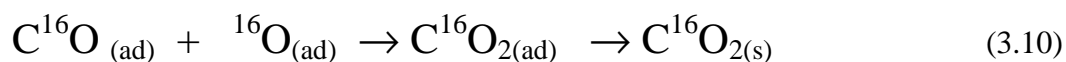
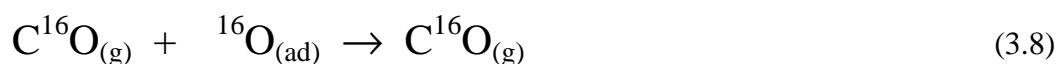


Em que: a reação 3.6 é a etapa limitante da reação.

Neste mecanismo o oxigênio é adsorvido na forma molecular nos íons Co^{2+} já que o lantânio é cataliticamente inativo. No trabalho não há menção se esta é a forma de oxigênio presente na superfície ou se foi promovido alguma redução na amostra. O mecanismo sugerido indica que o CO e CO_2 se adsorve no mesmo sítio ativo enquanto o O_2 se adsorve em sítios diferentes. Não há indicação, no trabalho, de participação de oxigênio da rede da perovskita no processo de oxidação.

Em um trabalho mais recente ZHANG-STEENWINKEL *et al.* (2004) estudaram o mecanismo de oxidação do CO utilizando átomo marcado ($^{18}\text{O}_2$) em uma perovskita tipo $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$. Foram utilizados experimentos transientes isotérmicos utilizando 200 mg de amostra pré-oxidada (1% O_2) por 1 h.

Os resultados demonstraram que há participação de espécies de oxigênio da rede da perovskita na reação o que foi comprovado pela grande formação de $\text{C}_{16}\text{O}_{16}\text{O}$. Foi verificada a formação de espécies carbonatos bidentados estáveis na superfície dos catalisares e segundo os autores estes participam de etapas elementares da reação como foi proposto por TEJUCA *et al.* (1989). Com base nos estudos cinéticos realizados foi proposto um mecanismo de oxidação do CO para formar CO_2 em duas etapas: primeiro procede através do mecanismo de Eley–Rideal (equação 3.8) seguido do mecanismo de Langmuir–Hinshelwood (equação 3.8-10).



Forni *et al.* (1996) empregou perovskitas tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ em reações de abatimento de NO_x com CO e oxidação do CO. Os catalisadores foram preparados pelo método Pechini e calcinados em duas etapas: 300 °C por 6 h e 900 °C por 30 h. Um conjunto de caracterizações foi utilizado com o objetivo a influência da substituição de lantânio por cério na atividade catalítica. Os dados de área específica, DRX e conversão de CO são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Dados de área específica, DRX e conversão de CO para perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$.

x	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Fases JCPDS	Conversão (mol-%)			
			373 K	423 K	473 K	523 K
0,0	1,3	R ^b	-	0,83	42,28	100,00
0,05	6,3	R + C	-	4,18	29,11	97,53
0,10	4,6	R + C	-	7,53	62,02	100
0,15	4,1	R + C	-	15,54	93,01	100
0,20	3,7	R + C	-	13,41	90,22	100
0,10 ^d	5,4	R	1,15	18,63	79,78	100

^d Amostra de referência (substituição de Ce por Sr na fórmula geral);

R= romboédrica, C= cúbica.

A análise destes dados permite concluir que o procedimento utilizado na calcinação favoreceu a formação de sólidos com área específica baixa e que houve segregação de cério para $x \geq 5\%$. Exceto para a amostra com 5% de cério, todas as outras obtiveram 100% de conversão a 250 °C.

Os autores empregaram a técnica de EPR para caracterizar as perovskitas antes e após uso nos testes catalíticos. O resultado obtido para o catalisador $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$ é apresentado na Figura 3.15.

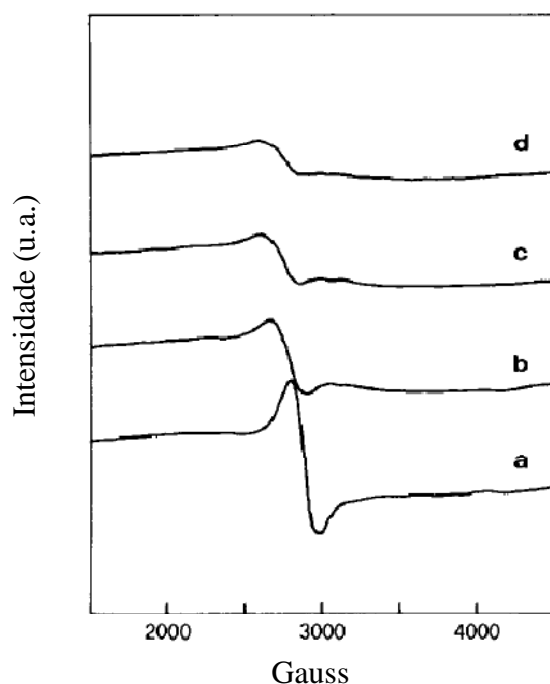


Figura 3.15. Espectro de EPR para perovskita $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$ usado na reação de oxidação do CO a 523 K. As análises foram realizadas a: (a) 135 K, (b) 175 K, 205 K e 235 K, respectivamente.

Esta técnica está associada à presença de espécies paramagnéticas (elétrons desemparelhados) que apresenta sinal característico quando submetido a um campo magnético. O monitoramento destas espécies e de outras diamagnéticas (Co^{3+} em baixo spin - T_{2g}) permitiu a proposição de um mecanismo para a oxidação do CO.

A ausência de sinal nos espectros de EPR foi atribuída à presença de espécies de Co^{3+} (baixo spin) enquanto para os catalisadores usados na reação se verificou uma modulação no sinal que foi atribuído à presença de espécies O_2^- adsorvidas em sítios Co^{3+} . Foi verificado também que o aumento do teor de cério estabilizou estas espécies

de oxigênio. Segundo os autores, as informações obtidas permitem concluir que oxigênio atua na reação essencialmente na forma O_2^- , o qual é originado pela transferência de elétrons de espécies Co^{2+} para formar o intermediário adsorvido Co^{3+}/O_2^- . Os íons Ce^{4+} possuem pouca interação com estas espécies de oxigênio (O_2^-). Contudo atuam na estabilização destes na superfície da perovskita prevenindo a mobilidade para dentro da estrutura. Sendo assim, a reação de oxidação do CO ocorre via mecanismo suprafacial envolvendo oxigênio da fase gasosa.

VAZ e SALKER (2007) empregaram perovskitas $LaCoO_3$ e $LaNiO_3$ e composições intermediárias $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ na reação de oxidação total do CO. Os resultados de atividade catalítica são apresentados na Figura 3.16. Estes resultados indicaram que a substituição do níquel pelo cobalto melhora significativamente o desempenho dos catalisadores a baixa temperatura. A perovskita completamente substituída apresentou melhor resultado com 100 % conversão de CO a 400 K enquanto a perovskita sem cobalto apresentou 100 % de conversão de CO a 600 K.

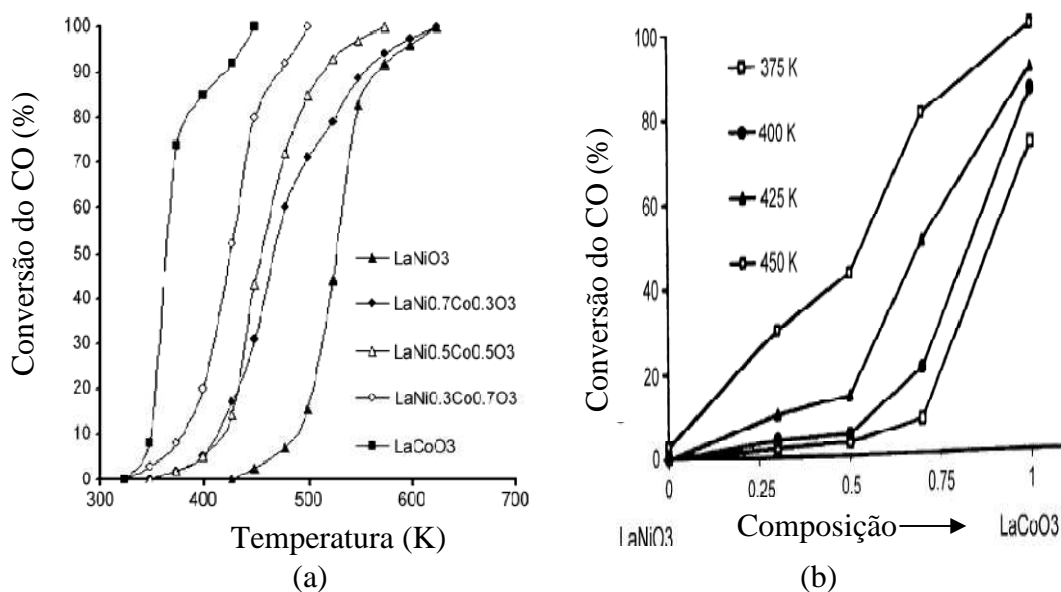


Figura 3.16. Resultados de conversão do CO em função de: (a) Temperatura para todos os catalisadores e (b) Composição do sistema $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ à diferentes temperaturas.

Estes resultados de atividade catalítica foram explicados em função da ocupação dos subníveis t_{2g} e e_g . O subnível de mais baixa energia t_{2g} contém orbitais em que há

menos repulsão por cargas negativas (O^{2-}) se comparado aos orbitais no subnível e_g e segundo os autores, a atividade catalítica é favorecida para uma configuração eletrônica nos subníveis e_g^x na faixa de $0 < x < 1$. Este semipreenchimento favorece a interação com o CO o que explica a diferença na atividade entre o níquel e o cobalto uma vez que assim, para a perovskita $LaCoO_3$, o Co^{3+} têm configuração $t_{2g}^6 e_g^0$ enquanto na perovskita $LaNiO_3$, o Ni^{3+} têm configuração $t_{2g}^6 e_g^1$.

Os óxidos com estrutura perovskita possuem uma grande variedade de propriedades únicas apresentando aplicação em catálise para uma grande variedade de reações.

Até o início deste trabalho, o emprego de perovskitas na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono não havia sido relatado na literatura, o que motivou a realização desta Tese.

Este trabalho de Tese gerou a primeira publicação de emprego de óxidos tipo perovskita $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ para a reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono (MAGALHÃES *et al.*, 2010).

CAPÍTULO 4

OBJETIVOS

A revisão bibliográfica apresentada em capítulos anteriores expõe a necessidade de se avançar nas pesquisas envolvendo a reação SELOX no sentido de viabilizar um catalisador que seja barato, ativo, seletivo e resistente à desativação. Os metais nobres têm destaque por apresentar alta atividade e seletividade. Entretanto, estes metais são caros e ainda não estão completamente elucidados os processos de desativação pela presença de água e dióxido de carbono, inevitavelmente presentes em composições reacionais provenientes dos processos de reforma de hidrocarbonetos.

Os sistemas contendo cobalto também têm destaque, sobretudo com espécies de cobalto Co^{3+} com estrutura octaédrica, o qual se evidenciou ser a forma ativa do cobalto para reações de oxidação. Esta espécie de cobalto é a forma mais estável na posição de um cátion B em óxidos tipo perovskitas.

A idéia de trabalhar com metais de transição não nobre, aliado a poucas informações na literatura sobre os óxidos com estrutura tipo perovskita para reação SELOX motivou a realização deste trabalho.

A tese foi desenvolvida no Núcleo de Catálise (NUCAT) do Programa de Engenharia Química da COPPE-UFRJ, que dispõe de uma ampla infra-estrutura de preparação, caracterização e avaliação catalítica.

4.1. Objetivos

A tese tem como objetivo geral desenvolver catalisadores de óxidos com estrutura tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (M= Sr, Ce) para emprego na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono (SELOX).

Os objetivos específicos são:

- i. Avaliar o efeito do método de preparação nas propriedades físico-químicas de catalisadores com estrutura tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (M=Sr, Ce e $x= 0,0, 0,05$ e $0,25$);
- ii. Avaliar o efeito da substituição parcial de lantânio por estrôncio ou cério nas propriedades estruturais e catalíticas das perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$
- iii. Estudar a influência do cério e estrôncio nas propriedades texturais e catalíticas dos óxidos sintetizados, quando incorporado à rede da perovskita e fora da rede sob a forma de óxidos segregados;
- iv. Correlacionar a atividade catalítica observada com o estado eletrônico dos metais de transição e/ou defeitos destes sólidos;
- v. Avaliar a estabilidade destes materiais por meio de reações de longa duração;
- vi. Propor um mecanismo reacional para os sistemas estudados, com bases em estudos *in situ*.

CAPÍTULO 5

MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Preparação dos catalisadores

O método de complexação com ácido cítrico foi utilizado para preparar os óxidos com estrutura perovskita $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ (A=Sr, Ce; x= 0,0, 0,05 e 0,25). A metodologia consistiu na preparação de soluções aquosas equimolares de nitrato de lantânio, nitrato de cério ou de estrôncio, nitrato de cobalto e solução de ácido cítrico, numa proporção molar metal/ácido cítrico 1:3. A quantidade de água adicionada foi calculada, levando-se em conta a solubilidade de cada sal, adicionando-se um excesso de 10%, em volume. Estas soluções foram adicionadas simultaneamente a um bécker e mantidas sob agitação a 60°C por 30 minutos. Após este tempo, elevou-se a temperatura para 90°C, sob agitação, por cerca de 4h para promover a evaporação da água e formação de sólido esponjoso, característico de citrato de metais.

Os sólidos foram secos em estufa por 48h e depois peneirados a 100 mesh. Posteriormente, os precursores foram submetidos à calcinação em duas etapas: a primeira a 250°C a 1°C/min por 1 h e a segunda a 600°C a 5°C/min por 4 h, sob atmosfera estática. Estas temperaturas foram definidas em função dos resultados de experimento de análise termogravimétrica, com os precursores dos catalisadores. Os reagentes utilizados na síntese são descritos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Dados dos reagentes utilizados na síntese das perovskitas pelo método citrato.

Reagente	Fórmula		Grau de pureza
Nitrato de lantânio	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,0
Nitrato de cério	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,5
Nitrato de estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,0
Nitrato de cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,0
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (AC)	Vetec	99,5

5.2. Técnicas de Caracterização

5.2.1. Fluorescência de raios X

A composição química das perovskitas foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X, empregando-se um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100, com o tubo de ródio. As perovskitas foram analisadas sob a forma de pastilhas, contendo aproximadamente 500 mg. Os sólidos foram analisados sem pré-tratamento e sob vácuo.

5.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os experimentos de FTIR foram realizados utilizando pastilhas de KBr na proporção 1:300 (m/m). Os espectros foram obtidos em espectrômetro Perkin Elmer, Spectrum 100 FTIR, na região de 4000 a 500 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Antes das análises, as amostras, sob a forma de pastilha, foram secas em estufa a 100 °C para remover umidade. Estes experimentos foram realizados com amostras em três diferentes estágios de preparação: citrato precursor, precursor calcinado a 250 °C por 1h e 600 °C por 4h.

5.2.3. Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA)

Estas análises foram conduzidas usando-se os precursores dos catalisadores (não-calcinados), com o objetivo de estudar a estabilidade térmica dos materiais bem como monitorar a decomposição dos compostos de partida como nitratos, carbonatos, água e outros materiais. Os experimentos foram conduzidos em um aparelho Rigaku TAS-100, equipado com acessório TG 8110. Inicialmente, cerca de 6 mg de amostra foi colocada em um cadinho de alumínio e aquecida da temperatura ambiente (25 °C) até 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de ar sintético (50 mL/min). As perdas de massa foram monitoradas utilizando-se uma termobalança sensível a pequenas variações de massa. As análises de DTA foram realizadas utilizando-se um cadinho vazio como material de referência.

5.2.4. Difração de raios X

Os experimentos de raios X foram realizados em um aparelho Rigaku modelo Miniflex, com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Foram feitas varreduras angulares de 10 a 80° com valores de 2θ variando com passo de 0,02° e 1 segundo de contagem por passo. O tamanho médio de cristalito foi obtido empregando-se a Equação de Scherrer (Equação 5.1):

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\cos(\theta) \cdot L} \quad (5.1)$$

Em que: k é uma constante que depende da forma do cristalito, o qual foi assumido aqui como 0,893, λ é o comprimento de onda 1,5418 (Å), θ é o ângulo de difração escolhido (em radianos) e L é a largura do pico à meia altura.

Com base nos difratogramas obtidos foram realizados refinamentos utilizando o modelo de Rietveld e os parâmetros de rede foram determinados com auxílio do software *Fullprof Suite*® e interface gráfica *WinPLOTR*.

5.2.5. Área Específica (BET)

Os valores de área específica das perovskitas foram determinados por fisissorção de nitrogênio, em um equipamento ASAP modelo 2020 da Micromeritics. Após quantificação da massa, a amostra foi submetida a tratamento térmico a 300° C por 24 horas sob vácuo. Em seguida, a massa real de catalisador foi determinada, e iniciou-se a análise, obtendo-se as isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K, em diferentes pressões parciais.

5.2.6. Redução a Temperatura Programada (TPR)

Inicialmente, as amostras, em torno de 20 mg, foram submetidas a um tratamento térmico a 200° C, por 30 minutos, sob fluxo de 30 mL/min de argônio, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Esta etapa teve o propósito de eliminar umidade e gases adsorvidos na amostra. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e posteriormente foram submetidas à mistura redutora de 1,59 % H₂/Ar na vazão de 30 mL/min da temperatura ambiente até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10° C/min. A variação da concentração de H₂ do gás efluente do reator foi monitorada através de medida em um detector de condutividade térmica (TCD) com sistema de aquisição de dados para registrar o sinal (mV) em função do tempo. A calibração foi realizada através do sinal referente a um pulso de Argônio puro, permitindo assim quantificar o consumo de H₂.

O consumo total de H₂ experimental foi calculado pela integração da área da curva em função do tempo de acordo com a Equação 27:

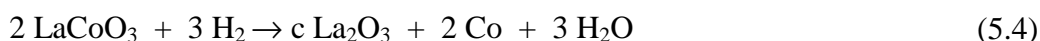
$$n_{H_2} = \frac{v \left(\frac{mL}{min} \right) \cdot t(s) \cdot C_{H_2} \cdot .1/60}{RT} \quad (5.2)$$

$$t(s) = \frac{(área da curva de consumo de H_2) \left(\frac{mV}{s} \right)}{\left(sinal da mistura \frac{H_2}{Ar} \right) - (sinal do Ar)(mV)} \quad (5.3)$$

As condições de análises foram:

- Vazão (v) de 30 mL/min.
- Concentração da mistura reacional (C_{H2}): 1,59 % H₂/Ar.
- R = 82,05 atm.mL/mol.K , T = 298 K

O cálculo teórico de consumo de hidrogênio foi realizado utilizando-se a Equação descrita como 5.6, considerando-se a redução das perovskitas e do cério segundo as reações descritas pelas equações 5.4 e 5.5:



$$n_{H_2} \text{ (Teórico)} = m_c \sum \left[\frac{t_i (\%)}{MM_i} k \right] \quad (5.6)$$

Em que:

m_c corresponde à massa do catalisador, t(%) corresponde ao teor percentual mássico do metal i na perovskita (obtido por FRX); MM é a massa molar do metal i e k representa a relação estequiométrica entre o número de mols de H₂ e o número de mols de cada metal i nas equações 5.4 e 5.5.

5.2.7 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente utilizando um espectrômetro LabRam HR-UV800/Jobin-Yvon, com resolução de $1\mu\text{m}^3$, equipado com laser de He-Ne ($\lambda=632\text{ nm}$), detector de condutividade térmica ($T=-70^\circ\text{ C}$) e microscópio Olympus BX41. Foram utilizados as objetivas de 50x e 100x e tamanho de “spot” de $100\mu\text{m}$. Esta técnica foi utilizada visando dois objetivos: identificar eventual depósito carbonáceo amorfo resultante da queima incompleta de material precursor e prover informações estruturais das perovskitas sintetizadas.

5.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) foram realizadas num microscópio da FEI Company, modelo Quanta 400, com tensão máxima de operação de 30kV e resolução nominal de 1,2 nm em alto vácuo em SE (elétrons secundários). A tensão utilizada para a maior parte das análises dos materiais estudados foi de 20kV e as imagens foram adquiridas utilizando o detector de SE. Não foi necessário fazer qualquer espécie de tratamento como recobrimento para obtenção das imagens.

5.2.9 Dessorção à Temperatura Programada de oxigênio (TPD-O₂)

Esta análise foi realizada em uma unidade multiteste acoplado a um espectrômetro de massa modelo Balzer, QMS 200 acompanhando as massas $m/e = 18, 28, 32$ e 44 . Inicialmente foi realizado pré-tratamento de cerca de 500 mg de amostra a 300° C por 30 minutos sob fluxo de hélio utilizando taxa de $10^\circ\text{ C min}^{-1}$. Em seguida a amostra foi resfriada a temperatura ambiente e então realizada a adsorção do O₂ sob fluxo de mistura 5% O₂/He, a uma taxa de 50 mL min^{-1} da temperatura ambiente até 800° C , permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. Posteriormente, a amostra foi submetida a resfriamento com a mesma mistura da etapa de aquecimento. Ao atingir a temperatura ambiente foi feita uma purga com hélio por 30 minutos. Posteriormente, foi promovido aumento da temperatura ambiente até 800° C sob fluxo de hélio, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. A quantificação de O₂ adsorvido foi feito levando em consideração uma calibração prévia com este gás utilizando um loop $22,3\mu\text{mols}$ de gás nas CNTP e nitrogênio.

5.2.10 Espectroscopia Fotoeletrônica De Raios X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas em um equipamento XR50 SPECS com analisador PHOIBOS. Todos os resultados apresentados correspondem ao uso da radiação $AlK\alpha$. Cada espectro foi calibrado utilizando o sinal do C 1s com FWHM de $(2,9278\pm 0,04)$ eV e posição do pico de $(284,64\pm 0,001)$. Os espectros foram tratados utilizando função gaussiana-lorenziana obtido pelo pacote computacional CasaXps. Esta análise foi realizada em colaboração com o laboratório de caracterização de superfícies do curso de engenharia dos materiais, coordenado pela Prof^ª. Renata A. Simão.

5.2.11. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível (DRS)

As análises de espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível (DRS) foram realizadas em um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 5E, equipado com um acessório de reflectância difusa Harrick Scientific, de geometria *Praying Mantis*. A faixa espectral trabalhada foi de 200 a 1400 nm, com velocidade de $1800\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. As análises foram conduzidas com os catalisadores calcinados e antes das análises não foi feito nenhum tratamento nas amostras.

Foi feita uma normalização e a função de reflectância absoluta ($F(R_\infty)$) foi calculada para cada catalisador, de acordo com as Equações (5.7) e (5.7).

Foi feita uma normalização e a função de reflectância absoluta ($F(R_\infty)$) foi calculada para cada catalisador, de acordo com as Equações (31) e (32).

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (5.7)$$

em que :

$$R = \frac{1}{10^{Abs}} \quad (5.8)$$

$F(R)$ é a função de Kubelka-Munk.

5.2.12. Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS)

As análises foram realizadas em equipamento Nicolet (Nexus 470) numa faixa espectral de número de onda de 650 a 4000 cm^{-1} . Antes das análises as amostras foram submetidas a tratamento térmico com hélio a 200 °C por 30 minutos para remover água e gases adsorvidos. Após esta etapa, procedeu-se desconto de background e leitura de espectro da amostra utilizando gás hélio. Esta técnica foi utilizada visando monitorar o comportamento catalítico a diferentes atmosferas gasosas como CO, O₂, CO + O₂, CO + O₂ + H₂ e CO + H₂. Inicialmente foram utilizadas cargas diluídas destes gases e posteriormente cargas concentradas. Após cada etapa de exposição foi feita limpeza da amostra com hélio usando uma vazão de 40 mL min^{-1} . Os experimentos foram realizados com câmara aberta (em fluxo) e fechada. Os testes foram conduzidos a 200 °C. Esta temperatura foi escolhida em função dos resultados de teste catalítico.

5.2.13. Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

As análises de TPSR foram realizadas em um equipamento multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas ((Balzers Prisma – QMS 200). A amostra foi alocada em reator de quartzo com formato em U e submetida a fluxo descendente no leito catalítico durante a análise. A temperatura do leito foi medida por termopar conectado a um controlador de temperatura e a vazão ajustada por controlador MKS acoplado à unidade reacional.

Foram monitorados continuamente a intensidade dos sinais (m/e) das massas 2, 15, 18, 28, 32 e 44 relativo ao H₂, CH₄, H₂O, CO, O₂ e CO₂, respectivamente.

O sinal do CO foi corrigido segundo a equação:

$$\text{Sinal}_{\text{COcorrigido}} = \text{Sinal}_{\text{CO}} - \text{Sinal}_{\text{CO}_2}/7,5 \quad (5.7)$$

As amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 200°C, por 30 minutos, sob fluxo de 30 mL/min de hélio, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Esta etapa teve o propósito de eliminar umidade e gases adsorvidos na amostra.

Os testes foram realizados utilizando-se uma carga reacional composta de 1% de CO, 1% de O₂, 60% de H₂ e balanço de hélio.

5.3. Teste catalítico

As perovskitas foram avaliadas em testes catalíticos a pressão atmosférica utilizando um microreator de vidro pyrex em forma de “U”. A reação foi estudada numa faixa de temperatura de 30 a 300 °C, em intervalos de 20 em 20 °C. Foi utilizada uma composição ideal composta de uma mistura de 1% de CO, 1% de O₂, 60% de H₂ e balanço de inerte.

Foi utilizado um cromatógrafo Varian Modelo 3800, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e metanador seguido de detector de ionização de chama (FID) ligados em série. As colunas poraplot-Q e peneira molecular ligadas em paralelo foram utilizadas para a separação dos gases. A quantidade mínima de CO detectável é de 10 ppm.

Os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento que consistiu de uma simples secagem com inerte (N₂) a 200 °C a fim de eliminar H₂O e impurezas gasosas adsorvidas.

Para a verificação do regime cinético foram realizados três testes, nos quais a vazão volumétrica (v_0) foi alterada, mantendo-se a razão m_{cat}/v_0 constante, com base no procedimento indicado por CIOLA (1981). Esses valores estão indicados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Dados de massa e vazão usados nos testes de limitação difusionais externa para $m_c/v_0 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ g.min.cm}^{-3}$.

Massa (mg)	Vazão (mL.min ⁻¹)
112,5	75
150,0	100
225,0	150

Os cálculos de conversão de CO, O₂ e seletividade a CO₂ foram realizados utilizando-se as equações descritas em 5.8, 5.9 e 5.10, respectivamente.

$$\text{Convers\~{a}o de CO} = \frac{[\text{CO}]_{\text{entrada}} - [\text{CO}]_{\text{saída}}}{[\text{CO}]_{\text{entrada}}} \times 100 \quad (5.8)$$

$$\text{Convers\~{a}o de O}_2 = \frac{[\text{O}_2]_{\text{entrada}} - [\text{O}_2]_{\text{saída}}}{[\text{O}_2]_{\text{entrada}}} \times 100 \quad (5.9)$$

$$\text{Seletividade a CO}_2 = \frac{1}{2} \frac{[\text{CO}]_{\text{entrada}} - [\text{CO}]_{\text{saída}} - [\text{CH}_4]}{[\text{O}_2]_{\text{entrada}} - [\text{O}_2]_{\text{saída}}} \times 100 \quad (5.10)$$

RESULTADOS

6.1 Caracterizações dos precursores das perovskitas

A escolha do método de preparação exerce grande influência na formação da estrutura e nas propriedades das perovskitas. Assim, a escolha do método depende da aplicação a que se destina o material sintetizado. Visando uma aplicação em catálise, há preocupação em utilizar métodos que favoreçam sólidos com área específica mais elevada e sem traços de material precursor. Por isso, um estudo inicial foi realizado visando compreender os processos de decomposição do precursor e formação de óxidos com estrutura perovskita, obtidas pelo método citrato. Um conjunto de técnicas como TG/DTA, FTIR, Raman e DRX foi utilizada para alcançar estes objetivos.

6.1.1. Análise Térmica (TG/DTA)

Os resultados de análises termogravimétricas dos precursores sólidos resultantes da eliminação de água do material de partida são apresentados na Figura 6.1. A análise dos resultados permite verificar três regiões distintas relacionada à decomposição do material de partida, para todas as amostras. Uma primeira região, em temperaturas inferiores a 150 °C foi atribuída à saída de água e substâncias voláteis fracamente adsorvidas (POPA *et al.*, 2002). A segunda região, em temperaturas que variam de 150 a 330°C, corresponde à saída de compostos resultantes da decomposição de íons nitrato e citrato livres e a terceira região, em temperaturas que variam de 340 a 600 °C foi atribuída à saída de íons nitrato e citrato residuais ou compostos resultantes da decomposição destes, como nitritos e carbonatos (POPA *et al.*, 2002). Acima de 600 °C há formação de patamar para a amostra de referência (LaCoO₃) e para as amostras menos substituídas (La95Ce5 e La95Sr5). Entretanto, para as amostras La75Ce25 e La75Sr25 há um discreto decaimento do gráfico com formação de patamar em temperaturas superiores a 900 °C. Estes eventos podem estar associados à reorganização do sólido a elevadas temperaturas e/ou decomposição de traços de material precursor.

Os resultados indicaram que o perfil de decomposição das amostras muda em função das substituições catiônicas promovidas nos sólidos. Na faixa de temperatura inferior a 150 °C essa decomposição é similar para todas as amostras. Já a segunda região de temperatura de decomposição possui perfis de decomposição diferentes. As amostras LaCoO₃ e La95Ce5 apresentaram perfis de decomposição mais acentuados que as demais amostras nesta faixa de temperatura. Além dos eventos de decomposição citados acima, pode ocorrer a queima de citrato livre presente no material. Este fato é evidenciado pela presença de um pico exotérmico nos experimentos de DTA, o qual é apresentado nas Figuras 6.2 a-d. Para as demais amostras, não se verifica a ocorrência de eventos exotérmicos em temperaturas inferiores a 200 °C nos experimentos de DTA. Isto indica que não há formação de citrato livre para as demais amostras e todo o citrato pode estar coordenadamente ligado aos metais, no material de partida.

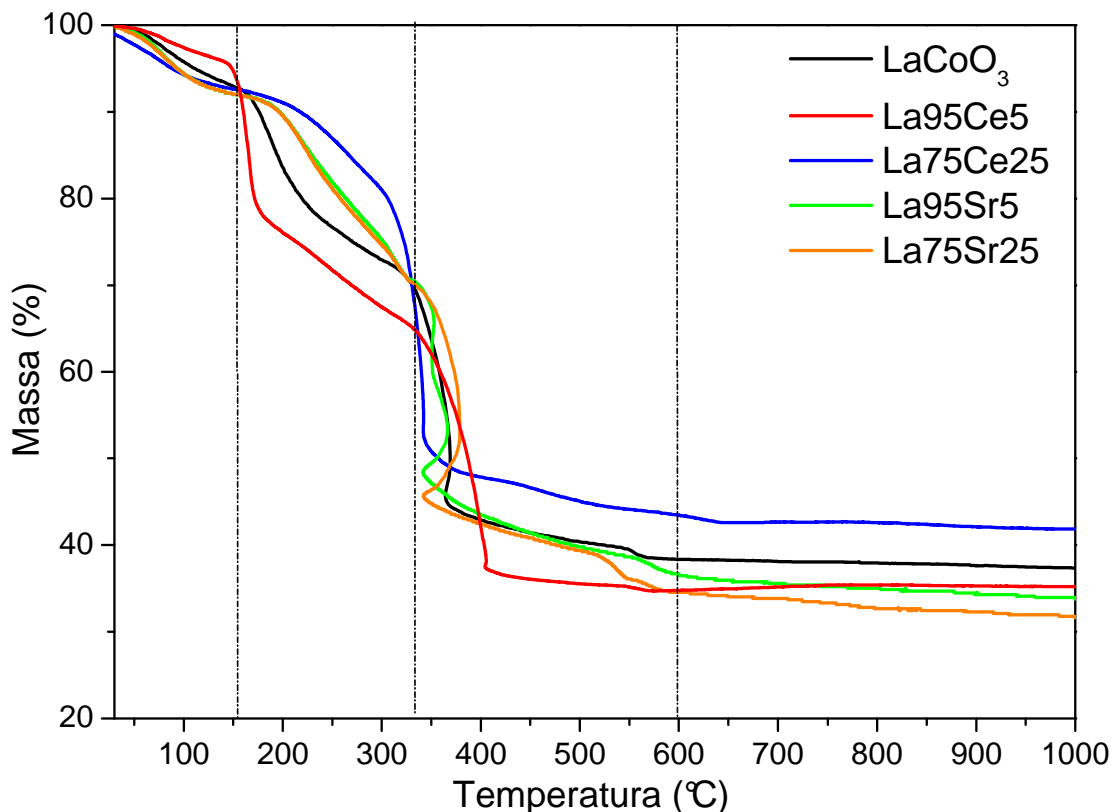


Figura 6.1. Resultados de análise termogravimétrica dos precursores dos catalisadores preparados pelo método citrato.

A análise dos resultados de DTA indica que a decomposição do citrato é um evento extremamente exotérmico, a ponto de interferir na curva de decaimento do TG, como pode ser visto para na Figura 6.1, em torno de 350 °C. Essa exotermicidade também é verificada durante o processo de síntese do gel esponjoso, na etapa de eliminação de água e formação do gel precursor pelo aumento brusco na temperatura. Assim, presume-se que parte do nitrato e citrato podem decompor-se durante o processo de evaporação da água, já na etapa de síntese destes materiais.

Nos termogramas de DTA não há, em nenhuma faixa de temperatura, indicação de picos endotérmicos associados, principalmente, a processos de desidratação e/ou transições de fases da estrutura (POLINI, 2005). Este fato pode ser atribuído à elevada exotermicidade dos processos de queima do material orgânico que pode ocorrer em uma ampla faixa de temperatura e que, provavelmente, interfere nestes processos

endotérmicos e/ou, provavelmente, todo o processo de desidratação ocorreu no processo de eliminação da água e formação de sólido esponjoso.

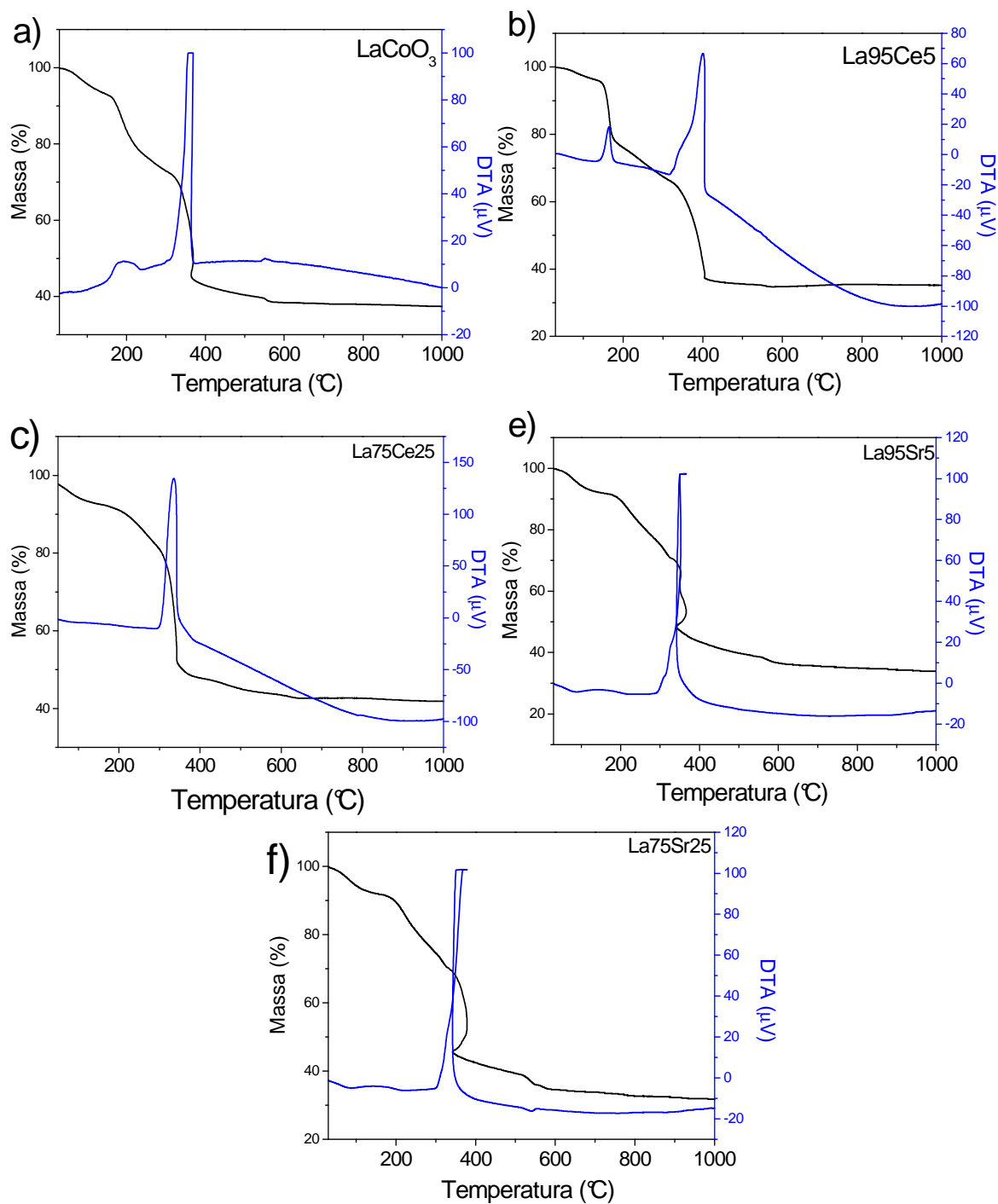


Figura 6.2. Termogramas de TG e DTA dos precursores das perovskitas: (a) LaCoO₃, (b) La₉₅Ce₅ (c) La₇₅Ce₂₅, (d) La₉₅Sr₅ e (e) La₇₅Sr₂₅.

Acima de 400 °C não é verificada a presença de picos exotérmicos indicando que o aumento da temperatura pode estar associado à organização do sólido com formação de óxido estável.

Com base nos resultados de TG/DTA foi escolhida a temperatura de 600 °C como patamar máximo para calcinar os precursores das perovskitas. Um patamar intermediário em torno de 250 °C foi utilizado visando favorecer a decomposição gradual de íons nitrato e citrato. Em ambas as etapas foram utilizadas taxas lentas de aquecimento de 5 e 1 °C/min , respectivamente.

6.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os experimentos de FTIR foram realizados com objetivo de monitorar a saída de compostos resultantes da decomposição dos precursores nas duas etapas de calcinação propostas. Os resultados de FTIR são apresentados nas Figuras 6.3a-f.

Algumas bandas típicas atribuídas aos compostos resultantes da decomposição do citrato e nitrato são reportadas na literatura e um resumo destas é apresentado na Tabela 6.1(GAJBHIYE *et al.*, 1995). Estes dados de referência para interpretar os dados de FTIR.

Tabela 6.1. Dados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho para alguns compostos em cm^{-1} (GAJBHIYE *et al.*, 1995).

Ácido cítrico	Citrato do Metal	Atribuição
3497(mi)	3403(i)	v (OH) hidroxila
3291(mi)	3239 (o)	v (OH) água
2913-2847(l)	2956(i)	v (CH)
1748-1705(mi)	1729(i)	$\nu_{\text{assim.}}$ (C=O)
	1610(i)	δ (HOH)
	1559(i)	ν (COO) carboxilato
1426(i), 1309 (i)	1437(i), 1393 (o)	$\nu_{\text{sim.}}$ (COO)
1239-1140 (i)	1260-1195(l)	δ (MOH)
1086 -1065 (o)	116(m)	citrato*
942(i)	978-956(mf)	citrato*
775(mi)	804(m)	citrato*
640 (m)	673(o)	citrato*

siglas: mi = muito intensa; i = intensa; o = ombro; l = larga e m = média.

* Refere-se aos modos vibracionais de grupos CH, C=O, COO⁻ do citrato.

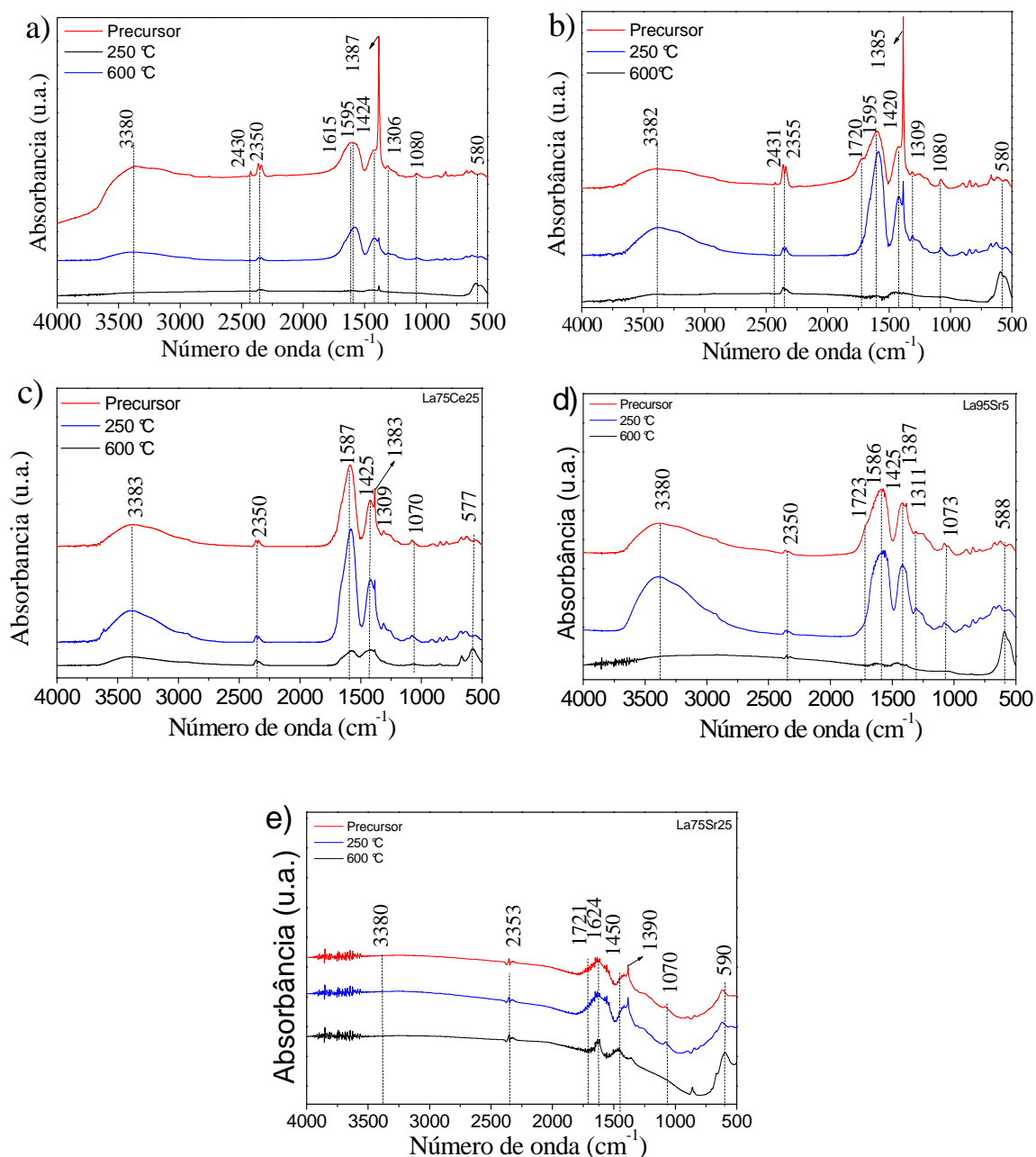


Figura 6.3. Espectros de FTIR para os precursores dos catalisadores calcinados a 250°C e 600 °C. (a) LaCoO₃, (b) La₉₅Ce₅ (c) La₇₅Ce₂₅, (d) La₉₅Sr₅ e (e) La₇₅Sr₂₅.

A análise dos espectros da Figura 6.3 permite identificar uma banda larga na região 3600-3000 cm⁻¹, característica de vibrações O-H de grupos hidroxila e/ou da água, presentes nos precursores não calcinados para a maioria dos precursores das perovskitas. A amostra La₇₅Sr₂₅ não apresenta banda nesta região, o que indica que toda a água é praticamente eliminada na etapa de evaporação e secagem, no processo de

síntese. Para as demais amostras, essa banda persiste mesmo quando os precursores são calcinados a 250°C, principalmente para as amostras mais substituídas, indicando que, nesta primeira etapa de calcinação, a água não é completamente eliminada. A 600°C a água é completamente removida para a maioria das amostras. Entretanto, para a amostra La75Ce25 essa banda persiste sugerindo que a 600 °C há um enriquecimento de grupos hidroxila para esta amostra uma vez que não é esperada a existência de água nesta temperatura.

Uma banda típica em 2350 cm⁻¹, atribuída ao CO₂ em fase gasosa, foi verificada em todos os espectros. A banda em torno de 1385 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento N–O, característicos de grupos nitrato iônico enquanto a banda em 1615 cm⁻¹ é atribuída a vibração H–O–H planar da água (PONCE *et al.*, 2000). A calcinação a 250 °C não remove completamente esses compostos como pode ser verificado pela presença destas bandas nos espectros de todas as amostras. Observa-se que a 600 °C essas bandas desaparecem indicando completa remoção para as amostras sem cério e menos substituídas (La95Ce5 e La95Sr5). Entretanto, nas amostras La75Ce25 e La75Sr25, essa temperatura não foi eficiente pra remover completamente esses compostos.

As bandas em 1595 e 1420 cm⁻¹ são atribuídas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico de grupos carboxilato (O–C–O), respectivamente. Existem alguns ombros e pequenas bandas na faixa espectral de 1300 a 600 cm⁻¹, que são atribuídas a vibrações de compostos resultantes da decomposição do citrato, como foi indicada pela tabela 6.1. A maioria dessas bandas desaparece para as amostras calcinadas a 600 °C.

Com a saída de substâncias voláteis, há uma maior liberdade vibracional da ligação metal-oxigênio do óxido formado o qual é verificado pela intensificação da banda em torno de 580 cm⁻¹, atribuída ao estiramento vibracional da ligação M–O, possivelmente La–O (FERENC, 2007).

PONCE *et al.* (2000) estudaram a decomposição de precursores de perovskitas La_{1-x}Sr_xMnO₃ preparados pelo método do citrato. Os precursores dos catalisadores foram calcinados a 400 °C por 2h e 700 °C por 5h. Os perfis de FTIR obtidos para os precursores calcinados a diversas temperaturas são semelhantes aos obtidos neste trabalho e, verificou-se que, mesmo em temperaturas elevadas, há indícios da presença de carbonato.

A calcinação a 600 °C, utilizada no presente trabalho, foi eficiente para promover a decomposição da maioria dos compostos presentes no precursor e removê-los. O objetivo foi utilizar uma temperatura de calcinação baixa que favorecesse a saída do material precursor e promovesse a organização do sólido com posterior formação da fase perovskita com área específica satisfatória ($> 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), utilizando um método mais simples e menos oneroso.

6.2. Caracterizações dos óxidos tipo perovskitas

6.2.1. Espectroscopia Raman

A decomposição incompleta do citrato em excesso pode gerar resíduo carbonáceo, principalmente na superfície do óxido, o que pode interferir na reatividade destes materiais ou mascarar resultados, em se tratando de reações de oxidação.

A espectroscopia raman é uma ferramenta útil para verificar aspectos estruturais de diversos materiais. Todas as espécies alotrópicas do carbono apresentam modos vibracionais ativos no Raman. Sendo assim, esta técnica foi utilizada para verificar se a decomposição de citrato em excesso gerou depósito carbonáceo residual.

A Figura 6.4a mostra espectro típico envolvendo modos vibracionais do carbono associado a algumas de suas formas alotrópicas como grafite, nanotubo, diamante, etc. Obviamente que é apenas um gráfico ilustrativo e cuja análise concentra-se na região de 1000 a 1400 cm^{-1} , focalizando carbono amorfo. Os resultados indicaram que a queima do citrato em excesso e posterior formação de óxidos tipo perovskita não gerou deposição de carbono residual, sobretudo carbono amorfo. O espectro de Raman relativo à amostra LaCoO_3 é apresentado na Figura 6.4b e os demais óxidos apresentaram o mesmo espectro. Em se tratando de uma reação de oxidação, a deposição de carbono pode levar à formação de CO_2 e mascarar resultados de atividade catalítica. Por isso, embora não muito usual, o Raman foi utilizado para caracterizar estes eventos de deposição de carbono. Normalmente são utilizados experimentos de TPO para caracterizar catalisadores pós-reação visando verificar desativação catalítica por deposição de carbono, mas pós-síntese de catalisadores também essa técnica não é usual e muitas vezes essa preocupação de caracterizar o processo de síntese até formação do catalisador ou precursor óxido muitas vezes é negligenciada.

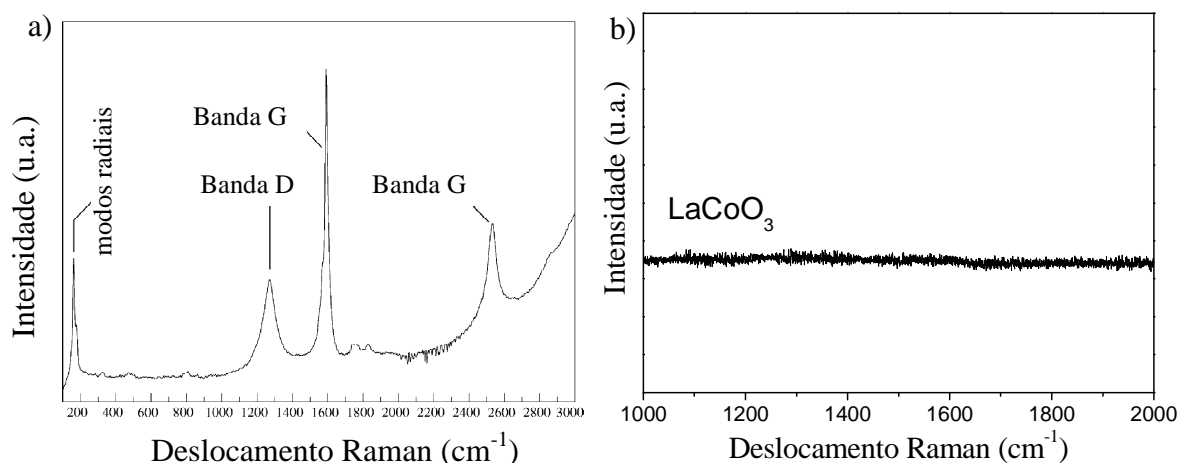


Figura 6.4. Diferentes espectros de Raman. a) Espectro envolvendo diversas formas alotrópicas do carbono (BELIN, 2005), b) Espectro obtido para a perovskita LaCoO₃ sintetizada pelo método citrato.

6.2.2. Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica utilizada para identificação das diversas fases cristalinas presentes na amostra e também servirá como uma técnica de controle, em relação ao método de preparação, pois estes resultados validarão ou não a metodologia empregada para a síntese destes materiais.

Os difratogramas de raios X dos óxidos calcinados a 600 °C são apresentados na Figura 6.5. Os perfis de difração de todos os óxidos, obtidos pelo método citrato, apresentaram picos característicos da estrutura perovskita cristalina, com célula unitária romboédrica e grupo espacial R-3c (JCPDS 48-0123). Os perfis de difração para as amostras LaCoO₃, La₉₅Ce₅ e La₉₅Sr₅ indicaram que a temperatura de calcinação utilizada foi apropriada para formar a estrutura cristalina e sem segregação de fases indicando que 5% de cério e de estrôncio foram completamente inseridos na rede da perovskita.

Os perfis de difração para a amostra La₇₅Ce₂₅ apresentaram, além de picos característicos da estrutura perovskita, picos atribuídos ao Co₃O₄ e CeO₂ (JCPDS 34-0394). O aumento do teor de cério pode estar influenciando na cristalização da estrutura, tendo em vista que há um limite máximo de substituição na rede da perovskita e para essa amostra esse limite foi atingindo.

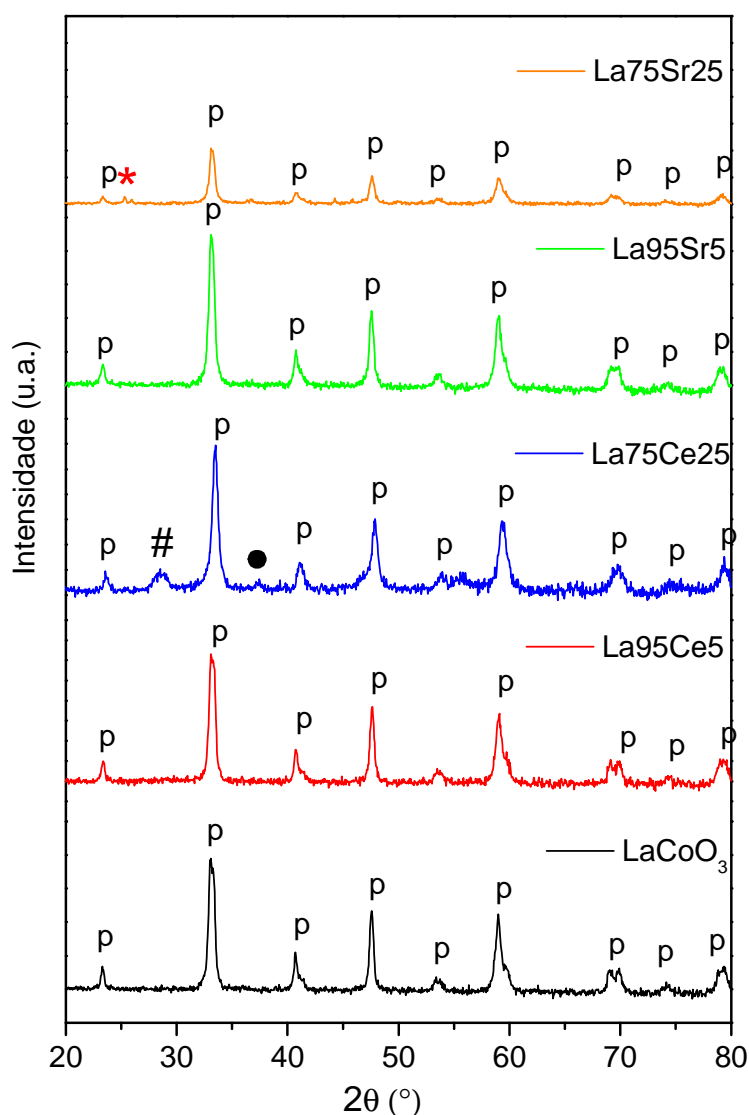


Figura 6.5. Resultados de difração de raios X para os catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{M}=\text{Ce}$, Sr e $x=0, 0,05, 0,10$ e $0,25$) calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$. ($\text{p} = \text{LaCoO}_3$, $\# \text{ CeO}_2$, $\bullet \text{ Co}_3\text{O}_4$ e $* \text{ SrCO}_3$).

A síntese de óxidos mistos com inserção de teores mais elevados cério (50 e 80%) também foi objeto de estudo no início deste trabalho. Estes estudos visavam investigar a sinergia da fase perovskita LaCoO_3 com as diversas fases segregadas geradas pela saturação de cério na rede da perovskita. Entretanto, os resultados experimentais mostraram que a natureza dos sólidos formados era diferente da

perovskita e que a síntese favorecia a formação de óxidos mistos do tipo $\text{CoO}_x\text{-CeO}_2$ para as amostras calcinadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Como a síntese desses óxidos não atendia aos objetivos deste trabalho, estas amostras foram descartadas. Os resultados de DRX para estes óxidos calcinados a $250\text{ }^\circ\text{C}$ e $600\text{ }^\circ\text{C}$ são apresentados na Figuras 6.6 e 6.7. Os difratogramas evidenciaram que, já a $250\text{ }^\circ\text{C}$, há reorganização do sólido sugerindo que esta cristalização segue um mecanismo diferente da formação da perovskita. Os resultados de análise térmica (não apresentados) indicaram que o material precursor é decomposto em diversas etapas e que um patamar, em que presume-se a formação de um óxido estável, só é obtido em temperaturas superiores a $900\text{ }^\circ\text{C}$, nas amostras mais substituídas.

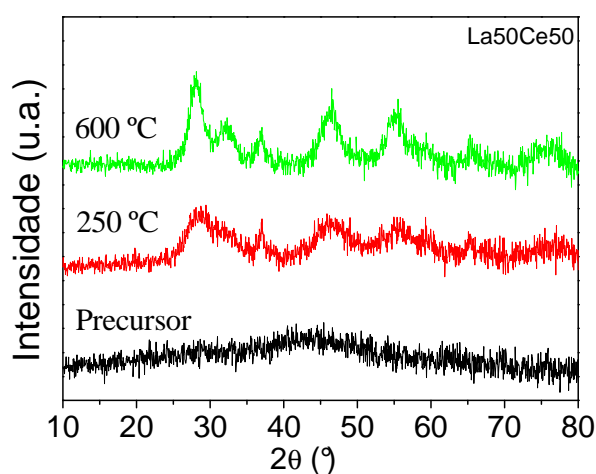


Figura 6.6. Difratogramas de raios X para a amostra com pseudo formulação $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$. ($x=0,50$) calcinadas a $250\text{ }^\circ\text{C}$ e $600\text{ }^\circ\text{C}$.

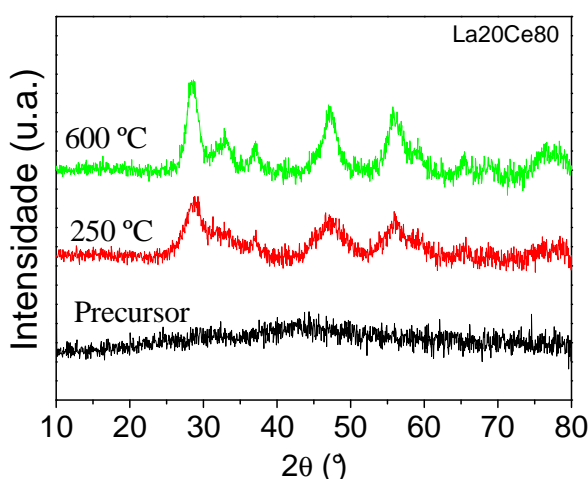


Figura 6.7. Difratogramas de raios X para a amostra com pseudo formulação $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$. ($x=0,80$), calcinadas a $250\text{ }^\circ\text{C}$ e $600\text{ }^\circ\text{C}$.

A solubilidade do cério na rede de perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ é um dado controverso na literatura. BIAŁOBOK *et al.* (2007), prepararam perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ pelo método citrato, calcinadas em uma única etapa a 800 °C por 2h e obtiveram como limite de solubilidade do cério na rede da perovskita o valor de $x \leq 0,05$. OLIVA *et al.* (2006) investigaram a influência do método de preparação nas propriedades da perovskita $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$. A amostra foi preparada pelo método citrato e calcinada a 800 °C por 8 h e pelo método de pirólise utilizando ácido propiônico e n-octanol ou etanol como combustível. Os resultados de DRX indicaram a formação de duas fases (perovskita e CeO_2) para a amostra preparado pelo método citrato e fase única perovskita para a amostra preparada por pirólise.

WEN *et al.* (2007) prepararam perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0,0, 0,05, 0,10, 0,20, 0,30$ e $0,40$) pelo método citrato e calcinaram em uma única etapa a 700 °C por 2h. Os resultados de DRX indicaram a formação de perovskitas para todas as substituições propostas e o limite de solubilidade do cério na rede da perovskita foi alcançado para $x \leq 0,1$ %. Entretanto, para $x > 0,1$, foi verificado a segregação de fases como Co_3O_4 , La_2CoO_4 , CeO_2 e Ce_6O_{11} . A segregação destas fases, para substituições acima de 10 %, pode ter sido favorecida pela calcinação em uma única etapa, cuja taxa não foi informada pelos autores, já que a decomposição do citrato é muito exotérmica e pode favorecer a segregação de fases.

Um resultado semelhante foi relatado por FORNI e ROSSETTI (2002) que obtiveram perovskita $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{CoO}_3$ como fase única utilizando uma nova metodologia baseada na queima das soluções precursoras, a elevadas temperaturas em um curto espaço de tempo (*Flame-Hydrolysis method*). Trabalhos anteriores, publicados por FORNI *et al.* (1996, 1998, 2002, 2003) indicaram que a inserção do cério na rede da perovskita depende da metodologia experimental adotada, sobretudo da temperatura de calcinação.

FRENCH *et al.* (2002) publicaram um trabalho relevante propondo três mecanismos envolvendo a inserção do cério na rede de perovskitas LaCoO_3 . Segundo os autores, baseados em simulação computacional, o teor máximo de inserção de cério na rede de uma perovskita LaCoO_3 ideal, sem defeitos é de 5 %. A criação de defeitos permite a alocação de uma quantidade maior de cério na rede e a criação desses defeitos é influenciada pelo método de preparação.

A adição de 25 % de estrôncio (Sr^{2+}) também levou à segregação de fase. Neste caso, houve segregação de estrôncio na forma de carbonato (SrCO_3). Dados da literatura indicam que há um limite máximo de solubilidade deste cátion na rede da perovskita em torno de 95% (BIAŁOBOK, 2007). Esta maior solubilidade de Sr^{2+} está associado ao menor raio iônico do estrôncio em relação ao cátion lantânio (La^{3+}), assim como a carga. Estes resultados indicam que a temperatura de calcinação utilizada foi insuficiente para promover a completa inserção do estrôncio na rede da perovskita, já que foi utilizado um teor abaixo do limite mássico de solubilidade deste na rede da perovskita. A adição de 25% de estrôncio também levou à segregação de Co_3O_4 , o que é indicado pela inflexão em $2\theta = 36,70$.

O refinamento dos dados pelo método de Rietveld foi utilizado no sentido simular o padrão de raios X das perovskitas e, com isso, obter informações de parâmetros de rede, fases constituintes, tamanhos médio de cristalito (equação de Scherrer) e avaliar o nível de segregação dos óxidos dos metais que não foram inseridos na rede da perovskita. O refinamento de cada perovskita é mostrado nas Figuras 6.8 a-f e os dados de fases e tamanho de cristalitos de cada fase são apresentados na Tabela 6.2.

As simulações propostas foram realizadas, levando-se em consideração a coexistência de fases diferentes como perovskita (LaCoO_3), óxido de cério CeO_2 , óxidos de cobalto (CoO , Co_2O_3 e Co_3O_4), óxido ou carbonato de estrôncio e óxido de lantânio (La_2O_3). Uma boa correlação entre os dados experimentais e a curva simulada é evidenciada por uma reta resultante da diferença entre os dados experimentais e teóricos, o que foi alcançado somente para a simulação das perovskitas LaCoO_3 , $\text{La}_{95}\text{Ce}_5$ e $\text{La}_{95}\text{Sr}_5$. Os dados do refinamento confirmaram que, nestas amostras, há formação de fase única relativa à estrutura perovskita. Já para as amostras $\text{La}_{75}\text{Ce}_{25}$ e $\text{La}_{75}\text{Sr}_{25}$, as simulações confirmaram a coexistência das fases descritas anteriormente. Para a perovskita $\text{La}_{75}\text{Ce}_{25}$ foi verificado que o limite de solubilidade do cério, dentro da rede da perovskita, foi atingido e por isso houve segregação de óxido, na forma de CeO_2 . Como um dos objetivos do trabalho também é avaliar influência de cério fora da rede da perovskita na atividade catalítica, esta amostra será tomada como padrão para estes estudos. Para a amostra $\text{La}_{75}\text{Sr}_{25}$ houve segregação de estrôncio na forma de carbonatos o que, a depender do nível de segregação, é uma fase indesejável pela possibilidade de decomposição em meio reacional.

Os dados de tamanho de cristalitos indicaram que a inserção do cério na rede da perovskita levou a uma pequena diminuição no tamanho de cristalino. Quando houve segregação deste metal, na forma de óxido, o tamanho do cristalito foi significativamente menor. Estes fatos estão associados às distorções da célula unitária à medida que se adicionam cátions de carga e tamanho diferentes em substituição ao lantânio na rede da perovskita LaCoO_3 . Os dados de parâmetros de rede, apresentados na Tabela 6.3, mostraram que houve variação insignificante no volume romboédrico da célula unitária, com o aumento do teor de cério na rede da perovskita. Essa pequena contração é atribuída ao fato de o cério ter menor raio iônico e maior carga que lantânio e justifica a diminuição do tamanho de cristalito para as amostras em $\text{La}_{96.5}\text{Ce}_{3.5}$ (GALASSO, 1990). Na amostra com segregação de céria houve uma expansão do volume romboédrico da célula unitária e este evento pode ser justificado pelo fato de que, à medida que o limite de solubilidade foi atingido houve uma diminuição da tensão na rede, o que favoreceu a expansão do volume da célula unitária referente à rede da LaCoO_3 .

O método citrato favoreceu a formação de CeO_2 segregados de tamanho de cristalito de 6 nm para a amostra $\text{La}_{75}\text{Ce}_{25}$ e estes óxidos podem se distribuir na superfície do sólido ou inter-fases puras de perovskitas, não sendo possível distinguir por DRX. Neste caso, outras técnicas mais sofisticadas como EXAFS poderia fornecer informações mais detalhadas do ambiente químico do cério e ajudar nesta distinção.

Em relação à substituição de lantânio por estrôncio na rede da perovskita, é esperado que os resultados sejam antagônicos aos obtidos pela substituição do cério, uma vez que o estrôncio tem raio iônico e carga menores do que o lantânio. Os resultados confirmaram essa tendência e indicam na Tabela 6.3, que realmente houve uma expansão na rede da perovskita em função da adição de apenas 5% de estrôncio.

À medida que o teor de estrôncio aumenta, também há segregação deste metal na forma de carbonatos e este fato não está relacionado ao limite de solubilidade e sim à ineficiência do método de preparação em promover a completa inserção do estrôncio. Com a segregação, o volume da célula unitária diminui. Estes eventos ficam visualmente mais claros analisando o gráfico apresentado na Figura 6.10. A análise dos dados permite verificar que o tamanho de cristalito, para as amostras contendo estrôncio, é menor do que para a série contendo cério e, uma correlação entre

contração/expansão com tamanho de cristalito não é trivial. Levando-se em consideração que, pela equação de Scherrer, é obtido um tamanho médio de cristalito, conclui-se que a inserção de cério ou estrôncio, nas condições de síntese, gerou sólidos com o mesmo tamanho de cristalito.

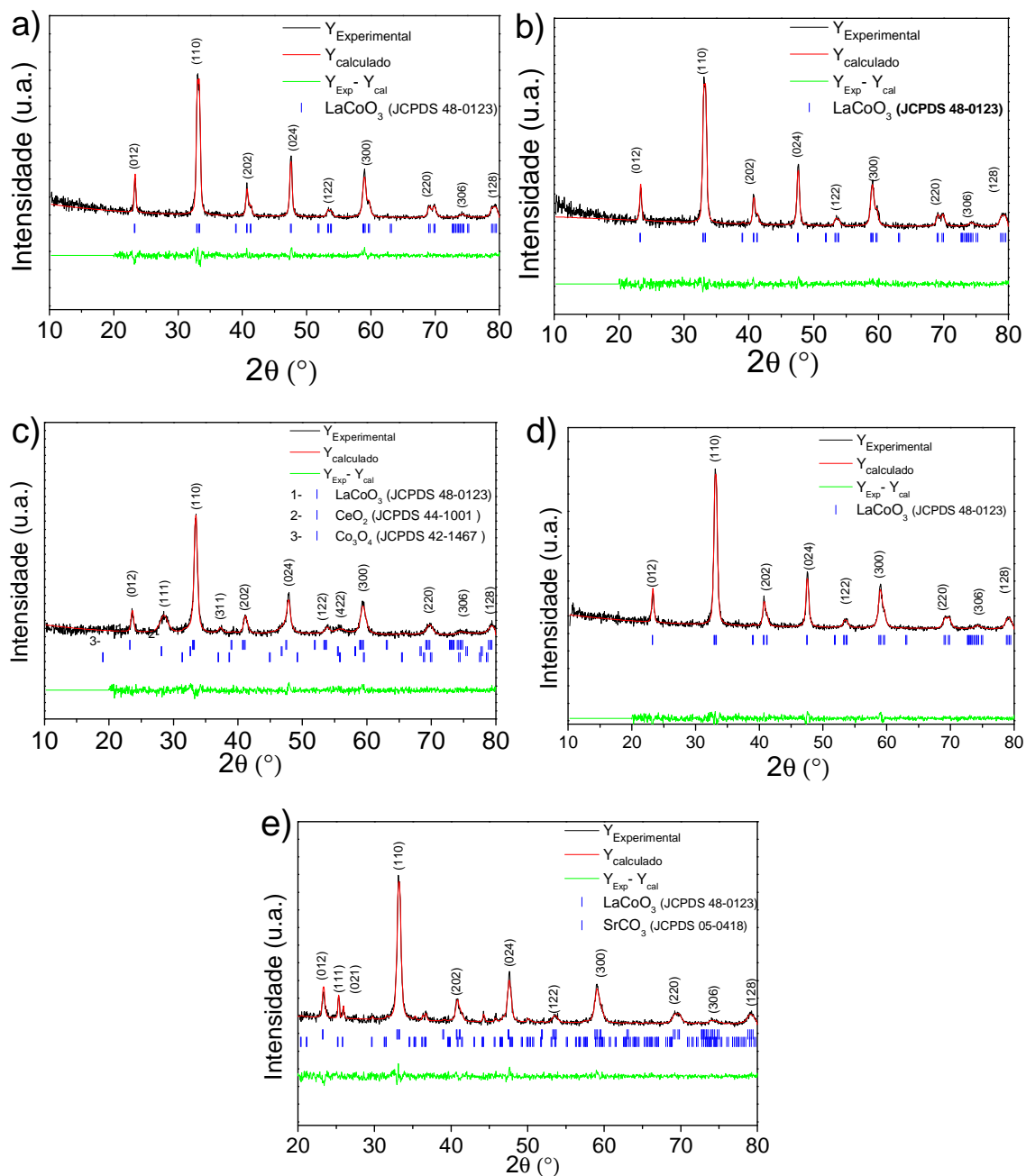


Figura 6.8. Refinamento de Rietveld para as perovskitas calcinadas a 600 °C. (Os dados experimentais são representados pela linha preta enquanto a curva calculada, obtida após refinamento, é indicada pela linha vermelha. A curva inferior corresponde à diferença entre os dados experimentais e calculados. (a) LaCoO_3 , (b) $\text{La}_{95}\text{Ce}_5$ (c) $\text{La}_{75}\text{Ce}_{25}$, (d) $\text{La}_{95}\text{Sr}_5$ e (e) $\text{La}_{75}\text{Sr}_{25}$).

Tabela 6.2. Dados de fases obtidos pelo refinamento de Rietveld e tamanho médio de cristalito obtido pela equação de Scherrer.

Amostra	Fase	Teor	Índice	2θ	FWHM	T_C
		mássico da fase (%)	de Miller (hkl)			
LaCoO ₃	r-LaCoO ₃	100	110	32,91	0,3625	23
La95Ce5	r-LaCoO ₃	100	110	32,91	0,3925	21
La75Ce25	r-LaCoO ₃	68,20	110	32,96	0,5449	15
	c-CeO ₂	20,13	111	28,11	1,4267	6
	e.-Co ₃ O ₄	11,67	311	36,90	0,7378	-
La95Sr5	r-LaCoO ₃	100	110	32,91	0,4341	19
La75Sr25	r-LaCoO ₃	83,98	110	32,91	0,4286	20
	SrCO ₃	16,02	111	25,17	0,2148	

Tabela 6.3. Dados cristalográficos e de parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de Rietveld para os difratogramas das perovskitas La_{1-x}M_xCoO₃.

Amostra	Parâmetros de célula			Volume (Å ³)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
LaCoO ₃	5,440(3)	5,440(3)	13,132(2)	336,5(6)
La95Ce5	5,439(1)	5,439(1)	13,130(3)	336,4(1)
La75Ce25	5,430(0)	5,430(0)	13,197(0)	336,9(8)
La95Sr5	5,438(8)	5,438(8)	13,159(6)	337,1(2)
La75Sr25	5,438(1)	5,438(1)	13,174(3)	337,4(0)

Alguns trabalhos descritos na literatura, na maioria das vezes em periódicos de materiais, discutem influência da temperatura de calcinação e substituições isoestrutural no tamanho de partícula de perovskitas.

CACIUFFO *et al.* (1998) publicaram trabalho envolvendo a estrutura cristalográfica de perovskitas distorcidas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0,10 < x < 0,30$) utilizando técnicas como difração de nêutrons, microscopia eletrônica de alta resolução e medidas de suscetibilidade magnética. Os resultados foram discutidos em função das modificações na estrutura da perovskita, sobretudo como essas substituições modificaram a ligação Co-O-Co e a deformação da célula unitária. Estes autores mostraram que o enriquecimento de estrôncio na rede da perovskita levou a uma expansão na rede, bem como promoveu modificações na ligação Co-O, estabilizando o cobalto na configuração Co^{3+} . Um modelo de sólido foi sugerido e é apresentado na Figura 6.9. Estes resultados de expansão da célula unitária corroboram com os dados obtidos neste trabalho de tese e indicam que possivelmente tanto a substituição por cério quanto pro estrôncio promove modificação na ligação Co-O e que, por consequência, a célula unitária como um todo.

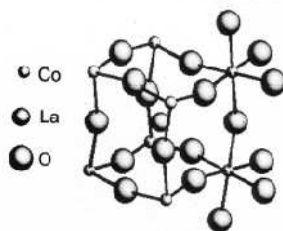


Figura 6.9. A estrutura cristalográfica da $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 < x < 0,30$), em que são mostrados apenas dois poliedros CoO_6 (CACIUFFO *et al.* 1998).

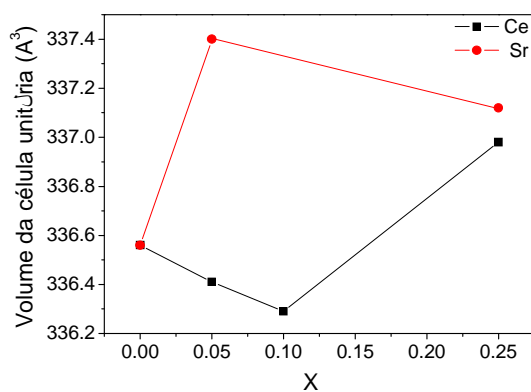


Figura 6.10. Volume da célula unitária em função de substituição de cério ou estrôncio na rede da perovskita $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{M}=\text{Ce}, \text{Sr}$).

6.2.3. Análise química

Os teores de lantânio, cério, estrôncio e cobalto dos óxidos sintetizados pelo método citrato foram determinados por fluorescência de raios X e os resultados são apresentados na Tabela 6.4. Pode-se verificar que os teores reais obtidos, em percentagem, são próximos aos valores nominais, admitindo um erro experimental de 5%. Este fato indica a eficiência do método citrato na síntese das perovskitas com os teores desejados.

Tabela 6.4. Resultados de fluorescência de raios X para os catalisadores calcinados a 600 ° C, preparados pelo método do íon citrato amorfo.

Amostras	La (%)		Ce (%)		Sr (%)		Co (%)	
	T	Real	T	Real	T	Real	T	Real
LaCoO ₃	55,8	54,6	—	—	—	—	23,6	24,7
La95Ce5	53,6	54,6	3,6	2,9	—	—	23,9	24,7
La75Ce25	42,3	42,6	14,2	14,9	—	—	23,9	24,3
La95Sr5	54,2	55,0	—	—	1,8	2,1	24,2	25,0
La75Sr25	44,7	46,5	—	—	9,4	10,0	25,2	25,5

Dados referem-se aos teores de cada metal.

A etapa mais crítica durante a síntese, que poderia acarretar perda do material é a calcinação. Isso porque a decomposição do citrato é muito exotérmica e explosiva, o que poderia levar à perda de material, influenciando nos teores finais das amostras. Estes resultados indicam que o procedimento de decomposição do material em duas etapas usando aumento de temperatura à taxas lentas contribuiriam para obtenção das perovskitas com teores desejados.

6.2.4. Área Específica

Os dados de área específica das perovskitas são apresentados na Tabela 6.5. As perovskitas sintetizadas pelo método citrato apresentam área específica inferiores a 16

$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e, de modo geral, a adição do cério e estrôncio não levou a um aumento significativo na área específica. Por outro lado, estes valores são superiores aos valores reportados na literatura para perovskitas sintetizadas pelo método citrato e calcinados em temperaturas inferiores a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, que relatam geralmente áreas abaixo de $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (FIERRO *et al.*, 2001; WEN *et al.*, 2007).

As perovskitas são estruturas pouco porosas, uma vez que geralmente são requeridas altas temperaturas para a formação destas estruturas. Sendo assim, o método de síntese tem uma influência significativa nas características texturais das perovskitas. Diversas metodologias vêm sendo propostas no sentido de melhorar as propriedades texturais desses materiais.

Tabela 6.5. Valores de área específica das perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{M}=\text{Ce},\text{Sr}$), sintetizadas pelo método citrato e calcinadas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

AMOSTRA	Sg ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
LaCoO ₃	< 10
La95Ce 5	14
La75Ce25	16
La95Sr5	11
La75Sr25	13

A idéia de trabalhar com um método simples, menos oneroso é justificada, neste trabalho, por este focalizar a aplicação inédita de óxidos com estrutura perovskita na reação SELOX visando uma aplicação comercial. Neste sentido, uma modificação na etapa de calcinação proposta não resultou numa melhora da área específica. Diversos trabalhos na literatura focalizam a obtenção de óxidos tipo perovskitas com área elevada e geralmente esses métodos estão associados à formação de complexos pela adição de reagentes que, na a maioria das vezes, são caros ou são adicionadas mais etapas o que

inviabiliza a produção em larga escala. Na maioria dos casos, o aumento da área não é tão significativo ou são utilizadas temperaturas baixas para calcinar o material.

BOSOMOIU *et al.* (2008) preparou perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0-0,5$) pelo método de combustão utilizando alanina como combustível e obteve perovskitas LaCoO_3 e $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{CoO}_3$ com área específica de $40 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, calcinadas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

ROYER *et al.* (2008) utilizou uma nova técnica, baseando-se nos trabalhos de KALIAGUINE e NESTE (2000), de maceração reativa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ e obtiveram perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ($x=0,0 - 0,1$) com áreas específicas de 50 e $66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

LIMA *et al* (2009) comparou a área específica de uma série de perovskitas $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ utilizando dois métodos distintos: método citrato, descrito como “convencional” e o método por nanomodelagem utilizando como moldes carbono ativo Fluka 5120, negro de fumo Black Peals, carbonos porosos nanomoldados em sílica pirogênica aerosil 200 e peneira molecular mesoporosa sílica SBA-15. O método citrato favoreceu a formação de perovskitas com área específica máxima de $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ enquanto o método de nanomodelagem foram obtidas áreas que variam de 25 a $49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

SILVA *et al.* (2010) prepararam perovskitas $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ através de métodos dos precursores poliméricos (PP) e precursores quelantes (PQ) utilizando ácido cítrico e EDTA como agentes quelantes. Foram obtidos valores de área específica maiores que $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para as perovskitas LaCoO_3 e LaNiO_3 preparadas pelo método dos precursores quelantes.

6.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A síntese de perovskitas pelo método citrato gerou a formação de sólidos com empacotamento denso, uniformes, nanoestruturado em forma camadas e com morfologia bem definida, como poder ser verificado pelas micrografias apresentadas na Figura 6.11. Essas camadas possuem espessura da ordem de 30 nm e os resultados evidenciam que a substituição de lantânio por cério ou estrôncio não promoveu modificações morfológicas nas perovskitas sintetizadas.

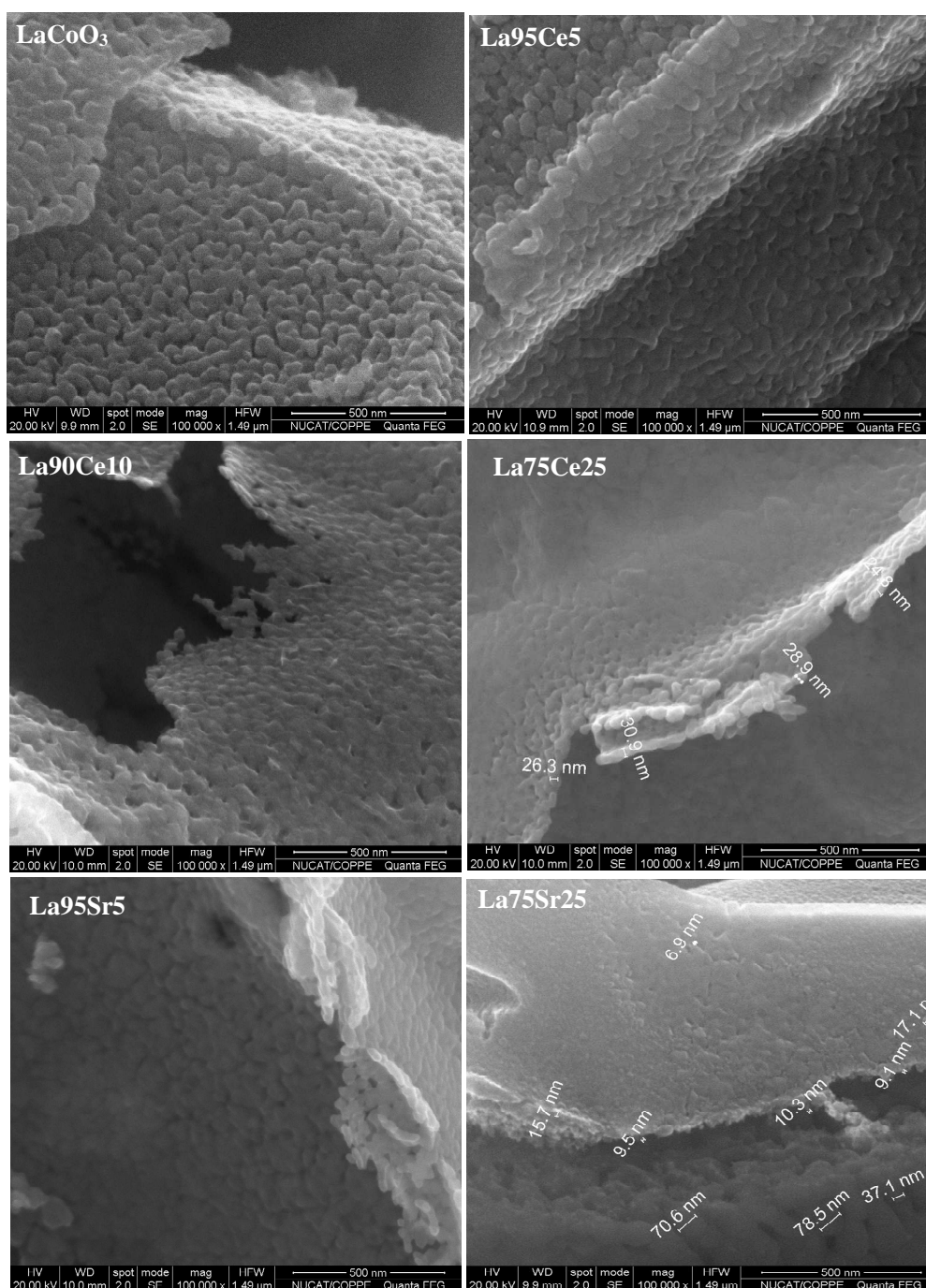


Figura 6.11. Micrografias das perovskitas preparadas pelo método citrato e calcinadas a 600 °C.

Os resultados de EDX, apresentados nas Figuras 6.12 e 6.13, indicaram também que foram obtidos uma homogeneidade com relação à distribuição dos cátions na estrutura do sólido formado, não sendo identificado ilhas ou aglomerados de

determinados metais, mesmo quando há segregação de óxidos como CeO_2 , SrCO_3 e Co_3O_4 . Estes resultados já eram esperados uma vez que a estrutura da perovskita é altamente organizada e os cátions são tridimensionalmente distribuídos de forma uniforme.

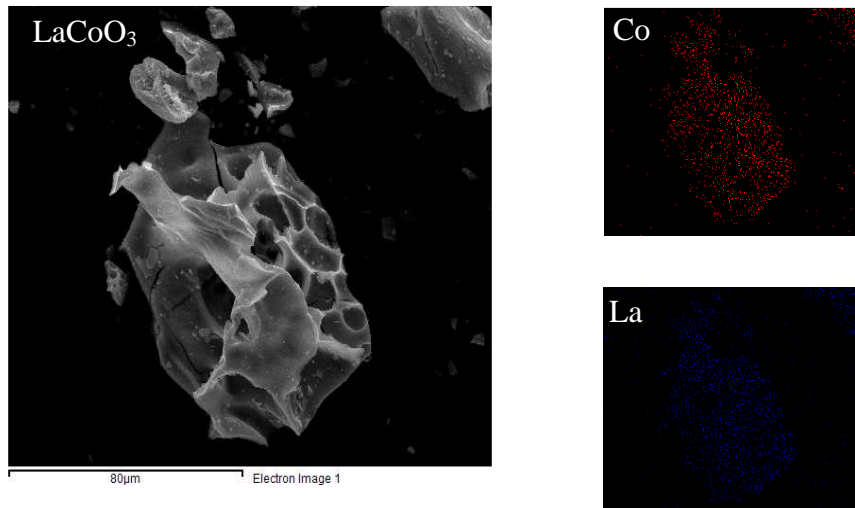


Figura 6.12. Resultados de EDX obtidos para a perovskita LaCoO_3 .

Os teores de carbono detectados foram ignorados, uma vez que uma fita de carbono é utilizada na análise e os resultados dúbios não permitem distinguir, com clareza, se pertencem unicamente ao sólido analisado.

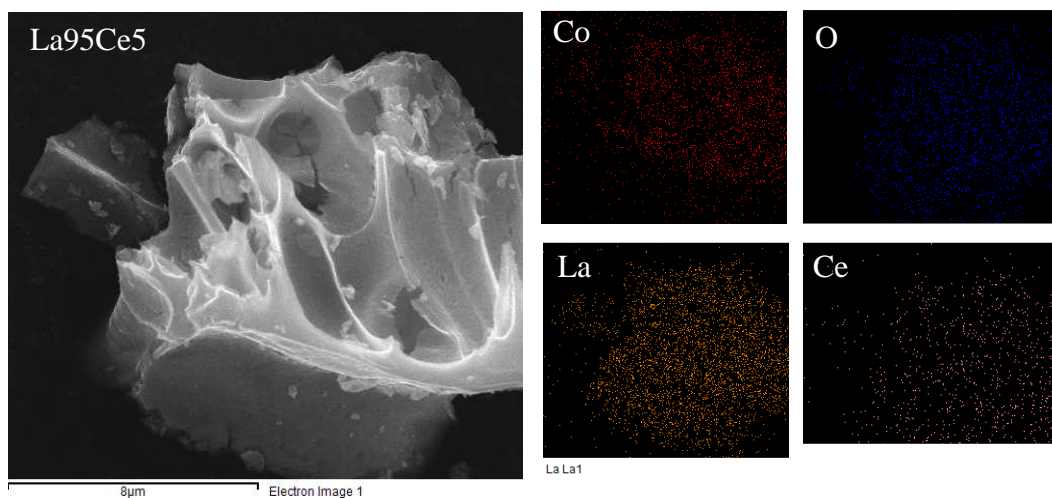
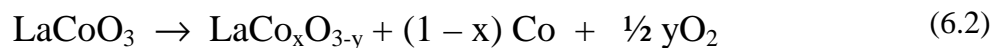


Figura 6.13. Resultados de EDX para a perovskita $\text{La}_{75}\text{Ce}_{25}$.

6.2.6. Redução termoprogramada (TPR)

Os perfis de TPR para todos os catalisadores são apresentados na Figura 6.14. A amostra LaCoO_3 apresentou um pico de redução centrado em $440\text{ }^\circ\text{C}$, atribuído à redução de espécies Co^{3+} a Co^{2+} com formação de estrutura brownmillerita $\text{LaCoO}_{2,5}$ (ROYER *et al.*, 2005). Um segundo pico centrado a $645\text{ }^\circ\text{C}$ e um ombro centrado a $670\text{ }^\circ\text{C}$ foram atribuídos à redução de Co^{2+} a Co^0 provenientes de espécies intermediárias.

SIS e WIRTZ (1973) estudaram a redução de perovskita LaCoO_3 e, baseando-se em técnicas como DRX, calorimetria e susceptibilidade magnética, mostraram que esta perovskita não se reduz diretamente a Co^0 e La_2O_3 (equação 6.1) mas, através da formação de intermediários com deficiência de oxigênio na estrutura como $\text{LaCo}_x\text{O}_{3-y}$ (equação 6.2).



A adição de cério não modificou o perfil do primeiro pico de redução para todas as demais amostras. Entretanto, o perfil do segundo pico foi alterado com desaparecimento do ombro a $670\text{ }^\circ\text{C}$ à medida que se aumenta o teor de cério na perovskita, sugerindo que o cério inibe a formação de intermediários. Também foi verificado um deslocamento para temperaturas mais elevadas para esse segundo pico para a amostra com segregação de céria ($\text{La}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{CoO}_3$). Como a céria é um óxido redutível, é esperado uma contribuição da céria em temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$, o que pode ter influenciado no deslocamento do pico.

O grau de redução dos catalisadores foi calculado e são apresentados na Tabela 6.6. Os resultados indicaram grau de redução de 100 % para a perovskita LaCoO_3 enquanto as perovskitas com céria apresentaram um grau de redução um pouco menor, variando dentro do erro experimental. Esses resultados sugerem que a inserção do cério na rede da perovskita dificulta a destruição dos octaedros CoO_6 que se decompõem pela formação de intermediários (SIS e WIRTZ 1973). Nos perfis de TPR não é possível distinguir, com clareza, como o cério se reduz quando inserção à rede da perovskita devido à baixa concentração deste na estrutura do catalisador $\text{La}_{95}\text{Ce}_5$. Possivelmente

no segundo pico, em torno de 500 °C há uma contribuição da redução do cério de Ce^{4+} para Ce^{3+} . Algumas amostras apresentaram grau de redução superior a 100%, o que foi atribuída à redução de outras espécies como óxido de cério e/ou de outras fases segregadas.

A escassez de dados na literatura para sistemas $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ dificulta uma análise mais aprofundada dos fenômenos envolvidos nestes sistemas catalíticos. Contudo, verifica-se que esses catalisadores apresentam uma resistência maior à redução quando comparado aos típicos materiais suportados de cobalto. A estabilidade das perovskitas em atmosferas redutoras é um parâmetro importante para a reação de interesse, pois não é desejável haver redução de espécies de cobalto no meio reacional uma vez que Co^{3+} é a espécie mais ativa para oxidar o CO. Sendo assim, os estudos de redutibilidade das perovskitas sintetizadas nos fornecem informações úteis que podem ser correlacionadas com a estabilidade destes materiais em meio reacional rico em hidrogênio.

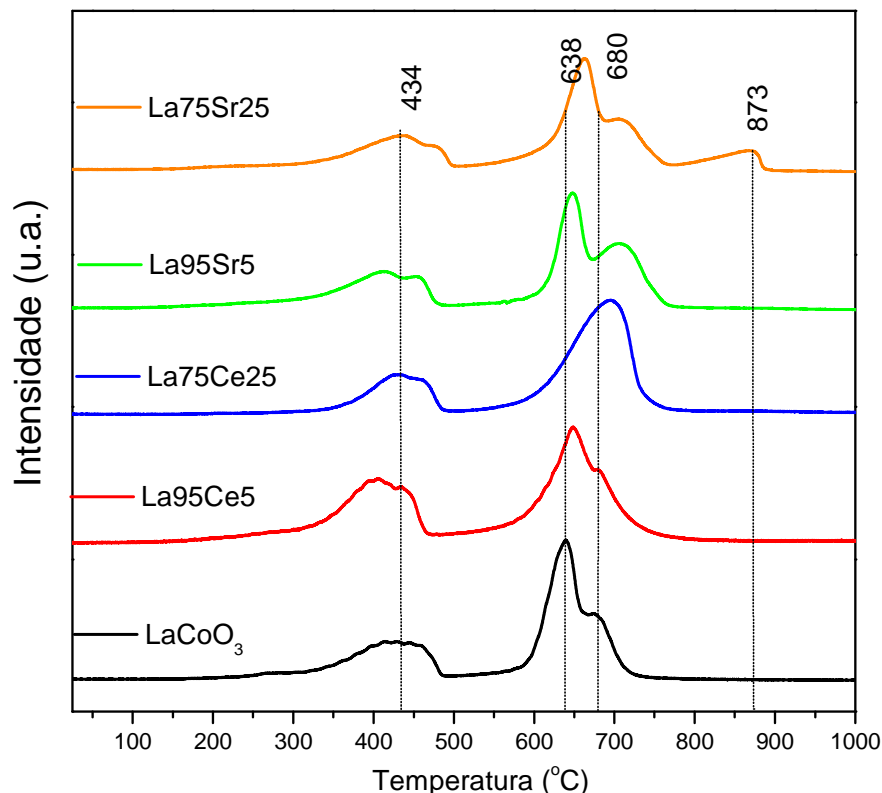


Figura 6.14. Perfis de TPR das perovskitas $La_{1-x}M_xCoO_3$ ($M = Ce$ ou Sr ; $x = 0, 0,05$ e $0,25$).

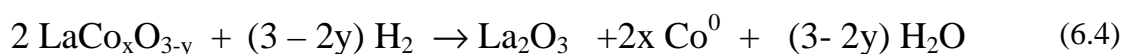
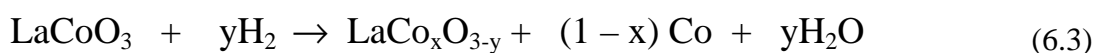
As amostras contendo 5% de estrôncio apresentaram perfil de redução semelhante à amostra não substituída. Entretanto, o último estágio de redução é deslocado para temperaturas mais elevadas. Como não é esperado redução do estrôncio nesta faixa de temperatura, atribui-se este ombro à redução de Co^{2+} a Co^0 provenientes de espécies intermediárias, semelhante à amostra LaCoO_3 .

A adição de 25 % de estrôncio não alterou significativamente o perfil de redução em relação à amostra La95Sr5 . Contudo, um pico em temperatura superior a $870\text{ }^\circ\text{C}$ foi identificado. Este pico é atribuído à redução de carbonato de estrôncio presente nesta amostra, o qual foi identificado por experimentos de DRX (RYNKOWSKI, 2004).

Tabela 6.6. Grau de redução das perovskitas preparadas pelo método citrato.

Amostra	Região 1	Região 2	% Redução
	$\frac{\mu\text{mol H}_2}{\text{massa (cat)}}$	$\frac{\mu\text{mol H}_2}{\text{massa (cat)}}$	
LC0	2,45	4,65	100
LC5	2,34	3,46	98
LC25	1,56	4,35	105
LS5	2,25	4,27	104
LS25	2,22	4,39 0,82	111

Alguns autores propõem mecanismos diferentes para a redução de perovskita LaCoO_3 . HUANG *et al.*, (2005) propõem, baseados em técnicas de TPR, TPO, DRX *in situ* e FTIR, que a redução de cobalto Co^{3+} a Co^0 ocorre nos primeiros estágios de redução e assim procede durante uma grande faixa de temperatura. Segundo esses autores, a redução do cobalto se procede conforme a equação descrita por 6.3 e 6.4:



Os estudos propostos evidenciaram a formação do intermediário $\text{LaCoO}_{1,5}$ nos primeiros estágios de redução e estes são equivalentes $\text{Co}^0/\text{La}_2\text{O}_3$. Foi estudada a influência da adição de cobre na redutibilidade da perovskita e verificado que de um modo geral, o cobre favoreceu a redução destes materiais em temperaturas mais baixas. A análise dos dados indicaram que a temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ foi efetiva para reduzir mais de 50 % do cobalto da perovskita LaCoO_3 e que a adição de cobre favoreceu a redução do cobalto em temperaturas mais baixas.

RADOVIC *et al.* (2008), estudaram a estabilidade térmica, mecânica e de fases da perovskita LaCoO_3 em atmosfera 4% H_2 /argônio e, utilizando técnicas de expansão termomecânica e DRX *in situ*, comprovaram a formação de diferentes espécies intermediárias como $\text{La}_3\text{Co}_3\text{O}_8$, La_2CoO_4 , $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$, La_2O_3 e CoO . Segundos esses autores, a instabilidade desta perovskita em atmosfera redutora está associada à formação de intermediários que facilita a decomposição da perovskita em etapas. Esses dados reforçam o argumento de que a inserção do cério na perovskita, estudado neste trabalho, dificulta a formação destes intermediários e a redução das perovskitas substituídas.

6.2.7. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível (DRS)

A interação da radiação, na região do ultravioleta e visível, com sólidos fornece informações valiosas a respeito da coordenação química de metais e possíveis modificações estruturais em função das substituições promovidas. A técnica de DRS na região do UV-VIS foi utilizada para fornecer informações a respeito da coordenação de cobalto através de transições d-d e de transferência de carga oxigênio-metal. Com essas informações, é possível inferir sobre a geometria de espécies de cobalto na rede da perovskita e como as substituições afetam a coordenação deste metal.

Os espectros na região do ultravioleta e visível das perovskitas são apresentados na Figura 6.15. Os resultados revelaram que as perovskitas absorveram intensamente radiação na região do ultravioleta e esta se caracteriza pela existência de uma banda intensa e larga, especificamente em 270 nm, para a amostra LaCoO_3 . A substituição isoestrutural promovida deslocou essa banda para regiões de menores comprimentos de onda, independentemente do metal e do grau de substituição promovido, exceto para a amostra $\text{La}_{95}\text{Sr}_5$. Estas bandas são atribuídas à transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ e

indicam que o cobalto encontra-se sob a forma de Co^{3+} em ambiente octaédrico (MAKSHINA *et al.*, 2008; JIA, 2009).

A adição de 5, 10 e 25 % de cério interfere na coordenação do cobalto e as bandas atribuídas ao ambiente octaédrico do cobalto, além de serem deslocada para menores comprimentos de onda, têm intensidades menores que a amostra não substituída. A adição de 5 % de estrôncio praticamente não deslocou essa banda indicando que esta substituição interferiu pouco na coordenação do cobalto. O aumento do teor de estrôncio para 25%, em relação ao lantânio, verifica-se comportamento muito semelhante à adição de 25% de cério.

Na região do visível, o aparecimento das bandas em 347, 410 e 578 nm é atribuído à transição d-d relativo à transferência de elétrons dos sub-níveis $t_{2g} \rightarrow e_g$ característicos de Co^{III} (Co^{3+} em baixo spin) e cobalto Co^{3+} (Co^{3+} em alto spin) em coordenação octaédrica (MAKSHINA *et al.*, 2008, HAAS, 2008).

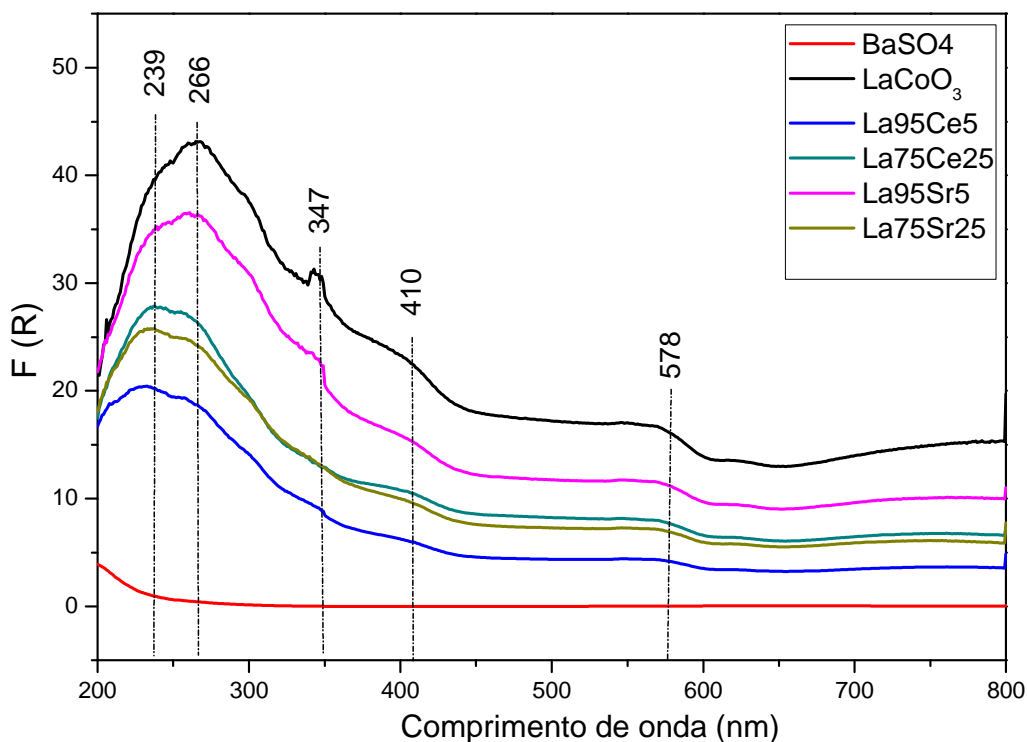


Figura 6.15. Espectros de UV-VIS-DRS para as perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (M=Ce,Sr).

Não há indicação de transições relativo ao céria (CeO_2), o qual apresenta uma banda de absorção em comprimentos de onda em torno de 400 nm (BENSALEM *et al.*,

1995). Não há também indicação de transições referentes ao Co^{2+} que apresenta absorção característicos típicos em 540, 590 e 640 nm (MAKSHINA *et al.*, 2008).

MAKSHINA *et al.*(2008) reportaram resultados envolvendo DRS para catalisadores LaCoO_3 mássico e suportados em MCM-41, cujos perfis são apresentados na Figura 6.16. Uma primeira análise, permite verificar que o espectro referente à perovskita LaCoO_3 é similar à obtida neste trabalho, tendo a devida ressalva de que estes dados foram plotados somente em função da absorbância. A interpretação destes resultados foi descrita em função de transições eletrônicas permitidas para o Co^{3+} em ambiente octaédrico. Utilizando estes dados como referência, pode-se afirmar que a substituição de lantânio por cério ou estrôncio interfere nas transições eletrônicas mas não a ponto de mudar a coordenação do cobalto. Possivelmente, há uma distorção maior e local na estrutura em função das substituições promovidas e o *gap* de energia, referente às transições entre os níveis energéticos T_{2g} e E_g , diminuem para o cobalto, o que explica o decréscimo na absorção das amostras mais substituídas.

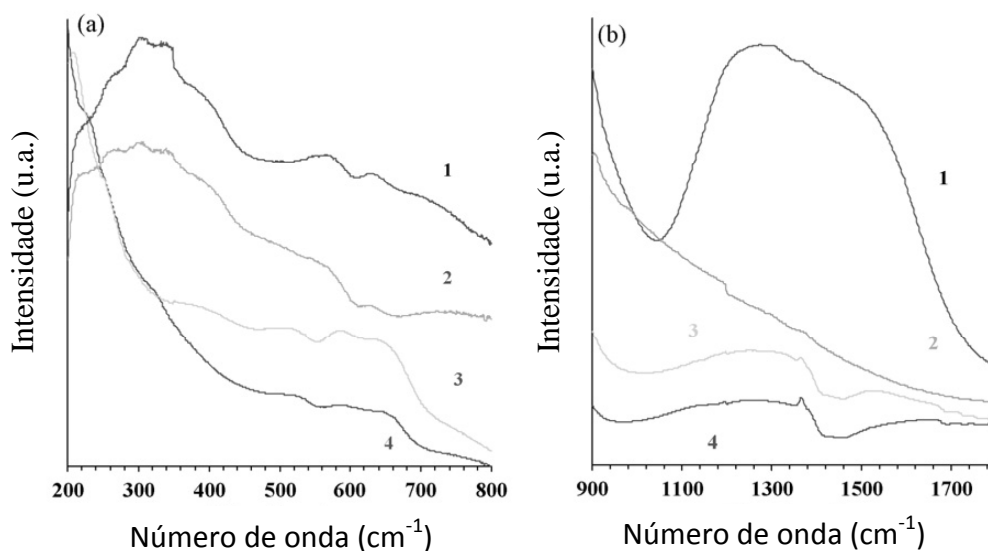


Figura 6.16. Espectros de DRS na região do UV–vis (a) and NIR (b) para as amostras mássicas e suportadas: (1) Co_3O_4 , (2) LaCoO_3 , (3) $\text{LaCoO}_x/\text{MCM-41}$ and (4) $\text{LaCoO}_x/\text{SiO}_2$ (MAKSHINA *et al.*2008).

A intensidade de uma linha espectral depende da probabilidade de transição e do número de espécies químicas no estado inicial da transição. Neste sentido, outra técnica

espectroscópica como o Raman pode auxiliar na caracterização estrutural das perovskitas substituídas.

6.2.8 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman para as perovskitas substituídas são apresentados na Figura 6.17. Tendo em vista que dados envolvendo espectroscopia Raman para sólidos com estrutura perovskitas são raros, sobretudo em periódicos de catálise, foi utilizado uma material de referência, como o Co_3O_4 , e a análises destes dados será feito em relação a esta referência, levando-se em consideração as diferenças de estruturas.

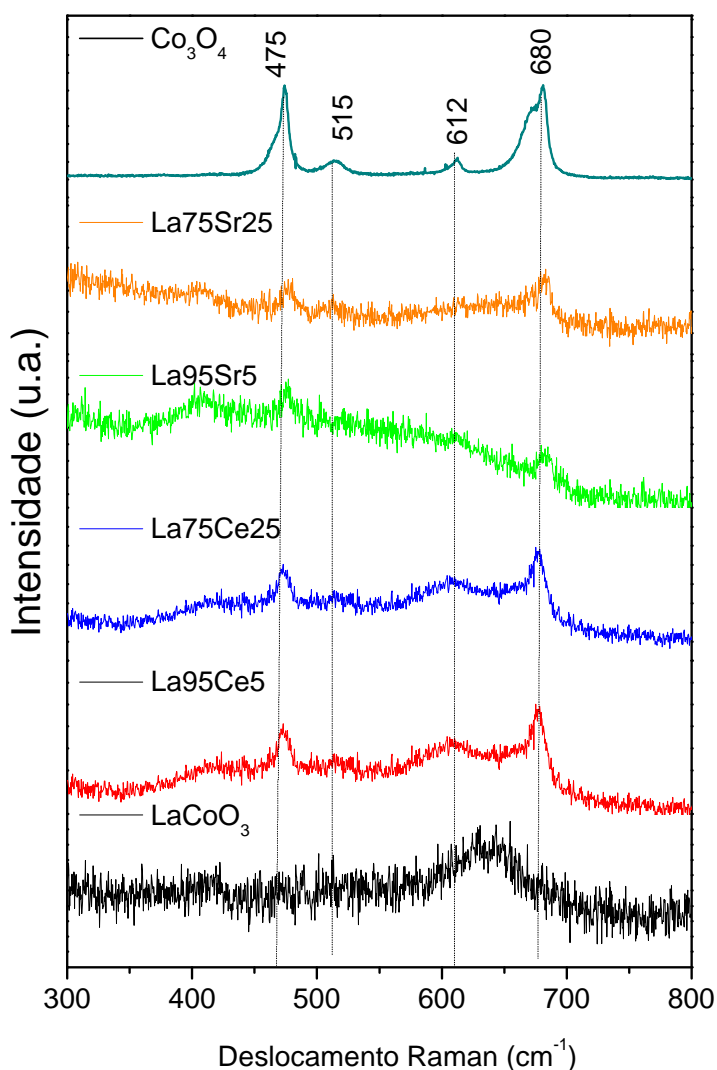


Figura 6.17. Espectros de Raman para as perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ e amostra de referência Co_3O_4 .

A amostra Co_3O_4 possui estrutura tipo espinélio normal $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+})_2\text{O}_4^{2-}$ com Co^{2+} e Co^{3+} ocupando sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. A célula unitária primitiva contém 14 átomos e a redução dos 42 representações dimensionais dos modos de vibração em $k = 0$ estão representados pela equação 6.5 (HADJIEVL-1988).

$$r = A_{1g} + E_g + 3F_{2g} + 5F_{1u} + 2A_{2u} + 2E_u + 2F_{2u} \quad (6.5)$$

Destes, os modos A_{1g} , E_g e 3 modos t_{2g} são ativos no Raman e correspondem às bandas de espalhamento descritas em 691, 482, 194, 522 e 618 cm^{-1} e cuja perfil se assemelha ao espectro d Figura 6.18 obtido por HADJIEVL (1988) (*apub* ROTH 1964).

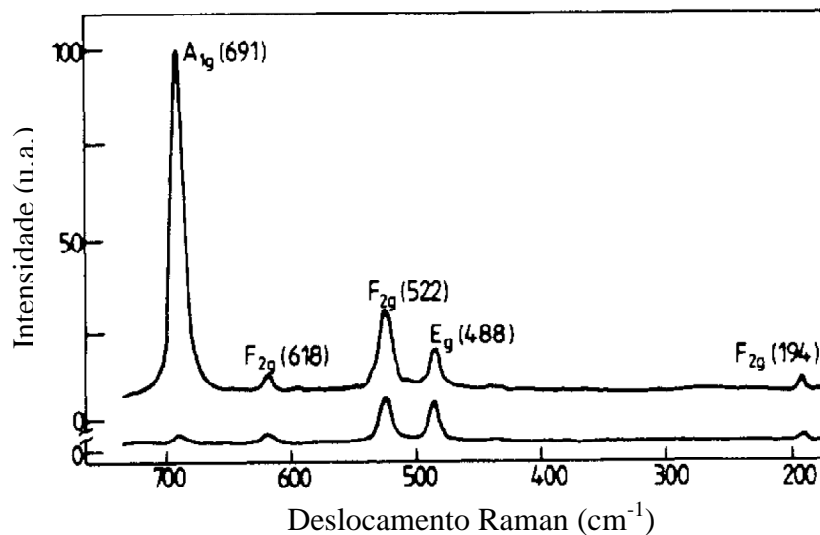


Figura 6.18. Espectros de Raman para o Co_3O_4 .

A comparação do perfil do espectro da Figura 6.18 com o resultado experimental obtido neste trabalho permite verificar que a amostra de referência apresente perfil semelhante e bandas típicas para o Co_3O_4 . A comparação desta amostra de referência com as perovskitas substituídas indicam certa semelhança de perfil, o que sugere que a substituição catiônica provocou distorções estruturais podendo levar à modificação local de carga do cobalto e/ou criação de vacância.

Existem muitos dados na literatura envolvendo Raman para perovskitas LaMnO_3 e poucos dados referentes à perovskitas LaCoO_3 . Esta escassez está associada, entre outros fatores, a baixa intensidade do espectro de Raman para estas estruturas. Segundo

ORLOVSKAYA *et al.* (2005), na estrutura perovskita ideal ABO_3 cúbica, todos os sítios da rede tem simetria de inversão. Portanto, a primeira ordem de espalhamento Raman é proibida. Entretanto, $LaCoO_3$ pertence à família perovskitas distorcidas cujas estruturas podem ser obtidas pela rotação do octaedro adjacentes $CoO_{6/2}$ na direções opostas à face (111) da estrutura ideal. Nesta estrutura, os átomos de lantânio ocupam as posições 2a ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) e participam de quatro modos de vibração $A_{2g}+A_{2u}+E_g+E_u$. Os átomos de Co ocupam as posições 2b (0,0,0) participam dos modos $A_{1u}+A_{2u}+2E_u$. Os átomos de oxigênio ocupam as posições 6e ($x, x+1/2, 1/4$) e participam $A_{1g}+A_{1u}+2A_{2g}+2A_{2u}+3E_g+3E_u$. Estes modos vibracionais geralmente estão associados a bandas em 162, 448, 557 e 673 cm^{-1} para esta estrutura (ORLOVSKAYA *et al.*, 2005). Entretanto, para a perovskita $LaCoO_3$ a banda em 448 cm^{-1} tem baixa intensidade, não há indicação de banda em 557 cm^{-1} a banda acima de 600 cm^{-1} apresenta um grande deslocamento em relação aos dados da literatura e às amostras substituídas. Este deslocamento pode estar associado às distorções típicas Jahn-Teller, comumente descrito para esta perovskita.

6.2.9 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-O₂)

Os perfis de dessorção à temperatura programada de oxigênio são apresentados na Figura 6.19. A inserção de diferentes teores de cério e estrôncio provocou mudanças estruturais na rede das perovskitas, no que se refere à criação de vacâncias na superfície e no interior do sólido sintetizado. A existência de vacâncias superficiais (α_1, α_2) está associada à dessorção de oxigênio suprafacial em temperaturas inferiores a 600 °C. A dessorção de oxigênio acima desta temperatura está associada à presença de oxigênio intrafacial fortemente ligado no interior do sólido (bulk) (RUSSO *et al.*, 2005). Tendo em vista que o simples aumento da temperatura não favorece a saída de oxigênio de nenhuma espécie do sólido, atribui-se, unicamente, ao oxigênio pré-adsorvido as espécies envolvidas no processo de dessorção. Esta adsorção na superfície ou no interior do sólido está associada à presença de vacâncias que são favorecidas por substituições isoestruturais.

Partindo deste pressuposto e analisando os resultados de TPD de oxigênio para as perovskitas sintetizadas, verifica-se que a perovskita não substituída possui vacâncias superficiais e no interior do sólido. A substituição do lantânio por 5 % cério favoreceu a

formação de sólidos com defeitos na superfície, o qual é indicado por três picos em 190, 250 e 400 °C como também no interior do sólido, o qual é indicado pelo pico em 800 °C. Entretanto, a adição de 25% de cério não favoreceu a formação de vacâncias na superfície. Contudo, a adição deste teor favoreceu a formação de defeitos no interior do sólido, o que é indicado pelo pico com uma ordem de grandeza superior à amostra não substituída, nesta faixa de temperatura.

A adição de 5% de estrôncio interferiu pouco na formação de vacância na superfície. Por outro lado, o aumento deste teor para 25% favoreceu tanto a formação de vacância de oxigênio na superfície quanto no interior do sólido.

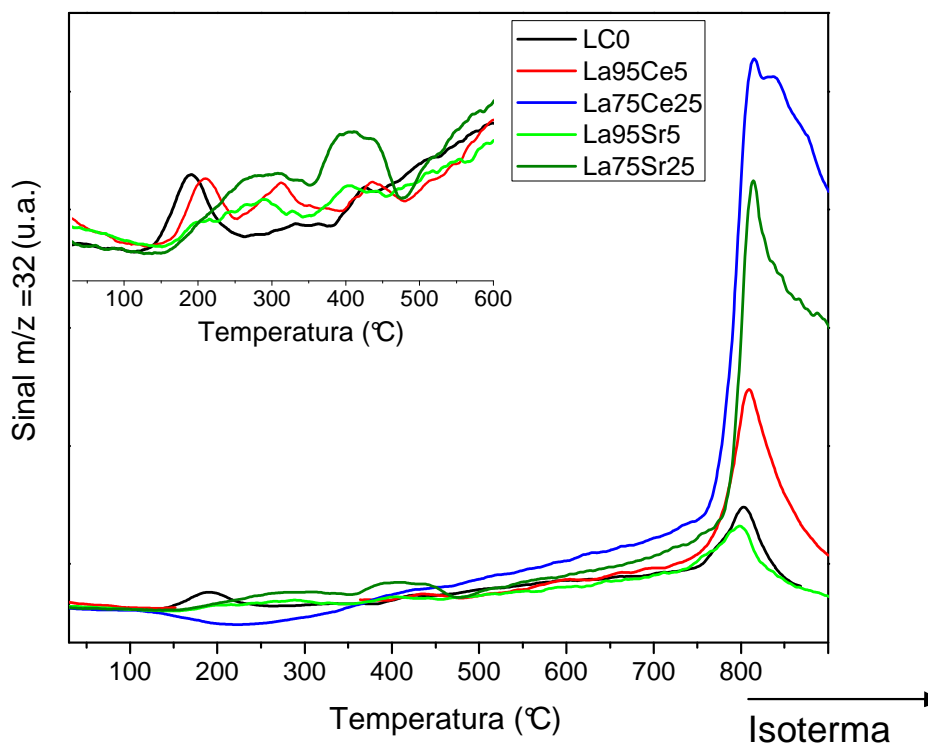


Figura 6.19. Perfil de TPD de oxigênio para os catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{M}=\text{Ce}, \text{Sr}$).

A quantificação do oxigênio envolvidos nestes processos de desorção é apresentada na Tabela 6.7. A análise deste resultado indica que a perovskita LaCoO_3 apresenta deficiência de oxigênio na superfície e que a substituição por cério foi mais eficiente em promover defeito na estrutura do sólido, se comparada à substituição por estrôncio.

A céria tem uma extraordinária capacidade de estocar oxigênio em sua rede (YAO, 2004). Sendo assim, não se exclui a possibilidade deste óxido estar participando desse processo de adsorção/dessorção de oxigênio; não sendo possível distinguir se essa eventual contribuição é relativa a processos supra e/ou intrafacial. O fato é que a amostra La95Ce25 apresentou a maior capacidade em adsorver oxigênio em comparação com as demais substituições promovidas no sólido.

Tabela 6.7. Quantidade de oxigênio dessorvido nos experimentos de TPD.

Amostra	T <500 °C	T >500 °C
	$\alpha_1 + \alpha_2$	β
	$\frac{\mu mol O_2}{massa (g)}$	$\frac{\mu mol O_2}{massa (g)}$
LaCoO ₃	8,56	30,65
La95Ce5	9,68	38,84
L75Ce25	0,12	134,35
La95Sr5	6,25	31,27
La75Sr25	8,22	84,56

Alguns dados da literatura têm indicado que a substituição catiônica tanto nos sítios A quanto no B favorecem a formação destes defeitos na superfície e no interior do sólido. Esses defeitos são evidenciados por caracterizações envolvendo experimentos de TPD de oxigênio pré-adsorvido.

ALIFANTI *et al.* (2003) reportou resultados de TPD de oxigênio para a série de perovskitas $La_{1-x}Ce_xMn_{1-y}Co_yO_3$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $y = 0,3, 0,5, 0,7$) usando o mesmo procedimento experimental utilizado neste trabalho. A quantificação de oxigênio para as amostras da série contendo apenas lantânio, cério e cobalto são apresentados na Tabela 6.8. Os resultados obtidos por esses autores são antagônicos aos obtidos nesta tese e indicam que o método de síntese utilizado foi favorável à formação de sólidos com defeitos na superfície em relação ao interior do sólido, para amostras

mais substituídas. Estas diferenças também podem estar associadas ao método de análise de TPD, o qual foi

utilizado amostras na forma de pellets. Na tese, os resultados indicaram que o método de síntese favoreceu a formação de defeitos na estrutura do sólido, o que indica que os óxidos segregados gerados podem estar se formação nas primeiras subcamadas da superfície inibindo a formação de defeitos. Esta suposição pode ser confirmada por experimentos de XPS.

Tabela 6.8. Quantidade de oxigênio dessorvido nos experimentos de TPD em que 0,15 g de catalisador sob a forma de pellets foi pré-tratada até 923K sob fluxo de 5% O₂/He (Adaptado de ALIFANTI *et al.* 2003).

Amostra	$\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ ($<683\text{ K}$)	$\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ ($> 683\text{ K}$)
LaCoO ₃	6,0	12,0
La _{0,9} Ce _{0,1} CoO ₃	9,5	27,0
La _{0,8} Ce _{0,2} CoO ₃	15,7	28,5
La _{0,7} Ce _{0,3} CoO ₃	17,0	45,0

ON *et al.* (2003) reportaram um resultado de TPD-O₂ utilizando perovskitas LaCoO₃ substituídas, sólidos mássicos e suportados (sílica, zircônia). Estes autores verificaram que a inserção de zircônio na rede da perovskita promoveu criação de defeitos na rede deste óxido, o qual foi verificado pelos experimentos de TPD-O₂.

6.2.10 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

A composição superficial das perovskitas foi estudada por XPS. Os espectros referentes aos níveis mais internos La3d, Co2p, Ce3d e Sr2s e O1s para as perovskitas

$\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{M}=\text{Ce}, \text{Sr}$ e $x=0, 0,05$ e $0,25$) são apresentados na Figuras 6.20-28 e as energias de ligação para estes níveis e seus componentes estão resumidos na Tabela 6.9.

O espectro geral, referente à perovskita LaCoO_3 , é apresentado na Figura 6.20, em que se observa um pico para $\text{Co } 2p_{3/2}$ centrada em 781,39 eV que é característico de Co^{3+} .

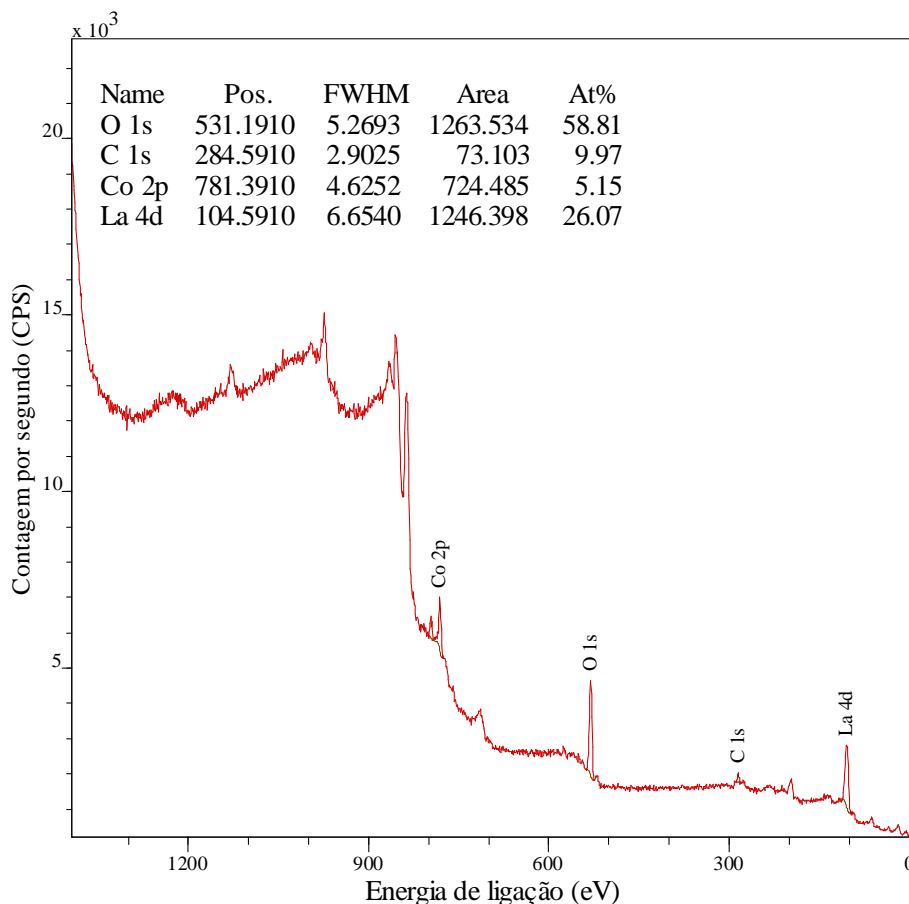


Figura 6.20. Espectro de XPS referente à perovskita LaCoO_3 .

O pico referente ao $\text{La } 4d_{5/2}$ centrado em 104,59 eV é característico de La^{3+} pertencente à rede da perovskita (HUESO, 2008).

Os dados referente ao O 1s indicam a existência de um pico centrado em 531,19 eV, que é atribuído ao oxigênio na forma de hidróxidos ou carbonatos (HUESO *et al.*, 2008). Estas estruturas de íons carbonato são formadas na superfície das perovskitas em consequência da carbonatação dos cátions La^{3+} (MERINO *et al.*, 2009). A deconvolução deste pico (não apresentado) mostra a contribuição referente ao O 2s referente ao oxigênio pertencente à rede da perovskita com pico centrado em 528 eV.

Nas Figuras 6.21-27 são apresentadas espectros mais detalhados referentes às amostras contendo 5 e 25 % de cério ou estrôncio em relação ao lantânio.

Os espectros referentes ao La 4d para as perovskitas substituídas são apresentadas na Figura 6.21. Os espectros referentes às amostras contendo 5 e 25% de cério apresentaram perfis semelhantes com contribuições das componentes La4d centradas em 100,6 e 103,6 eV atribuídas ao La^{3+} pertencente à rede da perovskita (NATILE, 2007). O espectro para a amostra contendo 5% de estrôncio (La95Sr5) referente ao La 4d apresentou pico com componentes em 101,15, 104,02 e 106,90 eV característicos de La^{3+} pertencente à rede da perovskita, traços de La_2O_3 segregados na superfícies da perovskita e La^{3+} ligados a íons carbonatos, respectivamente (NATILE, 2007). A adição de 25% de estrôncio deslocou esse pico para valores de energia de ligação mais elevados e as componentes em 105,01 e 108,38 eV são atribuídas, essencialmente, a espécies de lantânio segregadas como La_2O_3 (103,0 eV), $\text{La}(\text{OH})_3$ (106,1 eV) e ou espécies carbonatadas (NATILE, 2007).

Os espectros referentes ao Ce 4d são apresentados na Figura 6.22. A perovskita La95Ce5 apresentou perfis para o Ce 4d característico de Ce^{4+} com picos mais intensos relacionados ao duplete 887,67-896,63 eV. A baixa resolução dos picos é atribuída à pequena concentração de cério, presente nesta amostra. Com o aumento do teor de 5 para 25% de cério foram obtidos espectros de XPS mais bem definidos e, novamente, picos típicos de Ce^{4+} atribuídos à rede da perovskita como também à espécies CeO_2 segregados (WEN, 2007). O espectro referente ao CeO_2 é detalhadamente discutido no estudo publicado por HOLGADO et al. (2000) e, comparando os perfis referente ao Ce^{3+} e Ce^{4+} , pode-se descartar a presença de Ce^{3+} na superfície destas perovskitas contendo cério. Estes resultados evidenciam que o cério é inserido na rede da perovskita essencialmente na forma de Ce^{4+} , não sendo usual encontrar Ce^{3+} solubilizado na matrix da estrutura perovskita.

Os espectros referentes ao Sr 3d_{5/2} são apresentados na Figura 6.23. A perovskita La95Sr5 apresentou perfis para Sr 3d característico de Sr^{2+} com componentes em 132,51 e 134,96 eV. A primeira componente é atribuído à presença de Sr^{2+} ocupando camada e/ou uma subcamada SrO_{2-x} da rede da perovskita enquanto o componente com maior energia de ligação está associado à presença de carbonato superficial, provavelmente gerado pela exposição ao CO_2 do ar atmosférico (KUHN, 2007). A

adição de 25% de estrôncio deslocou estes picos para maiores energias de ligação e a deconvolução destes picos geraram duas componentes em 135,98 e 137,74 eV que são atribuídos, essencialmente, a espécies de estrôncio ligado a carbonatos. Este carbonato pode ser oriundo da exposição ao ar como também da decomposição incompleta do citrato, como pôde ser comprovado por outras técnicas.

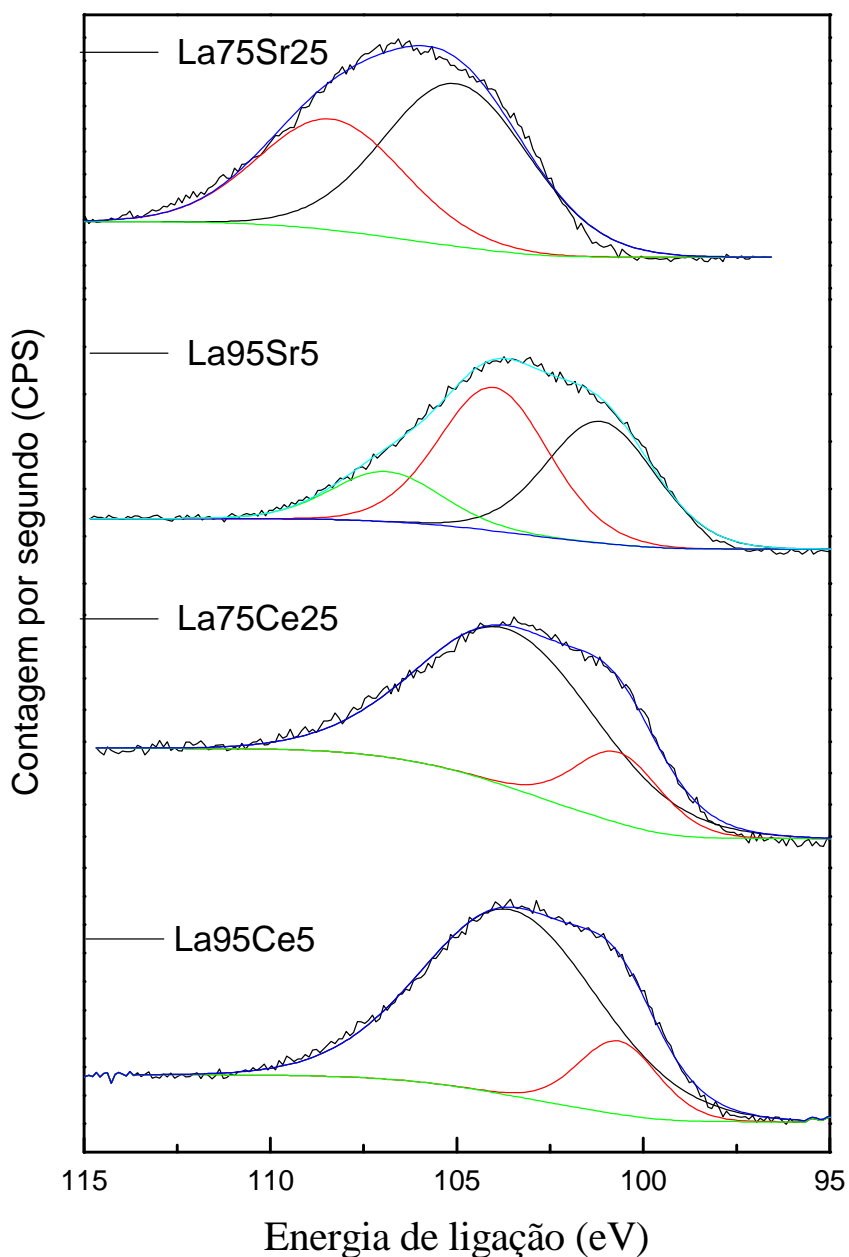


Figura 6.21. Espectro de XPS para La 4d para as perovskitas substituídas.

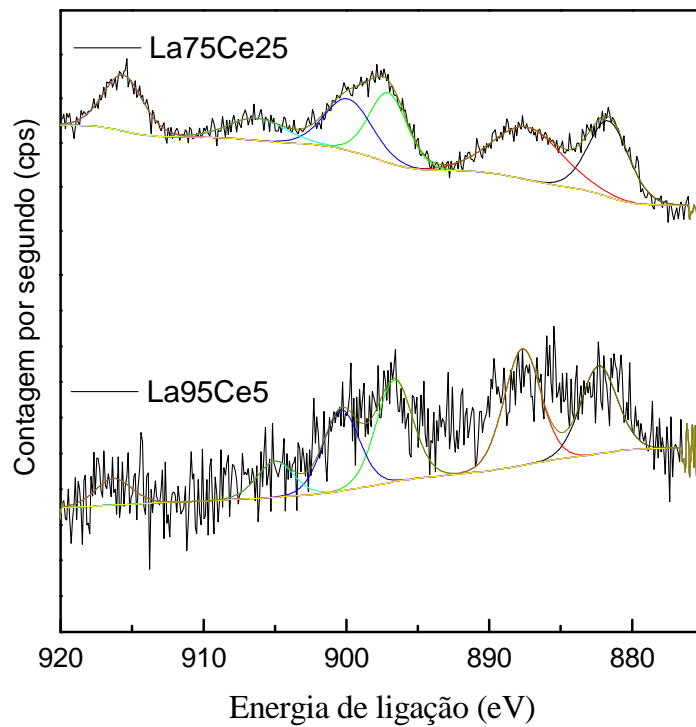


Figura 6.22. Espectro de XPS para Ce 4d.

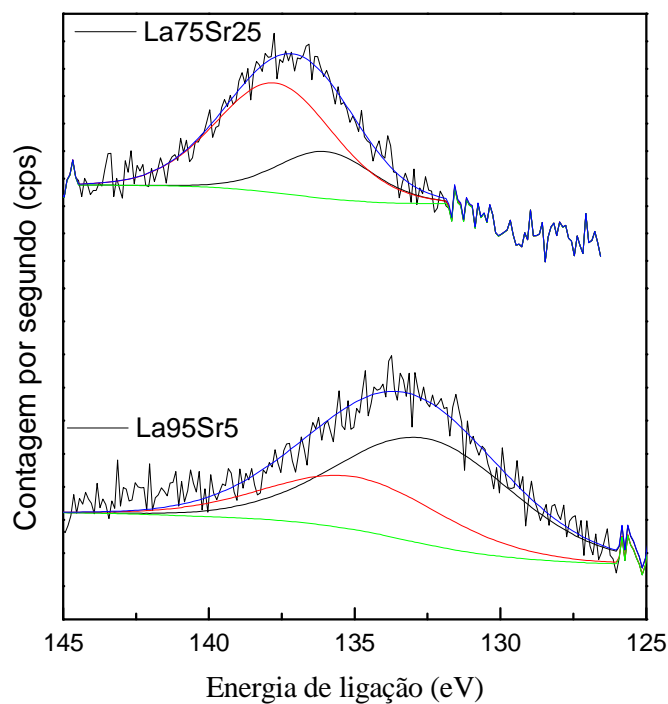


Figura 6.23. Espectro de XPS para o Sr 3d.

Os espectros referentes ao Co $2p_{3/2}$ são apresentados na Figura 6.24. O espectro da amostra La95Ce5 possui duas componentes, com picos centrados em 779,80 e

794,78 eV atribuídos, unicamente, ao cobalto Co^{3+} . A adição de 25% de cério em relação ao lantânio não alterou, significativamente, essas energias de ligação, se comparadas com a amostra contendo 5% de cério. Estes picos podem estar associados às espécies de Co^{3+} pertencente à rede da perovskita e/ou Co_3O_4 segregados na superfície, que apresentam pico característico centrado em 780,3 eV (GUO, 2008). Outros estados de oxidação diferentes do Co^{3+} não são facilmente discriminados devido à complexidade do espectro, uma vez que as energias de ligação não são muito diferentes. No entanto, para esta amostra, a presença de Co^{2+} pode ser descartada, uma vez que os picos satélite na faixa de 785-788 eV não são observados (WEN, 2007; HUESO *et al.*, 2008).

Os espectros referentes ao Co $2p_{3/2}$ para as amostras contendo estrôncio são apresentados na Figura 6.24. A amostra La95Sr5 apresentou um pico com duas componentes centrados em 794,74 e 779,74 eV que são atribuídas à presença de Co^{3+} , similar aos espectros obtidos para as amostras contendo 5 e 25 % de cério. Nestas amostras também é verificado a ausência de espécies Co^{2+} evidenciado pela inexistência de pico satélite em 785-788 eV (WEN, 2007, HUESO, 2008). A adição de 25% de estrôncio deslocou este pico para maiores energias de ligação indicando que a substituição foi efetiva em modificar quimicamente o cobalto na superfície. A componente a 797,84 eV é atribuída a formação de Co^{3+} octaédrico na superfície do óxido enquanto a componente em 782,48 eV evidencia formação de estados de oxidação mais elevados para o cobalto, possivelmente Co^{4+} (WANG, 2000; KUHN, 2007).

Os espectros referentes ao O 2p para as perovskitas substituídas são apresentadas na Figura 6.25 e estes evidenciam informações adicionais a respeito do ambiente químico da superfície. Os picos referente ao O 2p para a amostra La95Ce5, após deconvolução, apresentaram componentes centrados em 528,34 eV que foram atribuídos à espécies de oxigênio pertencentes à rede da perovskita e componente em 530,38 eV que pode ser atribuída a espécies em estrutura tipo óxido segregado (HUESO, 2008). Como o espectro de DRX não evidenciou padrão de segregação para óxidos de nenhuma espécie, atribui-se este último pico ao oxigênio ligado a cobalto ou cério terminal na superfície da perovskita. O aumento do teor de cério para 25% não alterou significativamente estes picos indicando que a adição de cério não alterou

significativamente a natureza da fase ativa. O pico centrado em 530,41 eV pode estar associado à segregação além do CeO_2 , bem como de Co_3O_4 (HUESO *et al.*, 2008).

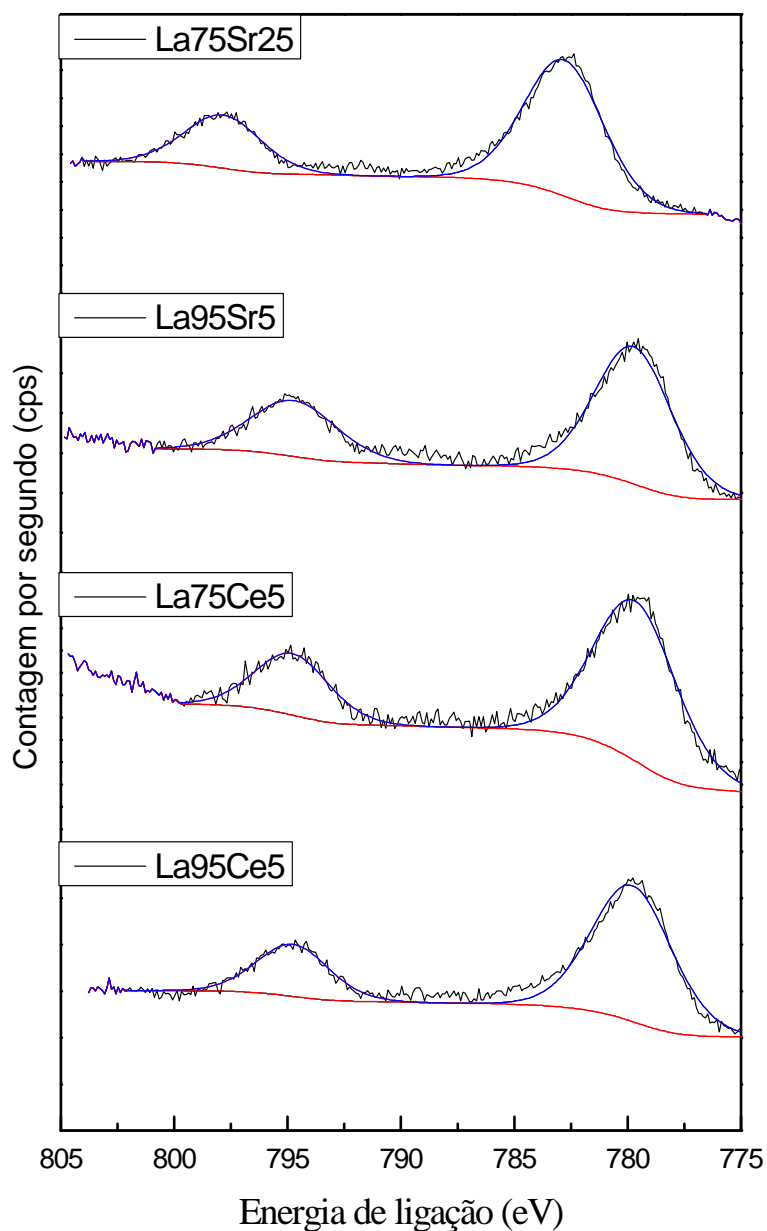


Figura 6.24. Espectro de XPS para o Co 2p de todas as perovskitas.

Os picos referente ao O 2p para a amostra La95Sr5, após deconvolução, apresentaram componentes centrados em 528,58 eV que foram atribuídos às espécies de oxigênio pertencentes à rede da perovskita (HUESO *et al.*, 2008) e componente em 531,38 eV que pode ser atribuído a espécies segregadas, possivelmente Co_3O_4 . O aumento do teor de estrôncio para 25% alterou significativamente estes picos indicando

que estas espécies de oxigênio estão associadas à rede da perovskita (531,48 eV) bem como espécies segregadas e carbonatadas (533,83 eV).

HUESO *et al.*(2008), citando outros autores, apresentaram um trabalho envolvendo XPS para a perovskita $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ e oxidação de carbono superficial e mostrou que a energia de ligação das diferentes espécies de oxigênio na superfície esta associada às espécies como oxigênio da rede da perovskita, óxidos segregados, carbonatos e oxigênio em baixo estado de coordenação. A Figura 6.26 representa os perfis obtidos por estes autores e foram tomados como referencia pra interpretação dos resultados acima.

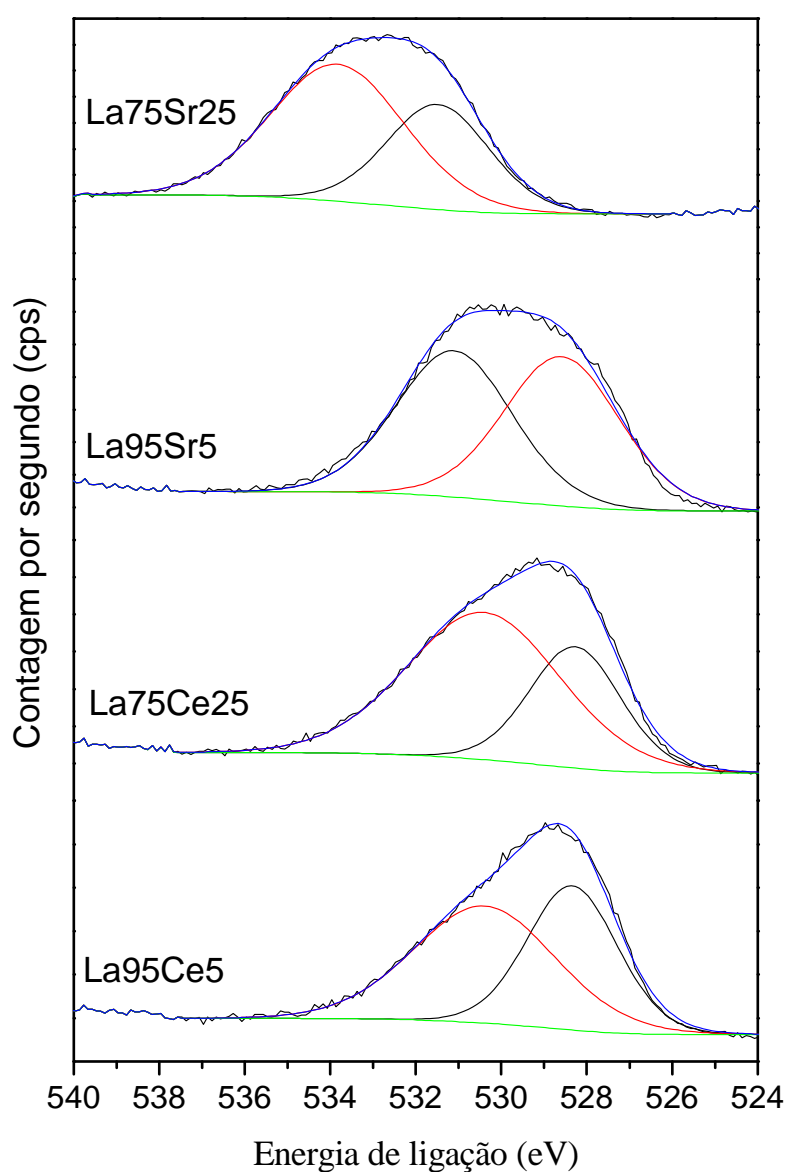


Figura 6.25. Espectro de XPS referente ao O 2p para todas as perovskitas.

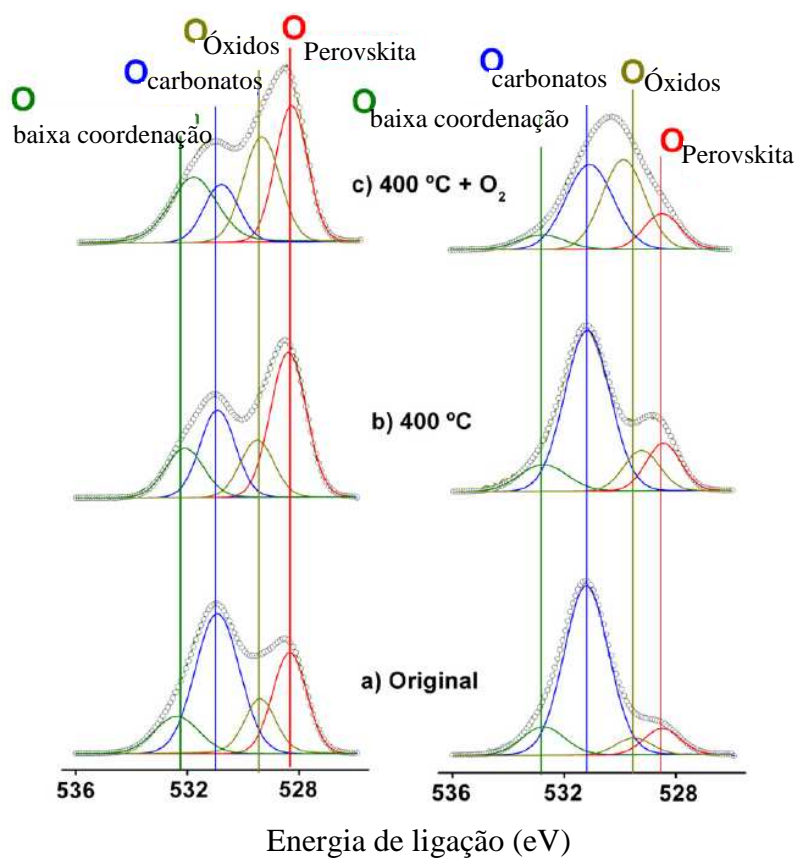


Figura 6.26. Espectros XPS para a perovskita $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3,8}$ referente ao O 1s antes e após moagem com carbono a diferentes tratamentos: (a) espectros das amostras originais, (b) após aquecimento a 400 °C no vácuo, (c) após o aquecimento a 400 °C na presença de oxigênio (HUESO *et al.*, 2008).

Os espectros referentes ao C 1s superficial são apresentados na Figura 6.27 para as amostras substituídas. A análise química de carbono superficial por XPS está quase sempre associada à contaminação por compostos orgânicos oriundos da contaminação do meio. Os perfis do C 1s indicaram a presença de duas componentes para as amostras $\text{La}_{95}\text{Ce}_5$, $\text{La}_{75}\text{Ce}_{25}$ e $\text{La}_{95}\text{Sr}_5$. A primeira componente em 284,5 eV está associada a contaminação do meio e foi tomada como referência. A segunda contribuição, em valores de energia de ligação mais elevadas está associada a carbonato adsorvido (NATILE, 2007). A amostra com 25% de estrôncio apresentou um pico em que foi atribuído à presença de carbonato provavelmente resultante da decomposição incompleta do material de partida (citrato).

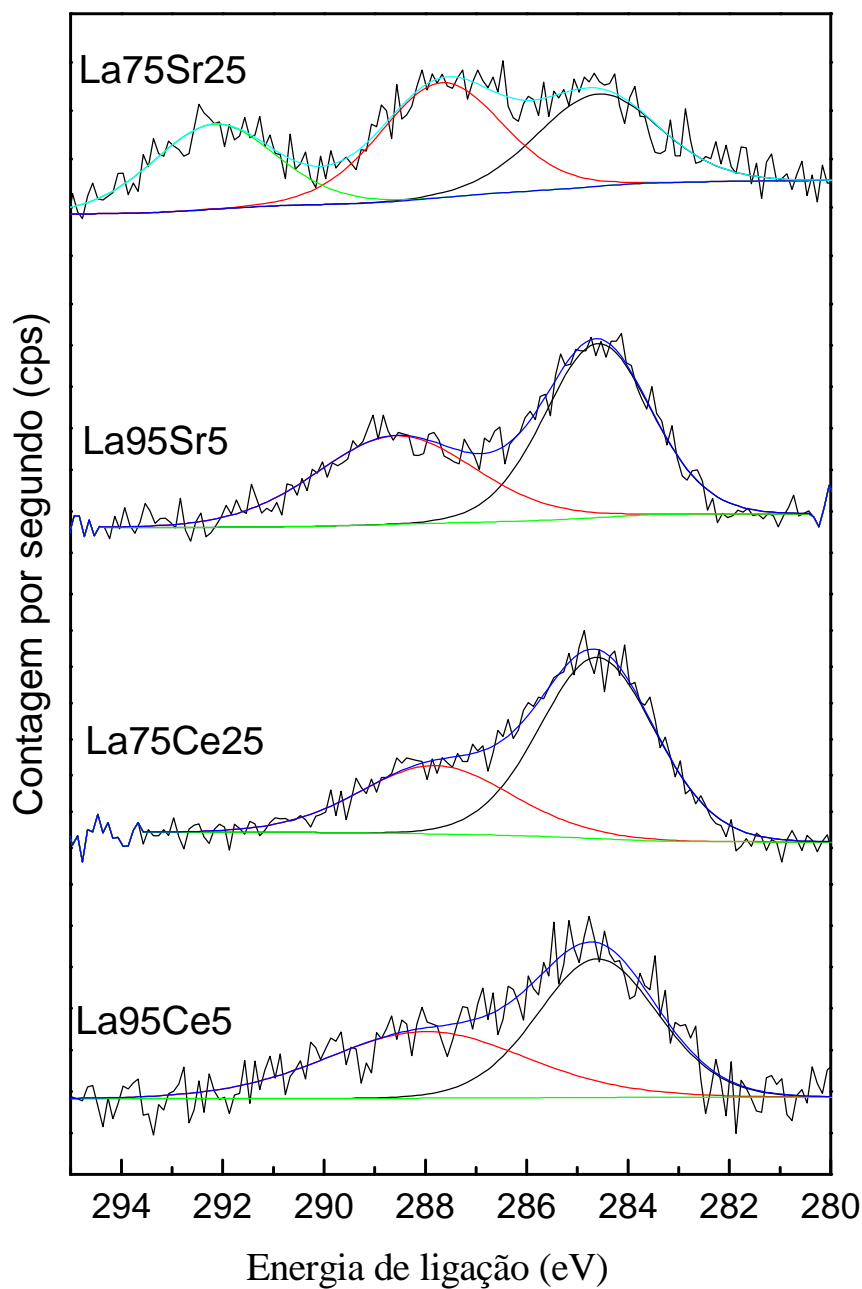


Figura 6.27. Espectro de XPS referente ao C 1s para todas as perovskitas.

A quantificação das espécies, levando-se em conta a área das componentes de cada pico e o fator de sensibilidade de cada espécie química que compõe a superfície, é apresentada na Tabela 6.10. Os resultados indicam que a superfície das perovskitas sintetizadas é bastante enriquecida com lantânio e que a relação La/Co difere substancialmente do interior do sólido. As substituições isoestruturais promovidas,

independente do substituinte, não alteraram significativamente a composição superficial em relação ao cobalto.

Tabela 6.9. Valores de energia de ligação (eV) para as perovskitas.

Amostra	O 2p	La 3d	Co 2p	Ce 3d	Sr 3d
LaCoO₃	531,19	104,59	781,39	—	—
La95Ce5	528,34	100,68	779,80	882,32	
	530,38	103,57	794,76	887,67	
				896,64	
				900,37	—
				904,98	
La75Ce25	528,34	100,61	794,77	881,63	
	530,41	103,61	779,65	887,33	
				897,05	—
				889,87	
				906,22	
La95Sr5	528,58	101,15	794,74		132,51
	531,10	104,02	779,74	—	134,96
		106,90			
La75Sr25	531,48	105,01	782,48	—	135,98
	533,83	108,38	797,84		137,74

Tabela 6.10. Composição superficial das perovskitas substituídas.

Amostra	La	Co	Ce	Sr	C	O	$\frac{La}{Co}$	$\frac{La}{Sub.}$	$\frac{Co}{Co + Sub. + La}$
La95Ce5	22,50	7,27	1,12	-	14,36	54,73	3,09	20,00	0,23
La75Ce25	13,14	5,38	3,50	-	25,01	53,00	2,44	3,80	0,24
La95Sr5	19,42	5,74	-	3,71	20,21	54,63	3,38	5,23	0,19
La75Sr25	17,92	6,41	-	2,67	19,49	56,16	2,79	6,70	0,24

Sub.=substituinte (Ce ou S r)

6.3. Atividade catalítica dos óxidos tipo perovskita

A atividade dos óxidos sintetizadas pelo método citrato foram avaliadas por DRIFTS e TPSR e testes catalíticos, sempre os sólidos pré-tratados em atmosfera inerte visando a empregabilidade do material na forma oxidada.

6.3.1 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)

Os Experimentos de DRIFTS foram realizados para as amostras LaCoO_3 , $\text{La}_{95}\text{Ce}_5$ e $\text{La}_{75}\text{Ce}_{25}$. Estes experimentos visaram avaliar a reatividade destes catalisadores frente a diferentes atmosferas gasosas envolvendo os gases CO , O_2 e H_2 bem como monitorar as reações da combinação destes gases. Estes reagentes, intermediários e os produtos da reação destes apresentam bandas características e a presença ou não destes possibilitou inferir sobre o mecanismo de reação.

Sendo assim, bandas possíveis podem ser detectadas como CO em fase gasosa em 2140 cm^{-1} (JIANG *et al.*, 2001), CO adsorvido na superfície do catalisador em $2000\text{--}2050\text{ cm}^{-1}$ (HEAL *et al.*, 1978; RAO *et al.*, 1988), CO_2 em fase gasosa 2340 cm^{-1} (RYGH *et al.*, 2000), CH_x adsorvido em 2880 a 2965 cm^{-1} (BRADFORD e VANNICE, 1999) espécies carbonatadas 1300 e 1350 cm^{-1} (SCHMAL *et al.*, 2006), CH_4 em fase gasosa em 3014 e 1305 cm^{-1} (BUSCA *et al.*, 1987), hidroxilas (DAVYDOV, 1990, MARCOS, 2001) e água em 3500 cm^{-1} (DAVYDOV, 1990, MARCOS, 2001).

Os experimentos envolvendo a amostra LaCoO_3 são apresentados na Figura 6.28.1-6. Inicialmente, a amostra foi submetida a uma carga reacional composta de CO , O_2 e H_2 na proporção 1/1/2 a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados indicaram que após 5 minutos de reação há presença de CO_2 em fase gasosa e água. Após 15 minutos de reação, verificou-se o mesmo perfil de espectro indicando que todo o CO reagiu e que esta reação se processa rapidamente. Além disso, foi possível identificar ombros em torno de 3700 cm^{-1} característico de hidroxilas superficiais resultantes da oxidação de hidrogênio. Os resultados indicaram que a limpeza com hélio foi efetiva para remover os produtos formados em fase gasosa e na superfície do catalisador.

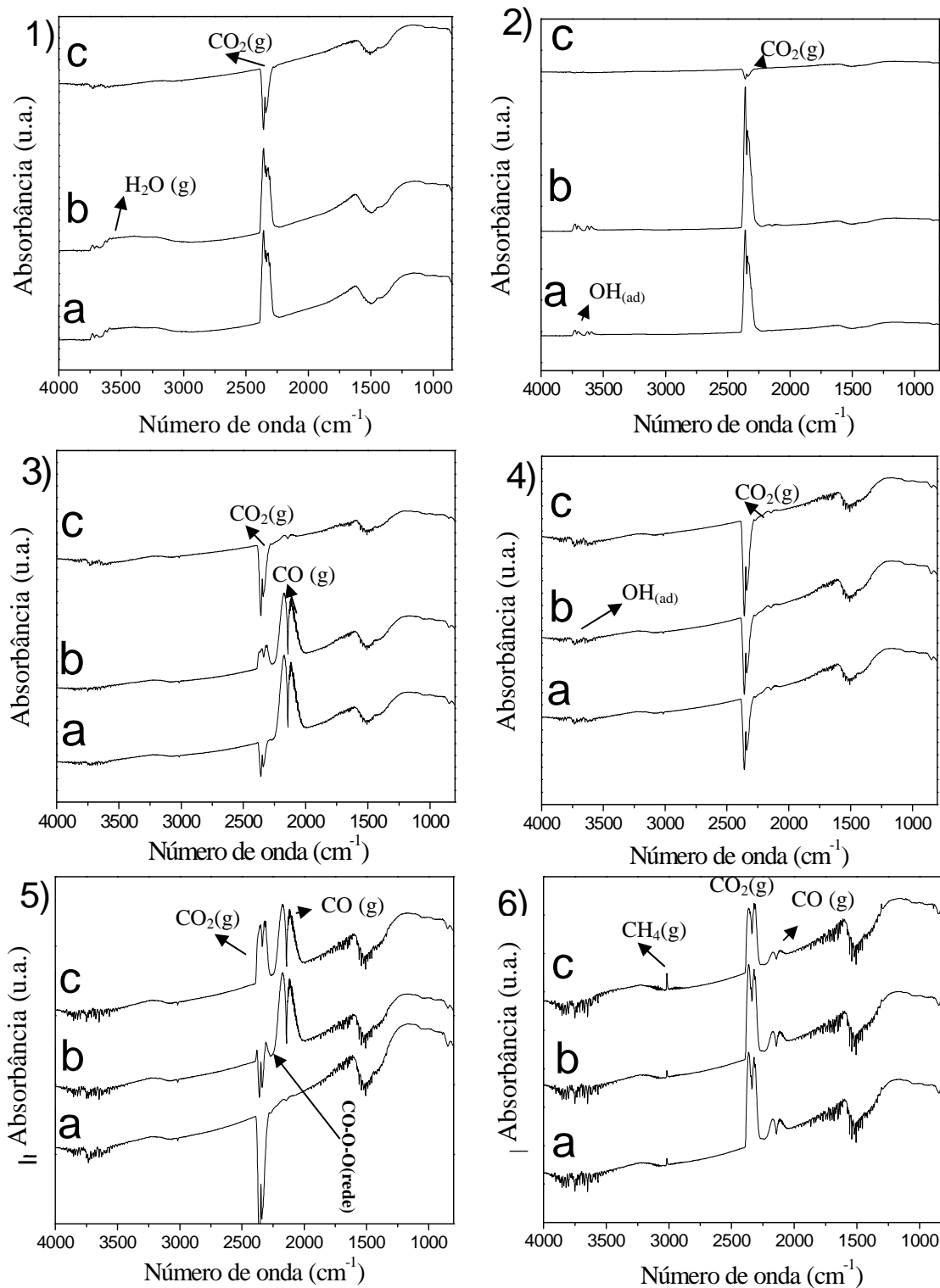


Figura 6.28. Espectros de DRIFTS para a amostra LaCoO_3 . **1)** C.F. $\text{H}_2+\text{O}_2+\text{CO}$ a) 5', b) 30' e c) F. He-15', **2)** C.F. O_2+CO a) 5', b) 15' e c) F. He-15', **3)** C.F. CO a) 1', b) 15' e c) F. He 15', **4)** C.F. O_2 pós etapa 3 a) 1', b) 15' e c) F. He 15' **5)** a) C.F. O_2 - 5', b) C.F. CO pós 5a-1' e c) C.F. CO pós 5a -15' e **6)** C.F. $\text{CO} + \text{H}_2$ a) 1', b) 5' e c) 15'. Em que: C.F. = Câmara Fechada e F= Fluxo.

O segundo experimento envolveu apenas a oxidação do CO, sem a presença de hidrogênio. Para o experimento 2 os resultados indicaram que a reação de oxidação do CO se processa rapidamente e que em 5 minutos todo o CO foi convertido a CO₂. Os resultados indicaram a presença de hidroxilas na superfície da amostra, provavelmente oriunda de água da carga de alimentação. A etapa C indicou que uma limpeza com He por 30 minutos foi efetiva para remover estes compostos.

Os experimentos envolvendo apenas a exposição do catalisador ao CO são apresentados na Figura 6.28.3a-c. Os resultados indicaram após 1 minuto de exposição ao CO é verificado apenas CO em fase gasosa e que, após 15 minutos de reação há formação de banda em 2350 cm⁻¹ que é característico de CO₂ em fase gasosa.

Estes resultados indicam que o CO, sendo um redutor forte, reage com oxigênio da rede da perovskita podendo levar à redução superficial de cobalto. Entretanto não há indicação de CO adsorvido na superfície do catalisador indicando que esse processo acontece rapidamente dificultando a detecção eventual da formação de intermediário. Após limpeza com hélio por 30 minutos se verifica banda pouco intensa referente ao CO em fase gasosa.

O próximo experimento, descrito como 4, envolveu a avaliação da reoxidação da perovskita pela exposição de oxigênio gasoso puro. Os resultados indicaram que nenhum CO remanescente foi detectado e nem produtos da reação deste sugerindo que a natureza da adsorção do CO em sítios de oxigênio é fraca. Os perfis de adsorção e limpeza são semelhantes.

O experimento seguinte (5) envolveu exposição do catalisador previamente reoxidado ao CO e os resultados indicaram que, após 1 minuto de exposição, houve formação de uma banda com perfil atípico em 2350 cm⁻¹ característico de formação do composto precursor de CO₂ e que, após 15 minutos de reação, houve formação de banda típica de formação CO₂, nesta mesma faixa do espectro. Esses resultados sugerem que a reoxidação do CO foi efetiva e que o CO se adsorve preferencialmente nestes sítios formado um complexo do tipo CO-O-O_(rede da perovskita) (DAVYDOV *et al.*, 1990).

O último experimento envolvendo este catalisador foi proposto pra verificar o nível de redução quando submetido a atmosfera redutora e sem processo de reoxidação. Os resultados, apresentados na Figura 6.28.6a-c, indicaram a existência de bandas

típicas de formação de CO₂ e bandas típicas de formação de composto CH₄ em fase gasosa (3014 cm⁻¹). Estes resultados indicam que a exposição de atmosfera puramente redutora é capaz de reduzir o catalisador a cobalto zero que catalisa estas reações de metanação. Este resultado sugere que o O₂, presente na carga, reoxida as espécies de cobalto sendo esse ciclo redox fundamental para a atividade deste catalisador na reação SELOX.

Estes experimentos, descritos na Figura 6.28.1-6, descartam a possibilidade da reação de oxidação seletiva do CO em catalisadores de óxidos tipo perovskita ocorrer por um mecanismo de Langmuir- Hinshelwood. Esta constatação é verificada pela inexistência adsorção de ambas as espécies CO e O₂ na superfície do catalisador.

Os mesmos experimentos foram realizados para as amostras contendo 5% de cério em relação ao lantânio. Nestes experimentos o tempo de aquisição do espectro foi reduzido para 1 minuto de reação, após o fechamento da câmara. Os resultados são apresentados nas Figuras 6.29.1-6.

A exposição do catalisador L95Ce5 à mistura reacional composta de H₂, CO e O₂, após 1 minuto de reação, indicaram a presença de uma banda larga em 3500 e 1600 cm⁻¹ atribuídos à presença de grupos hidroxila da água. Os resultados revelaram também a existência de uma banda em 2340 cm⁻¹, característico de CO₂ em fase gasosa e uma banda deformada em 2200 cm⁻¹, atribuída ao CO fracamente adsorvido. Em relação à amostra LaCoO₃ se verificou que a inserção de 5% de cério favoreceu, concomitantemente, a oxidação do CO e do hidrogênio sugerindo que o cério interfere no mecanismo da reação.

O segundo experimento, em que não há participação de hidrogênio na carga reacional, é apresentado na Figura 6.29.2. Os resultados indicaram formação de água após 1 minuto de reação. Esta água pode ser oriunda de carga de alimentação, presente na linha em baixa concentração. Uma limpeza com 40 mL de hélio foi promovida e o espectro não detectou a presença de água.

O terceiro experimento envolvendo somente a exposição ao CO indicou a presença de CO em fase gasosa e formação de CO₂. Os resultados indicaram, também, a formação de hidroxila e metano. Este fato sugere que há adsorção de hidrogênio na superfície do catalisador e este é a fonte de hidrogênio para a metanação. Entretanto,

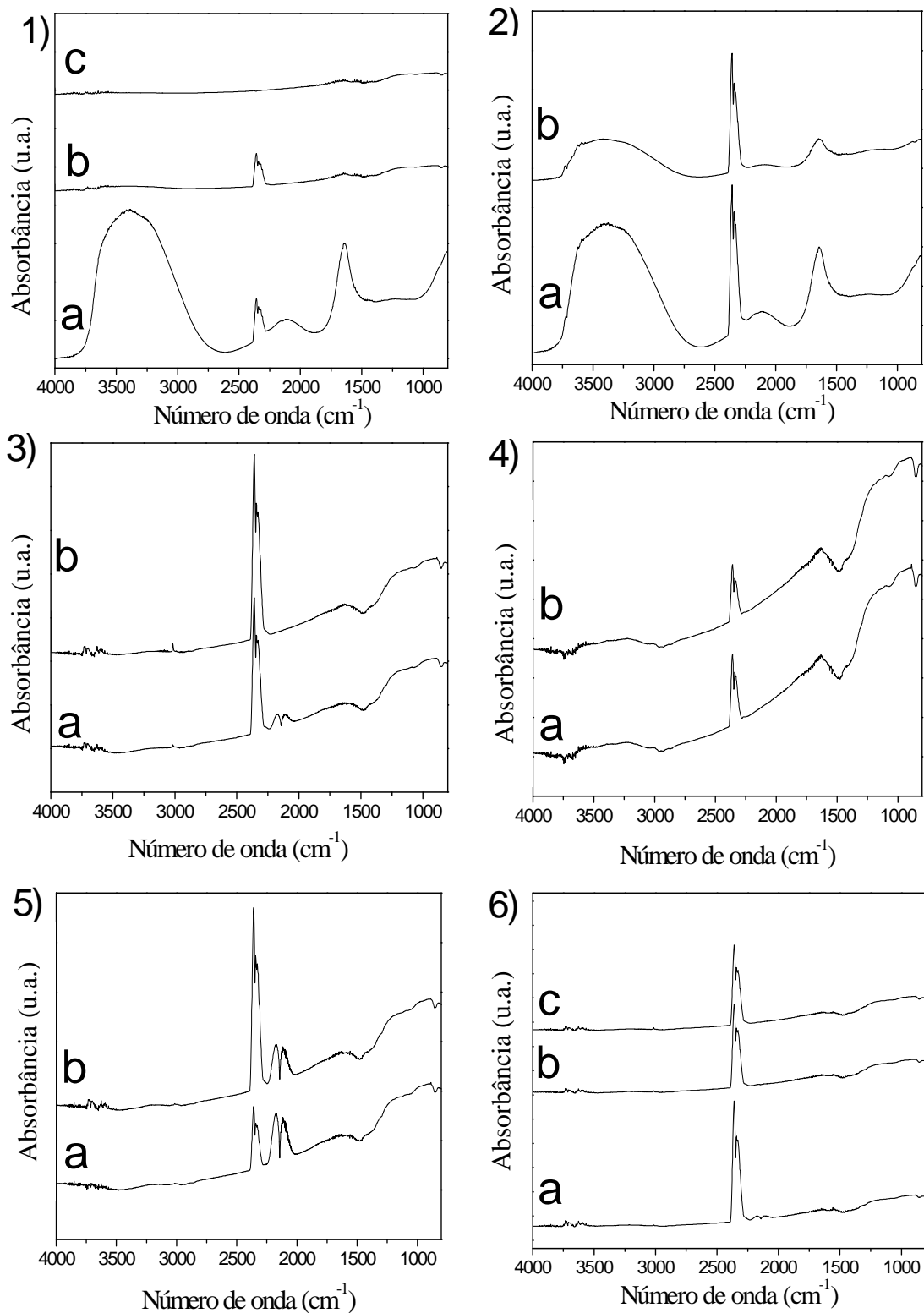


Figura 6.29. Espectros de DRIFTS para a amostra La95Ce5. **1)** C.F. H₂+O₂+CO a) 1', b) 15' e c) F. He-15', **2)** C.F. O₂+CO a) 1', b) 15' e c) F. He-15', **3)** C.F. CO a) 1', b) 10', **4)** C.F. O₂ pós etapa 3 a) 1', b) 15', **5)** C.F. CO pós etapa 4 a) 1' e b) 10' **6)** C.F. CO + H₂ a) 1', b) 2' e c) 4'. Em que: C.F. = Câmara Fechada e F= Fluxo.

não há banda em 2100 cm^{-1} característico de CO adsorvido no catalisador o que indica que o mecanismo, para este catalisador, não pode ser descrita unicamente por um único mecanismo de reação.

A reoxidação pela exposição ao O_2 puro do catalisador apresentou uma banda em 3500 cm^{-1} indicando a formação de água pela oxidação do hidrogênio residual na superfície do catalisador como pode ser verificado no espectro 6.29.4. Após 10 minutos de reação, o perfil do espectro não se altera sugerindo que não há CO adsorvido na etapa anterior e nem produto de reação deste. Os resultados também indicaram formação de CO_2 em fase gasosa.

A exposição do catalisador ao CO, após experimento 4, indicaram formação apenas de CO_2 em fase gasosa resultante da reação com oxigênio da rede da perovskita. Os espectros indicaram existência de pequena banda em 3500 cm^{-1} atribuídos à presença de hidroxilas. Não foi verificada a formação de metano e estes resultados indicaram que a reoxidação promovida foi eficiente para oxidar o catalisador quando submetido ao CO puro.

O experimento 6 indicou que a exposição do catalisador à carga CO, O_2 e H_2 levou à rápida conversão do CO a CO_2 e não há indicação de formação de água e metano. Estes resultados indicam que houve uma modificação na natureza dos sítios pela exposição a diferentes cargas reacionais e que o oxigênio atua no ciclo redox favorecendo a reação SELOX.

A mesma série de experimentos foi conduzida para a amostra contendo 25% de cério e os resultados são apresentados nas Figura 6.30.1-6. Os resultados indicaram que para o primeiro experimento, em que se utiliza uma carga reacional composta de CO, H_2 e O_2 é obtido um perfil semelhante à amostra contendo 5% de cério, sugerindo que o cério tem participação na formação de água quando submetida a essa mistura reacional. Após 15 minutos de reação não há indicação de formação de água e presença de CO em fase gasosa. A limpeza com hélio foi efetiva para eliminar todos esses compostos.

A reação de oxidação do CO, descrita no gráfico 6.30.2, indica que também para este catalisador há formação de água. Após 1 minuto de reação uma pequena banda 2340 cm^{-1} indica a presença de CO em fase gasosa e após 10 minutos de reação, todo o CO reage.

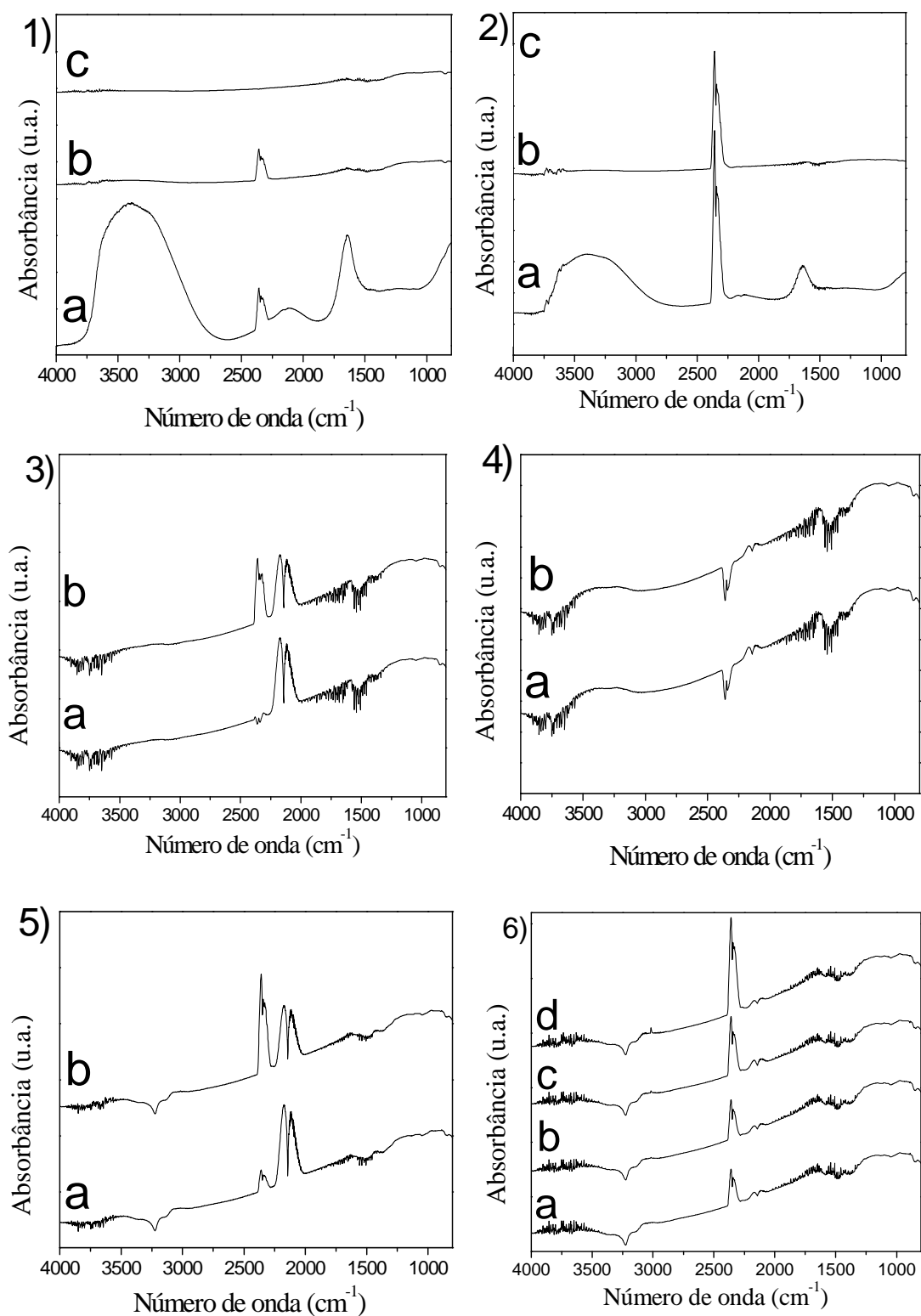


Figura 6.30. Espectros de DRIFTS para a amostra La75Ce25. **1)** C.F. H₂+O₂+CO a) 1', b) 15' e c) F. He-15', **2)** C.F. O₂+CO a) 1', b) 15' e c) F. He-15', **3)** C.F. CO a) 1', b) 10', **4)** C.F. O₂ pós etapa 3 a) 1', b) 15', **5)** C.F. CO pós 4 a) 1' e b) 10' **6)** C.F. CO + H₂ a) 1', b) 2' e c) 4'. Em que: C.F. = Câmara Fechada e F= Fluxo.

Após essa etapa foi feita uma limpeza com hélio, por 30 minutos, e foi verificada a remoção de compostos em fase gasosa e adsorvido no catalisador.

O experimento envolvendo a exposição ao CO puro é apresentado na Figura 6.30.3. O espectro para este experimento indicou que após 1 minuto de reação há uma banda em 2350 cm^{-1} que é a mesma região do CO_2 . Entretanto, o perfil é diferente da banda de CO_2 sugerindo que possivelmente há formação de um intermediário do CO ao oxigênio pré-adsorvido na etapa anterior ou no próprio oxigênio da rede. Não há indicação de formação de água e metano como foi verificado para a amostra La95Ce5. Este fato indica que não há hidrogênio adsorvido em etapas anteriores na superfície do catalisador. Estes eventos também mostram que este catalisador é mais resistente à redução mesmo ao se utilizar CO puro a $200\text{ }^\circ\text{C}$.

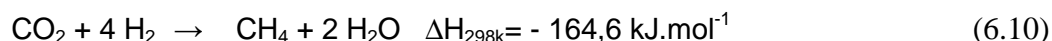
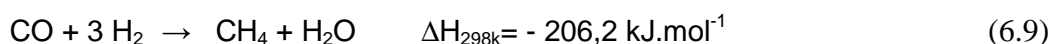
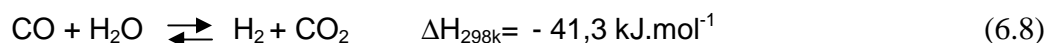
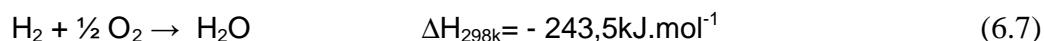
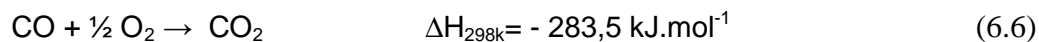
A reoxidação da superfície não indicou presença de CO_2 como pode ser verificado no gráfico 6.30.4. Os perfis indicaram que não há resquícios de CO adsorvido na etapa anterior. A exposição novamente ao CO para este catalisador reoxidado indica formação de CO_2 após 1 minuto de reação e após 10 minutos de reação a quantidade de CO_2 aumenta e a de CO diminui indicando reação com oxigênio da rede.

A última etapa envolve a exposição do catalisador à atmosfera CO, H_2 e O_2 descrita na gráfico 6.30.6a-b. Os perfis do espectro indicam unicamente da reação de oxidação do CO. Não foi observado bandas na região de 3500 cm^{-1} indicando que a reação de oxidação de hidrogênio não foi favorecida. Após esta etapa, o oxigênio foi retirado da carga reacional. Os resultados da exposição a esta atmosfera é apresentado na Figura 6.30.6c-d. Estes resultados indicaram formação de metano após 10 minutos de exposição e este fato evidencia o papel do oxigênio no mecanismo desta reação.

6.3.2 Reação superficial à temperatura programada (TPSR)

Os resultados de TPRS de todas as perovskitas são apresentados nas Figuras 6.31-37. Estes experimentos visam estudar a reatividade dessas perovskitas na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono (equação 6.6), assim como também verificar

a ocorrência e o efeito de reações paralelas como: a reação de oxidação de hidrogênio (equação 6.7), reação de Shift (Equação 6.8) e reações de formação de metano (equações 6.9-10).



Inicialmente foram realizados testes em branco, sem catalisador, com o intuito de verificar possíveis reações em fase gasosa em função do aumento da temperatura. O perfil de TPSR (Figura 6.31) indica que o aumento da temperatura favorece formação de água através da reação descrita pela equação 6.8 em temperatura superior a 350 °C. Não há indicação de formação de CO₂ pela reação de oxidação do CO podendo haver formação, a baixas concentrações, cuja detecção esta abaixo da sensibilidade do espectrômetro de massas. Este resultado indica que o processo é eminentemente catalítico.

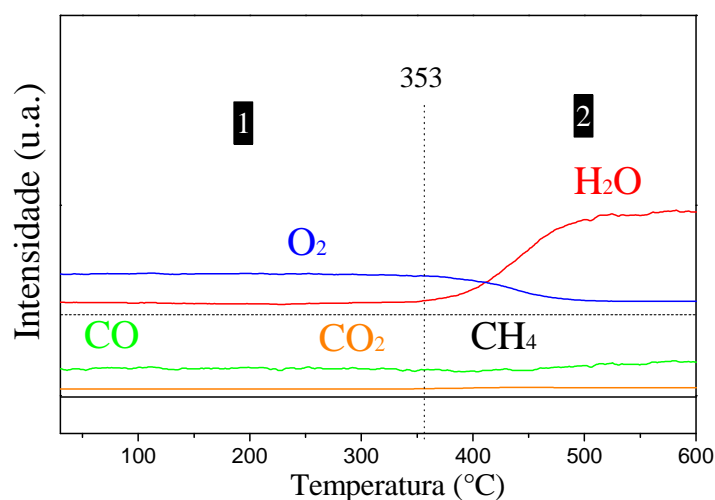


Figura 6.31. Teste em branco utilizando carga reacional de 1% CO, 1% O₂, 60% H₂ e balanço de He.

Os perfis de TPSR de todos os catalisadores podem ser divididos em três grandes regiões descritas como ❶, ❷ e ❸:

❶ Esta região corresponde à reação de oxidação seletiva do CO – Verifica-se, nesta região, a formação de CO₂ através da reação descrita por 6.7. A faixa de temperatura que favorece esta reação varia em função do teor de cério e estrôncio adicionado à perovskita:

- ❖ LaCoO₃ - A reação SELOX é favorecida nesta região em temperaturas inferiores a 130°C e nesta região há consumo total de oxigênio indicando que, pela estequiometria, no final desta etapa ocorre a reação de oxidação do hidrogênio. O final desta faixa de temperatura é indicado pela mudança de inflexão na curva do CO₂ o que indica que a formação de água é uma reação competitiva em relação à reação de oxidação do CO. Este é um fato desejável e indica que este catalisador é eficiente para oxidar seletivamente o CO. Estas reações competitivas entre a oxidação do CO e H₂ ocorre em uma temperatura suficientemente baixa, se comparado aos catalisadores substituídos, como pode ser verificado abaixo (Figura 6.32).
- ❖ La95Ce5 – A adição de 5 % de cério na rede da perovskita deslocou essa faixa para temperaturas mais elevadas (162 °C) referente à reação SELOX. Contudo, todas as outras reações indesejáveis também foram deslocadas para temperaturas mais elevadas. Para esta amostra também há consumo total de hidrogênio nesta faixa de temperatura (Figura 6.33).
- ❖ La75Ce25 – Para esta perovskita é verificado que a faixa de temperatura relativo à reação SELOX é deslocado para temperaturas mais elevadas em relação à amostra contendo apenas 5% de cério. O consumo total de oxigênio só se inicia a 100 °C e praticamente não há reação abaixo desta temperatura. Estes resultados indicam que a segregação óxido de cério influencia significativamente na atividade se comparada ao catalisador La95Ce5(Figura 6.34).
- ❖ La95Sr5- Para este catalisador a reação SELOX foi favorecida numa faixa de temperatura de 100 a 220 °C. Há consumo total de oxigênio acima de 220 °C e não há indicação de reação paralela nesta faixa de temperatura (Figura 6.35).

- ❖ La75Sr25- A adição de 25% de estrôncio reduziu esta faixa em 10 °C, se comparado ao TPSR da amostra contendo 5% de estrôncio e o perfil é semelhante para as duas amostras (Figura 6.36).

② Esta região corresponde ao final da etapa em que a reação SELOX é favorecida e início da etapa em que a oxidação do hidrogênio é mais favorável. Nesta região parte do oxigênio que não reagiu com CO reage com hidrogênio e forma água como pode ser visto nos perfis de todos os catalisadores nesta faixa de temperatura. A oscilação do sinal do $m/z = 28$ é atribuída à ocorrência da reação de deslocamento gás-água. Esta reação é favorecida por espécies menos oxidadas de cobalto que são reduzidas em função do aumento da temperatura e a presença de 60% de hidrogênio. A contribuição da reação reversa da reação de deslocamento gás-água, nesta região, é evidenciada pelo decréscimo no sinal do CO_2 e crescimento do sinal do monóxido de carbono.

Alguns autores discutem a contribuição da reação de deslocamento gás-água e metanação em temperatura que variam de 200 a 300 °C utilizando catalisadores do cobalto.

BATISTA *et al.* (2005) publicaram um trabalho envolvendo reação de deslocamento gás-água e metanação para um catalisador de $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pré reduzido a 650°C por 1h. Os resultados comprovaram que a presença de água é ponto crucial em relação à rota de reação. Quando a carga de alimentação opera, na ausência de água, a reação de metanação é efetiva enquanto que, na presença de água, ocorre a remoção de CO através da reação de deslocamento gás-água. Em ambos os casos, altos níveis de conversão de CO (em torno de 90%) foram encontrados. Estas reações são fortemente influenciadas pela presença de dióxido de carbono, particularmente na ausência de água, para o qual a metanação de CO_2 é evidente. Em ambos os casos, alguns de produção adicional de CO é observado.

WOODS *et al.* (2010), investigaram a ocorrência da reação de Shift e metanação para um catalisador 10% CoO_x/Ce na faixa de temperatura de 175-275 °C, utilizando uma carga de 1% de CO_2 e H_2 60%. Os resultados indicaram que a conversão de CO_2 foi de cerca de 4% para temperaturas abaixo de 200 °C, sugerindo a extensão da reação reversa deslocamento de água a gás é desprezível. O aumento da temperatura resulta em

um considerável aumento na conversão de CO₂, chegando a 66% a 275 ° C. Entretanto, os resultados de distribuição do produto sugerem que a maioria do CO₂ foi convertida em CH₄ ao invés de CO, indicando que metanação foi mais favorecida do que a reação de Shift para temperaturas acima de 200 °C.

Assim, em concordância com os resultados obtidos por WOODS *et al.* (2010) resultados indicam também que, durante o experimentos de TPSR para reação SELOX, a atividade da reação RWGS é desprezível. A diminuição observada na concentração de CO₂ e o aumento simultâneo na concentração de CO para a região descrita como 2 é provável devido à reação competitiva da reação de combustão de hidrogênio.

③ O aumento da temperatura favoreceu a formação de metano e o início da formação desta molécula caracteriza o início desta região – A formação de metano ocorre, provavelmente, através da reação descrita como 6.10 e 6.11. Esta reação está associada à estabilidade do cobalto em meio reacional uma vez o cobalto metálico é a fase ativa. A adição de cério e estrôncio influencia na formação de metano e, portanto, interfere na redutibilidade da fase ativa em meio racional. As perovskitas menos substituídas LaCoO₃, La₉₅Ce₅ e La₉₅Sr₅ apresentaram formação de metano em temperaturas que variam entre 330 a 350 °C enquanto as perovskitas com maiores teores de cério e estrôncio, a formação de metano ocorre em temperaturas mais elevadas (380 °C). Esta é uma reação indesejável pela grande quantidade de hidrogênio consumido se comparado à reação de oxidação do hidrogênio. Estes resultados indicam que a 350 °C uma fração do cobalto exposto encontra-se na fase metálica. Estes dados são confirmados por experimentos de TPR, o qual se atribuiu formação de Co⁰ já nos primeiros estágios de redução.

ZHAO *et al.* (2008), utilizando as mesmas condições de reação deste trabalho, verificaram a formação de metano em temperaturas inferiores a 250 °C para catalisadores contendo 10% Co₃O₄ suportados em diferentes materiais como ZrO₂, CeO₂, SiO₂, Al₂O₃ e TiO₂. De um modo geral, se verifica que em materiais a base de cobalto suportado, a formação de metano ocorre nesta faixa de temperaturas.

A ocorrência da reação de interesse, em detrimento às demais, é favorecida à baixa temperatura o que evidencia que a forma mais oxidada da fase ativa (Co³⁺) é o principal requisito para se obter altas conversões e catalisadores mais seletivos. Partindo

deste pressuposto e tendo em vista que os experimentos qualitativos de TPSR indicaram que na faixa de temperatura de 200 °C é alcançada a conversão máxima, para todos os catalisadores.

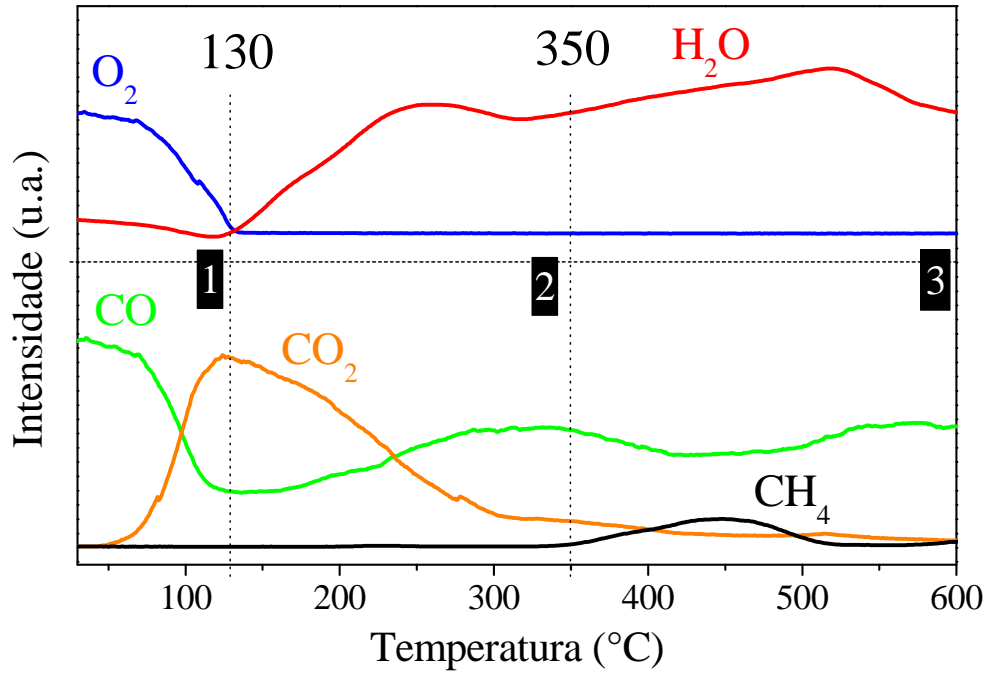


Figura 6.32. Perfis de TPSR para a perovskita LaCoO₃.

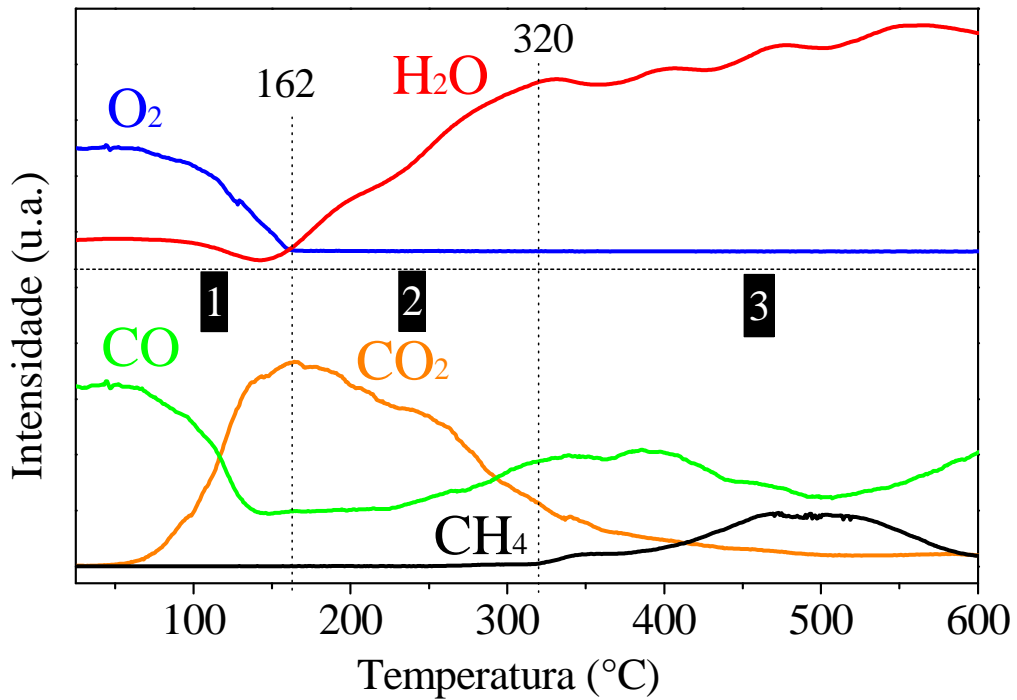


Figura 6.33. Perfis de TPSR para a perovskita La_{0,95}Ce_{0,05}CoO₃.

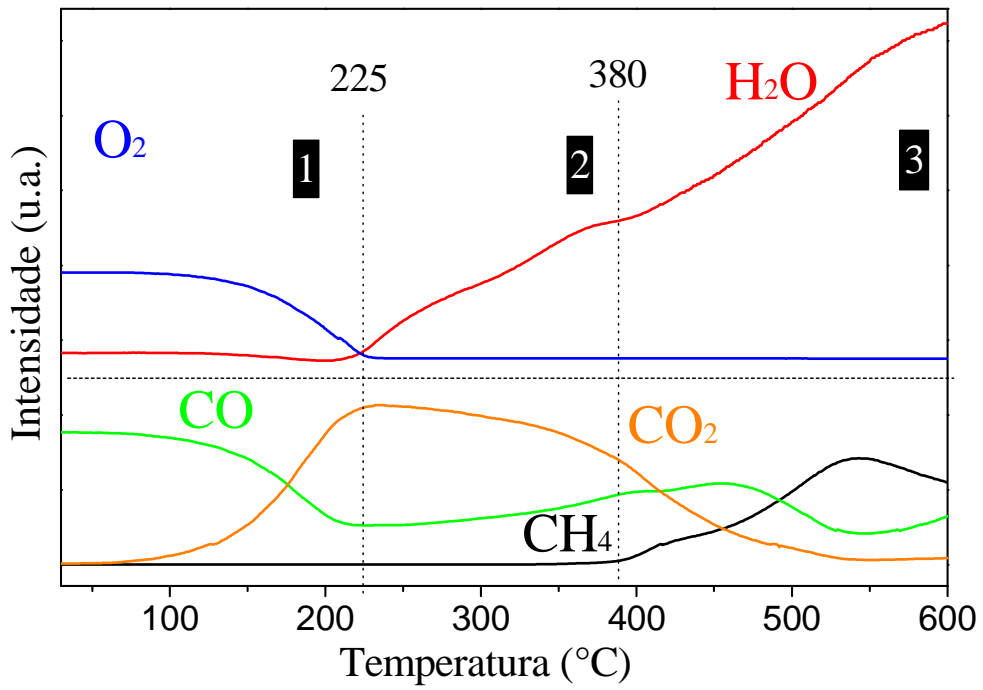


Figura 6.34. Perfis de TPSR para a perovskita $\text{La}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{CoO}_3$.

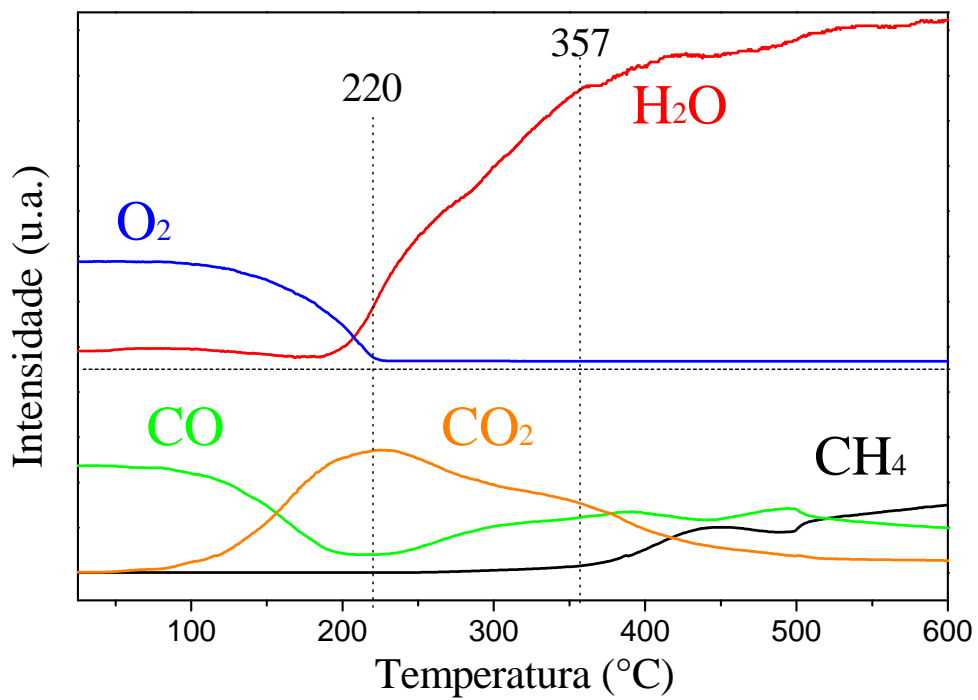


Figura 6.35. Perfis de TPSR para a perovskita $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$.

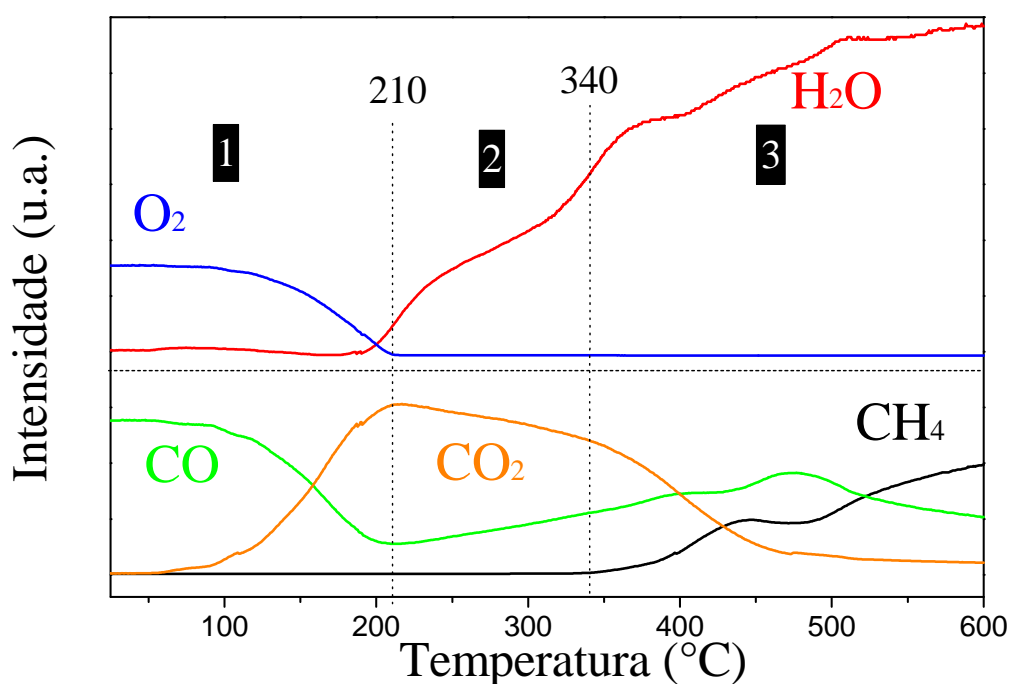


Figura 6.36. Perfis de TPSR para a perovskita $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_3$.

Os testes conduzidos em uma carga de hidrogênio de 60% e operando nesta temperatura é possível prever, com base nos experimentos de TPR o grau de redução real destes catalisadores nesta temperatura? Os experimentos de TPR, utilizando uma carga de 1,59% de hidrogênio indicaram que, a esta temperatura praticamente não há redução dos catalisadores. A sugestão é que o aumento da concentração da carga redutora poderia deslocar os picos de redução para temperaturas mais baixas. Para esclarecer estes fatos um experimento utilizando uma carga de 10% de H_2/He e espectrômetro de massas foi proposto em que as amostras foram previamente tratadas com He utilizando o mesmo procedimento que os experimentos de TPR com detector de condutividade térmica e outro tratamento foi proposto para a mesma amostra previamente tratada com mistura reacional composta por 1% CO , 1% O_2 , 60% H_2 e 38% He a 200°C por 30 minutos. Os resultados são apresentados na Figura 6.37.

Os resultados indicaram que a amostra LaCoO_3 apresentou maior facilidade para se reduzir quando tratada com mistura reacional apresentando uma redução de cerca de 15%.

A substituição isoestrutural tanto por cério quanto por estrôncio favoreceu a resistência à redução como poder ser verificado pelos perfis de TPR para essas amostras. Além disso, as amostras contendo estrôncio apresentaram maior resistência à redução e os perfis de redução, após tratamento com mistura reacional são similares aos perfis da amostra tratada com hélio.

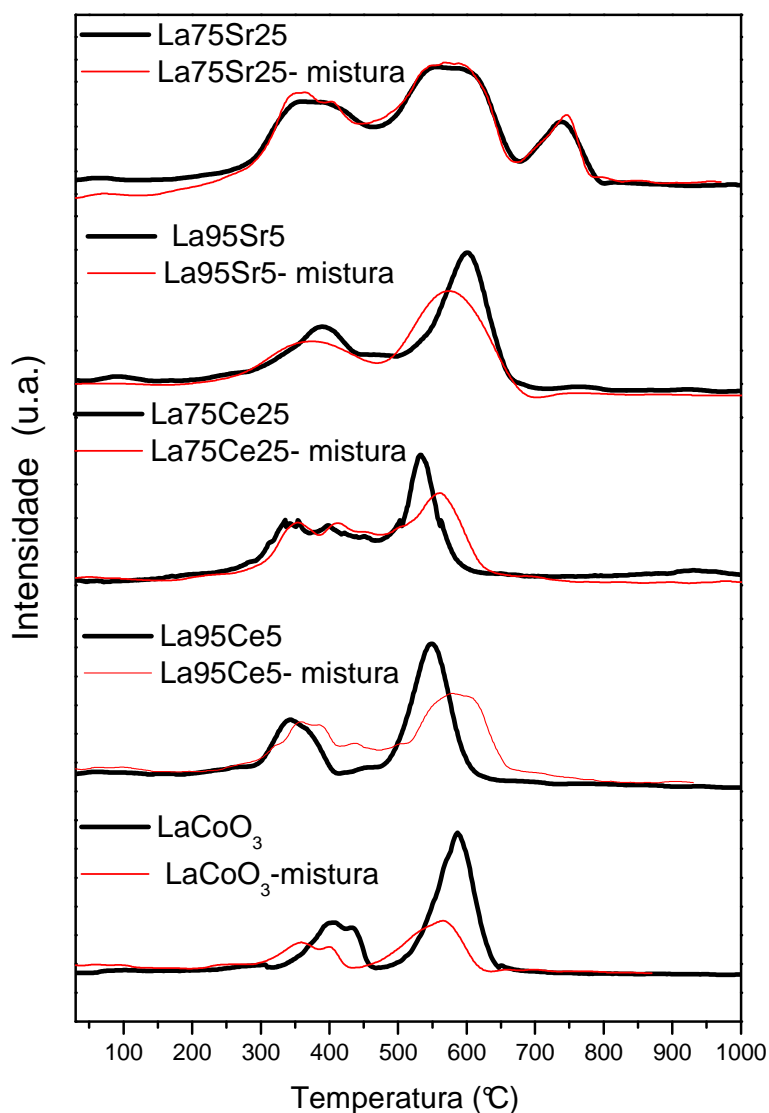


Figura 6.37. Perfis de TPR para amostra pré-tratada com hélio (linha sólida) e com mistura reacional composta de 1% CO, 1% O₂, 60% H₂ e 38% He (linha vermelha).

6.3.3. Teste Catalítico

Inicialmente foram realizados experimentos para verificar possíveis limitações difusionais externas às partículas das perovskitas, nos quais a vazão volumétrica (v_0) foi

alterada, mantendo-se a razão m_{cat}/v_0 constante. Os resultados são apresentados na Figura 6.38.

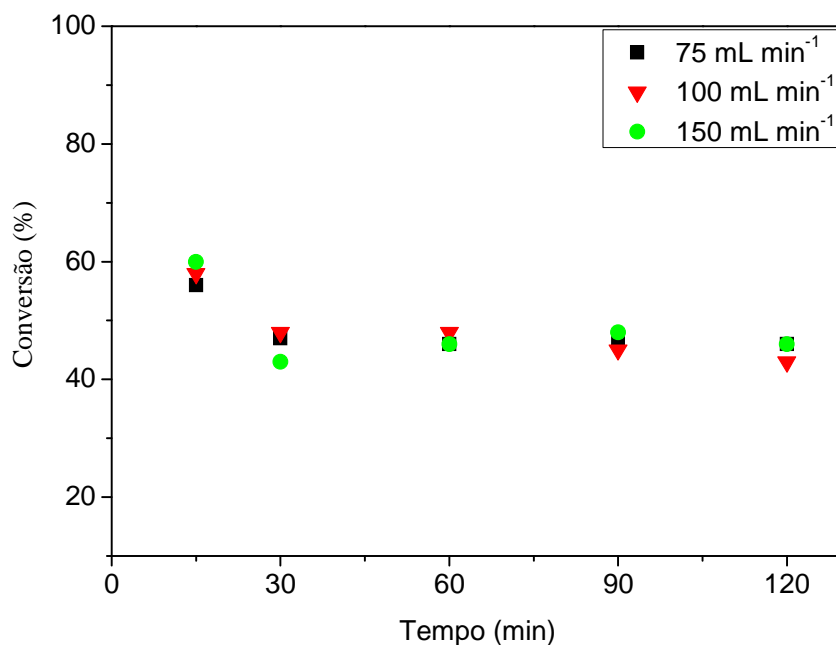


Figura 6.38. Conversão de CO em função da vazão volumétrica v_0 para a perovskita $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{CoO}_3$ a $150\text{ }^\circ\text{C}$.

A variação da vazão não alterou a conversão do CO (em torno de 47 %), indicando que a reação não é governada por fenômenos de transferência de massa. Portanto, a partir da vazão volumétrica de 75 mL/min, a velocidade da reação é determinada pela cinética. A condição escolhida para testes catalíticos seguintes foi: vazão de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e massa de 150 mg.

Os testes envolvendo transferência de massa intrapartícula geralmente não são realizados para sistemas óxidos tipo perovskita tendo em vista que esses materiais não são porosos e possuem baixa granulometria. Desta forma, pode-se desconsiderar que estes materiais não oferecem resistência à transferência de massa dentro da partícula do catalisador.

O primeiro experimento dos testes catalíticos envolveu a perovskita LaCoO_3 e enfocou a reatividade deste catalisador frente a uma carga isenta de hidrogênio e uma carga contendo 60% de hidrogênio. O resultado de conversão do CO é apresentado nas Figuras 6.39.

Os resultados indicaram que a oxidação total do CO é de 100% a 200 °C e que acima desta temperatura a conversão se mantém. Na presença de 60% de hidrogênio a conversão é a mesma em toda a faixa de temperatura até 200°C. Acima desta temperatura, a conversão cai e esta queda é atribuída à ocorrência de reação de oxidação do hidrogênio que se constitui na principal reação competitiva nesta faixa de temperatura. Acima de 200 °C, outras reações susceptíveis de ocorrer são a reação de deslocamento gás-água e sua reversa, como foi evidenciada pelos experimentos de TPSR.

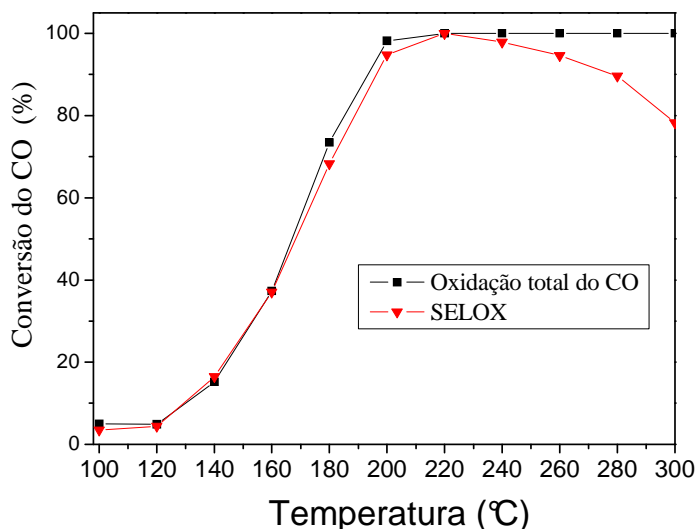


Figura 6.39. Conversão do CO em função da temperatura para a perovskita LaCoO₃ para reação de oxidação total (1% CO, 1% O₂ e 98% He) e SELOX (60% H₂, 1% CO, 1% O₂ e 38% He).

Os resultados de conversão do oxigênio para a reação de oxidação total e SELOX bem como Seletividade a CO₂ para a reação SELOX são apresentados na Figura 6.40. Os dados indicaram que a reação de oxidação total se processa obedecendo a estequiometria 1:1/2 e que na reação SELOX a conversão do oxigênio é máxima acima de 200°C indicando que o excesso de oxigênio reage com hidrogênio para formar água o que explica a queda na seletividade para esta reação nesta faixa de temperatura.

Estes experimentos foram realizados com base no trabalho de KAHLICH *et al.* (1997) que estudaram a cinética da reação de oxidação seletiva do CO em excesso de H₂ empregando um catalisador 0,5%Pt/Al₂O₃. Os autores compararam a conversão do CO para uma carga reacional sem hidrogênio composta de 1% CO, 1% O₂ e balanço de N₂ e uma carga com 75% de H₂, 1% CO, 1% O₂ e balanço de N₂. Os resultados de conversão do CO e seletividade a CO₂ obtidos por esses autores são apresentados na Figura 6.41.

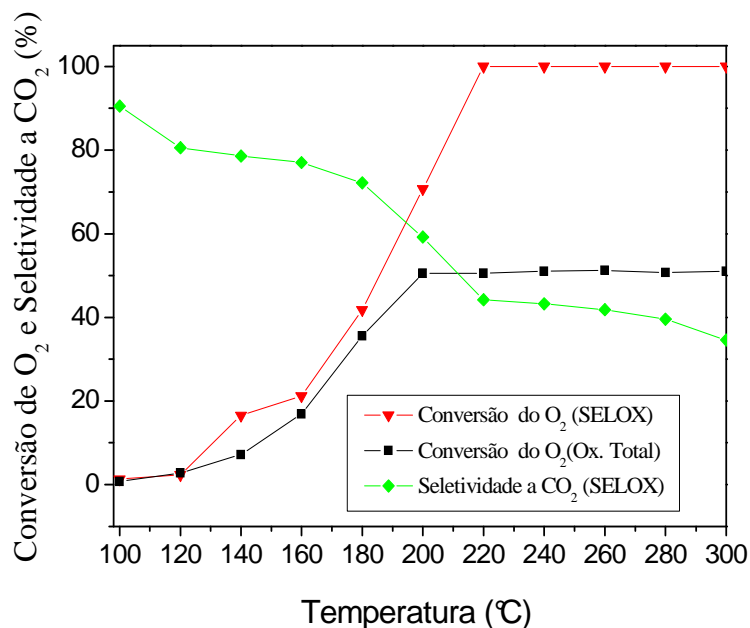


Figura 6.40. Conversão do O₂ e seletividade a CO₂ em função da temperatura para a perovskita LaCoO₃ para reação de oxidação total (1%CO, 1%O₂ e 98%He) e SELOX (60% H₂,1% CO, 1%O₂ e 38% He).

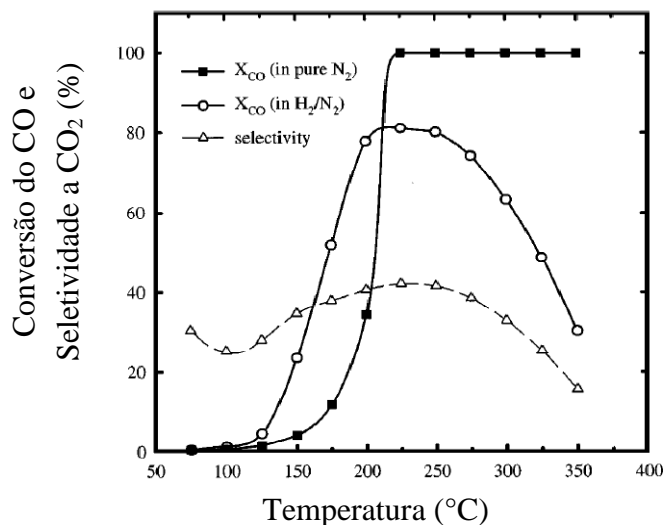


Figura 6.41. Conversão do CO e seletividade a CO₂ em função da temperatura para um catalisador 0,5%Pt/Al₂O₃, submetido a uma composição reacional sem hidrogênio e com 75% de hidrogênio (KAHLICH *et al.*, 1997).

Os resultados indicaram que, para a carga isenta de H₂, a conversão aumentou de 2% a 150 °C para 100% a 220 °C. A presença de 75% de H₂ na corrente de alimentação aumentou a velocidade de oxidação do CO por um fator de 2 em temperaturas inferiores a 200 °C. Neste caso, a conversão do CO máxima foi de 80% a 220 °C e posteriormente

a conversão decresce consideravelmente devido à ocorrência de reações paralelas como oxidação do hidrogênio.

Os resultados de conversão de CO, O₂ e seletividade a CO₂ em função do aumento da temperatura para todas as perovskitas são apresentados na Figura 6.42, 6.43e 6.44, respectivamente.

Todas as perovskitas apresentaram conversões desprezíveis de monóxido de carbono abaixo de 100 °C (não apresentadas). Acima desta temperatura, os resultados indicaram que, independente das substituições, todas as perovskitas foram ativas para a reação de conversão do monóxido de carbono.

A inserção de 5 e 25% de cério à rede da perovskita favoreceu uma pequena melhora na conversão do CO, sobretudo em temperaturas inferiores a 180 °C. Acima desta temperatura, a atividade é semelhante à amostra não substituída. O mesmo comportamento catalítico é verificado para a amostra contendo 5% de estrôncio. Entretanto, a amostra contendo 25% de estrôncio apresentou comportamento catalítico diferente das demais perovskitas em temperaturas inferiores a 200°C, com atividade superior às demais. Entretanto, essa amostra foi a única que não atingiu 100% de conversão para a conversão do CO.

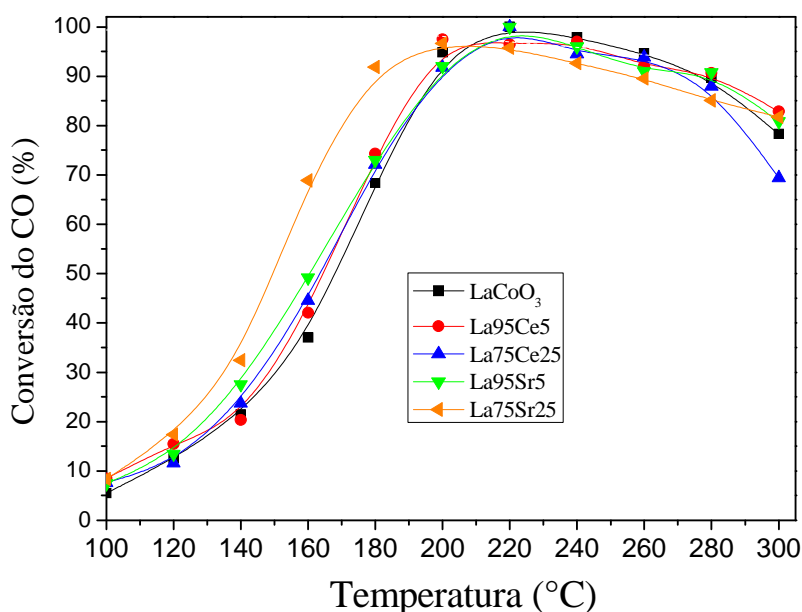


Figura 6.42. Conversão de CO em função da temperatura para as perovskitas preparadas pelo método citrato e calcinadas a 600 °C.

A queda na conversão em função do aumento da temperatura, para todos os catalisadores, é atribuída à ocorrência de reações paralelas, principalmente a reação de oxidação do hidrogênio. Este fato é evidenciado pelo aumento na conversão do oxigênio em relação à conversão do CO, acima de 200 °C como poder ser verificado para os gráficos de conversão de oxigênio.

Os resultados indicaram consumo máximo de oxigênio para todos os catalisadores em temperaturas que variaram em função do teor de cério e estrôncio adicionado. As amostras La95Ce5 e La75Sr25 apresentaram perfis de consumo total de oxigênio em temperatura mais baixa (em torno de 190 °C) que as demais perovskitas. Este fato evidencia que, pela estequiometria, a reação competitiva entre a oxidação do CO e H₂ se inicia em temperaturas mais baixas para estes catalisadores. As demais perovskitas apresentam consumo máximo acima de 200 °C. Assim, é esperada uma queda na seletividade significativa para estes catalisadores, nesta faixa de temperatura. Entretanto, ao observar os resultados de seletividade, verifica-se que essa queda é confirmada apenas para amostra contendo 25% de estrôncio. Por outro lado, a amostra La95Ce5 apresenta seletividade elevada, nesta faixa de temperatura. Este fato sugere que o consumo de oxigênio não está somente associado à oxidação do hidrogênio.

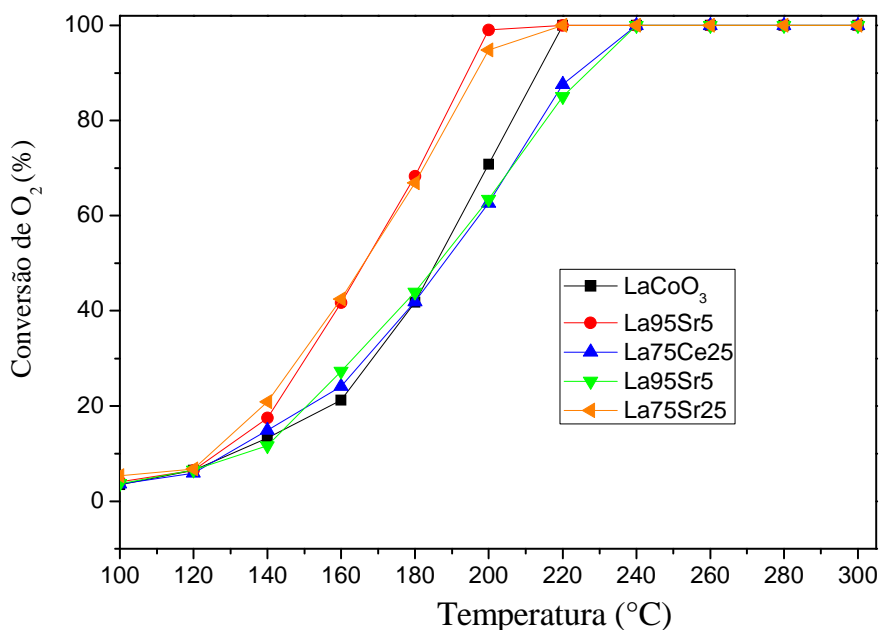


Figura 6.43. Conversão de O₂ em função da temperatura para as perovskitas preparadas pelo método citrato e calcinadas a 600 °C.

Os resultados de seletividade a CO_2 indicaram que os catalisadores La95Ce5, La75Ce25 e La95Sr5 são mais seletivos em temperaturas inferiores a 200°C se comparado ao catalisador LaCoO_3 . Este fato indica que, a baixas temperaturas, a inserção destes substituintes favorece a reação SELOX. A inserção de 25% de estrôncio favoreceu a ocorrência de reações paralelas em toda a faixa de temperatura, o que explica os valores de seletividade a CO_2 em relação às demais amostras.

Não foi verificada formação de metano na faixa de temperatura empregada. Entretanto, estudos anteriores para alguns destes catalisadores (não apresentados) indicaram formação de metano em temperaturas superiores a 350°C , semelhante ao que verificado nos perfis de TPSR. De um modo geral, o aumento de cério e estrôncio deslocou a formação destes para temperaturas mais elevadas em relação à amostra não-substituída.

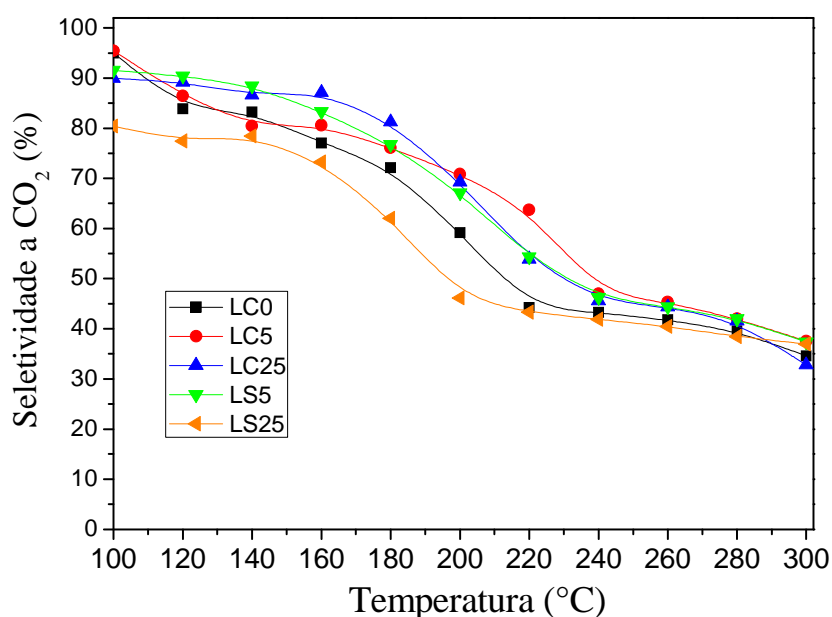


Figura 6.44. Seletividade a CO_2 em função da temperatura para as perovskitas calcinadas a 600°C .

Estes resultados de emprego de óxidos tipo perovskita na reação SELOX são inéditos e a comparação com resultados da literatura só poderá ser feita com outros catalisadores. O ideal seria testar o catalisador comercial ou outro sistema catalítico nas condições de reação e compará-los, o que não foi feito.

Os resultados da literatura para sistemas contendo cobalto envolvem a utilização de catalisadores suportados como fora visto na revisão bibliográfica. WOODS *et al.* (2010), empregando um sistema catalítico tipo $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ e utilizando diferentes condições de reação verificou que estes catalisadores são efetivos para oxidar seletivamente o monóxido de carbono, numa carga rica em hidrogênio em temperaturas inferiores a 200°C . Acima desta temperatura são favorecidas outras reações como oxidação do hidrogênio e metanação (a 275°C). Segundo esses autores, a pequena diferença entre as energias de ativação associada à oxidação do CO e H_2 (52 e 74 kJ/mol, respectivamente) explica a competitividade com o aumento da temperatura. Os testes de longa duração (1300 min) indicaram que estes catalisadores são estáveis a 175°C na presença de 1% CO, 1% O_2 , e 60%. Entretanto, esses catalisadores não se mostraram resistentes à redução, o que explica a formação de metano a baixas temperaturas.

Os testes de desativação envolvendo as perovskitas LaCoO_3 , $\text{La}_{95}\text{Ce}_5$ e $\text{La}_{75}\text{Sr}_{25}$ são apresentados na Figura 6.45-47. Inicialmente foram conduzidos testes cíclicos envolvendo a conversão do CO em função do aumento e da diminuição da temperatura. Estes experimentos se constituem em aumentar a temperatura até 300°C , depois submeter a tratamento com inerte nesta temperatura por 30 minutos e depois reduzir a temperatura com a carga reacional e comparar a conversão.

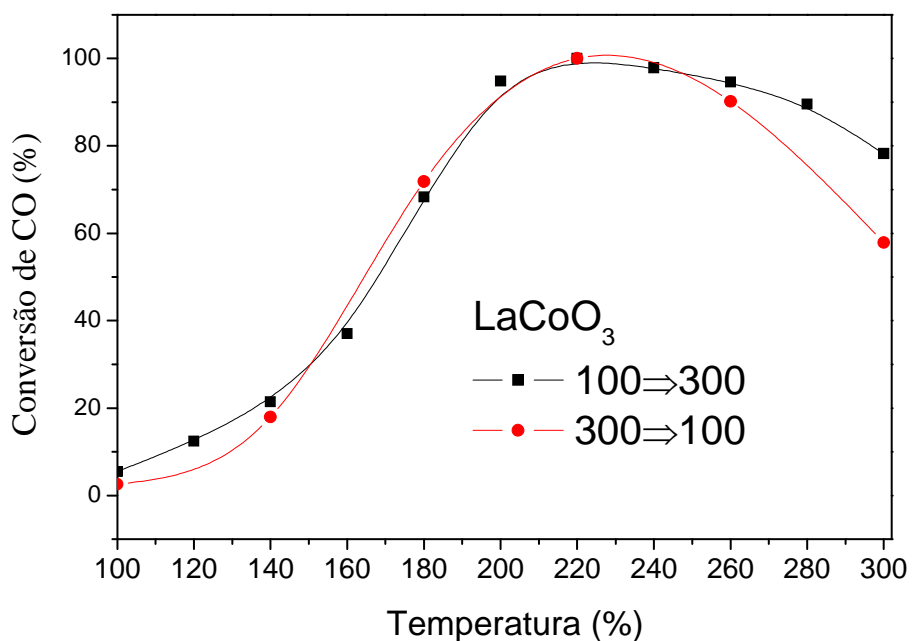


Figura 6.45. Influência da conversão em função do aumento ou da diminuição da temperatura para o catalisador LaCoO_3 .

Os resultados para a amostra LaCoO_3 indicam que a conversão é diferente para essa amostra a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Entretanto, abaixo desta temperatura a conversão se mantém indicando que o processo é cíclico e que não há desativação apreciável abaixo de $240\text{ }^\circ\text{C}$. Uma eventual redução do cobalto pode estar associada à queda na conversão a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Entretanto, essa redução não é suficiente para interferir na atividade do catalisador em temperaturas mais baixas.

O mesmo experimento foi realizando para a amostra $\text{La}_{95}\text{Ce}_5$ e os resultados são muito semelhantes ao da amostra LaCoO_3 . Contudo, verifica-se que a diferença na conversão a $300\text{ }^\circ\text{C}$ indicando que este catalisador praticamente não sofre desativação em toda faixa de temperatura. Analogamente à amostra LaCoO_3 , essa pequena diferença na conversão do CO a $300\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser atribuída à redução do cobalto. As amostras contendo 25% de cério e 5% de estrôncio (não apresentadas) apresentam perfil de conversão do CO para este teste semelhante à apresentada para a amostra contendo $\text{La}_{95}\text{Ce}_5$.

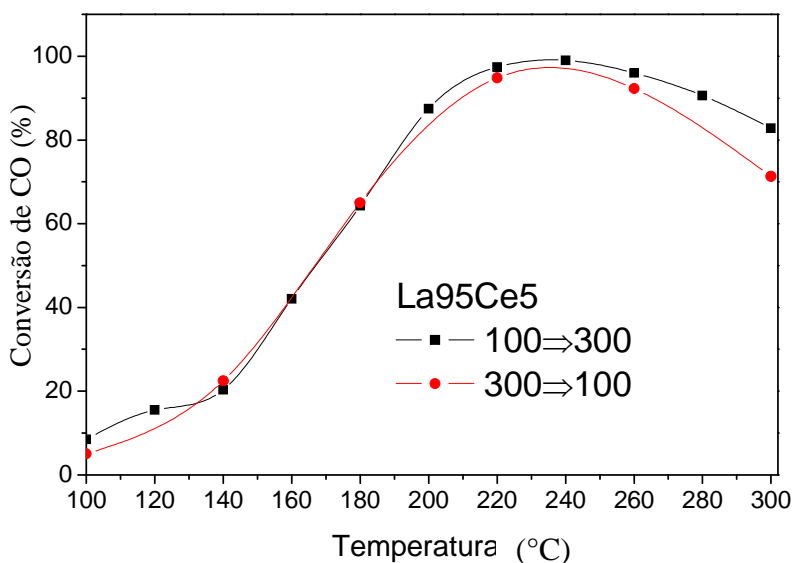


Figura 6.46. Influência da conversão em função do aumento ou da diminuição da temperatura para o catalisador $\text{La}_{95}\text{Ce}_5$.

A amostra contendo 25% de estrôncio apresentou conversões diferentes para o CO em toda faixa de temperatura. Indicando que, para essa amostra, se verifica um processo de desativação. Embora nos experimentos realizados no TPSR envolvendo redutibilidade das amostras indique que essa amostra praticamente não se reduz quando

submetido à carga reacional a 200°C, os experimentos de desativação indicaram que essa amostra sofre desativação com aumento da temperatura. Essa desativação pode estar associada à formação de carbonato na superfície do catalisador nos sítios de estrôncio, que pode interferir no mecanismo de reação levando ao bloqueio dos sítios.

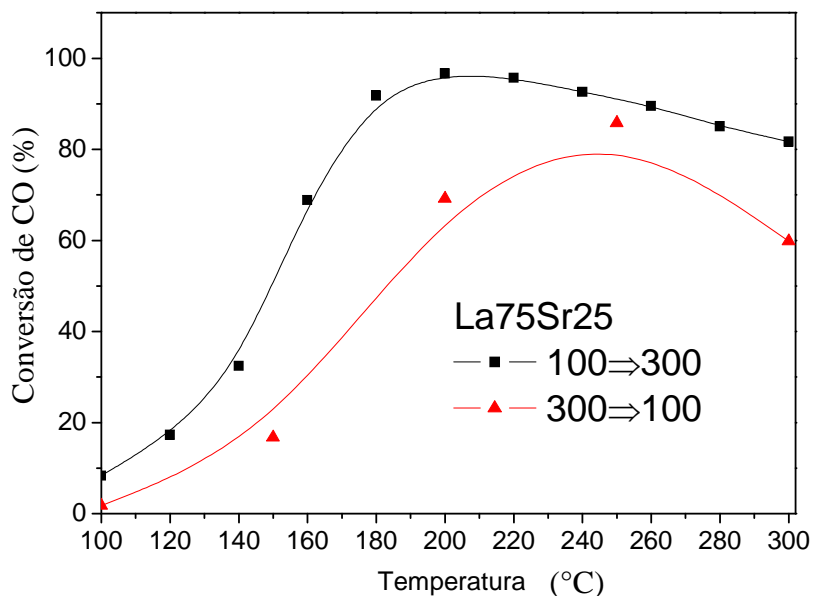


Figura 6.47. Influência da conversão em função do aumento ou da diminuição da temperatura para o catalisador La95Ce5.

Após a análise destes resultados foram escolhidos três catalisadores para os testes de estabilidade por meio de reação de longa duração. Foram escolhidos os catalisadores LaCoO_3 (sem cério) e o catalisador com 5% de cério ($\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{CoO}_3$) e o catalisador contendo 5% de estrôncio. Foram escolhidas condições de reação em que se tivesse uma conversão elevada de CO e conversão moderada de O_2 no sentido de minimizar o efeito de reações paralelas. Partindo deste pressuposto foi escolhida a temperatura de 170 °C e tempo de reação de 48 h. O resultado é apresentado na Figura 6.48 para as perovskitas LaCoO_3 e La95Ce5 e La95Sr5 , respectivamente.

O estudo de estabilidade se justifica pelo fato do cobalto sofrer transformação de fases em atmosferas redutoras, o que pode levar à desativação do catalisador. Os catalisadores se mostraram muito estáveis ao longo de 48h de reação.

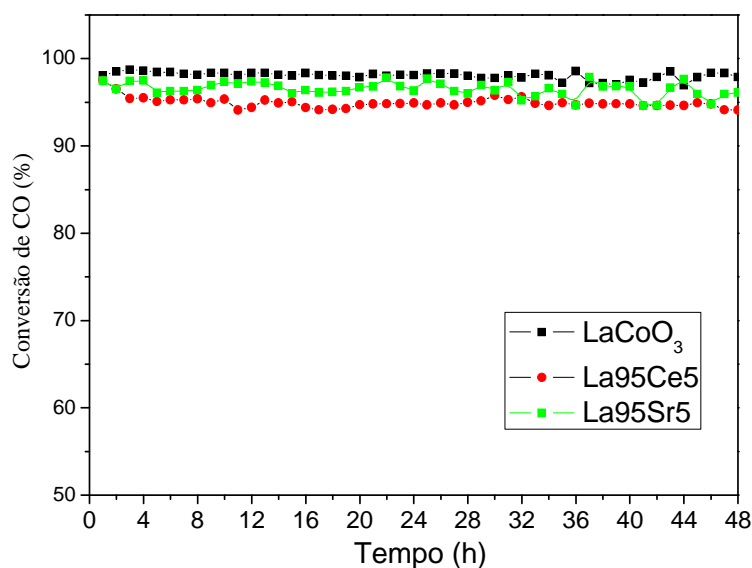


Figura 6.48. Testes de estabilidade para as perovskitas LaCoO₃, La95Ce5 e La95Sr5. (WSHV= 40,000cm³ g_{cat}⁻¹ h⁻¹. T = 200 °C)

A comparação da seletividade para os catalisadores foi determinada numa temperatura distante do equilíbrio termodinâmico, a 150 °C, sob isoconversão de CO de cerca de 30%. Os resultados são apresentados na Tabela 6.11. Os resultados indicaram que houve uma melhora na seletividade a CO₂ para as amostras La95Ce5, La75Ce25 e La95Sr5 em relação ao catalisador LaCoO₃. Este aumento na seletividade está relacionado a modificações superficiais promovidas por esses substituintes. Os experimentos de TPD de O₂ indicaram que a substituição isoestrutural de 5% de cério favorecia a criação de vacâncias superficiais em relação à amostra não substituída e essas vacâncias podem influenciar na seletividade pelo suprimento de oxigênio lábil da rede para a oxidação do CO a baixas temperaturas. Como evidenciado por BIALOBOK *et al.* (2007), por meio de experimentos de TPD-O₂, a inserção de cério em perovskita La_{0,95}Ce_{0,05}CoO₃ favorece a criação de vacâncias no catalisador. Além disso, o cério quando presente na superfície pode atuar como estabilizador do par Co³⁺/O₂ que, segundo estes autores, desempenha um papel importante na oxidação de CO.

Uma analogia semelhante pode ser atribuída à melhora da seletividade para a perovskita La95Sr5. Entretanto, para amostra contendo 25% de cério a mesma explicação não é válida uma vez que não há formação de defeitos na superfície em

função da substituição promovida. Contudo, essa amostra apresentou maior criação de defeitos no interior do sólido, o que não influencia no processo de oxidação, a baixas temperaturas. Então, a melhora na seletividade pode estar associada à participação direta do cério na superfície, visto que este catalisador apresentou segregação de céria e os resultados de XPS evidenciaram enriquecimento deste óxido na superfície. Como se sabe, o cério tem propriedade redox e alta capacidade de armazenamento de oxigênio, o que leva a especular sobre a contribuição do cério na seletividade deste catalisador, em relação aos demais.

Tabela 6.11. Resultados de conversão do CO e O₂, Seletividade a CO₂ e temperatura para alcançar 50% de conversão antes e após teste de longa duração.

Amostra	X _{CO}	X _{O₂}	Seletividade	T ₅₀ (%)	T ₅₀ (%) [*]
LaCoO ₃	29	14	87	170	180
La95Ce5	29	13	92	160	180
La75Ce25	28	12	94	155	—
La95Sr5	29	13	91	155	160
La75Sr25	29	16	80	146	—

— Não calculado, * após teste de longa duração.

Os testes envolvendo a influência da presença de CO₂ e H₂O na carga de alimentação foram avaliados para a amostra de referência. Essas substâncias são os principais produtos da reação competitiva de oxidação do CO e H₂ e relatos na literatura tem indicado influência negativas ou positivas na conversão do CO, a depender do sistema catalítico.

O experimento foi conduzido, inicialmente, com uma carga ideal e cada substância foi adicionada isoladamente e também simultaneamente na carga de alimentação a uma concentração específica. A reação foi conduzida a uma temperatura de 180 °C e uma velocidade espacial de 40.000 cm³_{g_{cat}}⁻¹h⁻¹, sem pré-tratamento de redução ou oxidação entre as etapas. Os resultados são apresentados na Figura 6.49.

Na primeira corrida descrita como A, a mistura ideal composta de 1% CO, 1% O₂, 60% H₂ e 38% de He foi alimentado no reator sendo atingida uma conversão de CO

constante de 76%, semelhante aos testes anteriores. Em seguida, a alimentação foi alterada com a adição de 4% de CO₂, descrita como B, e a conversão caiu para 55% por 2h. O CO₂ foi removido da carga retornando à composição descrita em A e a conversão alcançou 69%, menor que a conversão inicial sugerindo uma pequena desativação. Essa novo patamar de conversão foi descrito como A'. Com a adição de 3% de H₂O na carga de alimentação, evento descrito como C, a conversão caiu para 51%. Retornando à carga ideal (evento A) a conversão alcançou 71%, recuperando praticamente a atividade inicial do evento descrito como A'. O teste final foi conduzindo adicionando simultaneamente CO₂ e H₂O na carga de alimentação, situação descrita como D, e conversão de CO caiu bruscamente para 24%. Em seguida, após retirada da água e CO₂ na carga de alimentação, a atividade foi praticamente restabelecida atingindo uma conversão de 67%.

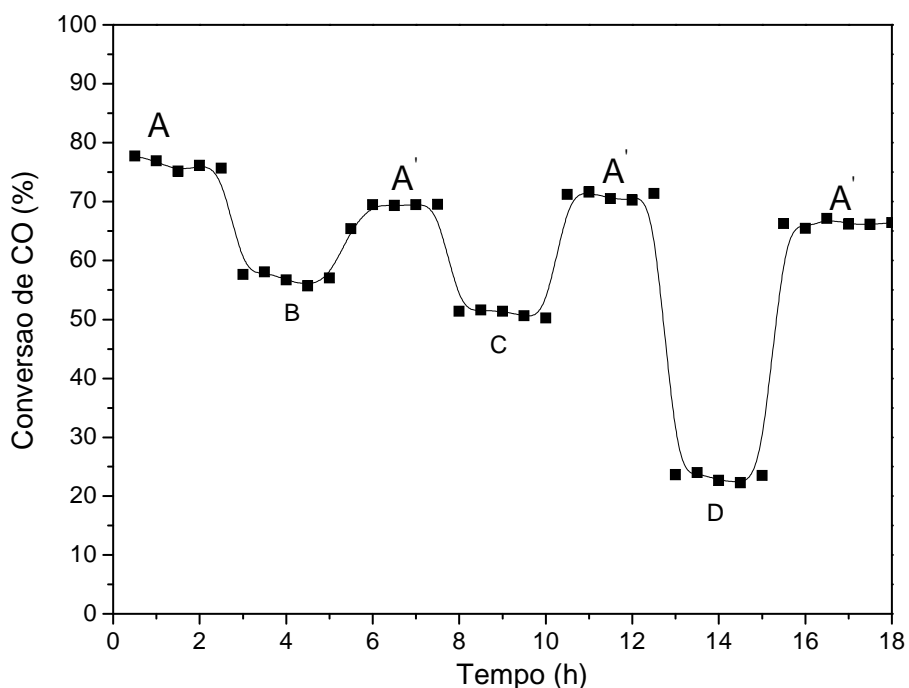


Figura 6.49. Resultados de conversão de CO para a perovskita LaCoO₃ 180 °C sob diferentes cargas reacionais. (A = IDEAL = 1% CO, 1% O₂, 60% H₂ e balanço de He; B = IDEAL + 4% CO₂; C = IDEAL + 3% H₂O e D = IDEAL + 4% CO₂ + 3% H₂O).

Estes resultados indicaram que a presença de CO₂ e H₂O tem uma influência negativa sobre a conversão de CO para catalisadores LaCoO₃, tendo cobalto como fase ativa. Entretanto, esses resultados indicam que a natureza da interação destas substância com os sítios ativos é fraca a ponto de não afetar a estrutura destes sítios na superfície, porque a conversão é totalmente restaurada.

A queda na atividade causada pelo CO₂ é provavelmente devido à adsorção competitiva de CO e CO₂ sobre os sítios ativos, ou pela formação de espécies carbonatadas na superfície. A queda na conversão pela presença da água pode estar associada à fisissorção desta na superfície do catalisador inibindo a reação (QIANG *et al.* 2007). Estes resultados indicam que esses processos de adsorção são reversíveis que influenciam a velocidade da reação. Por isso, o bloqueio de sítios ativos e formação de carbonato são as possibilidades para explicar a influência que inibiu as taxas de reação que são reversíveis por dessorção ou carbonato decomposição.

QIANG *et al.* (2007) estudaram a influência da presença de 20% de CO₂ e 10% de água na corrente de alimentação para um catalisador de formulação 10% Co₃O₄/CeO₂. Os resultados de conversão e seletividade foram obtidos para uma composição reacional composta de 1% de CO, 1% O₂, 50% de H₂ e balanço de N₂ acrescida de água e CO₂ na carga em substituição ao N₂ indicaram um decréscimo na atividade deste catalisador pela presença destes “contaminantes”. Entretanto, em todas as composições houve 100% de conversão do CO. A seletividade também foi afetada em função da presença de contaminantes. Entretanto, em torno de 210°C, este catalisador apresentou uma seletividade da ordem de 80% na presença de água e CO₂ apresentando, assim, uma resistência à presença destes contaminantes. Em relação à carga ideal os mesmos resultados foram obtidos para uma carga ideal em temperaturas mais elevadas. Estes resultados estão de acordo os resultados obtidos por SHAO *et al.* (2007) para um catalisador Co₃O₄/CeO₂, preparados por precipitação-oxidação. Estes exibiram excelente resistência à presença de água para oxidação do CO a 150 °C. Essa resistência foi atribuída à interação entre o CeO₂ e Co₃O₄ pois, sendo o cobalto a única espécie ativa, a interação com o suporte favorece o ciclo redox Co³⁺/Co²⁺, responsável pela atividade catalítica para este sistema catalítico.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O método citrato foi eficiente para obter a perovskita LaCoO_3 e perovskitas substituídas ($\text{La}_{1-x}\text{MCoO}_3$) para ser empregado na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono (SELOX). As caracterizações propostas tiveram como objetivo principal obter informações da estrutura destes sólidos e como as modificações isoestruturais propostas influenciam na atividade catalítica destes materiais.

Com base nos experimento de FTIR e TG/DTA é possível inferir sobre as prováveis reações de decomposição para o material sintetizado. Inicialmente ocorre a queelação dos metais lantânio, cério ou estrôncio e cobalto, em meio aquoso. O aumento da temperatura favorece a formação de uma estrutura vítrea amorfa, característica de citrato de metal. Parte do nitrato precursor se decompõe na etapa de eliminação da água e parte durante os processos de calcinação.

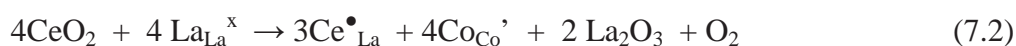
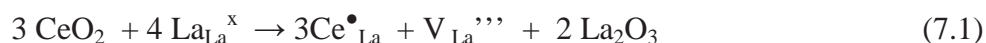
A decomposição do material precursor em duas etapas utilizando taxas lentas de aquecimento foi eficiente para decompor o material precursor e obter sólidos cristalinos para a maioria das perovskitas. Entretanto, para as amostras contendo 25% de estrôncio esse processo de decomposição não foi eficiente e o sólido obtido apresenta carbonato em sua estrutura. Este fato está associado à grande afinidade do estrôncio por esses

compostos e esse carbonato é oriundo da decomposição incompleta do citrato. O carbonato de estrôncio foi detectado pelos experimentos de DRX com um pico característico em $2\theta = 25,4$. Entretanto, analisando os experimentos de FTIR, não há uma distinção significativa para estes compostos indicando que esse carbonato pode estar presente na superfície em uma baixa proporção. Em contradição, os experimentos de XPS identificam contaminação superficial pela presença de carbonato para esta amostra em uma elevada proporção sugerindo contaminação pela presença de CO_2 do ambiente como também carbonato oriundo do citrato residual. Relatos da literatura indicam que são necessárias temperaturas de calcinação elevadas para obter fases puras em perovskitas contendo estrôncio. Entretanto, o emprego de condições extremas de calcinação (temperatura, tempo) tem levado a obtenção de materiais sinterizados, o que dificulta aplicação destes em catálise. Neste trabalho foram obtidos sólidos com área específica máxima de $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e para a perovskita $\text{La}_{75}\text{Sr}_{25}$ foi obtida uma área de $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O aumento na temperatura de calcinação de 600 para 800 °C, para esta amostra, foi feito. Entretanto, os resultados indicaram uma melhora na cristalinidade do material mas uma área específica menor que $<10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e esta nova condição não foi efetiva para remover todo o carbonato e esta amostra foi descartada. Como os experimentos indicaram a dificuldade de retirada do carbonato à amostra calcinada a 600 °C mantida e os experimentos de TPR indicaram que esses carbonatos são reduzidos a elevada temperatura.

A obtenção de perovskitas contendo estrôncio tem sido reportada na literatura empregando outros tipos de agentes complexantes. BERGER *et al* (2004), obtiveram perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (0,1, 0,2 e 0,3) sem segregação de fases utilizando ácido maleico como agente complexante e calcinando o material precursor a 1000 °C por 6h. Com este procedimento, foram obtidos sólidos com área específica de $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O ideal para a síntese destes catalisadores é utilizar materiais de partida isento de carbono.

As caracterizações estruturais indicaram que a perovskita LaCoO_3 apresenta distorções na estrutura, que é típicos para estes materiais. Estas distorções de rede estão associadas ao efeito Jahn-teller em que pode ser caracterizado por uma perda de simetria em complexos octaédricos, seja por uma aproximação ou por um afastamento dos átomos de oxigênio ligado ao Co^{3+} (ORLOVSKAYA, 2005). Estes efeitos não são detectados por experimentos de raios X porque essas distorções são locais ao longo do cristal. Este efeito foi evidenciado pelos experimentos de RAMAN.

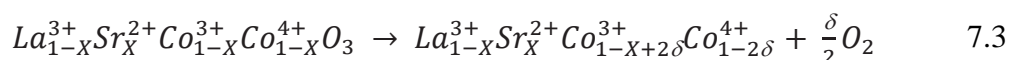
A inserção de 5% de cério não modificou a célula unitária da perovskita. Entretanto, indicou uma distorção estrutural que está associada à criação de defeitos na estrutura do sólido que para esta perovskita também se refletiu na superfície. A idéia inicial era a adição deste teor de cério, além de promover defeitos no sólido, modificasse quimicamente o cobalto, o que, explicitamente, não foi detectado por nenhuma técnica. Contudo, os experimentos de Raman evidenciaram que, localmente, pode haver formação de Co^{2+} . Este foi evidenciado ao se comparar o espectro obtido para esta amostra com óxido de cobalto Co_3O_4 com estrutura espinélio que possui uma pequena fração de Co^{2+} . Esta analogia foi feita intuitivamente tendo em vista que os dados da literatura fazem atribuições por comparação e, na maioria das vezes, indica-se perfil de RAMAN para o composto Co_3O_4 e não há detalhamento das transições referentes às diferentes espécies de cobalto (HADJIEV, 1988; SANTOS, 2005; WOODS, 2010). Neste caso, a formação de Co^{2+} tem como consequência a criação de defeitos por efeito de compensação (TAROKA, 2005; FIERRO, 2000). Os experimentos de TPD de oxigênio indicaram que a incorporação de 5% cério na rede favoreceu a criação de vacâncias, tanto na rede como na superfície. Segundo KHAN *et al.* (2008) a substituição isoestrutural de Ce^{4+} por La^{3+} pode ser compensado tanto pela criação de vacâncias quanto pela redução do cobalto segundo as equações 7.1 e 7.2:



A inserção de 25% de cério favoreceu a criação de defeitos no interior do sólido. Entretanto praticamente não se verificou dessorção de oxigênio nos experimentos de TPD indicando que praticamente não há vacâncias superficiais. Este fato evidencia que o cério foi incorporado na à rede da perovskita e que, quando foi atingido o limite de solubilidade deste, houve segregação de céria que tendeu a ser formar na superfície. Os dados de XPS para esta amostra indicou um enriquecimento deste em relação ao lantânio na superfície do catalisador, o que pode explicar a inexistência de vacância na superfície desta amostra.

A inserção de 5% de estrôncio na rede da perovskita não promoveu grandes alterações com relação à criação de vacâncias na superfície e no bulk. Entretanto, se verificou que a incorporação deste cátion promoveu uma expansão na célula unitária da perovskita, o que não resultou em mudanças significativas nas propriedades texturais e

criação de defeitos. A incorporação de estrôncio na rede favorece a criação, local, de cobalto em um estado de oxidação mais elevado (Co^{4+}) como é amplamente verificado na literatura (FRENCH, 2005; TANAKA, 2001). Entretanto, caracterizar essas espécies na estrutura do sólido não é uma tarefa trivial. Diversas técnicas foram utilizadas visando elucidar a formação deste pela incorporação de 5 % de estrôncio. O TPR apresentou perfil de redução e consumo de hidrogênio semelhante para a amostra contendo 5% de cério e não substituída. O Raman apresentou espectro semelhante às demais amostras e muito e bandas semelhando a um espinélio Co_3O_4 . Os espectros de XPS identificaram apenas Co^{3+} na superfície e os resultados de DRS não apresentou bandas específicas para esta espécie de cobalto. Vale ressaltar que esse teor de 5% refere-se à substituição de em igual proporção de lantânio e que é uma proporção pequena em relação ao conjunto da estrutura. Sendo assim, pode ser que tenha ocorrida a formação de Co^{4+} em baixa proporção e localmente. Segundo TANAKA e MISONO (2001) a inserção de um cátion divalente no sítio favorece a formação de cobalto tetravalente e, como essa valência é anormal e instável para o cobalto, este tende a se reduzir liberando oxigênio da estrutura através da reação descrita em 7.3.



A inserção de 25% de estrôncio em relação ao lantânio promoveu uma modificação significativa na estrutura do sólido no que se refere a criação de vacâncias como pôde ser verificado nos experimentos de TPD de oxigênio. Entretanto, não é possível especificar qual teor foi efetivo para promover estes defeitos porque uma parte foi incorporada à rede da perovskita e outra parte segregou na forma de carbonato de estrôncio. Analisando os resultados de FTIR, DRX, TPR e XPS, sugere-se que a formação deste carbonato, oriundo de decomposição do citrato do material de partida, esta situado, como impureza, em subcamadas no interior do sólido. As evidências baseiam-se no fato de que nos experimentos de FTIR não foi identificado bandas apreciáveis de carbonato para estes materiais, tendo em vista que a formação deste tenderia a ter maior liberdade vibracional na superfície o que seria de fácil detecção nos experimentos de FTIR. A composição superficial desta amostra indicou que esta é menos enriquecida com estrôncio do que a amostra $\text{La}_{95}\text{Sr}_5$. Além disso, os experimentos de DRX indicaram picos atribuídos ao carbonato de estrôncio indicando

que foi formado um cristal deste sal, organizado, na estrutura do material e os resultados de TPR indicaram redução deste, como último estágio de redução, para esta perovskita.

Em geral, as perovskitas foram ativas para a reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono. Há uma correlação direta entre atividade catalítica e resistência à redução destes materiais, pois atribuí-se à forma mais oxidada do cobalto papel preponderante na atividade deste metal em qualquer formulação catalítica. Mesmo assim, alguns trabalhos reportados na literatura não tem sequer um simples experimento de TPR para fazer esta correlação (WOOD, 2010; QIANG, 2007). A perovskita LaCoO_3 apresentou uma maior facilidade para se reduzir em relação às demais. O aumento da temperatura favorece a redução de espécies de cobalto superficiais e estas espécies reduzidas podem catalisar reações indesejáveis como oxidação do hidrogênio e metanação. As demais perovskitas, contendo cério e estrôncio, apresentaram uma maior resistência à redução e este fato pode explicar a formação de reações indesejáveis em temperaturas mais elevadas. A correlação entre as diferentes adsorvidades das espécies no meio reacional com a redutibilidade dessas perovskitas pode-se inferir uma análise da atividade catalítica destes materiais. Os experimentos de TPSR e DRIFTS *in situ* foram as ferramentas utilizadas, nesta tese, para correlacionar a atividade das perovskitas em função do estado de oxidação do cobalto em função do aumento da temperatura. O estudo envolvendo mecanismo da reação SELOX para essas espécies mais oxidadas de cobalto é escasso na literatura para materiais suportados e para perovskitas não foi encontrada nenhuma publicação.

Estudos mecanísticos envolvendo cobalto geralmente são encontrados em reações simples de oxidação do CO. BROQVIST *et al.* (2002) publicaram uma proposta mecanística envolvendo catalisadores tipo espinélio Co_3O_4 na reação de oxidação do CO. Os autores, baseados nos trabalhos de IWASAWA *et al.* (2007), propuseram um mecanismo tipo **Mars–van Krevelen** para explicar a oxidação do CO usando cálculo de DFT como suporte para este estudo. Este trabalho é uma referência para sugestão de uma proposta mecanística usando perovskita contendo cobalto como fase ativa.

Inicialmente estes autores estudaram a acessibilidade do CO aos sítios Co^{3+} expostos na superfície e das subcamadas mais internas. A representação esquemática destas camadas é apresentada nas Figuras 2.22a-b. Com base nos resultados dos cálculos de DFT envolvendo as energias para as duas configurações, sugeriu-se que,

para o caso do sítio de cobalto ocupar a configuração numa camada mais interna (A), a repulsão de Pauli a esses íons de oxigênio torna este sítio inacessível e que, neste caso, este sítio Co (III) é estericamente impedido, o que efetivamente exclui a possibilidade de adsorção de CO neste sítio. A adsorção só é energeticamente favorável caso o sítio Co^{3+} esteja exposto na superfície do catalisador (B).

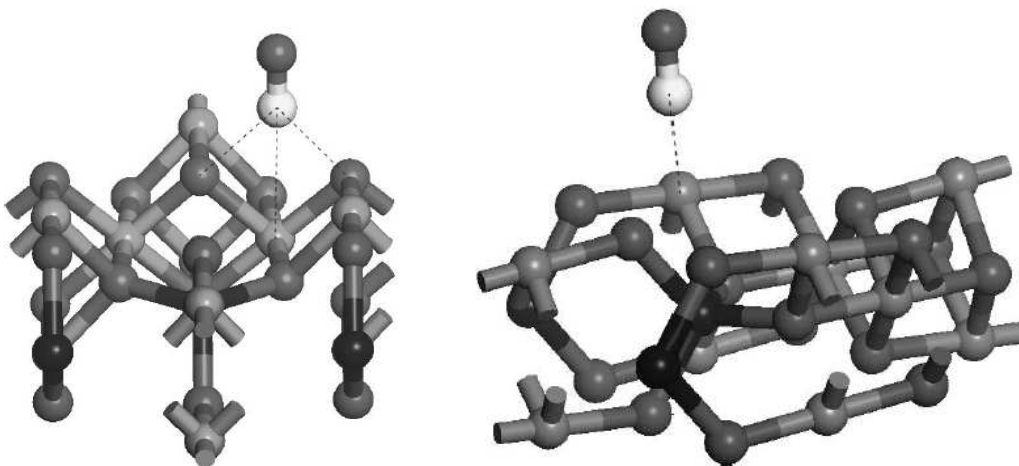


Figura 7.1. Diferentes configurações para adsorção do CO em sítios Co^{3+} em coordenação octaédrica. (a) Co^{3+} situado numa subcamada próximo à superfície e (b) Co^{3+} situado numa camada na superfície (Adaptado de BROQVIST *et al.* 2002).

Estes autores propuseram duas rotas mecanísticas, que se distinguem devido às duas simetrias diferentes assumidas pelos íons de oxigênio, os quais poderiam estar envolvidos na oxidação de CO. Estes dois íons de oxigênio diferem na maneira como eles estão ligados à rede e, conseqüentemente, eles estão envolvidos por diferentes ambientes químicos. Embora os complexos formados pelos dois tipos de íons de oxigênio sejam semelhantes, a energia envolvida na formação e dessorção destes complexos é diferente. As três primeiras etapas são comuns a ambas as rotas apresentadas.

1. CO adsorve em uma Co^{3+} superfície exposta.
2. CO adsorvido se liga em ponte tanto no oxigênio visinho ao sítio Co^{3+} .
3. Um complexo $\text{O}_{\text{surf}}\text{-CO}_{\text{espécie}}$ é formado.

4. O CO_2 é dessorvido extraíndo o oxigênio da rede, o que leva à redução do cobalto a Co^{2+} . Este mecanismo de dessorção difere, dependendo de qual tipo de oxigênio o CO se liga em ponte, na etapa 2.
5. O Co^{2+} é reoxidado com oxigênio da fase gasosa.

O trabalho de JANSSON *et al* (2001), baseados em um trabalho eminentemente experimental, propuseram o mesmo mecanismo para a oxidação do CO, empregando catalisadores de óxido de cobalto. Os autores utilizaram estudos com isótopos e FTIR *in situ* para auxiliar nestes estudos. Estes autores concluíram que o complexo formado pela ligação em ponte entre sítios de Co^{3+} e íon oxigênio é, na verdade, um carbonato que dessorve liberando CO_2 e reduzindo o cobalto superficial.

Este mecanismo é mais provável para a oxidação do CO em catalisadores de óxido de cobalto. Entretanto será que o mesmo mecanismo pode ser proposto para a oxidação do CO numa carga rica em hidrogênio? Como o hidrogênio interfere nesse ciclo redox? Será que a oxidação do CO também ocorre por este mecanismo para um óxido com estrutura tipo perovskita? Os dados são escassos na literatura. Entretanto, presume-se que o hidrogênio interfira nesse ciclo redox com o aumento da temperatura, como já fora apresentado.

Os testes *in situ* para as perovskitas não evidenciaram adsorção de CO nos sítios de cobalto para as perovskitas LaCO_3 , $\text{La}_{95}\text{Ce}_5$ e $\text{La}_{75}\text{Ce}_{25}$. Este fato sugere que um mecanismo de reação envolvendo a adsorção direta de CO nos sítios de cobalto pode ser descartada. Como também não há indicação de adsorção do CO em nenhum outro sítios da estrutura, sugere-se que o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood pode ser completamente descartado para esta reação. Levando-se em conta as considerações propostas por BROQVIST *et al* (2002) e, como a estrutura perovskita é muito mais rica em oxigênio se comparado a uma óxido normal, há um problema de acessibilidade deste CO em sítios Co^{3+} eletrodeficientes, o que justifica a não adsorção deste na superfície do catalisador. Este enriquecimento superficial foi verificado pelos experimentos de XPS. Então, uma superfície com exposição de Co^{3+} como é representado pela Figura 7.3a não é esperado sendo a Figura 7.2.b mais provável.

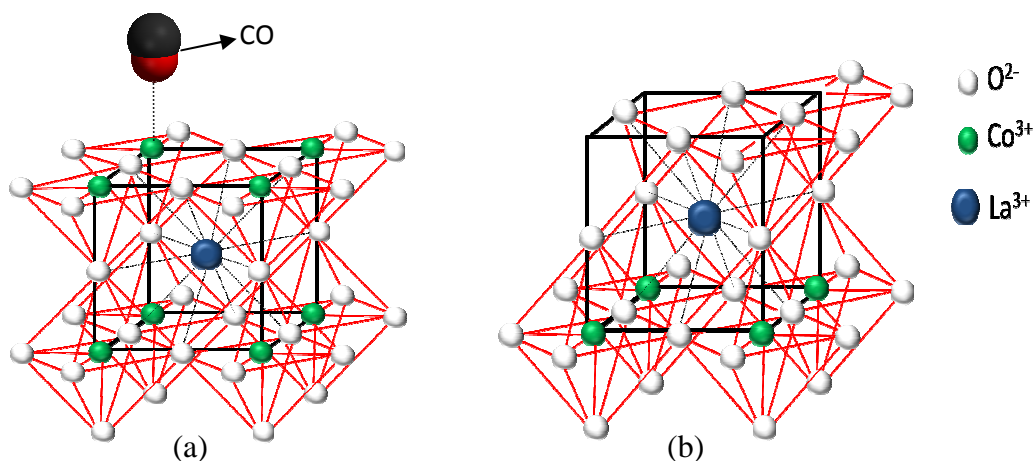


Figura 7.2. Diferentes configurações para adsorção do CO em sítios Co^{3+} em coordenação octaédrica para perovskita LaCoO_3 . (a) Co^{3+} mais exposto à superfície da perovskita (b) Co^{3+} situado numa camada em regiões mais internas da estrutura. (Estrutura baseada no trabalho de BOCKRIS e OTAGAWAT, 1983).

A reação envolvendo a participação de oxigênio e hidrogênio nos experimentos de DRIFTS indicou que esta se processa rapidamente sendo difícil de ser monitorada. Não foi verificada a formação de carbonato pela exposição do catalisador à mistura reacional $\text{CO} + \text{O}_2$. Este fato indica que a adsorção de oxigênio e posterior adsorção de CO no oxigênio pré-adsorvido formando um carbonato que posteriormente se decompõe formando CO_2 não é a rota reacional mais adequado para explicar o mecanismo desta reação. Sendo assim, o mecanismo Eley-Rideal também foi descartado para o mecanismo da reação envolvendo as perovskitas sintetizadas neste trabalho.

Os experimentos de DRIFTS sugerem que realmente o mecanismo mais provável para a reação de oxidação seletiva do CO é do tipo **Mars–van Krevelen**. As evidências para esta sugestão baseiam-se nos seguintes fatos:

- 1) O CO reage formando CO_2 utilizando oxigênio da rede;
- 2) Os processos de reoxidação do catalisador evidenciaram formação de complexo CO-O_2 -catalisador, o que não foi evidenciado para exposição direta do CO ao catalisador, indicando que o cobalto reoxidado é um provável centro ativo pra catalisar a reação de oxidação do CO. A formação deste complexo foi evidenciada no experimento da Figura 6.28.5.b nos experimentos de DRIFTS.

- 3) Quando os catalisadores não foram submetidos a processos de oxidação houve formação de metano indicando o CO tende a remover todo oxigênio da rede levando à redução do cobalto a zero.
- 4) O catalisador se mantém ativo até enquanto o ciclo redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ é mantido. Quando esse ciclo não é restabelecido o catalisador desativa e tende a catalisar outras reações em função do aumento da temperatura.
- 5) O hidrogênio compete com o CO por esses átomos de oxigênio lábeis e devido a uma pequena diferença de energia de ativação associada à oxidação destes compostos, o CO é favorecido a baixas temperaturas.

O mecanismo proposto dá suporte aos experimentos de TPSR em que se verifica que praticamente os catalisadores são inativos para oxidação do CO a baixas temperaturas. Este fato indica que a reação do CO requer um mínimo de energia de ativação e explica porque é cineticamente desfavorecido. Na faixa de temperatura entre 100 e 200 °C os catalisadores são ativados e a conversão do monóxido de carbono é favorecida cineticamente.

Outros fatores podem influenciar no mecanismo de reação. Um deles está associado à presença de defeitos na superfície do catalisador. Esses defeitos podem influenciar no ciclo redox suprimindo o ciclo $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ com oxigênio pré-adsorvido da carga gasosa. Os experimentos de TPD- O_2 indicaram formação de vacâncias superficiais para as amostras menos substituídas e estes catalisadores foram os mais seletivos nos testes catalíticos. Este fato sugere que há participação dessas vacâncias no mecanismo de reação. Segundo BIALOBOK *et al.* (2007) a inserção de cério em perovskita $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{CoO}_3$ favoreceu a criação de vacância no catalisador. Além disso, a presença de cério na superfície, segundo esses autores, pode atuar como “estabilizador” da entidade $\text{Co}^{3+}/\text{O}_2^-$, o qual se acredita ser a um centro ativo para a oxidação de CO. Estas vacâncias poderiam atuar como fontes de suprimento de oxigênio para o processo redox.

A influência desses defeitos na atividade do catalisador envolve uma série de fatores difíceis de serem correlacionados. O mais trivial é que nesses defeitos, os átomos de oxigênio têm reatividade diferentes em relação aos que estão perfeitamente coordenados na estrutura do sólido. Isto indica que há uma diferença na reatividade destes, que os torna mais lábeis para participar do mecanismo reacional, ou seja, requer

menos energia para ser extraídos da rede. ADLER *et al.* (2007) publicaram um estudo sistemático envolvendo considerações termodinâmicas e cinéticas de trocas de oxigênio entre a fase gasosa e sólidos não estequiométricos com estrutura de perovskita. O objetivo foi elucidar como esses processos influenciam em reações de oxidação. Segundo esses autores, o transporte de elétrons em processo de adsorção utilizando óxidos condutores não estequiométricos é regido por quimissorção dissociativa ou adsorção em vacâncias. Estes são as etapas limitantes do processo de adsorção. Estes estudos sugerem que a estrutura e a natureza do sólido desempenham um importante papel catalítico, através da estabilização de O₂ fisissorvido na superfície. Algumas barreiras energéticas estão associadas aos processos de oxigênio da fase gasosa na superfície do catalisador, o que explica as diferentes adsorvidades em função do aumento da temperatura.

A inserção de cério e estrôncio pode interferir nesta troca entre oxigênio da fase gasosa e superfície do catalisador estabilizando espécies altamente reativas e participando diretamente do ciclo redox. Em particular, a adição de cério tem se destacado em reações de oxidação pelas propriedades redox em atmosfera rica e pobre de oxigênio. Esta participação da céria na atividade catalítica foi evidenciada para a amostra La₇₅Ce₂₅ uma vez que essa amostra não apresentou vacâncias superficiais e sim no interior do sólido e como não se esperada participação de oxigênio intraestrutura, à baixa temperatura, atribui-se ao cério na superfície, a contribuição deste na atividade deste catalisador.

Os testes de longa duração mostraram que a estrutura dos sítios não se altera ao longo de 48h de reação, mesmo utilizando uma carga de 60% de hidrogênio. A 170 °C esses catalisadores apresentam uma taxa de conversão em torno de 70% indicando que estes catalisadores são resistentes à redução. A inserção de estrôncio indicou uma melhora na atividade, em relação ao cério nos testes de estabilidade. Os catalisadores contendo estrôncio apresentaram maior resistência à redução quando comparado com os catalisadores de cério e não substituídos.

A adsorção competitiva entre o monóxido de carbono e hidrogênio pode ser influenciada pela presença na carga de alimentação de água e CO₂. A natureza da interação destes compostos é fraca, como foi discutido anteriormente. Em particular, sugere-se que o nível de interação tanto da água quanto do CO₂, presente na carga atua

no ciclo redox proposto competindo com o CO, o que explica a queda na conversão para o teste em que estes compostos estão presentes na carga de alimentação.

Com base em caracterização *in situ*, um esquema envolvendo mecanismo da reação de oxidação seletiva para a perovskita LaCoO_3 é proposto na Figura 7.3.

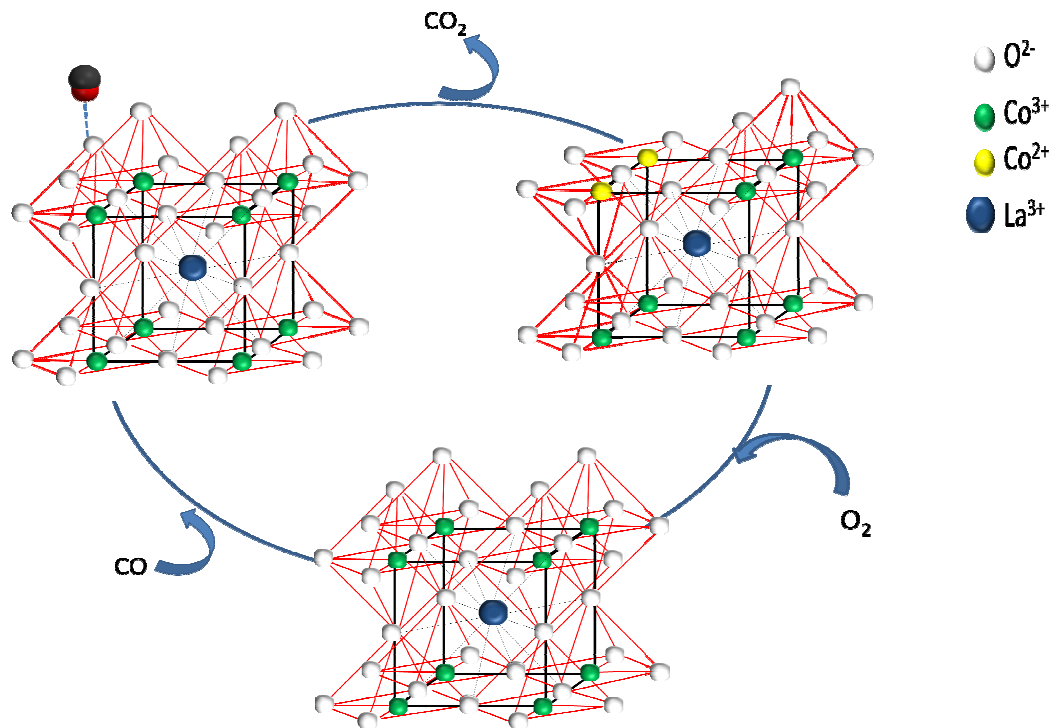


Figura 7.3. Ciclo redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ proposto segundo o mecanismo de Mars–van Krevelen. (Estrutura baseada no trabalho de BOCKRIS e OTAGAWAT, 1983).

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES

Os resultados de síntese, caracterização e atividade catalítica de óxidos de perovskita apresentados e discutidos nesta tese permitem concluir que:

O método citrato foi apropriado para preparar óxidos com estrutura do tipo perovskita. A metodologia de síntese favoreceu a formação de sólidos nanoestruturados com morfologia homogênea, cristalinos, com teores de metal apropriado sem segregação para substituições catiônicas com cério ou estrôncio para um nível de substituição de 5% em relação ao lantânio. Acima deste teor houve segregação de CeO_2 para um teor de 25% de cério adicionado e de carbonato de estrôncio para 25% de estrôncio.

A inserção de cério na rede da perovskita promoveu pouca alteração na célula unitária da perovskita enquanto a inserção de estrôncio levou a uma expansão da rede. Nos dois casos, houve uma diminuição no tamanho de cristalito destes sólidos. Esta diminuição de tamanho de cristalito não influenciou, significativamente, nas propriedades texturais destes sólidos e todos os catalisadores apresentaram praticamente a mesma área específica.

A adição do cério modificou os perfis de redução das perovskitas e evidencia que a inserção do cério inibe a formação de intermediários, que são relatados na literatura para a perovskita LaCoO_3 . A inserção do cério não diminuiu, significativamente, o grau de redução das amostras. A inserção do cério aumentou a resistência destes catalisadores à redução e os perfis de redução indicaram que estes se reduzem estágios formando estrutura oxigênio deficientes tipo $\text{LaCo}_x\text{O}_{3-y}$, até a completa redução $\text{Co/La}_2\text{O}_3$. A redução da amostra contendo estrôncio apresentou perfil de redução associado à presença carbonato de estrôncio, cristalino, presente na estrutura deste catalisador. Todos os catalisadores apresentaram 100% de redução. Há evidências de redução de Co^{3+} a Co^0 nos primeiros estágios de redução, em conformidade com dados apresentados na literatura.

A síntese das perovskitas pelo método citrato favoreceu a formação de sólido nanoestruturado com morfologia homogênea, independentemente da substituição isoestrutural proposta. A homogeneidade também se verifica nos resultados de EDX em relação à distribuição de cátions na estrutura do sólido. Para as amostras com óxidos segregados ($\text{La}_{75}\text{Ce}_{25}$ e $\text{La}_{75}\text{Sr}_{25}$) não é verificada ilhas de formação destes óxidos e estas segregações não influenciam na área específica dos sólidos sintetizados.

O estado de oxidação dos diversos cátions que compõem os diferentes catalisadores são Co^{3+} , La^{3+} , Ce^{4+} e Sr^{2+} . Pequenos desvios em relação ao estado eletrônico do cobalto foram identificados por experimentos de Raman ao comparar as perovskitas substituídas com a perovskita LaCoO_3 .

A composição superficial dos catalisadores difere significativamente da relação teórica atribuída à estrutura do material. As amostras apresentam uma superfície enriquecida com lantânio e oxigênio e a substituição por 5% de cério ou 5% de estrôncio não alterou significativamente o teor de cobalto na superfície. A adição de 25% de estrôncio favorece a formação de uma espécie mais oxidada de cobalto em relação às demais amostras.

A perovskita LaCoO_3 apresenta vacâncias na superfície e no interior do sólido. A inserção de 5% de cério, 5% de estrôncio e 25% de estrôncio favoreceram ainda mais a criação destas vacâncias. A inserção de 25% de cério praticamente não favoreceu criação de vacância na superfície. Contudo, a adição deste teor favoreceu extraordinariamente a formação de defeitos no interior do sólido.

Os testes *in situ* para as perovskitas indicaram que a rota reacional mais provável para a reação de oxidação seletiva do CO em perovskitas é do tipo Mars–van Krevelen, em que o monóxido de carbono reage com oxigênio da rede formando CO₂ levando à redução do cobalto superficial que é reoxidado a Co³⁺ pelo oxigênio da fase gasosa. O processo cíclico redox (Co³⁺/Co²⁺)-O₂⁻ desempenha um papel importante na atividade do catalisador.

Os resultados de DRIFTS indicaram que a perovskita LaCoO₃ se mantém ativo enquanto o ciclo redox Co³⁺/Co²⁺ é mantido. Quando esse ciclo não é restabelecido o catalisador desativa e tende a catalisar outras reações em função do aumento da temperatura, como oxidação do hidrogênio e metanação.

Os resultados de TPSR indicaram que a reação SELOX é favorecida em temperaturas, inferiores a 220°C. Acima desta temperatura são favorecidas reações indesejáveis como a oxidação do hidrogênio e reações de metanação. A adição do cério e estrôncio favoreceu a ocorrência destas reações indesejáveis a temperaturas mais elevadas.

Todas as perovskitas foram ativas para reação SELOX. As amostras LaCoO₃, La₉₅Ce₅ e La₉₅Sr₅ apresentaram os melhores resultados com 100% de conversão de CO em torno de 200 °C e seletividades de 75 e 70%. Em temperaturas superiores a 200 °C houve queda na conversão do CO para todas as amostras, o que foi atribuído à ocorrência de reações paralelas, principalmente a oxidação do hidrogênio, o que justifica a queda na seletividade. Foi detectada a formação de metano em temperaturas superiores a 350 °C. Entretanto, a adição do cério levou à formação deste em temperaturas mais elevadas.

Os testes de estabilidade indicaram que as perovskitas LaCoO₃, La₉₅Ce₅ La₉₅Sr₅ são estáveis em testes de longa duração (48h). Os testes envolvendo a presença de CO₂ e H₂O na carga de alimentação para a perovskita LaCoO₃ indicaram que estes interferem na conversão de CO. Entretanto, os resultados indicam que a natureza da interação destas substância com os sítios ativos é fraca, a ponto de não afetar a estrutura destes sítios na superfície, porque a conversão é totalmente restaurada quando estas espécies são retiradas da carga reacional.

O conjunto de resultados apresentados indicam que os óxidos com estrutura perovskitas LaCoO₃ e perovskitas substituídas La_{1-x}(Ce,Sr)_xCoO₃ são promissoras para serem empregadas na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono com

requisitos de atividade (ativos, seletivos e estáveis) em temperaturas em torno de 200 °C.

CAPÍTULO 9

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros propõe-se:

- 1- Preparar perovskitas envolvendo estrôncio com fontes isentas de carbono para evitar formação de carbonato;
- 2- Estudar a redutibilidade das perovskitas utilizando técnica de DRX *in situ* para estudar os processos de redução destas perovskitas quando submetidas à mistura reacional utilizada na reação SELOX.
- 3- Estudar o mecanismo de reação com bases em experimentos *in situ* com átomo marcado.
- 4- Estudar mais detalhadamente os efeitos de água e CO₂ presente na carga reacional.
- 5- Executar experimentos de EPR para identificar possíveis variações no estado de oxidação do cobalto em função das substituições promovidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADLER, S.B., CHEN, X.Y., WILSON, J. R., “Mechanisms and rate laws for oxygen exchange on mixed-conducting oxide surfaces” *Journal of Catalysis*, v. 245, pp. 91–109, 2007.

ALEXEEV, O. S., CHIN, S.Y., ENGELHARD, M. H., ORTIZ-SOTO, L. e AMIRIDIS, M. D., “Effects of Reduction Temperature and Metal-Support Interactions on the Catalytic Activity of Pt/ γ -Al₂O₃ and Pt/TiO₂ for the Oxidation of CO in the Presence and Absence of H₂”, *Journal of Physics Chemistry B*, vol.109, pp. 23430-23443, 2005.

ALIFANTI, M., AUER, R., KIRCHNEROVA, J., THYRION, F., GRANGE, DELMON, P.B., “Activity in methane combustion and sensitivity to sulfur poisoning of La_{1-x}Ce_xMn_{1-y}Co_yO₃ perovskite oxides *Applied Catalysis B*, v. 41, pp. 71–81, 2003.

APPL, MAX: “Ammonia : principles and industrial practice I” Max Appl. – 1 ed., Weinheim; Wiley-VCH, 1999.

ATTFIELD, J. P., “ ‘A’ cation control of perovskite properties”, Crystal Engineering, v. 5, pp. 427–438, 2002.

AVGOUROPOULOS, G., IOANNIDES, T., PAPADOPOULOU, C., BATISTA, J., HOCEVAR, S. e MATRALIS, H. K., “A comparative study of Pt/ α -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO–CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen”, Catalysis Today, vol. 75 pp. 157–167, 2002.

AVGOUROPOULOS, G., IOANNIDES, T., MATRALIS, H. K., BATISTA, J. e HOCEVAR, S., “CuO–CeO₂ mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen”, Catalysis Letter, vol. 73, No. 1, pp. 33-40, 2001.

AVGOUROPOULOS, G. e IOANNIDES, T., “TPD and TPSR study of CO interaction with CuO–CeO₂ catalysts”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 296, I. 1-2, pp. 47-53, 2008.

BAE, C. M., KO, J.B. e KIM D.H., “Selective catalytic oxidation of carbon monoxide with carbon dioxide, water vapor and excess hydrogen on CuO–CeO₂ mixed oxide catalysts”, Catalysis Communications, vol. 6, pp. 507–511, 2005.

BACEN - Evolução do preço de barril de petróleo, disponível em: http://www.acionista.com.br/graficoscomparativos/petroleo_mensal.htm, acessado em 09/06/2010.

BATISTA, M. S., SANTIAGO, E. I., ASSAF, E. M., TICIANELLI, E. A., “Evaluation of the water-gas shift and CO methanation processes for purification of reformat gases and the coupling to a PEM fuel cell system”, Journal of Power Sources, v. 145, p. 50–54, 2005.

BELIN, T. e EPRON, F., “Characterization methods of carbon nanotubes: a review” *Materials Science and Engineering B*, v. 119, pp.105–118, 2005.

BENSALEM, A., BOZON-VERDURAS, F. e DELAMAR, M., “Preparation and characterization of highly dispersed silica-supported ceria”, *Applied Catalysis A: General* v.121, pp. 81-93, 1995.

BERGER, D., FRUTH, V., JITAR, I., SCHOONMAN, J., “Synthesis and characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ with large surface area” *Materials Letters*, v. 58, pp. 2418– 2422, 2004.

BIAŁOBOK, B., TRAWCZYN´SKI, J., MIS´TA, W. e ZAWADZKI, M., “Ethanol combustion over strontium- and cerium-doped LaCoO_3 catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 72, pp. 395–403, 2007.

BLANCHETTE, S. Jr., “A hydrogen economy and its impact on the world as we know it”, *Energy Policy*, vol. 36, N° 2, pp. 522-530, 2007.

BOCKRLS, J. O. M. e OTAGAWAT, T., “Mechanism of oxygen evolution on Perovskites”, *Journal of Physics Chemistry* , v. 87, pp. 2960-2971, 1983.

BOSOMOIU, M., OZGA, G. , BERGER, D., B, MATEI, C., “Studies on combustion catalytic activity of some pure and doped lanthanum cobaltites” *Applied Catalysis B*: v. 84, pp. 758–765, 2008.

BORUP, R., MEYERS, J., PIVOVAR, B., KIM, Y.S. *et al*, “Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation”, *Chemical Review*, v. 107, pp. 3904-3951, 2007.

BOTTOM, R., *Thermogravimetric Analysis in: Principles and Applications of Thermal*

Analysis, Paul Gabbott, P., 1 ed, Blackwell Publishing Ltd, pp.87-118, 2008.

BRADFORD, M. C. J., VANNICE, M. A., “The role of metal-support interaction in CO₂ reforming of CH₄”, *Catalysis Today*, v. 50, pp. 87-96, 1999.

BROWN, JR. M. L., GREEN, A.W., COHN, G. e ANDERSEN, H. C., “Purifying Hydrogen by Selective Oxidation of Carbon Monoxide”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, pp. 841, 1960.

BURDETT, J.K., KULKARNI, G.V., “Defect Patterns in Perovskites”, *Journal American Chemical Society*, v. 110, pp. 5361-5368, 1988.

BUSCA, G., LAMOTTE, J., LAVALLEY, J. C., LORENZELLI, V., “FT-IR Study of the Adsorption and Transformation of Formaldehyde on Oxide Surfaces”, *Journal of American Chemistry Society*, v. 109, pp. 5197-5202, 1987.

CACIUFFO, R., RINALDI, D. e BARUCCA, G., “Structural details and magnetic order of La_{1-x}Sr_xCoO₃” *Physical Review B*, v. 59, NUMBER 2, 2007.

CALLE, C., AGUADERO, A., ALONSO, J. A. e FERNÁNDEZ-DÍAZ, M.T., “Correlation between reconstructive phase transitions and transport properties from SrCoO_{2.5} brownmillerite: A neutron diffraction study”, *Solid State Sciences*, v. 10, pp. 1924-1935, 2008.

CHANDLER, C. D., ROGER, C. e HAMPDEN-SMITH, M. J., “Chemical Aspects of Solution Routes to Perovskite-Phase Mixed-Metal Oxides from Metal-Organic Precursors” *Chemical Review*, v. 93, pp. 1205-1241, 1993.

CHEEKATAMARLA, P. K., EPLING W. S. e LANE, A. M., “Selective low-temperature removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels over Cu–Ce–Al catalysts”, *Journal of Power Sources*, vol.147, pp. 178–183, 2005.

CHOI J., SHIN, C. B. e SUH, D. J., “Co-promoted Pt catalysts supported on silica aerogel for preferential oxidation of CO”, *Catalysis Communications*, vol. 9, N° 5, , pp. 880-885, 2008.

CIOLA, R., “Fundamentos de catálise, 1 ed., Editora Moderna, pp. , 1981.

COURTY, P., AJOT, H., MARCILLY, C. e DELMON, B., “Highly dispersed mixed oxides or oxide solid solutions obtained by pyrolysis of amorphous precursors”, *Powder Technology*, v. 7, p.1 , 1973.

DAVYDOV, A. A., “Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides”, Ed. John Wiley & Sons, 1990.

DELMON, B. e DEVILLERS, M., “Solid-State Reactions” in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger e J. Weitkamp, 2 ed, Vol. I, Wiley-VCH, Weinheim, Section 2.3.12, pp. 295–316, 2008.

DELMON, B., “Preparation of Heterogeneous Catalysts Synthesis of highly dispersed solids and their reactivity”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 90 (2007) 1, 49–65

DEMAZEAU, G., “The development of high oxygen pressures and the stabilization of unusual oxidation states of transition metals”, *Journal of Korean chemical Society*, v. 42, pp. 1, 1998.

EPLING, W. S., CHEEKATAMARLA, P. K. e LANE, A. M., “Reaction and surface characterization studies of Titania-supported Co, Pt and Co/Pt catalysts for the selective oxidation of CO in H₂-containing streams” *Chemical Engineering Journal*, vol. 93, N° 1, pp. 61-68, 2003

ERIKSSON, S., NYLÉN, U., ROJAS, S. e BOUTONNET, M., “Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis”, *Applied Catalysis A: General*, v. 265, pp. 207–219, 2004.

FARIA, W. L. S., PEREZ, C. A. C., CE´SAR, D. V., DIEGUEZ, L. C., SCHMAL, M. “In situ characterizations of Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of propane”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 92, p. 217–224, 2009.

FARRAUTO, R. J., “Introduction to solid polymer membrane fuel cells and reforming natural gas for production of hydrogen”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 56, pp. 3-7, 2005.

FABBRINI, L., ROSSETTI, I. e FORNI, L., “Effect of primer on honeycomb-supported La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_{3±δ} perovskite for methane catalytic flameless combustion”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 44, pp. 107–116, 2003.

FERENC, W., CZAPLA, K., SARZYNSKI, J. A. ZWOLINSKA, J.A., “Complexes of 3,4-dimethoxybenzoic acid anion with Cu(II), Co(II), La(III), and Nd(III)” *Ecletica Química*, v. 32, p. 4, 2007.

FRENCH, S. A., CATLOW, C. R. A. OLDMAN, R. J., ROGERS, S. C. e AXON, S.A., “Solubility of cerium in LaCoO₃—influence on catalytic activity”, *Chemical Communications*, v. 22, pp. 2706–2707, 2002.

FIERRO, J. L. G. e PEÑA, M. A., “Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides”, *Chemical Review*, v. 101, pp. 1981-2017, 2001.

FORNI, L. e ROSSETTI, I., “Catalytic combustion of hydrocarbons over perovskites”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 38, pp. 29–37, 2002.

FORNI, L., OLIVA, C., VATTI, F.P., KANDALA, M.A., EZERETS, A.M. e

VISHNIAKOV, A.V., “La-Ce-Co perovskites as catalysts for exhaust gas depollution”
Applied Catalysis B: Environmental, v. 7, pp. 269-284, 1996.

FRINGELI, U.P., ATR and Reflectance IR Spectroscopy, Applications in:
Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, Lindon, J., Holmes, J. e Tranter,
G., 1 ed. chapter 1, Pages 58-75, 2000.

GABBOTT, P., Thermogravimetric Analysis in: Principles and Applications of
Thermal Analysis, 1 ed, Blackwell Publishing Ltd, 2008.

GAJBHIYE, N.S., BHATTACHARYA, U. e DARSHANE, V.S., “Thermal
decomposition of zinc-iron citrate precursor”, Thermochemica Acta, v. 264 , pp. 219-
230, 1995.

GALASSO, F. S., “Perovskites and High T_c Superconductors”, Gordon and Breach
Science Publishers Amsterdam, 1 ed., chapter 1, 1990.

GALLAGHER, P.K., JOHNSON, D.W. JR. e SCHREY, F., “Studies of some
supported perovskite oxidation catalysts”, Materials Research Bulletin, v. 9, pp. 1345-
1352, 1974.

GALLETTI, C., FIOROT, S., SPECCHIA, S., SARACCO, G. e SPECCHIA, V.,
“Catalytic performance of Au–TiO₂ catalysts prepared by deposition–precipitation for
CO preferential oxidation in H₂-rich gases”, Chemical Engineering Journal vol. 134,
pp. 45–50, 2007.

GAMARRA, D., HORNÉS, A., KOPPÁNY, Z., SCHAY, Z., MUNUERA, G.,
SORIA, G. J. e MARTÍNEZ-ARIAS, A. , “Selective CO Oxidation in Excess H₂ over
Copper-Ceria Catalysts: Identification of Active Entities/Species” Journal Power
Sources, vol. 169, pp. 110, 2007.

GOODENOUGH, J.B. e ZHOU, S. –S., “Localized to Itinerant Electronic Transitions

in Transition-Metal Oxides with the Perovskite Structure”, Chemical Materials, v. 10, pp. 2980-2993, 1998.

GIRDAUSKAITE, E., ULLMANN, H., VASHOOK , V.V., GUTH, U. , CARAMAN, G.B., BUCHER, E. e SITTE, W., “Oxygen transport properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-x}$ and $Ca_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-x}$ obtained from permeation and conductivity relaxation experiments”, Solid State Ionics 179 (2008) 385–392

GRISEL, R.J.H. e NIEUWENHUYS, B. E., “Selective Oxidation of CO over Supported Au Catalysts”, Journal of Catalysis, v.199, pp. 48–59, 2001.

GUO, Q. e LIU, Y., “ MnO_x modified Co_3O_4 - CeO_2 catalysts for the preferential oxidation of CO in H_2 -rich gases”, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 82, pp. 19–26, 2008.

GUO, Q., WU, M., LIU, Y. e BAI, X., “Mesoporous CeO_2 -Supported Co_3O_4 Catalysts for CO Preferential Oxidation in H_2 -Rich Gases”, Chinese Journal of Catalysis, Vol. 28, n° 11, pp. 953-957, 2007.

HAAS, O., LUDWIG, C. e WOKAUN, A., “Determination of the Bulk Cobalt Valence State of Co-Perovskites Containing Surface-Adsorbed Impurities”, Analytical Chemistry, v. 78, pp. 7273-7277, 2006.

HAAS, O., STRUIS, R. P. W. J. e MCBREEN, J. M., “Synchrotron X-ray absorption of $LaCoO_3$ perovskite”, Journal of Solid State Chemistry, v. 177, pp. 1000–1010, 2004.

HADJIEVL, V.G., M N ILIEVL, M. N. e VERGILOVS, I.V., “The Raman spectra of Co_3O_4 ” J. Phys. C: Solid State Phys. 21, 1988

HARUTA, M., “Size- and support-dependency in the catalysis of gold”, Catalysis Today vol. 36, pp.153-166, 1997.

HARUTA, M. e DATÉ, M., “Advances in the catalysis of Au nanoparticles” *Applied Catalysis A: General*, vol. 222, pp. 427–437, 2001.

HARUTA, M., KOBAYASHI, T., SANO, H. e YAMADA, N., “Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0° C”, *Chemistry Letters*, pp. 405-408, 1987.

HEAL, M. J., LEISEGANG, E. C., TORINGTON, R. G., “Infrared studies of carbon monoxide and hydrogen adsorbed on silica-supported iron and cobalt catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 51, p. 314-325, 1978.

HIRSCHENHOFER, J.H., STAUFFER, D.B., ENGLEMAN, R.R. e KLETT, M.G., “Fuel Cell Handbook”, US Department of Energy, Federal Energy Technology Center, 1998.

HOLLADAY, J.D. HU, J., KING, D.L. e WANG, Y., An overview of hydrogen production technologies *Catalysis Today* v.139, pp. 244–260, 2009.

HOTZA, H. J.C. e COSTA, D., “Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil International”, *Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, N° 19, pp. 4915-4935, 2008.

HOWARD, C. J. e STOKES, H. T., “Octahedral tilting in cation-ordered perovskites – a group-theoretical analysis”, *Acta Crystallographica Section B*, v. 60, pp. 674-684(11), 2004.

HUANG, Y., WANG, A., LI, L., WANG, X., SU, D. e ZHANG, T., “Ir-in-ceria: A highly selective catalyst for preferential CO oxidation” *Journal of Catalysis*, v. 255, pp. 144-152, 2008.

HUANG, L., BASSIR, M. e KALIAGUINE, S., “Reducibility of Co³⁺ in perovskite-type LaCoO₃ and promotion of copper on the reduction of Co³⁺ in perovskite-type oxides”, *Applied Surface Science*, v. 243, pp. 360–375, 2005.

HUESO, J.L., CABALLERO, A., OCANA, M., GONZALEZ-ELIPE, A. R., “Reactivity of lanthanum substituted cobaltites toward carbon particles” *Journal of Catalysis*, v. 257, pp. 334–344, 2008.

IGARASHI, H., UCHIDA, H., SUZUKI, M., SASAKI, Y. e WATANABE, M., “Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective oxidation over platinum catalyst supported on zeolite” *Applied Catalysis A: General*, vol. 159, pp. 159, 1997.

ISUPOVA, L. A., BUDNEVA, A. A., PAUKSHTIS, E. A. e SADYKOV, V. A., “Nature of the perovskites surface centers as studied by the Infrared spectroscopy of adsorbed NO test molecule”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 158, pp. 275–280, 2000.

JIANJUN, S., PING, Z. XINGFU, T. BAOCAL, Z. WEI, S. YIDE, X, SHEN WENJIE, Effect of Preparation Method and Calcination Temperature on Low-Temperature CO Oxidation over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ Catalyst, *Chinese Journal of Catalysis* v. 28, pp. 163-169, 2007.

JIANG, M., KOIZUMI, N., OZAKI, T., YAMADA, M. “Adsorption properties of cobalt and cobalt-manganese catalysts studied by in situ diffuse reflectance FTIR using CO and $\text{CO}+\text{H}_2$ as probe”, *Applied Catalysis A: General*, v. 209, p. 59, 2001.

JOHNSSON, M. e LEMMENS, P., “Perovskites and thin films - crystallography and chemistry”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20,, pp. 1-6, 2008.

JOON, K, “Fuel cells – a 21st century power system”, *Journal of Power Sources*, v. 71, pp. 12-18, 1998.

JUNG, C. R., KUNDU, A., NAM, S.W. e LEE, H.-I., “Selective oxidation of carbon

monoxide over CuO–CeO₂ catalyst: Effect of hydrothermal treatment”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 84, pp. 426–432, 2008.

KAHLICH, M.J., GASTEIGER, H. A. e BEHM, J.R., “Kinetics of the Selective CO Oxidation in H₂-Rich Gas on Pt/Al₂O₃”, *Journal of Catalysis*, vol. 171, pp. 93–105, 1997.

KALIAGUINE, S. e NESTE, A. V. , “Process for synthesizing perovskites using high energy milling” US Patent 6,017,504, 2000.

KATSURA, T., KITAYAMA, K., SUGIHARA, T., e KIMIZURA, M., “Thermochemical Properties of Lanthanoid-Iron-Perovskite at High Temperatures” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 48, pp. 1809, 1975.

KO, E.-Y., PARK, E.D., , SEO, K.W., LEE, H.C., LEE, D. e KIM, S., “A comparative study of catalysts for the preferential CO oxidation in excess hydrogen”, *Catalysis Today*, v. 116, pp. 377–383, 2006.

KOMATSU, T. e TAMURA, A., “Pt₃Co and PtCu intermetallic compounds: Promising catalysts for preferential oxidation of CO in excess hydrogen” *Journal of Catalysis*, v. 258, N° 2, pp. 306-314, 2008.

KORDESCH, K.V., GONTER, R. e SIMADER, “Environmental Impact of Fuel Cell Technology”, *Chemical Review*, v. 95, pp. 191-207, 1995.

KOROTKIKH, O. e FARRAUTO, R., “Selective catalytic oxidation of CO in H₂: fuel cell applications”, *Catalysis Today*, v. 62, pp. 249-254, 2000.

KOTOBUKI, M., WATANABE, A., UCHIDA, H., YAMASHITA, H. e WATANABE, M., “Reaction mechanism of preferential oxidation of carbon monoxide on Pt, Fe, and Pt–Fe/mordenite catalysts” *Journal of Catalysis*, v. 236, pp. 262-269,

2005.

KUMAR, P. e RAPHAEL, “A Comparative Study of Copper-Promoted Water-Gas-Shift (WGS) Catalysts”, *Energy Fuels*, v. 21, pp. 522 -529, 2007

KUZNETSOVA, T., SADYKOV, V., BATUEV, L., KURINA, L. e NEOPHYTIDES, S., “Effect of the surface/bulk doping of lanthanum manganite on the oxygen mobility, reactivity and catalytic activity in the co oxidation”, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 86, pp. 257-265, 2005.

LEE, S. H., HAN, J. e LEE, K.-Y., “Development of PROX (Preferential Oxidation of CO) System for 1 kWe PEMFC”, *Korean Journal of Chemistry Engineer*, v.19, pp. 431-433, 2002.

LEE, T.W., HURB, J., LEE, B.-K e WON, C.-Y, “A Electric Power Design of a fuel cell generation system using a PEMFC simulator”, *Systems Research*, v. 77, pp. 1257–1264, 2007.

LIANG, K., MITZI, D. B. e PRIKAS, M. T., “Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Perovskite Thin Films Prepared Using a Versatile Two-Step Dipping Technique”, *Chemistry of Materials*, v. 10, pp. 403-411, 2004.

LIMA, R.K.C., 2008, “Perovskita contendo lantânio, ferro e cobalto- melhoria de propriedades texturais via síntese por nanomodelagem e avaliação como catalisadores na redução de NO com CO. TESE DE DOUTORADO.

LIN, J., YU, M., LIN, C. e LIU, X., “Multiform Oxide Optical Materials via the Versatile Pechini-Type Sol–Gel Process: Synthesis and Characteristics”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, pp. 5835-5845, 2007.

LIU, W. e STEPHANOPOULOS, M., “Total oxidation of carbon monoxide and

methane over transition metal-fluorite oxide composite catalysts I”, *Journal of catalysis*, v. 153, pp. 304-316, 1995.

LIU, Z., ZHOU, R. e ZHENG, X., “Comparative study of different methods of preparing CuO-CeO₂ catalysts for preferential oxidation of CO in excess hydrogen”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 267, pp. 137–142, 2007.

LIU, Z., ZHOU, R. e ZHENG, X., “Preferential oxidation of CO in excess hydrogen over a nanostructured CuO–CeO₂ catalyst with high surface areas”, *Catalysis Communications*, v. 9, pp. 2183–2186, 2008.

LIU, Y., FU Q. e STEPHANOPOULOS, M. F., “Preferential oxidation of CO in H₂ over CuO-CeO₂ catalysts” , *Catalysis Today*, v. 93–95, pp. 241-246

LUBITZ, W. e TUMAS, W., “Hydrogen: An Overview”, *Chemical Review*, v. 107, pp. 3900-3903, 2007.

LUENGNARUEMITCHAI A., OSUWAN S. e GULARI E., “Selective catalytic oxidation of CO in the presence of H₂ over gold catalyst” *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, pp. 429-435, 2004.

LUO, Z., CHANG, Z., ZHANG, Y., LIU, Z. E LI, J., “Electro-osmotic drag coefficient and proton conductivity in Nafion® membrane for PEMFC”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.35, pp. 3120-3124, 2010.

MAGALHÃES, R.N.S.H., TONIOLO, F.S., SILVA, V.T.S. e SCHMAL, M., “Selective CO oxidation reaction (SELOX) over cerium-doped LaCoO₃ perovskite catalysts”, *Applied Catalysis A*, v. 388, pp. 216-224, 2010.

MAKSHINA, E.V., NESTERENKO, N. S., SIFFERT, S., ZHILINSKAYA, E.A., ABOUKAIS, A. e ROMANOVSKY, B.V., “Methanol oxidation on LaCo mixed oxide supported onto MCM-41”, *Catalysis Today*, v. 131, pp. 427–430, 2008.

MANASIL, P. A. e GULARI, E., “Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 37, pp. 17–25, 2002.

MANZOLI, M., AVGOUROPOULOS, G., TABAKOVA, T., PAPAVALIIOU, J., IOANNIDES, T. e BOCCUZZI, F., “Preferential CO oxidation in H₂-rich gas mixtures over Au/doped ceria catalysts”, *Catalysis Today*, v. 138, pp. 239–243, 2008.

MARCOS, P. J. B., GOUVÊA, D., “Estudo de suspensões de zircônia e magnésia em etanol”, *Cerâmica*, v. 47, p. 304, 2001.

MARIÑO, F., SCHÖNBROD, B., MORENO, M., JOBBÁGY, M., BARONETTI, G. e LABORDE, M., “CO preferential oxidation over CuO–CeO₂ catalysts synthesized by the urea thermal decomposition method”, *Catalysis Today*, v. 133–135, pp. 735–742, 2008.

MARIÑO, F., DESCORME, C. e DUPREZ, D., “Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX)”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 58, pp. 175-183, 2005.

MARQUES, P., RIBEIRO, N. F. P., SCHMAL, M., ARANDA, D.A.G. e SOUZA, M. M. V. M., “Selective CO oxidation in the presence of H₂ over Pt and Pt-Sn catalysts supported on niobia” *Journal of Power Sources*, v. 158, pp. 504-508, 2006.

MARROW, J., *Mechanical Properties of Ceramics in: “Ceramic Materials: Science and Engineering*, Carter, .C.B. e Norton, M.G., chapter 7, pp.102, 2007.

MARTÍNEZ-ARIAS, A., HUNGRÍ A.B., MUNUERA G. e GAMARRA D., “Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Details of selectivity and deactivation under the reactant stream”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 65, pp. 207–216, 2006.

MARTÍNEZ-ARIAS, A., HUNGRÍ, A. B., FERNÁNDEZ-GARCÍA, M., CONESA, J. C. e MUNUERA, G., “Interfacial Redox Processes under CO/O₂ in a Nanoceria-Supported Copper Oxide Catalyst”, *Journal of Physics Chemistry B*, v. 108, pp. 17983-17991, 2004.

MARTÍNEZ-ARIAS, A., HUNGRÍ, A.B., FERNÁNDEZ-GARCÍA, M., CONESA, J.C. e MUNUERA, G., “Preferential oxidation of CO in a H₂-rich stream over CuO/CeO₂ and CuO/(Ce,M)O_x (M = Zr, Tb) catalysts”, *Journal of Power Sources*, v. 151, pp. 32-42, 2005.

MAVRIKAKIS, M., STOLTZE, P. e JNØRSKOV, J. K., “Making gold less noble Catalysis” *Catalysis Letters*, v. 64, pp.101–106, 2000.

MAWDSLEY, J.R. e KRAUSE, T.R., “Rare earth-first-row transition metal perovskites as catalysts for the autothermal reforming of hydrocarbon fuels to generate hydrogen”, *Applied Catalysis A: General*, v. 334, pp. 311–320, 2008.

MEADOWCROFT, D. B., “Low-cost Oxygen Electrode Material”, *Nature*, v. 226, pp. 847-848, 1970.

MENDES, F. M. T., UHL, A., STARR, D., GUIMOND, S., SCHMAL, M., KUHLEMBECK, H., SHAIKHUTDINOV, S. K, FREUND, H. J., “Strong metal support interaction on Co/niobia model catalysts”, *Catalysis Letters*, v. 111, pp. 35-41, 2006.

MENON, P. G. e DELMON, B., in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger e J. Weitkamp, Eds., Vol. I, Wiley-VCH, Weinheim, Section 2.1.6, pp. 100–118., 1997.

MERINO, N. A., BARBERO, B. P., GRANGE, P. e CADÚS, L.E., “La_{1-x}Ca_xCoO₃ perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane” *Journal of Catalysis*, v. 231, pp. 232–244, 2005.

MIYOSHI, S., HONG, J.-O., YASHIRO, K., KAIMAI, A., NIGARA, Y., KAWAMURA, K., KAWADA, T. e MIZUSAKI, J., “Lattice expansion upon reduction of perovskite-type LaMnO_3 with oxygen-deficit nonstoichiometry”, *Solid State Ionics*, v. 161, pp. 209–217, 2003.

NAG, K. e ROY, A., “Rare earth trisoxalatocobaltates(III) a precursor for rare earth cobaltites(III)”, *Thermochimica Acta*, v. 17, PP. 247-251, 1976.

NATILE, M. M., UGEL, E., MACCATO, C., GLISENTI, A. “ LaCoO_3 : Effect of synthesis conditions on properties and reactivity” *Applied Catalysis B*, v. 72, pp. 351-362, 2007.

NATILE, M. M., POLETTI, F., GALENDA, A. , GLISENTI, A., MONTINI, T., ROGATIS, L. e FORNASIERO, P., “ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ Perovskites: Influence of the Co/Fe Atomic Ratio on Properties and Catalytic Activity toward Alcohol Steam-Reforming”, *Chemistry of Materials*, v. 20, pp. 2314–2327, 2008.

NIELSEN, T. R., “Manufacture of hydrogen”, *Catalysis Today*, v. 106, pp. 293-296, 2005.

NIEMANTSVERDRIET, J. W., *Spectroscopy in Catalysis*, 3. ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 15-18, 2007.

OH, S. H. e SINKEVITCH, R. M., “Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstreams by selective Catalytic Oxidation”, *Journal of Catalysis*, v. 142, pp. 254-262, 1993.

ON, T. D., NGUYEN, S.V. e KALIAGUINE, S., “New SO_2 resistant mesoporous La–Co–Zr mixed oxide catalysts for hydrocarbon oxidation, *Physical Chemistry*, v. 5, pp. 2724–2729, 2003.

ORLOVSKAYA, N., STEINMETZ, D., YARMOLENKO, S., PAI, D., SANKAR, J. e GOODENOUGH, J. “Detection of temperature- and stress-induced modifications of LaCoO_3 by micro-Raman spectroscopy” *Physical Review B*, v. 72, pp. 220, 2005.

NITADORI, T., MURAMATSU, M e MISONO, M., The Valence control and catalytic properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v.61, pp.3831-3837, 1988.

OCKWIG, N. W. e NENOFF, T.M., “Membranes for Hydrogen Separation” *Chemical Review*, v. 107, Nº 10, pp. 4078 – 4110, 2007.

OLIVA, C., CAPPELLI, S., KRYUKOV, A., CHIARELLO, G.L., VISHNIAKOV, A.V. e FORNI, L., “Effect of preparation parameters on the properties of $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ catalysts: An EMR investigation”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 255, pp. 36–40, 2006.

OMATA, K., TAKADA, T., KASAHARA, S. e YAMADA, M., “Active site of substituted cobalt spine1 oxide for selective oxidation of CO/H_2 , II”, *Applied Catalysis A: General* v. 146, pp. 255-267, 1996.

ONUMA, S., YASHIRO, K., MIYOSHI, S., KAIMAI, A., MATSUMOTO, H., NIGARA, Y., KAWADA, T., MIZUSAKI, J., KAWAMURA, K., SAKAI, N. e YOKOKAWA, H., “Oxygen nonstoichiometry of the perovskite-type oxide $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-d}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$)”, *Solid State Ionics*, v. 174, pp. 287–293, 2004.

OOSTERKAMP, P. F., “Critical Issues in heat transfer for fuel cell systems”, *Energy Conversion e Management*, v. 47, pp. 3552-3561, 2006.

PALACIO, L. e BUSQUIN, P., *Hydrogen Energy and Fuel Cells, A vision of our future* In: Official Publications of the European Communities, 2003 Disponível em: <ec.europa.eu/research/energy/pdf/hlg_vision_report_en> 2003, acessado em 20/11/2008.

PARK, J.W., JEONG, J.-H., YOON, W.-L., JUNG, H., LEE, H.-T., LEE, D.-K., PARK, Y.-K. e RHEE, Y.-W., “Activity and characterization of the Co-promoted $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the selective oxidation of CO in excess hydrogen” *Applied Catalysis A: General*, v. 274, pp. 25-32, 2004.

PARK, J.W., JEONG, J.H., YOON, W.L., KIM, C.S., LEE, D.-K., PARK, Y.-K e RHEE, Y.W., “Selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream over Cu–Ce catalyst promoted with transition metals” *International Journal Hydrogen Energy*, v. 30, pp. 209-220, 2005.

PARRAVANO, G., Ferroelectric transitions and heterogeneous catalysis, *Journal of the American Chemical Society*, v. 75, pp. 1497, 1953.

PECHINI, M. P. e ADAMS, N., “Methods of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor”, US Patent 3330697, 1967.

PEÑA, M. A. e FIERRO, J. L. G., “Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides”, *Chemical Review*, v. 101, pp. 1981-2017, 2001.

PONCE, S. PEÑA, M.A. e FIERRO, J.L.G., Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 24, pp.193–205, 2000.

POLINI, R., FALSETTI, A., e TRAVERSA, E., “Sol–gel synthesis and characterization of Co-doped LSGM perovskites *Journal of the European Ceramic* v. 25, pp. 2593–2598, 2005.

POPA, M. E KAKIHANA. M., “Synthesis of lanthanum cobaltite (LaCoO_3) by the

polymerizable complex route”, *Solid State Ionics* v. 151, pp. 251– 257, 2002.

POZDNYAKOVA, O., TESCHNER, D., WOOTSCH, A., KRÖHNERT, J., STEINHAUER, B., SAUER, H., TOHC, L., JENTOFT, F.C., KNOP-GERICKE, A., PAÁL, Z. e SCHLÖGL, R., “Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part I: Oxidation state and surface species on Pt/CeO₂ under reaction conditions”, *Journal of Catalysis*, v. 237, pp. 1–16, 2006.

QI, A., PEPPLEY, B. e KARAN, K., “Integrated fuel processors for fuel cell application: A review”, *Fuel Processing Technology*, v. 88, pp. 3-22, 2007.

QIAO, B., ZHANG, J., LIU, L. e DENG, Y., “Low-temperature prepared highly effective ferric hydroxide supported gold catalysts for carbon monoxide selective oxidation in the presence of hydrogen”, *Applied Catalysis A: General*, v. 340, pp. 220–228, 2008.

RADOVIC, M., SPEAKMAN, S. A., ALLARD, L. F., PAYZANT, E. A., LARACURZIO, E., KRIVEN, W. M., LLOYD, J., FEGELY, L. e N. ORLOVSKAYA, N., “Thermal, mechanical and phase stability of LaCoO₃ in reducing and oxidizing environments” *Journal of Power Sources*, v. 184, pp. 77–83, 2008.

RAO, K. M., SCARANO, D., SPOTO, G., ZECCHINA, A., “CO adsorption on cobalt particles supported on MgO: An IR investigation”, *Surface Science*, v. 204, pp. 309–313, 1988.

RATNASAMY, P., SRINIVAS, D., SATYANARAYANA, C.V.V., MANIKANDAN, P., KUMARAN, R.S.S., SACHIN, M. e SHETTI, V.N., “Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformates over the CuO–CeO₂–ZrO₂ system” , *Journal of Catalysis*, v. 221, pp. 455-465, 2004.

RIBEIRO, N. F. P., MENDES, F.M.T., PEREZ, C.A.C. , SOUZA, M.M.V.M. e

SCHMAL, M., “Selective CO oxidation with nano gold particles-based catalysts over Al_2O_3 and ZrO_2 ”, *Applied Catalysis A: General*, v. 347, pp. 62–71, 2008.

RIIS, TRYGVE *et al.*” Hydrogen Production and Storage”, International Energy Agency (IEA), Head of Publications Service, 2006.

ROSTRUP-NIELSEN, JR. “Production of synthesis gas”, *Catalysis Today*, v. 18, pp. 305-324, 1993.

ROWLANDS, C. C. e MURPHY, D.M. , EPR Spectroscopy, Theory in: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* John Lindon John Holmes George Tranter, 1 ed., pp. 445-456, 2000.

ROYER, S. LEVASSEUR, B., ALAMDARI, H., BARBIER JR, J. DUPREZ, D. KALIAGUINE, S., “Mechanism of stearic acid oxidation over nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_3$ (A = Sr, Ce; B = Co, Mn): The role of oxygen mobility *Applied Catalysis B*, v. 80, pp. 51–61, 2008.

ROYER, S., DUPREZ, D. e KALIAGUINE, S., “Oxygen mobility in LaCoO_3 perovskites” *Catalysis Today*, v. 112, pp. 99–102, 2006.

ROYER, S., DUPREZ, D. e KALIAGUINE, S., “Role of bulk and grain boundary oxygen mobility in the catalytic oxidation activity of $\text{LaCo}_{1-x}\text{FexO}_3$ ”, *Journal of Catalysis*, v. 234, pp.364–375, 2005.

ROYER, S., LEVASSEUR, B., ALAMDARI, H., BARBIER, J. JR., DUPREZ, D. e KALIAGUINE, S., “Mechanism of stearic acid oxidation over nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{A}_0\text{BO}_3$ (A_0 = Sr, Ce; B = Co, Mn): The role of oxygen mobility”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 80, pp. 51, 2008.

RUSSO, N., FINO, D., SARACCO, G. e SPECCHIA, V., “Studies on the redox

properties of chromite perovskite catalysts for soot combustion”, *Journal of Catalysis*, v. 229, pp. 459–469, 2005.

SALES, D., *X-Ray Fluorescence - A Description*, 2002. disponível em : <http://www.amptek.com>

RYNKOWSKI, J., SAMULKIEWICZ, P., LADAVOS, A.K., P.J. POMONIS, P. J. “Catalytic performance of reduced $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ perovskite-like oxides for CO_2 reforming of CH_4 ”, *Applied Catalysis A*, v. 263, pp. 1–9, 2004.

RYGH, L. E. S., NIELSEN, C. J. “Infrared study of CO adsorbed on a $\text{Co/Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ based Fischer-Tropsch Catalyst”, *Journal of Catalysis*, v. 194, pp. 401–409, 2000.

SANCHEZ, R.M.T., UEDA, A., TANAKA, K. e HARUTA, M., “Selective Oxidation of CO in Hydrogen over Gold Supporte on Manganese Oxides”, *Journal of Catalysis*, v. 168, p. 125–127, 1997.

SCHUBERT, M. M., VENUGOPAL, A., KAHLICH, M. J., PLZAK, V. e BEHM, R. J., “Influence of H_2O and CO_2 on the selective CO oxidation in H_2 -rich gases over $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ”, *Journal of Catalysis*, v. 222, pp. 32–40, 2004.

SCHUBERT, M. M, HACKENBERG S., VAN VEEN, A.C., MUHLER, M., PLZAK, V., e ÜRGEN BEHM, R.J., “CO Oxidation over Supported Gold Catalysts—“Inert” and “Active” Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction”, *Journal of Catalysis*, v. 197, pp.113–122, 2001.

SEDMAK, G., HOCEVAR, S. e LEVEC, J., “Kinetics of selective CO oxidation in excess of H_2 over the nanostructured $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-y}$ catalyst” *Journal of Catalysis*, v. 213, pp.135–150, 2003.

SEIYAMA, T., YAMAZOE, N. e EGUCHI, K., “Characterization and activity of some

mixed metal oxide catalysts”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 24, pp. 19-27, 1985.

SEYFI, B., BAGHALHA, M. e KAZEMIAN, H., “Modified LaCoO_3 nano-perovskite catalysts for the environmental application of automotive CO oxidation”, *Chemical Engineering Journal*, in press, 2008.

SHAO, J., ZHANG, P., TANG, X., ZHANG, B., SONG, X., XU, Y., SHEN, W. “Effect of Preparation Method and Calcination Temperature on Low-Temperature CO Oxidation over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ Catalysts”, *Chinese Journal of Catalysis*, v. 28, p. 163-169, 2007.

SHER, F., A. VENIMADHAV, A., BLAMIRE, M.G., KAMENEV, K. e ATTFIELD, J.P., “Cation Size Variance Effects in Magnetoresistive $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Double Perovskites”, *Chemistry of Materials*, v. 17, pp. 176-180, 2005.

SHU, J. e KALIAGUINE, S., “Well-dispersed perovskite-type oxidation catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 16, pp. 303-308, 1998.

SIRICHAIPRASERT, K., PONGSTABODEE, S. e LUENGNARUEMITCHAI, A., “Single- and double-stage catalytic preferential CO oxidation in H_2 -rich stream over an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -promoted CuO-CeO_2 catalyst” *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, v. 39, N° 6, pp. 597-607, 2008.

SILVA, G.R.O., *et al.*, “Synthesis and Characterization of $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ “Perovskites via Complex Precursor Methods *Materials Sciences and Applications*” v. 1, pp. 39-45, 2010.

SIS, L.B. e WIRTZ, G.P., “STRUCTURE AND PROPERTIES OF REDUCED LaCoO_3 ”, *Journal of Applied Physics*, v.44, pp. 12, 1973.

SMYTH, D. M. ,” Defects and order in perovskite-related oxides “, *Annul Review*

Material Science, v. 15, pp. 329-357, 1985.

SNYTIKOV, P. V., POPOVA M. M., MEN, Y., REBROV, E.V., KOLB, G., HESSEL, V., SCHOUTEN, J.C. e SOBYANIN, V.A., “Preferential CO oxidation over a copper–cerium oxide catalyst in a microchannel reactor” *Applied Catalysis A: General*, v. 350, N° 1, pp. 53-62, 2008.

SON, I. H., “Study of Ce-Pt/ γ -Al₂O₃ for the selective oxidation of CO in H₂ for application to PEFCs: Effect of gases” *Journal of Power Sources*, vol. 159, N° 2, pp. 1266-1273, 2006.

SON, I. H., SHAMSUZZOHA, M. e LANE, A. M., “Promotion of Pt/ γ -Al₂O₃ by New Pretreatment for Low-Temperature Preferential Oxidation of CO in H₂ for PEM Fuel Cells”, *Journal of Catalysis*, v. 210, pp. 460–465, 2002.

SON, I.H. e LANE, A. M., “Promotion of Pt/ γ -Al₂O₃ by Ce for preferential oxidation of CO in H₂”, *Catalysis Letters*, v. 76, N° 3–4, pp. 151-154, 2001

SONG, C., “Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century”, *Catalysis Today*, v. 77, pp. 17-49, 2002.

TAGUCHI, H., YAMASAKI, S., ITADANI, A., YOSINAGA, M. e HIROTA, K., “CO oxidation on perovskite-type LaCoO₃ synthesized using ethylene glycol and citric acid”, *Catalysis Communications*, v. 9, pp. 1913–1915, 2008.

TAKATA, H., MIZUNO, N., NISHIKAWA, M., FUKADA, S. e YOSHITAKE, M., “Adsorption properties of water vapor on sulfonated perfluoropolymer membranes” *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, pp. 371-379, 2007.

TANAKA, H. e MISONO, M., “Advances in designing perovskite catalysts”, *Solid*

State and Materials Science, v. 5, pp.381–387, 2001.

TANG, X., ZHANG, B., LI, Y., XU, Y., XIN, Q. e SHEN, W., “Carbon monoxide oxidation over CuO/CeO₂ catalysts”, *Catalysis Today*, v. 93, pp.191–198, 2004.

TASCÓN, J. M. D., TEJUCA, L. G. e ROCHESTER, C. H., “Surface interactions of NO and CO with LaMO₃ oxides”, *Journal of Catalysis*, v. 95, pp. 558-566, 1985

TEJUCA, L. G., FIERRO, J. L. G. e M.D. TASCÓN, J. M. D., “Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides”, *Advances in Catalysis*, v. 36, pp. 237-328, 1989.

TENG, Y., SAKURAI, H., UEDA, A. e KOBAYSAHI, T., “Oxidative removal of CO contained in hydrogen by using metal oxide catalysts” *International Journal Hydrogen Energy*, v. 24 , pp. 355, 1999.

TENG, Y., SAKURAI, H., UEDA, A. e KOBAYASHI, T., “Oxidative removal of CO contained in hydrogen by using metal oxide catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 24, N° 4, pp. 355-358, 1999.

TERAKURA, K., “Magnetism, orbital ordering and lattice distortion in perovskite transition-metal oxides, *Progress in Materials Science*, v. 52, pp. 388–400, 2007.

THOMASON, A. H., LALK, T.R. e APPLEBY, A.J., “Effect of current pulsing and “self-oxidation” on the CO tolerance of a PEM fuel cell”, *Journal of Power Sources*, v. 135, pp. 204-211, 2004.

THOMPSON, H. L., GUILLAUMERON, PIERRE, UPDEGRAFF, NORMAN C., *Chemical Engineering Progress*, v. 48, pp. 468-76, 1952.

THORMÄHLEN, P., SKOGLUNDH, M., FRIDELL, E. e ANDERSSON, B., “Low-

Temperature CO Oxidation over Platinum and Cobalt Oxide Catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 188, pp. 300-310, 1999.

ULLMANN, H. e TROFIMENKO, N., “Estimation of effective ionic radii in highly defective perovskite-type oxides from experimental data”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 316, pp.153–158, 2001.

UMEDA, Y., KOJIMA, C. HARADA, A. HORINAKA, H e KONO, K, “PEG-Attached PAMAM Dendrimers Encapsulating Gold Nanoparticles: Growing Gold Nanoparticles in the Dendrimers for Improvement of Their Photothermal Properties *Bioconjugate Chem.*, 21, 1559–1564, 2010.

VAZ, T. e A.V. SALKER, A.V., “Preparation, characterization and catalytic CO oxidation studies on $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ system”, *Materials Science and Engineering B*, v. 143, pp. 81–84, 2007.

VOORHOEVE, R. J. H., JOHNSON, Jr. D. W. , REMEIKA, J. P. e GALLAGHER, P. K., “Perovskite Oxides: Materials , Science in Catalysis”, *SCIENCE*, v. 195, N° 4281, pp. 827-833, 1977.

WANG, J.B., LIN, S.C. e HUANG, T.J., “Selective CO oxidation in rich hydrogen overCuO/samaria-doped ceria”, *Applied Catalysis A: General*, v. 232, pp. 107–120, 2002.

WANG, P., YAO, L., WANG, M. WU, W., “XPS and voltammetric studies on La Sr CoO perovskite oxide”, *Electrodes Journal of Alloys and Compounds*, v. 311, p. 53, 2000.

WANG, Y.H., ZHU, J.L., ZHANG, J.C., SONG, L.F. HU, J.Y., ONG, S.L. e NG, W.J., “Selective oxidation of CO in hydrogen-rich mixtures and kinetics investigation on platinum-gold supported on zinc oxide catalyst”, *Journal of Power Sources*, v. 155, pp. 440–446, 2006.

WEN, Y., ZHANG, C., HE, H. YU, Y. e TERAOKA, Y., “Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ perovskites”, *Catalysis Today*, v. 126, pp. 400–405, 2007.

WOODS, M. P., GAWADE, P. TAN, B. UMIT S. OZKAN, U. S. “Preferential oxidation of carbon monoxide on Co/CeO_2 nanoparticles” *Applied Catalysis B* v. 97, pp. 28-35, 2010.

WORAYINGYONG, A., KANGVANSURA, P. e KITYAKARN, S., “Schiff base complex sol–gel method for LaCoO_3 perovskite preparation with high-adsorbed oxygen”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 320, pp.123–129, 2008.

XIA, G.G., YIN ,Y. G., WILLIS, W. S., WANG, J. Y. e SUIB, S.L., “Efficient Stable Catalysts for Low Temperature Carbon Monoxide Oxidation”, *Journal of Catalysis*, v. 185, pp. 91-105, 1999.

YAO, H. C. e YAO, Y. F., “Ceria in automotive exhaust catalysts : I. Oxygen storage *Journal of Catalysis*, v. 86, 1984, pp. 254-265, 1984.

YEANDLE, W. W. e KLEIN, G. F., *Chemical Engineering Progress*, v. 48, pp. 349 1952.

YUNG, M.M., ZHAO, Z., WOODS, M.P. e OZKAN, U.S., “Preferential oxidation of carbon monoxide on $\text{CoO}_x/\text{ZrO}_2$ ”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 279 , pp. 1–9, 2008.

ZHAO, Z., YUNG, M.M. e OZKAN, U. S., “Effect of support on the preferential oxidation of CO over cobalt catalysts”, *Catalysis Communications*, v. 9, pp.1465-1471, 2008.

ZOU H., DONG X. e LIN W., “Selective CO oxidation in hydrogen-rich gas over CuO/CeO₂ catalysts”, *Applied Surface Science*, v. 253, pp. 2893–2898, 2006.

ZHANG-STEENWINKEL, Y., van der ZANDE, L.M., CASTRICUM, H. L. e BLIEK, A., “Step response and transient isotopic labelling studies into the mechanism of CO oxidation over La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃ perovskite”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 54, pp. 93–103, 2004.

ZSCHORNACK, G., *Handbook of X-Ray Data*, Springer Berlin Heidelberg New York, 2006. 1 ed. pp. 3-96.