Eurico Yuji Tanabe

Óxidos do tipo Perovskitas para reações de decomposição direta de NO e redução de NO com CO

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química de São
Carlos da Universidade de
São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Ciências
(Físico-Química)

Orientadora: **Prof^ª Dr^a Elisabete Moreira Assaf**

**São Carlos
2006**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pela Seção de Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Tanabe, Eurico Yuji

Óxidos do Tipo Perovskitas para reações de decomposição direta de NO e redução de NO com CO/ Eurico Yuji Tanabe – São Carlos, 2006.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2006.

Orientador: Prof^a Dr^a Elisabete Moreira Assaf.

1. Catalisador. 2. Redução de NO. 3. Perovskitas.

Agradecimentos

À Professora Elisabete Assaf, pela orientação, ensinamento e incentivo à pesquisa, e ao professor Mansur Assaf, pelo auxílio e oportunidade de desenvolver trabalhos no Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

À Alessandra por estar sempre bem humorada e disposta a ajudar, com opiniões e discussões.

Ao Jorge pelo happy-hour e pela grande amizade.

Ao quarteto fantástico Rudge, Jorge, Bambi e Letícia pela conquista do título de vôlei Intra-Lab.

À Letícia por acalmar o grupo ouvindo música "Country" no laboratório.

À Thaísa pela diversão e ótima companhia de viagem em congressos.

À Lidiane pela calma, e por sempre aceitar os convites "para a próxima".

Ao Boiadeiro pelas trapalhadas e diversões, "faça o que eu digo e não faça o que eu faço".

À Analine pela ajuda, "Perovskita é fácil!"

A todos os amigos: Haruo, Lafon, Evandro, Adriano, Ana Paula, Josi, Alessandra, Lisbete, Miriam, Fabiano, Rosinha que sempre estiveram e estão ao meu lado.

À Karina por pelo carinho e apoio nas horas mais difíceis.

À minha Família por apoiar e incentivar o caminho escolhido.

Ao CNPQ pela bolsa concedida.

A todos vocês, muito obrigado.

Lista de Figuras

Figura 01: Atmosfera sem smog (Foto A; 6h30min, am) e atmosfera com smog (Foto B; 11h00min, am)	23
Figura 02: Constante de equilíbrio de algumas reações em função da temperatura	25
Figura 03: Modelo do primeiro conversor automotivo de 3 vias	30
Figura 04: Representação interna do conversor catalítico atual e seu funcionamento.....	31
Figura 05: Estrutura da Perovskita CaTiO_3	39
Figura 06: Estrutura do La_2CuO_4 (A_2BO_4).....	39
Figura 07: Migração de F^- através da LaF_3 dopado com EuF_2 devido a presença de vacâncias.....	41
Figura 08: Difratoograma do La_2CuO_4 (a), JCPDS (b)	69
Figura 09: Difratoograma do $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$ (a), JCPDS (b).....	70
Figura 10: Difratoograma do LaMnO_3 (a) e padrão JCPDS (b)	71
Figura 11: Difratoograma do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (a) e padrão JCPDS (b)	72
Figura 12: Difratoograma do LaNiO_3 e respectivo padrão JCPDS (b)	73
Figura 13: Comparação dos difratogramas $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ (a), com os padrões.....	74

Figura 14: Comparação dos difratogramas $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ calcinados a (A): 800°C/4h, (B) 900°C/6h e (C) 1000°C/7h	75
Figura 15: Perfil de RTP do catalisador La_2CuO_4	78
Figura 16: Perfil do RTP do catalisador $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$	82
Figura 17: Perfil de RTP para o catalisador LaMnO_3	86
Figura 18: Perfil de RTP para o catalisador $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	88
Figura 19: Mecanismo de redução.....	90
Figura 20: Perfil de RTP para o catalisador LaNiO_3	93
Figura 21: Perfil de RTP para o catalisador $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$	96
Figura 22: Ensaio catalítico para a reação de decomposição de NO.....	101
Figura 23: Ensaio catalítico para reação de NO + CO a 400°C.....	108
Figura 24: Ensaio catalítico para reação de NO + CO a 500°C.....	109
Figura 25: Difratogramas do La_2CuO_4 antes e após as reações.....	111
Figura 26: Difratograma do $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$ antes e após as reações.....	112
Figura 27: Difratogramas do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ antes e após as reações.....	112
Figura 28: Difratogramas do LaMnO_3 antes e após as reações.....	113
Figura 29: Perfil de RTP da amostra de CuO	124

Lista de Tabelas

Tabela 01: Concentração média de poluentes no ar limpo e contaminado.....	19
Tabela 02: Valores do limite de tolerância.....	20
Tabela 03: Comparação dos gases poluentes.....	24
Tabela 04: Evolução dos parâmetros termodinâmicos.....	26
Tabela 05: Energia livre de Gibbs para transformação do NO em N ₂ O.....	27
Tabela 06: Valores de energia de Gibbs para redução do NO na presença de vários redutores.....	28
Tabela 07: Emissões típicas de veículos com motores a gasolina e diesel (g/kg).....	32
Tabela 08: Exemplos de íons A e B dos óxidos do tipo perovskita.....	40
Tabela 09: Concentração de sódio na água de lavagem.....	65
Tabela 10: Área Superficial Específica dos catalisadores.....	66
Tabela 11: Análises de espectrometria de emissão atômica.....	68
Tabela 12: Dados de RTP para o La ₂ CuO ₄	79
Tabela 13: Teor das espécies de cobre para La ₂ CuO ₄	80
Tabela 14: Dados para a redução do La _{1,4} Sr _{0,6} CuO ₄	83

Tabela 15: Teor das espécies de cobre para $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$	85
Tabela 16: Dados de RTP para LaMnO_3	87
Tabela 17: Teor das espécies de manganês para LaMnO_3	87
Tabela 18: Dados comparativos para a redução do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	91
Tabela 19: Teor das espécies de manganês para $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	92
Tabela 20: Dados obtidos na análise de RTP para o catalisador LaNiO_3	93
Tabela 21: Dados de RTP para o LaNiO_3	94
Tabela 22: Teor das espécies de níquel para LaNiO_3	95
Tabela 23: Temperatura de redução e sua respectiva área.....	96
Tabela 24: Dados de RTP para o $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_{2,85}$	97
Tabela 25: Teor das espécies de níquel para $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_{2,85}$	98
Tabela 26: Ausência ou presença de N_2O durante os ensaios catalíticos.....	101
Tabela 27: Composição média da reação de redução de NO	102
Tabela 28: Distribuição eletrônica dos metais da Perovskita.....	103
Tabela 29: Dados do óxido de cobre - Calibração.....	124

Lista de Abreviaturas

PROCONVE – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores	
CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente.	
CO - Monóxido de Carbono	NO ₂ - Dióxido de Nitrogênio
CO ₂ - Dióxido de Carbono	N ₂ O - Óxido Nitroso
COV(s)- Compostos Orgânicos Voláteis	N ₂ - Nitrogênio
HC - Hidrocarbonetos	O ₂ - Oxigênio
NO - Monóxido de Nitrogênio	O ₃ - Ozônio
NO _x - Óxidos de Nitrogênio	(ads) - Adsorvido
B.E.T – (Equação de Brunnauer – Emmet- Teller) - Análise de Área Superficial Específica por Fisissorção de Nitrogênio	
DRX – Difração de raios-X	
RTP - Redução a Temperatura Programada	
u.a. – Unidades Arbitrárias.	

Resumo

Uma tecnologia importante para reduzir a quantidade de poluentes atmosféricos lançados na atmosfera, é a utilização de catalisadores, que convertem os gases altamente poluentes como o NO, para outros gases inofensivos ao meio ambiente. Neste trabalho, os óxidos do tipo perovskitas La_2CuO_4 , LaNiO_3 , LaMnO_3 , $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ foram preparados através do método da co-precipitação, caracterizados por difração de raios-X, redução a temperatura programada, fisissorção de nitrogênio e análise química, e, posteriormente avaliados frente as reações de redução de NO com CO, e decomposição direta de NO. Ambas as reações foram testadas nas temperaturas de 400°C e 500°C e o tempo de reação foi de 7 à 10 horas. Através dos ensaios catalíticos verificou-se que o catalisador La_2CuO_4 apresentou a maior atividade para a reação de redução, e quando substituiu-se parcialmente o lantânio pelo estrôncio, houve uma melhora significativa para todos os catalisadores. As análises de DRX indicaram que, mesmo após os ensaios catalíticos, a estrutura cristalina dos catalisadores foi preservada.

Abstract

A important technology to reduce the atmospheric pollution is the use of catalysts, to transform high pollutant as NO in other inoffensive gases to the environment. In this work, the perovskite oxides La_2CuO_4 , LaNiO_3 , LaMnO_3 , $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ were prepared through co-precipitation method and characterized by X-ray diffraction and temperature programmed reduction, nitrogen physisorption and subsequent valued on the reduction of NO by CO and the direct decomposition of NO. These reaction were tested at 400°C and 500°C temperatures and times of reaction between 7 and 10 hours. Through the catalytic tests the La_2CuO_4 catalyst shown the best activity to the reduce reaction, and when the La is partially substituted by strontium all the catalyst showed a better significant for all the catalysts. The XRD analysis shown that the catalytic structure of the catalysts were preserved after the catalytic test yet.

Índice

Lista de Figuras.....	iv
Lista de Tabelas.....	vi
Lista de Abreviaturas.....	viii
Resumo.....	ix
Abstract.....	x

CAPÍTULO I

1- INTRODUÇÃO.....	15
--------------------	----

CAPÍTULO II

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 - Poluição Atmosférica.....	18
2.1.1 - Níveis de Concentração dos Poluentes Atmosféricos.....	19
2.2 - Óxidos de Nitrogênio na atmosfera.....	20
2.2.1 - Constante de Equilíbrio dos Óxidos de Nitrogênio.....	24
2.3 - Monóxido de Carbono na atmosfera.....	27
2.3.1 - Constante de Equilíbrio do Monóxido de Carbono.....	28
2.4 - Catalisador Automotivo Comercial.....	29
2.5 - Abatimento dos Óxidos de Nitrogênio (NO _x).....	32
2.5.1 - Redução Catalítica Seletiva de NO com Amônia.....	33
2.5.2 - Redução Seletiva de NO com Hidrocarbonetos.....	34
2.5.3 - Decomposição Direta de NO.....	35

2.5.4 - Redução Catalítica de NO na presença de CO e/ou H ₂	36
2.5.5 - Mecanismo de Reação para CO + NO.....	37
2.6 - Perovskitas.....	38
2.6.1 - Óxido do tipo Perovskita como catalisador.....	43
2.7 - Métodos de preparação dos óxidos do tipo Perovskitas.....	52
2.7.1 - Mistura de Óxidos.....	52
2.7.2 - Método de Co-precipitação.....	53
2.7.3 - Processo Sol-Gel.....	54
2.7.4 - Método do Precursor Polimérico (método Citrato).....	54

CAPÍTULO III

3 - OBJETIVOS.....	56
--------------------	----

CAPÍTULO IV

4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
4.1 – Reagentes Utilizados.....	57
4.2 - Preparação dos Catalisadores.....	58
4.3 – Caracterização.....	59
4.3.1 - Fisissorção de Nitrogênio.....	59
4.3.2 - Difração de Raios-X.....	61
4.3.3 - Redução a Temperatura Programada (RTP).....	62
4.3.4 - Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido.....	63
4.3.5 – Avaliação Catalítica.....	64

CAPÍTULO V

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
5.1 - Preparação dos Catalisadores.....	65
5.2 – Fisissorção de Nitrogênio.....	66
5.3 - Análise Química.....	68
5.4 - Difração de Raios-X.....	69
5.5 - Redução a Temperatura Programada.....	77
5.5.1 – Catalisador La_2CuO_4	78
5.5.2 – Catalisador $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$	80
5.5.3 – Catalisador LaMnO_3	86
5.5.4 – Catalisador $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	89
5.5.5 – Catalisador LaNiO_3	93
5.5.6 – Catalisador $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$	96
5.6 – Ensaio Catalítico.....	100
5.6.1 - Reação de Decomposição direta de NO.....	100
5.6.2 - Reação de redução de NO com CO.....	107
5.7 – Difração de Raios-X após os Ensaio Catalítico.....	111

CAPÍTULO VI

6 - CONCLUSÕES.....	114
---------------------	-----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117
---------------------------------	-----

APÊNDICES.....	124
7.1 – Curva de calibração – CuO.....	124
7.2 - La_2CuO_4	125
7.3 - $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$	127
7.4 - LaMnO_3	129
7.5 - $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	130
7.6 - LaNiO_3	133
7.7 - $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$	135

CAPÍTULO I

1 - INTRODUÇÃO

Após a revolução industrial, a emissão de gases tóxicos e materiais particulados na atmosfera tem crescido em quase todas as grandes aglomerações urbanas e industriais do mundo, afetando não só a qualidade local do ar, mas produzindo efeitos que se manifestam a grandes distâncias e em longo prazo, prejudicando o meio ambiente e comprometendo a saúde do homem [1].

Uma das primeiras medidas para se minimizar o problema das emissões de poluentes foi a criação de uma política ambiental, que teve início em 1959, na Califórnia, com a elaboração de uma regulamentação que limitava a emissão de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC). Atualmente, o rigor da lei tem aumentado, reduzindo os limites de tolerância e tornando crescente o número de substâncias consideradas perigosas à saúde humana e ao meio ambiente.

Os automóveis são responsáveis por uma parcela considerável da poluição do ar. Em teoria, os hidrocarbonetos constituintes da gasolina sofrem combustão completa nos motores, produzindo gás carbônico (CO₂) e água (H₂O). Infelizmente, esta combustão pode ser incompleta e, neste caso, são emitidos para a atmosfera hidrocarbonetos não oxidados (não queimados) (C_xH_y), juntamente com monóxido de carbono (CO), óxidos de

nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO_2) provenientes da oxidação parcial dos hidrocarbonetos e da queima das impurezas presentes na gasolina.

Com o aumento do número de veículos automotores, ocorreu um aumento concomitante da quantidade de poluentes gerados pela queima incompleta da gasolina, tornando a situação muito problemática. Muitas doenças respiratórias tornaram-se freqüentes em consequência da crescente poluição atmosférica. Com isso, em 1970, uma resolução tomada pelo congresso norte-americano estipulou que a quantidade de gases poluentes emitidos deveria se reduzir em 10% da quantidade normalmente emitida até então. Tentando resolver este problema, químicos e engenheiros entraram em ação e desenvolveram um sistema para diminuir a quantidade de hidrocarbonetos não queimados nos motores, mas liberados para a atmosfera. O sistema consistia em utilizar um catalisador para completar as reações de combustão [2,3].

No Brasil, a necessidade de se criar um programa que contemplasse as emissões atmosféricas de origem veicular começou a tomar corpo no início dos anos oitenta, a partir da constatação de que a poluição ambiental verificada nos grandes centros urbanos era causada predominantemente pelos poluentes atmosféricos gerados na queima de combustíveis em veículos automotores. Então, procurando viabilizar um programa de controle de emissões veiculares que fosse tecnicamente factível e economicamente viável o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) criou, em 1986, o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) [4]. Este programa foi elogiado por todos os segmentos envolvidos, e foi considerado, mesmo em nível internacional, como um dos

mais bem elaborados para o controle de emissão em fontes móveis. Ele tem como objetivo a redução dos níveis de emissão de poluentes nos veículos automotores, além de incentivar o desenvolvimento tecnológico nacional, tanto na engenharia automotiva, como em métodos e equipamentos para a realização de ensaios e medições de poluentes.

Infelizmente, o catalisador é um acessório raramente lembrado pelo motorista, ou ignorado de fazer inspeções e substituí-lo, devido ao elevado custo. Usar combustível de qualidade e fazer inspeção periódica são alguns cuidados que o motorista deveria tomar para conservar o catalisador, pois sua reposição pode custar de R\$ 300,00 a R\$ 4000,00 dependendo do modelo e da nacionalidade do carro [5]. O alto custo deve-se aos metais nobres contidos nas formulações dos catalisadores automotivos.

Assim, a procura por catalisadores que tenham a mesma atividade dos metais nobres para a catálise dos gases de exaustão automotivos, mas que sejam mais acessíveis ao consumidor, poderia mudar este quadro e ajudar na minimização da poluição atmosférica.

A principal expectativa, a partir da qual se desenvolveu esta dissertação, foi explorar novos tipos de catalisadores e compreender as relações de atividade catalítica e seletividade nos sistemas de abatimento de NO.

CAPÍTULO II

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Poluição Atmosférica

Considera-se poluente atmosférico qualquer substância presente no ar, cuja concentração possa torná-la imprópria nociva ou ofensiva à saúde, inconveniente ao ambiente público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial às atividades normais da comunidade.

Em todo o mundo, e particularmente nas grandes cidades, os veículos desempenham um papel fundamental nos níveis de poluição do ar. Motores de combustão interna, movidos a diesel e a gasolina, produzem cerca de 50% das emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Em regiões congestionadas, como na cidade de São Paulo, o tráfego de veículos responde por cerca de 90% das emissões de CO, 80 a 90% das emissões de NO_x e HC, além de contribuir para o efeito estufa (aquecimento global), causado principalmente pelas emissões de dióxido de carbono (CO₂), produto da oxidação completa dos hidrocarbonetos (HC) [6].

Apesar dos avanços científicos, ainda não está resolvido o problema da poluição ambiental, em especial, a poluição atmosférica. No entanto, com as normas adotadas em vários países está ocorrendo uma queda na taxa de crescimento da concentração dos principais poluentes nas grandes metrópoles. Tóquio, Londres e Califórnia são exemplos de cidades, com

rigorosas legislações ambientais, que mantêm os níveis dos poluentes ambientais controlados. Porém, muitas grandes cidades, pertencentes aos países em desenvolvimento, como São Paulo, Pequim, Cidade do México, ainda apresentam níveis de poluição que ultrapassam os padrões sugeridos pela Organização Mundial de Saúde (OMS) [7].

2.1.1 - Níveis de Concentração dos Poluentes Atmosféricos

A Tabela 01 apresenta dados sobre a concentração média de poluentes no ar limpo e contaminado.

Tabela 01: Concentração média de poluentes no ar limpo e contaminado [6]

Poluente	Concentração (ppb)	
	Ar limpo	Ar contaminado
SO ₂	1-10	20 ~ 200
CO	120	1.000 ~ 10.000
NO	0,01 ~ 0,05	50 ~ 750
NO ₂	0,1 ~ 0,5	50 ~ 250
O ₃	20 ~ 80	100 ~ 500

A toxicidade das substâncias presentes no ar está relacionada com os limites de tolerância dessas substâncias que garantem a qualidade do ar que respiramos. Limite de tolerância, LT, que muitas vezes aparece como TLV, do inglês “threshold limit values”, é um conceito fundamental para o direito trabalhista, e procura estabelecer o limite compatível com a salubridade do ambiente em que vive o trabalhador, para as mais diversas

substâncias (Tabela 02). A legislação brasileira usa valores de LT que indicam o limite de tolerância para jornadas de trabalho de 40 horas semanais, portanto, se o limite de tolerância for 39 ppm para um determinado poluente (caso do CO), isso significa que em nenhum momento a concentração deste poluente deve ultrapassar 39 ppm no ambiente em que operários atuam por 40 horas semanais.

Tabela 02: Valores do limite de tolerância [6]

Poluente	LT (ppm)
Monóxido de carbono	39
Monóxido de nitrogênio	20
Dióxido de nitrogênio	4
Dióxido de enxofre	4
Aldeído fórmico	1,6
Aldeído acético	78
Ozônio	0,80

2.2 - Óxidos de Nitrogênio na Atmosfera

O termo geral óxidos de nitrogênio envolve a classe de compostos nitrogenados, e na atmosfera, esses compostos apresentam-se nas seguintes formas: N_2O , NO, NO_2 , sais de NO_3^- e NO_2^- . Outros óxidos de nitrogênio tais como N_2O_3 , N_2O_4 , NO_3 e N_2O_5 encontram-se em concentrações muito baixas.

O NO em si não é um gás irritante, mas pode reagir com a hemoglobina para formar meta-hemoglobina, no que resulta a sua toxicidade. Já, o NO_2 é um gás irritante e altamente tóxico, causando edema

pulmonar, irritações nas mucosas do aparelho respiratório, perda da consciência, ansiedade e confusão mental [8].

O N_2O é um gás incolor, emitido quase totalmente por fontes naturais (ação bacteriana no solo e reações na atmosfera superior). A queima de combustíveis sólidos é a maior fonte antropogênica de N_2O e a quantidade formada é pequena em comparação aos óxidos de nitrogênio NO_x , sendo a relação entre eles de 0,01. Até alguns anos atrás o N_2O não era considerado um poluente, mas estudos mostraram [11] a sua participação nos processos de destruição da camada de ozônio na estratosfera, no efeito estufa e nos processos de formação de chuva ácida. A concentração de N_2O na troposfera no início da Revolução Industrial era de 185 ppbv (parte por bilhão em volume), atingindo valores de 310 ppbv em 1990.

As emissões de NO na troposfera (baixa atmosfera) são causadas principalmente por processos de combustão em fontes estacionárias ou móveis, onde há duas formas de produção do NO. A primeira pela oxidação da molécula de nitrogênio do ar e a segunda pela oxidação do nitrogênio presente nos combustíveis. No interior do motor, a alta temperatura e o excesso de oxigênio favorecem a formação do NO. A energia necessária para dissociar a molécula de N_2 do ar é de 225 kcal/mol, enquanto que a energia para dissociar compostos nitrogenados presentes nos combustíveis (C-N) é de 60 a 150 kcal/mol. Assim, a formação do NO pela oxidação do nitrogênio proveniente de compostos orgânicos ocorre mais rapidamente e, geralmente, não é afetada pelas mudanças de temperaturas na câmara de combustão [8].

A luz solar causa uma série de reações entre as substâncias existentes na atmosfera que são chamadas de reações fotoquímicas e os compostos resultantes da ação da luz solar e de oxidações químicas são denominados de oxidantes fotoquímicos. Em contato com o ar e luz, o NO transforma-se rapidamente em NO₂ e estes óxidos originam uma série de complexas reações químicas/fotoquímicas na estratosfera (atmosfera superior), as quais resultam na formação de ácido nítrico/nitroso, o qual contribui significativamente para a chuva ácida.

Um famoso oxidante fotoquímico é o nitrato de peroxiacetil (PAN). Este é formado pela reação do aldeído acético, emitido principalmente pelos veículos movidos a álcool, com radicais existentes na atmosfera, juntamente com NO₂ [9]. Essa reação pode ser representada pelas equações 1.1 a 1.3:

O nitrato de peroxiacetil, aldeídos, ozônio e outros oxidantes fotoquímicos (HNO₃, H₂O₂, etc.) formam o “smog” fotoquímico (“smog” vem das palavras inglesas “smoke”, fumaça, e “flog”, neblina) (Figura 01). O “smog” é aquela névoa marron-avermelhada que ocorre em dias quentes de inverno e que irrita os olhos e a garganta. Sua ação tóxica, além de causar inflamações e infecções respiratórios, consiste em oxidar substâncias químicas integrantes das células, lesando ou matando as mesmas, dependendo da concentração e tempo de exposição.

Figura 01: Atmosfera sem smog (Foto A; 6h30min, am) e atmosfera com smog (Foto B; 11h00min, am)

Outra preocupação relacionada ao meio ambiente é a queda da concentração de ozônio na estratosfera, ocasionando o buraco de ozônio. Segundo J. G. Calvert [10], na troposfera ocorrem reações que favorecem a geração do ozônio e monóxido de nitrogênio promovendo o “smog” fotoquímico, e na estratosfera favorecem formação de dióxido de nitrogênio (NO_2) e destruição da camada do ozônio (equação 2.0).

A contribuição média relativa dos diferentes gases responsáveis pelo efeito estufa, para os anos 80, está apresentada na Tabela 03. Apenas 4% do efeito estufa, por exemplo, é devido ao N_2O , porém quando se compara o potencial de estufa desse gás com o CO_2 , onde 1 mol de N_2O equivale a 160 moles de CO_2 e considerar a vida média de cada gás, percebe-se que mesmo em pequenas concentrações o gás N_2O tem uma significativa contribuição sobre o efeito estufa. Atualmente, a utilização do gás CFC (cloro-fluor-carbono) está amplamente proibida, devido a elevada vida média e ao seu grande potencial de estufa.

Tabela 03: Comparação dos gases poluentes [2]

Gás	Vida média (anos)	Potencial de estufa	% Efeito Estufa
CO ₂	7	1	50
CH ₄	10	32	19
N ₂ O	140	160	4
O ₃	0,1	2000	8
CFC	110	17000	19

2.2.1 - Constante de Equilíbrio dos Óxidos de Nitrogênio

As reações de decomposição direta dos óxidos de nitrogênio em nitrogênio e oxigênio [12] são apresentadas nas equações 2.1 a 2.4. De acordo com os valores de energia livre de Gibbs, todas essas reações poderiam ocorrer a temperatura ambiente, mas para que as reações ocorram em maior velocidade, é necessário a utilização de catalisadores.

Na Figura 02 são apresentadas as constantes de equilíbrio de algumas reações químicas em função do inverso da temperatura ($1/T$). Pode-se observar que a reação de formação de NO apresenta um comportamento característico de reação endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$), pois a

Figura 02: Constante de equilíbrio de algumas reações em função da temperatura [12]

constante de equilíbrio (K) aumenta a medida que a temperatura aumenta, enquanto que as reações de formação de NO_2 e oxidação do CO a CO_2 , apresentam um comportamento de reações exotérmicas ($\Delta H^\circ < 0$). Na faixa de temperaturas apresentada, entre 500K e 2000K, a formação de NO é termodinamicamente desfavorável, pois de acordo com a equação 2.5 a

energia livre de Gibbs será negativa ($\Delta G^0 < 0$). Entretanto, para temperaturas mais altas (extrapolando a reta, onde $\ln K > 0$) ela passa a ser termodinamicamente favorável. Como esta reação não é sensível a variações de pressão, pode-se concluir que nos motores a combustão, a formação de NO, não é resultante da reação do nitrogênio contido na atmosfera, e sim devido a presença de compostos nitrogenados contidos na gasolina.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (\text{constante de equilíbrio}) \quad \text{Equação 2.5}$$

Por outro lado, a decomposição do NO (reação inversa a formação do NO) é favorecida termodinamicamente em ampla faixa de temperatura, no entanto, devido a alta energia de dissociação da molécula de NO (153,3kcal/mol), essa reação na ausência de um catalisador, praticamente não ocorre. Os parâmetros termodinâmicos ΔG_f^0 correspondentes a decomposição de NO (Equação 2.1) estão apresentados na Tabela 04.

Tabela 04: Evolução dos parâmetros termodinâmicos [13]

T (°C)	T (K)	Decomposição de NO ΔG_f^0 (kcal mol ⁻¹)
25	298	-20,72
127	400	-20,41
227	500	-20,11
327	600	-19,81
427	700	-19,51
527	800	-19,21
627	900	-18,81
727	1000	-18,60

Na Tabela 05 são apresentados os valores da energia livre de Gibbs, em várias temperaturas, para a reação de transformação do NO em N₂O. Como se pode observar, essa reação só poderia ocorrer espontaneamente em temperaturas entre 800K e 900K, onde os valores da energia de Gibbs são menores que zero [13].

Tabela 05: Energia livre de Gibbs para transformação do NO em N₂O [13]

T (K)	298	300	400	500	600	700	800	900	1000
ΔG_f°	33,34	33,24	28,46	23,66	18,88	14,10	-9,36	-4,62	0,12

2.3 - Monóxido de Carbono na Atmosfera

O monóxido de carbono (CO) é um gás incolor, insípido, extremamente venenoso e, mesmo em pequenas quantidades, tem grande afinidade com a hemoglobina, presente nos glóbulos vermelhos do sangue e responsável pelo transporte de oxigênio para os tecidos de todos os órgãos do corpo. A afinidade da hemoglobina com CO é 250 vezes maior do que com o oxigênio [3]. A ligação do monóxido de carbono com a hemoglobina forma o composto chamado carboxihemoglobina, que dificulta a oxigenação do sangue, privando alguns órgãos do oxigênio e causando doenças como a arteriosclerose. Se 20% a 30% da hemoglobina ficarem saturados com CO, aparecem os sintomas e sinais de hipóxia (falta de oxigenação do organismo); acima de 60% de saturação, ocorrem perda da consciência e morte [14].

2.3.1 - Constante de Equilíbrio do Monóxido de Carbono (CO)

Através da Figura 02, pode-se observar que a oxidação do monóxido de carbono ($\text{CO} + \text{O}_2$) apresenta um comportamento característico de reação exotérmica, pois a constante de equilíbrio (K) diminui à medida que a temperatura aumenta, ou seja, com o aumento da temperatura a reação é termodinamicamente desfavorecida. Na Tabela 06 são apresentados os valores de energia livre de Gibbs para a reação de redução do NO na presença de CO e de outros possíveis redutores (reações que serão apresentadas no item 2.5). Como se pode observar, na presença de um agente redutor, a reação de redução do NO em N_2 e O_2 apresenta um decréscimo significativo nos valores de energia livre de Gibbs, comparados com a reação de decomposição.

Tabela 06: Valores de energia de Gibbs para redução do NO na presença de vários redutores. [13]

T (K)	ΔG° (kcal/mol)			
	H_2	CO	NH_3	CH_4
298	-150,92	-164,34	-87,36	-134,26
300	-150,66	-164,24	-87,34	-134,22
400	-147,86	-159,46	-87,62	-132,19
500	-144,94	-154,62	-87,92	-130,13
600	-141,34	-149,80	-88,24	-128,06
700	-138,86	-144,96	-88,56	-125,99
800	-135,72	-140,14	-88,86	-123,93
900	-132,54	-135,34	-89,17	-121,89
1000	-129,28	-130,52	-89,45	-119,85

2.4 - Catalisador Automotivo Comercial

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de uma reação química, mas não alteram o equilíbrio da mesma e podem ser recuperados ao final do processo [15]. O principal papel do catalisador em uma reação é diminuir a energia de ativação, atuando nas etapas intermediárias, oferecendo um caminho mais acessível para que a reação ocorra. No caso dos catalisadores automotivos, as reações que são aceleradas, são as que transformam os poluentes CO, NO_x, e C_xH_y em compostos menos prejudiciais à saúde, CO₂, H₂O, e N₂.

Os conversores originais de duas vias eram responsáveis apenas pelas reações com gases contendo carbono, inclusive monóxido de carbono, completando sua combustão para dióxido de carbono. Porém, os conversores atuais de três vias, que utilizam catalisador contendo ródio, platina e paládio (Figuras 3 e 4) são responsáveis pela reação de transformação de óxidos de nitrogênio em oxigênio e nitrogênio, com a utilização de hidrocarbonetos gerados pela queima incompleta, CO e H₂, como agentes redutores (fase ativa: ródio), e pelas reações de oxidação dos compostos carbônicos para CO₂ e H₂O (fase ativa: platina e paládio).

Os primeiros conversores de três vias usavam leito binário para realizar esses estágios em seqüência, com suprimento de ar para promover o segundo estágio de oxidação (Figura 03). Contudo, os conversores de três vias modernos utilizam apenas um leito, uma vez que ambas as reações

Figura 03: Modelo do primeiro conversor automotivo de 3 vias.

ocorrem simultaneamente, desde que a razão ar/combustível nos gases de exaustão seja mantida em valores próximos à estequiometria.

Assim, nos dias atuais, o catalisador comercial (Figura 04) é formado por uma “colméia” feita de cerâmica, constituída por minúsculos canais que perfazem uma superfície total equivalente a quatro campos de futebol. Sobre essa colméia são impregnados aproximadamente 1,5 gramas de metais nobres, os quais constituem o catalisador propriamente dito, empregando-se uma mistura de platina-paládio-ródio (para veículos a gasolina) e platina-paládio-molibdênio (para veículos a álcool). A seguir, o catalisador é envolvido em uma manta termo-expansiva, que fixa, veda, isola termicamente e dá proteção mecânica ao componente. Por fim, o catalisador é montado dentro de uma carcaça de aço inoxidável, dando origem ao “conversor catalítico”.

Estes catalisadores são ativos para temperaturas superiores a 300°C. No momento que o automóvel é ligado, a temperatura do gás na entrada do conversor catalítico é cerca de 60°C e, após 30 segundos, chega a 300°C. A quantidade de gases poluentes emitidos nesse período corresponde a 98% de todos os poluentes gerados até o desligamento do motor, pois a

conversão chega a praticamente 100% após 30 segundos que o motor foi ligado, ou seja, em temperaturas acima de 300°C [16].

Figura 04: Representação interna do conversor catalítico atual e seu funcionamento

Ao contrário dos motores movidos à gasolina, não foi necessário aplicar qualquer tipo de tratamento para motores a diesel, visto que as emissões de NO_x , HC e CO são menores do que aquelas dos motores a gasolina, exceto SO_x e particulados (Tabela 07). Por esta razão, as emissões dos motores a diesel só vieram a ser fixadas por legislações quando os níveis de emissão dos motores a gasolina, com o uso de catalisadores, atingiram níveis similares aos motores a diesel [17].

Assim, nos países desenvolvidos, o uso dos catalisadores de oxidação (Pt e/ou Pd suportados em alumina) em veículos a diesel, foi introduzido no mercado no início da década de 90. As máquinas a diesel apresentam algumas características específicas em relação as emissões: operam em condições oxidantes, ou seja, com excesso de oxigênio e apresentam temperaturas médias de exaustão em torno de 300°C.

A redução dos NO_x em condições oxidantes se constitui atualmente em um dos maiores desafios tecnológicos. Nesse sentido, a seguir, serão apresentados os resultados de pesquisas publicadas em literatura para tratamento de NO.

Tabela 07: Emissões típicas de veículos com motores a gasolina e diesel (g/kg) [17]

Motores	CO	HC	NO _x	SO _x	particulados
Gasolina	20-200	10-50	10-60	0,1-1	0,1-0,4
Diesel	3-30	0,5-10	0,5-5	0,5-5	1-10
Gasolina (catal. 3 vias)	2-30	0,2-4	0,2-4	0,05-0,3	0,05-0,3

2.5 - Abatimento dos Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

A redução das emissões de óxidos de nitrogênio para a atmosfera, utilizando-se catalisadores, tem sido um dos grandes desafios da área de proteção ao meio ambiente. Devido a diversidade de catalisadores e tipo de

reação possível, Pârvulescu *et al.* [13] classificaram as reações de eliminação de NO em quatro categorias:

-Redução Catalítica de NO com Amônia, típica de plantas industriais e geradores de energia estacionários.

-Redução Catalítica de NO em presença de CO e/ou Hidrogênio, típica do controle de poluição automotiva.

-Redução Catalítica de NO em presença de hidrocarbonetos, incluindo metano, que pode ser utilizada tanto no controle da poluição automotiva, quanto em plantas industriais.

- Decomposição direta de NO, reação interessante, pois elimina a necessidade de agentes redutores, reduzindo a poluição adicional associada com os outros três métodos.

Os catalisadores utilizados nos processos de remoção de NO incluem metais nobres, óxidos metálicos, óxidos suportados e metal/zeólitas. A atividade desses catalisadores no tratamento dos óxidos de nitrogênio é discutida a seguir.

2.5.1 - Redução Catalítica Seletiva de NO com Amônia

A redução catalítica seletiva de NO_x com amônia é o processo comercial mais utilizado para o tratamento de gases de exaustão provenientes de fontes estacionárias. Sem a presença de um catalisador, essas reações (Equação 2.6 e 2.7) ocorrem em temperatura entre 800°C e 900°C. Porém, na presença de catalisador a faixa de temperatura de reação

varia entre 160°C à 450°C [18]. As principais reações que ocorrem durante o processo são as seguintes:

Industrialmente, o catalisador utilizado é o pentóxido de vanádio (V_2O_5) suportado em dióxido de titânio (TiO_2) estabilizado por óxido de tungstênio. Teoricamente, o NO reage com NH_3 quimisorvida no catalisador, formando nitrogênio e água.

Como o processo de redução de NO com NH_3 é muito utilizado e a amônia, além de ser tóxica e inflamável, apresenta um alto custo, há um grande interesse em encontrar alternativas para o controle da emissão de NO em fontes estacionárias.

2.5.2 - Redução Seletiva de NO com Hidrocarbonetos

Uma das principais vantagens para esse tipo de reação está no uso de uma mistura gasosa muito similar à encontrada em gases de exaustão automotivos. Dentre os hidrocarbonetos, o propano e o metano (Equação 2.8) têm sido os mais utilizados e, embora menos reativo, o metano apresenta a vantagem de existir em grande quantidade e possuir baixo custo. Normalmente se utiliza um pequeno excesso de hidrocarboneto em ambiente oxidante, para garantir a redução de NO (Equação 2.9). O uso de

grande excesso de hidrocarboneto pode levar à produção de grandes quantidades de CO₂ [19, 20].

2.5.3 - Decomposição Direta de NO

Como já comentado, a decomposição direta de NO em nitrogênio e oxigênio (Equação 2.10) é termodinamicamente favorável, exceto em altas temperaturas. Mas, para que essa reação ocorra numa velocidade que permita a sua aplicação para fins industriais, é necessária a utilização de catalisadores [3,12].

Resultados apresentados por Pisamu *et al.* [22], onde testaram catalisadores de Pd/ α -Al₂O₃, indicaram que a reação de decomposição de NO, entre 150°C e 300°C, ocorre sobre o paládio metálico, mas os catalisadores desativam rapidamente devido à forte adsorção de oxigênio. Esse é um dos maiores problemas encontrados para esse tipo de reação.

A forte adsorção de átomos de oxigênio, produzidos pela dissociação de NO, sobre os sítios do catalisador leva a um auto-envenenamento durante a decomposição e conseqüentemente a um decaimento da atividade

do catalisador [23] e para a remoção do oxigênio adsorvido e regeneração da atividade catalítica são necessárias temperaturas próximas a 650°C. Outros possíveis produtos de reação de decomposição de NO são N₂O e NO₂ (Equações 2.11 e 2.12).

Simionato M., [24] estudou catalisadores de Co, Ag/Co e Na/Co suportados em Al₂O₃ para reação de decomposição de NO a 500°C e verificou que a conversão de NO em N₂ é de 75% a 100% nos primeiros 80 minutos de reação. Em seguida, a conversão é reduzida para 20% devido a oxidação dos átomos de cobalto pelo oxigênio. Não se observou a formação de N₂O e, supostamente, houve a formação de NO₂.

De acordo com Liu *et al.* [21], normalmente as reações envolvendo decomposição direta de NO apresentam um aumento na conversão na faixa de temperatura entre 250°C à 500°C e as maiores atividades catalíticas são obtidas entre 400°C à 500°C. E, entre 500°C e 800°C há uma diminuição na atividade catalítica.

2.5.4 - Redução Catalítica de NO na presença de CO e/ou H₂

O uso de CO ou H₂ para a redução catalítica de NO foi uma das primeiras alternativas estudadas com a finalidade de eliminar o NO presente

nos gases de exaustão veiculares. A reação de NO com CO, realizada sobre catalisadores de metais nobres (ródio, platina e paládio), é uma das mais importantes reações que ocorrem no conversor catalítico automotivo. A reação de NO com CO e/ou H₂ pode também levar a formação de N₂O ou NH₃ (Equações 2.13 e 2.14)

Halasz *et al.* [25] estudaram a redução de NO com CO/H₂ utilizando MoO₃/γ-Al₂O₃ como catalisador. Quando se utilizou somente CO como agente redutor, foram observadas conversões em torno de 25% a 550°C e, quando foi utilizado H₂ ou uma mistura de H₂ e CO, a conversão de NO foi de aproximadamente 100% na mesma temperatura e na ausência de oxigênio. Mas, na presença de oxigênio, a conversão diminuiu para 20%. Em geral, os processos de redução de NO utilizando H₂ ou CO são ineficientes na presença de ar, ou seja, na presença de oxigênio o CO é oxidado a CO₂ antes de participar da redução do NO [26].

2.5.5 – Mecanismo de reação para NO + CO

Durante a reação de NO/CO o catalisador participa do mecanismo de reação, onde ele é oxidado pelo NO e reduzido pelo carbono, através de

uma transferência de oxigênio do metal oxidado para o carbono. Como consequência, o comportamento do catalisador está relacionado com:

- i) Estado inicial do metal antes da reação
- ii) Afinidade do catalisador pelo NO
- iii) Propriedades redox, isto é, a tendência do catalisador ser oxidado por NO e, posteriormente, ser reduzido pelo carbono durante a reação.

As etapas da reação de redução de NO com CO podem ser representadas pelas Equações 2.15 a 2.20:

2.6 - Perovskitas

No século XIX, o geólogo russo Dr. Count L. A. Perovski [27] classificou um mineral encontrado na natureza, de fórmula molecular CaTiO_3 , nomeando-o como Perovskite ou Perovskita. A estrutura pode ser representada pela Figura 05.

Devido a alguns óxidos de fórmula geral ABO_3 ou A_2BO_4 encontrados na natureza ou sintetizados, tais como, BaTiO_3 , BaMnO_3 , La_2CuO_4 (Figura

06) apresentarem semelhanças na sua estrutura, quando comparados com a Perovskita, foram classificados como óxidos do tipo perovskita. Porém, para que uma perovskita possa ser formada ela deve obedecer a Equação 3.0, que estabelece uma relação entre os raios dos íons metálicos envolvidos. O resultado desta relação fornece um fator de tolerância (t) que deve estar entre 0,8 e 1,0.

Figura 05: Estrutura da Perovskita CaTiO_3

Figura 06: Estrutura do La_2CuO_4 (A_2BO_4)

$$t = (R_A + R_B) / [(2^{1/2})(R_B + R_O)] \quad (\text{Equação 3.0})$$

onde, R é o raio do íon A, B ou oxigênio e

t é o fator de tolerância, $0,8 < t < 1,0$ = óxido do tipo Perovskita

O íon A pode ser um metal terras raras, alcalino, alcalino terroso ou outro íon de maior tamanho como Pb^{2+} e Bi^{2+} , que se encaixam dentro do sítio dodecaédrico da estrutura. Os íons B podem ser íons metálicos de transição 3d, 4d e 5d que se encaixam na estrutura octaédrica. Alguns exemplos dos íons A e B estão apresentados na Tabela 08.

Tabela 08: Exemplos de íons A e B dos óxidos do tipo perovskita [28]

sítio A - Dodecaédro	sítio B - Octaédro
Na^+	Li^{+2}
K^+	Cu^{+2}
Rb^+	Mg^{+2}
Ag^+	Ti^{+3}
Ca^{+2}	V^{+3}
Sr^{+2}	Cr^{+3}
Ba^{+2}	Mn^{+3}
Pb^{+2}	Fe^{+3}
La^{+3}	Co^{+3}
Pr^{+3}	Ni^{+3}
Nd^{+3}	Rh^{+3}
Bi^{+3}	Ti^{+4}
Ce^{+4}	Mn^{+4}
Th^{+4}	Ru^{+4}
	Pt^{+4}
	Nb^{+5}
	Ta^{+5}
	W^{+6}
	Mo^{+6}

Uma das grandes características desses tipos de óxidos é que ambos os cátions A e B podem ser substituídos parcialmente, levando a uma grande classe de materiais de fórmula geral $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3\pm\delta}$. Na fórmula δ representa o excesso ou deficiência de oxigênio devido a não estequiometria destas espécies.

Em muitos casos, quando ocorre uma substituição parcial dos íons, (ou dopagem do material), onde o número de oxidação do íon a ser substituído parcialmente for diferente do número de oxidação do íon presente, há a formação de vacâncias devido à diferença de cargas ocasionada por essa substituição.

Um exemplo das propriedades que as vacâncias possuem pode ser observado no eletrodo íon-seletivo de estado sólido [29]. Um eletrodo comum desse tipo é o eletrodo de fluoreto, empregando um cristal de LaF_3 dopado com Eu^{2+} (EuF_2). Nessa dopagem, são criados ânions livres dentro do cristal nomeados de vacâncias ou lacunas, assim, um íon fluoreto adjacente pode migrar para o vazio, deixando assim um novo vazio atrás. Esse efeito é ilustrado na Figura 07.

Figura 07: Migração de F^- através da LaF_3 dopado com EuF_2 . Como Eu^{2+} possui menos carga que o La^{3+} , ocorre a presença de uma lacuna/Vacância de ânion. Um F^- vizinho pode migrar de dentro da lacuna, movendo-a para outro lugar.

Essa mesma propriedade das vacâncias pode ser observada nos óxidos metálicos, incluindo óxidos do tipo perovskitas, porém, nesse caso ocorre a migração do oxigênio, ao invés da migração do F^- . Como exemplo,

pode-se citar a dopagem do La_2O_3 com SrO . Devido a substituição parcial, onde se adiciona pequenas quantidades de um metal com uma menor carga (La^{3+} substituído por Sr^{2+}), há formação de vacâncias de oxigênio, isto é, defeitos causados pela deficiência de oxigênio. Neste caso, o óxido de lantânio dopado com estrôncio é classificado como óxido não estequiométrico.

Assim, as substituições parciais do A e/ou B por metais com diferentes estados de oxidação produzem defeitos na estrutura das perovskitas, e esses defeitos podem ser classificados como vacância aniônica ou vacância catiônica. Tais vacâncias estão relacionadas ao oxigênio não estequiométrico (excesso ou deficiência), favorecendo, por exemplo, o transporte de íons dentro da estrutura e provocando diferenças na conduta catalítica [28, 30]. De acordo com dados experimentais [31-33], onde os autores estudaram a relação entre o grau de substituição parcial dos íons A e B com a atividade catalítica, foi verificado que catalisadores com substituição parcial do cátion A eram mais ativos do que os catalisadores com substituição parcial do cátion B.

O interesse inicial pelo estudo desses materiais foi motivado por suas propriedades óticas, elétricas e magnéticas, e, comercialmente, as perovskitas de elementos terras raras têm sido muito aplicadas na fabricação de eletrodos [15, 34, 35]. Atualmente, em função das suas propriedades, elas têm sido também estudadas como catalisadores.

2.6.1 - Óxido do tipo Perovskita como catalisador

Nos últimos 20 anos, os óxidos do tipo perovskita têm sido reconhecidos como catalisadores ativos para uma variedade de reações, especialmente em catálise ambiental, como combustão catalítica de hidrocarbonetos [36], tratamento dos gases de exaustão, redução seletiva de óxido nítrico com propeno [37], oxidação de CO e hidrocarboneto [38] e na redução de NO com CO [32,33,39] para produzir CO₂ e N₂.

Os óxidos tipo perovskitas apresentam várias vantagens em relação aos óxidos simples, devido a possibilidade de acomodar uma variedade de íons de diferentes valências, levando a uma alta condutividade eletrônica e alta mobilidade de oxigênio, fazendo com que esses óxidos sejam classificados como óxidos não estequiométrico ou óxidos com oxigênio não estequiométrico, além de apresentarem melhor estabilidade térmica que os óxidos de metais de transição.

Guilhaume et al. [37] em 1996, foram um dos primeiros grupos a estudar o comportamento do catalisadores do tipo La₂CuO₄, realizando-se substituições parciais do cobre pelo paládio (0%, 1%, 5%, 10% e 20%) para aplicação na purificação dos gases de exaustão automotivos. Inicialmente os catalisadores foram preparados através do método do gel (método intermediário entre o citrato amorfo e sol-gel), e calcinado a 700°C durante 3h, obtendo área entre 13-17 m²g⁻¹. Porém, através da difração de raios-X, observaram-se fases do CuO, e mistura de estrutura ortorrômbica e tetragonal do La₂CuO₄. Fases referentes ao óxido de paládio não foram observados, porém isto não pode ser excluído devido a baixa concentração.

As medidas da atividade catalítica para o catalisador La_2CuO_4 , mostraram que na faixa de temperatura entre 255 a 400°C, a conversão de NO é lenta, alcançando 35% a 400°C, e entre 400 e 500°C, a conversão aumenta rapidamente, porém a conversão do NO e C_3H_6 ainda é incompleta. Com a substituição parcial do cobre pelo paládio, a conversão é total mesmo abaixo de 400°C. Os catalisadores substituídos parcialmente com 10 e 20% de paládio foram os que tiveram melhores resultados. Houve formação do N_2O . Após as reações, através de difração de raios-X, os autores verificaram que a estrutura de todos os catalisadores contendo paládio foi profundamente modificada após as reações, formando-se oxicarbonato de lantânio (La_2CO_5). Uma das explicações para a formação dos oxicarbonatos de lantânio pode ser a ocorrência de carbonação do La_2O_3 pelo CO_2 produzido durante a reação ou, simplesmente após o teste, o La_2O_3 ter reagido com CO_2 da atmosfera, pois nenhuma precaução foi tomada para que após os testes, os catalisadores fossem mantidos em ambiente inerte. Essa forte afinidade do La_2O_3 pelo CO_2 , pode ser um dos motivos que levaram também a quebra da estrutura do $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$. Como a estrutura do La_2CuO_4 consiste em $(\text{LaO})^+$ intercalado entre $(\text{LaCuO}_3)^-$, assim, estas “folhas” dos óxidos de lantânio pode reagir com o CO_2 levando também a quebra da estrutura.

Peter et al. [40] estudaram catalisadores A_2CuO_4 (A: Pr, Nd e La) antes e após as reações de redução de NO com CO. Através do método de evaporação/decomposição e calcinação a 1000°C durante 3h, obtiveram catalisadores puros, porém com baixa área específica, próxima a $0,5\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Verificaram que após a reação de redução, para o catalisador La_2CuO_4

havia formação de hidróxido de lantânio, resultante da hidratação do óxido após a exposição ao ar, o mesmo ocorreu com os catalisadores Pr_2CuO_4 e Nd_2CuO_4 , formando-se $\text{Pr}(\text{OH})_3$ e $\text{Nd}(\text{OH})_3$, respectivamente. Observou-se também a formação de cupratos e cobre metálico para todos os catalisadores, sendo que o cobre metálico pode ser classificado como a espécie ativa. De acordo com os ensaios catalíticos, obteve-se conversão de 50 a 80% entre a faixa de 300°C a 650°C , e o catalisador contendo lantânio foi o mais ativo.

Em ambos os trabalhos descritos acima [37,40] os catalisadores sofreram modificações na sua estrutura após os ensaios catalíticos, porém a metodologia de preparação dos óxidos, tempo e temperatura de calcinação, são etapas fundamentais para a melhor estabilização dos óxidos [41, 42]. No trabalho dos autores Guilhaume et al. [37], comentado anteriormente, foi observado através de DRX, fases ortorrômbica e tetragonal para o óxido La_2CuO_4 . Essas fases, incomum segundo outros autores, podem ser resultantes do baixo período e temperatura utilizados para a calcinação. É o que demonstrou um dos trabalhos publicados por Mizuno et al. [43], onde verificaram a influência do lantânio parcialmente substituído por estrôncio ou cério, e cobre parcialmente substituído por Zr ou Al em $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Cu}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_4$. Eles observaram que a substituição parcial, em alguns casos, promove a mudança de fases cristalinas ortorrômbica para tetragonal: As estruturas La_2CuO_4 , $\text{La}_{1,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CuO}_4$, $\text{La}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CuO}_4$ e $\text{La}_2\text{Cu}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_4$ são ortorrômbicas, enquanto o $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$, $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CuO}_4$ e $\text{La}_2\text{Cu}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$ são tetragonais. Assim, a estrutura dos óxidos, tanto ortorrômbica como tetragonal, é influenciada pela etapa de calcinação, e, principalmente pela

espécie do metal, e suas substituições. Esses catalisadores foram testados frente a reação de NO com CO, e verificou-se que os catalisadores quando substituídos parcialmente ($\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Cu}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_4$) aumentam a sua atividade catalítica, e entre as substituições dos íons A e B, a substituição parcial do lantânio/(A) levou a maior atividade do que a substituição do cobre/(B). Esse mesmo comportamento relativo a melhoria na atividade catalítica, devido a preferência na substituição parcial no íon “A”, foi citado por Dai et al. [39] onde testaram uma série de catalisadores tais como $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-x}\text{Bi}_y\text{O}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,77}\text{Bi}_{0,20}\text{Pd}_{0,03}$. Em muitos casos, a atividade catalítica mostrou-se relacionada a gerações de vacâncias de oxigênio pelos íons A e íons B, e ao grau de substituição.

Tendo em vista a substituição parcial dos íon “A” nos óxidos do tipo perovskita (ABO_3), Belessi et al. [33] estudaram o comportamento do $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ (lantânio parcialmente substituído por estrôncio e cério) para reações de $\text{NO}+\text{CO}$ e $\text{NO}+\text{CH}_4+\text{O}_2$ em temperaturas de 250°C à 550°C . Através dos ensaios catalíticos, a reação de $\text{NO}+\text{CH}_4+\text{O}_2$ apresentou um aumento na conversão entre 250°C à 400°C , chegando a 90%, para temperatura próxima a 400°C , e a partir de 400°C a conversão diminuiu, sendo que a 550°C a conversão é próximo a zero. Para a reação $\text{NO}+\text{CO}$, todos os catalisadores apresentaram uma similaridade na conversão, verificando que a conversão de NO e seletividade para N_2 aumentam com o aumento da temperatura, sendo que a conversão do NO foi de 80% a 550°C . Porém mesmo em altas temperaturas (550°C) houve a formação do N_2O . Não foi descrito o tempo de reação para verificar a estabilidade e

desativação do catalisador. Esse mesmo produto (N₂O) foi também observado por Mizuno et al. [43].

A possível formação do N₂O deve ser levada em consideração, pois como mencionado nesta dissertação, tem um grande potencial no efeito estufa. Um dos trabalhos publicados por Ladavos et al. [32], mostrou que o mecanismo de reação do NO com CO pode ser alterado em função da temperatura de reação e também do grau de substituição parcial de lantânio por estrôncio. Duas reações podem ocorrer (Equação 3.1 e 3.2).

A reação 3.1 favorece a formação de nitrogênio e dióxido de carbono, ocorrendo em temperaturas superiores a 500°C, e quando há uma maior substituição lantânio por estrôncio. Para catalisadores onde a concentração de estrôncio é menor, e temperaturas inferiores a 350°C, predomina-se a formação do N₂O e dióxido de carbono (reação 3.2).

Cimino et al. [38], estudaram a combustão do metano e oxidação do CO, utilizando LaAl_{1-x}Mn_xO₃, (x= 0 – 1,0). Os catalisadores foram preparados pelo método citrato, e calcinados a 800°C durante 5 horas, obtendo-se cristais puros, sem presença de misturas de óxidos referentes aos materiais de partida. A substituição do Al pelo Mn causou um aumento na área superficial específica, sendo que quanto maior o teor de manganês, maior foi a área. Como exemplo, a área do LaAlO₃ foi 4m²g⁻¹, a do LaAl_{0,6}Mn_{0,4}O₃ foi 25m²g⁻¹ e a do LaAl_{0,2}Mn_{0,8}O₃ foi 33m²g⁻¹. Através dos ensaios catalíticos, a

conversão completa do CH_4 foi obtida entre 800-1000K com 100% de seletividade para o CO_2 em todos os catalisadores. O catalisador LaMnO_3 foi mais ativo em relação ao LaAlO_3 , porém, o $\text{LaAl}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_3$, dentre todos os catalisadores foi o que apresentou melhor conversão. Neste trabalho, foi verificada também a conversão do CO em função do tempo de reação, porém, de acordo com os resultados obtidos, essa conversão diminuiu drasticamente logo após os primeiros minutos de reação, sendo que após a 1 hora de reação, a conversão era inferior a 30%.

O mesmo tipo de reação envolvendo CH_4 e CO, foi estudado por Song et al. [44] porém utilizando-se catalisadores contendo lantânio parcialmente substituídos, especificamente $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A: Ag, Sr, Ce). Dois diferentes métodos de preparação foram investigados a fim de comparar a área superficial específica. De acordo com os resultados, através do método da decomposição “spray” obteve-se maiores áreas, do que através do método da co-precipitação. Essa diferença é maior quando preparados em temperatura de 600°C por 2 horas, e para calcinação a 800°C durante 4 horas. Em temperaturas superiores, praticamente não houve diferença na área superficial específica. Uma das vantagens do método spray, observadas por DRX, é a maior cristalinidade, e melhor atividade catalítica, quando comparado ao método da co-precipitação. Comparando todos os catalisadores, o $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,3}\text{MnO}_3$ apresentou uma melhor atividade catalítica com conversão de CO de 100% para temperatura de 350K. Para os demais catalisadores, a total conversão do CO foi observada somente para temperaturas superiores a 450K. Para a oxidação do metano, a conversão foi 100% apenas para temperaturas superiores a

825K. Uma investigação mais detalhada com os catalisadores contendo prata foi realizada, verificando-se o efeito do grau de substituição (10%, 20%, 30% e 40%) sobre a atividade catalítica. Os autores concluíram que quanto maior o grau de substituição, maior a atividade catalítica, porém, quando a substituição ultrapassa os 30%, a atividade catalítica começa a diminuir. Dentre os 4 substituições, o catalisador com 30% de prata, foi o que apresentou melhor resultado na atividade catalítica, tanto para a conversão do CO como para CH₄.

Peter et al. [40] e Mizuno et al. [43], estudaram o mecanismo da reação envolvendo CO e NO, e concluíram que o NO é adsorvido e dissociado nas vacâncias de oxigênio, e os átomos de nitrogênio adsorvidos se recombinaem e desorvem como nitrogênio gasoso (N₂). Para regenerar a superfície ativa do catalisador, é necessário um agente redutor, neste caso o CO, que reage com o oxigênio retido nas vacâncias da estrutura da Perovskita, formando CO₂.

2.6.1.1 – Catálise ambiental no Brasil empregando-se óxidos do tipo perovskitas.

No Brasil, ainda são poucos os grupos de pesquisa e trabalhos envolvendo óxidos do tipo perovskitas aplicado na área da catálise, alguns exemplos serão citados a seguir.

Lima et al. [45], prepararam e caracterizaram os catalisadores LaNiO₃, LaNi_{1-x}Fe_xO₃ e LaNi_{1-x}CoO₃, (x = 0.4, 0.7) visando a aplicação na catálise.

Os catalisadores foram preparados através do método da co-precipitação, sob duas formas distintas, sendo que a diferença entre elas foi a velocidade na adição de carbonato de sódio (na primeira adicionou-se lentamente, e na segunda a solução foi adicionada rapidamente). Em ambos os casos, o precipitado foi calcinado a 900°C durante 10 horas e verificou-se através do DRX, que o material preparado pela adição lenta levou a alta cristalinidade do óxido, enquanto que pela adição rápida, ocorreu a formação de misturas de óxidos. Porém, para os catalisadores parcialmente substituídos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{CoO}_3$ notou-se uma mistura de $\text{LaNiO}_3/\text{LaFeO}_3$ e $\text{LaNiO}_3/\text{LaCoO}_3$, respectivamente. No mesmo ano, em 2002, Fernandes et al. [46] estudaram, preparando a partir do método Pechini, as fases cristalinas do LaNiO_3 calcinado a 500°C, 600°C e 800°C durante 4 horas com a presença ou não de oxigênio. Verificaram que através deste método, os óxidos calcinado a 500°C e 600°C apresentaram pequenas diferenças na cristalinidade quando calcinados com fluxo ou sem fluxo oxigênio, e para os óxidos calcinados à 800°C, não foi observado diferenças na cristalinidade.

Silva [47], preparou através da co-precipitação, e calcinação a 600°C durante 1 hora, óxidos do tipo LaCoO_3 e LaMnO_3 e empregou nas oxidações do propano e CO. Foram feitas comparações da atividade catalítica com a área superficial específica, porém não foi descrito o tempo de calcinação para a obtenção de diferentes áreas superficiais específicas ($12\text{m}^2\text{g}^{-1}$ à $60\text{m}^2\text{g}^{-1}$). Ambos os catalisadores de cobalto e manganês foram ativos para a oxidação do propano e CO, mesmo em baixas temperaturas. A 160°C a conversão do CO a CO_2 foi de 100%, e a 380°C a conversão do propano a CO_2 também foi de 100%. Concluiu-se que o catalisador LaCoO_3 teve um

melhor comportamento catalítico, e quanto maior a área superficial específica menor será a temperatura para que a reação de oxidação ocorra.

Lago et al.[48], estudaram as propriedades superficiais e a performance catalítica da perovskita $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ para a combustão do metano. A série dos catalisadores ($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; \text{ e } 0,25$) foi preparada pelo método “freeze-drying” e calcinado a 600°C e 1000°C obtendo-se áreas superficiais específicas de $20\text{-}26\text{m}^2\text{g}^{-1}$. A substituição parcial do lantânio pelo potássio, fez com que a atividade catalítica diminuísse de acordo com o aumento do grau da substituição. Esse fato foi explicado pela maior substituição conduzir a menor quantidade de oxigênio não estequiométrico na estrutura.

No nosso grupo de pesquisa, o primeiro trabalho com os óxidos do tipo perovskitas aplicados na área ambiental, foi o de Garcia [16], onde foram testados diferentes tipos de catalisadores contendo lantânio (LaBO_3), especificamente La_2CuO_4 , $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, LaMoO_3 , LaNiO_3 , $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ e LaCoO_3 , frente a reação de redução de NO com CO. Os catalisadores foram preparados através do método citrato, e calcinados em duas diferentes temperaturas (800°C e 900°C), e concluiu-se que os catalisadores que apresentaram as melhores atividades catalíticas foram aqueles preparados a 800°C , e dentre eles o La_2CuO_4 e LaNiO_3 . Porém o método de preparação utilizado resultou numa baixa área específica e impurezas contidas juntamente com o material.

Vários óxidos do tipo Perovskita baseados em lantânio (LaBO_3), vêm sendo investigados, porém até o presente momento, não foi relatado

um sistema eficiente e adequado que apresente alta seletividade para o controle das emissões gasosas automotivas ou industriais.

2.7- Métodos de preparação dos óxidos do tipo Perovskitas

As principais propriedades dos catalisadores tais como atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica estão intimamente ligadas à sua composição e tecnologia de preparação.

Os catalisadores do tipo Perovskitas são classificados como catalisadores mássicos e podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese, através do preparo por reações no estado sólido (por mistura de óxidos) ou preparação por via úmida [49]. Dentre os métodos de síntese por via úmida, destaca-se a co-precipitação, processo sol-gel e método Pechini.

2.7.1 - Mistura de Óxidos

O método de mistura de óxidos [50] é considerado como uma tradicional reação no estado sólido, amplamente empregado devido ao seu baixo custo. Apresenta algumas características insatisfatórias, pois necessita de queimas a altas temperaturas (acima de 1273K), apresenta produtos de caráter multifásico, exibe grande distribuição de tamanho de partículas e perda de estequiometria devido à volatilização dos reagentes em temperaturas elevadas. Assim sendo, a reprodutibilidade do método é

dificultada. O método cerâmico embora apresente a nomenclatura mistura de óxidos, utiliza como reagentes de partida, óxidos metálicos, carbonatos ou ainda outros sais adequados. Os reagentes iniciais são misturados e moídos em um moinho para reduzir o tamanho de suas partículas, aumentando-se as áreas superficiais específicas. A mistura é então calcinada em temperaturas elevadas para permitir a interdifusão dos cátions.

2.7.2 Método de Co-precipitação

O método de coprecipitação baseia-se na preparação de soluções homogêneas contendo os cátions desejados e na precipitação simultânea e estequiométrica desses cátions em solução, na forma de hidróxidos, oxalatos, carbonatos, etc. [51]. No processo de precipitação, um sólido insolúvel é formado a partir de uma solução. A precipitação de um sistema multicomponente origina os óxidos mistos. O precipitado gerado deve ser filtrado, lavado e calcinado.

Para a obtenção de produtos com alta qualidade, deve-se efetuar um rígido controle do pH, temperatura, tipo e concentração de reagentes. A precipitação simultânea exige das espécies em solução uma concentração suficiente para exceder o produto de solubilidade (K_{ps}). Mudanças do pH, do solvente ou a adição de um ânion formador de sal insolúvel favorecem a precipitação simultânea. Com o intuito de diminuir a formação de aglomerados, os precipitados normalmente são submetidos a

tratamentos de lavagem com líquidos orgânicos, pois reduzem as forças capilares presentes nos precipitados durante a secagem.

2.7.3 Processo Sol-Gel

O processo sol-gel tem permitido a obtenção de materiais com propriedades básicas para construção de uma rede sólida a partir da agregação de partículas coloidais ou polimerização de precursores em solução. O termo sol designa a formação de uma dispersão de partículas com diâmetros típicos de 1 a 100nm em um meio líquido. Por outro lado, a expressão gel refere-se à estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Os géis coloidais resultam da aglomeração de partículas primárias devido à alteração das condições físico-químicas da suspensão, enquanto que os géis poliméricos são preparados a partir de dispersões onde se promovem reações de polimerização [52].

2.7.4 Método do Precursor Polimérico (método Citrato)

O método dos precursores poliméricos ou método Pechini tem sido bastante investigado para a síntese de nanopartículas. Utilizam-se amplamente o ácido cítrico e o etilenoglicol. O ácido cítrico, com três grupos ácido carboxílico e um grupo alcoólico na molécula, forma quelatos bastante

estáveis com vários íons metálicos e, juntamente com o etilenoglicol, sofre facilmente esterificação em temperaturas moderadas ($\sim 100^{\circ}\text{C}$). O sistema polimérico resultante tem uma distribuição uniforme de cátions por toda a rede. Assim, o polímero retém homogeneidade na escala atômica e deve ser calcinado em temperaturas controladas para produzir óxidos de finas partículas [52]. O método Pechini se destaca em relação aos outros métodos de síntese química, pois garante uma composição química reprodutível, com granulometria controlada, estrutura cristalina estável e alta pureza. Entretanto, os problemas de aglomeração e agregação não são adequadamente tratados. Outro problema encontrado no método é a remoção efetiva de grandes quantidades de orgânicos e a grande perda de massa durante o tratamento térmico.

CAPÍTULO III

3 - OBJETIVOS

Tendo em vista os problemas causados pela poluição automotiva e a necessidade de encontrar catalisadores ativos e estáveis que possam substituir os metais nobres presentes no conversor catalítico automotivo, o objetivo do presente trabalho foi preparar, caracterizar e estudar o comportamento dos óxidos do tipo Perovskita LaNiO_3 , La_2CuO_4 , LaMnO_3 , $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ frente as reações de decomposição direta de NO e redução do NO com CO.

Os catalisadores foram preparados pelo método da co-precipitação a fim de compará-los com os obtidos por outros métodos e a substituição parcial do lantânio pelo estrôncio teve por objetivo analisar o tipo de deficiência provocada na sua estrutura e sua relação com a atividade catalítica.

CAPÍTULO IV

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Reagentes utilizados

Os reagentes químicos e os gases utilizados na preparação dos catalisadores e nas reações catalíticas foram:

➤ Nitrato de Cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de Haën
➤ Nitrato de Lantânio	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Vetec
➤ Nitrato de Níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
➤ Nitrato de Estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Vetec
➤ Nitrato de Manganês	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ecibra
➤ Carbonato de sódio	Na_2CO_3	Merck
➤ Hidróxido de sódio	NaOH	JTBaker
➤ Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Synth
➤ NO diluído com He (1:99)		Aga
➤ CO diluído com He (1:99)		Aga
-

4.2 - Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores LaNiO_3 , La_2CuO_4 , LaMnO_3 , $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ foram preparados através do método da co-precipitação descrito por Liu *et al.* [51].

Inicialmente foram preparadas duas soluções:

(A) solução de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$; $[\text{Na}^+] = 3,0\text{molL}^{-1}$

(B) solução dos metais nitratos $[\text{metal}] = 1,0\text{molL}^{-1}$

Em seguida, simultaneamente e gota a gota, as duas soluções foram adicionadas em um becker contendo 100mL de água destilada. Durante essa adição, o pH da solução foi mantido constante e igual a 10.

Após a adição da solução dos metais-nitratos, o precipitado gelatinoso foi lavado com água destilada durante 5 horas, e, em seguida, com etanol (3 x 50mL) durante 1 hora. O tempo de lavagem foi determinado, a partir de análises de absorção atômica de forma a garantir a eliminação dos íons sódio.

O precipitado foi então seco em estufa a 75°C durante 15 horas, e calcinado em duas etapas:

- 1) Pré-calcinação a 350°C durante 2 horas, com fluxo de ar de 15mLmin^{-1} e rampa de aquecimento de 5°C min^{-1} , com o objetivo de eliminar compostos orgânicos.
 - 2) Calcinação a 800°C durante 4 horas, com fluxo de ar de 15mLmin^{-1} e rampa de aquecimento de 5°C min^{-1} , para obter o óxido do tipo perovskita.
-

4.3 - Caracterização

Após a síntese, os catalisadores foram submetidos as seguintes técnicas de caracterização [53]:

- Fisissorção de Nitrogênio – para determinar a área superficial específica;
- Difração de Raios-X – para identificar as estruturas cristalinas;
- Redução a Temperatura Programada (TPR) – para determinar as fases redutíveis;
- Espectrometria de Emissão por Plasma Induzido – para quantificar os teores metálicos;
- Ensaios Catalíticos – para verificar a atividade e seletividade para a formação de N_2 através das reações de decomposição direta de NO e redução de NO com CO.

4.3.1 - Fisissorção de Nitrogênio

Através da técnica de fisissorção de nitrogênio e utilizando-se o equipamento Quantachrome Nova 2.0, foram determinadas as áreas superficiais específicas dos catalisadores.

Este método baseia-se na equação de B.E.T. (Equação 4.0):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C - 1)}{CV_m} * \frac{P}{P_0} \quad \text{Equação 4.0}$$

Onde:

V = volume de N_2 adsorvido a pressão relativa P/P_0 ;

V_m = volume de N_2 para cobrir o adsorbato com uma monocamada;

P = pressão aplicada;

P_0 = pressão de saturação do N_2 líquido;

C = constante do sistema gás-sólido.

O método consiste em se obter o volume da monocamada V_m , a partir da isoterma da adsorção física, determinada experimentalmente, e baseia-se na quantidade de nitrogênio adsorvido, por meio de adsorções e dessorções a diferentes pressões relativas p/p_0 .

Com $(1/V) * [P/(P_0 - P)]$ em função de P/P_0 obtém-se uma reta que permite obter os valores de V_m e C , a partir dos coeficientes linear e angular.

Uma vez que V_m representa a quantidade adsorvida necessária para cobrir a superfície com uma camada monomolecular, a área específica (Equação 4.1) do sólido será:

$$S_{BET} = n. \sigma. V_m / Ma \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde:

$$n = \frac{6,023 \times 10^{23}}{22,414};$$

Ma = massa de amostra em grama;

σ = área de cobertura de uma molécula de N₂ adsorvido ($16 \text{ \AA}^2$) [53].

4.3.2 - Difração de Raios-X

A relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda λ e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância d funcionam como rede de difração, produzem máximos de interferência de ordem n para os ângulos que satisfaçam a relação de Bragg (Equação 4.2).

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad \text{Equação 4.2}$$

Com esta equação, pode-se conhecer a distância entre planos do cristal e sua orientação em relação ao feixe incidente e o tipo de átomo ou molécula responsável pelo espalhamento do feixe.

As análises foram realizadas em um Difratorômetro de Raios-X marca RIGAKU (Miniflex), o qual operava com radiação Cu-K α ($\lambda=0,1542\text{nm}$), tensão de 30kV, corrente de 10mA, velocidade de varredura de $0,5^\circ\text{min}^{-1}$ e 2°min^{-1} percorrido de 3° à 80° . A identificação das fases foi realizada por comparação com os dados da literatura [55].

4.3.3 - Redução a Temperatura Programada com Hidrogênio (RTP-H₂)

A redução à temperatura programada possibilita uma avaliação das fases oxidadas presentes quando materiais de diferentes naturezas são submetidos a uma atmosfera redutora e variações de temperatura.

A redução à temperatura programada indica a ocorrência de uma reação química entre a amostra e a atmosfera circundante. O RTP tem como fundamento a medida do consumo de hidrogênio associado com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento à temperatura programada. A variante mais convencional deste modelo utiliza uma mistura de hidrogênio-gás inerte, como agente redutor, o que possibilita a medida do consumo de hidrogênio mediante um detector de condutividade térmica (TCD).

Os perfis obtidos por esta técnica apresentam uma série de picos, onde, cada pico representa um processo de redução de uma determinada espécie oxidada, presente na amostra, e a área abaixo do pico representa o consumo de hidrogênio.

O equipamento utilizado foi um Micromeritics Chemisorb 2705 e o consumo de hidrogênio foi detectado por um detector de condutividade térmica acoplado a um computador. As condições de operação utilizadas nestas análises foram:

- Massa de amostra: 10,0 mg
 - Velocidade de aquecimento: 10°C min⁻¹, até 1000°C
 - Gás redutor: H₂ diluído em N₂ (H₂: N₂ = 1:20)
-

➤ Fluxo de gás redutor: 30mL min⁻¹

4.3.4 - Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido

O plasma é produzido pelo efeito do campo magnético de radiofrequência no gás fluente. Argônio flui através de um tubo de quartzo, envolto por uma espiral de cobre. A espiral é energizada por um gerador de radiofrequência criando um campo magnético no gás dentro do tubo. Isso produz uma corrente circular no gás condutor, que o aquece. Argônio não é condutor a temperatura ambiente, mas pode se tornar condutor elétrico se aquecido. O argônio é rapidamente aquecido pela descarga da espiral de cobre, produzindo um plasma bastante estável, com temperatura entre 9000 e 10000K.

A amostra é levada para dentro do plasma por argônio e pode estar na forma de aerossol, vapor ou um pó fino.

O aquecimento promove nos átomos da amostra, a passagem dos elétrons mais externos (mais distantes do núcleo) do seu estado fundamental para estados excitados. Depois de um microssegundo ou menos, os átomos excitados retornam a seu estado fundamental e liberam essa energia como fótons de radiação visível ou ultravioleta.

Para cada abertura da amostra utilizou-se 50mL de uma solução concentrada de ácido nítrico com ácido clorídrico na proporção 1:2, completando-se o volume com 0,5L de água deionizada.

4.3.5 – Avaliação Catalítica

Para avaliação do desempenho catalítico dos compostos preparados foram realizados testes em micro-reator tubular de leito fixo, analisando-se a atividade dos catalisadores para as reações de: decomposição de NO e redução de NO com CO para produzir N_2+O_2 e N_2+CO_2 , respectivamente. Foi também analisada a estabilidade dos sólidos frente aos processos de desativação.

Na montagem experimental, o reator localiza-se verticalmente no interior de um forno tubular elétrico, equipado com controlador de temperatura e com velocidade de aquecimento constante, e pode ser continuamente alimentado com os reagentes pré-aquecidos. A vazão mássica dos reagentes é controlada utilizando-se controladores de fluxo e a temperatura da reação é monitorada por termopar inserido no leito catalítico.

A análise de reagentes e produtos é realizada por cromatógrafo a gás, com a coleta de amostras em linha através de válvula pneumática de injeção e com estação de trabalho para armazenar e processar os cromatogramas.

Para as reações de decomposição direta de NO foram utilizadas as seguintes condições: 150mg do catalisador; NO diluído em He (1:99) com fluxo de 30mLmin^{-1} e temperatura de reação 400°C e 500°C , durante 5h.

Para as reações de redução de NO com CO foram utilizadas 150mg do catalisador, mistura de gases NO+CO (1:1) sob fluxo de 30mLmin^{-1} , sendo que ambos os gases estavam diluídos em He (NO/He CO/He) na proporção 1:99 e temperatura de reação 400°C e 500°C , durante 10h.

CAPÍTULO V

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados os resultados obtidos durante a preparação, caracterização e ensaios catalíticos.

5.1 - Preparação dos catalisadores

Durante a lavagem dos precipitados, obtidos através do método da co-precipitação [51], apenas para alguns materiais (LaNiO_3 , La_2CuO_4 , $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$) a água de lavagem foi analisada pela técnica de absorção atômica a fim de verificar a eficiência da lavagem, garantindo que a concentração do íon sódio fosse a menor possível. Os resultados dessa análise em função do tempo de lavagem estão mostrados na Tabela 09. Observa-se que após 5h, a concentração de sódio na água de lavagem está próxima a concentração de sódio contida na água destilada (branco). Sendo assim, para os demais catalisadores utilizaram-se aproximadamente 5h de lavagem.

Após os precipitados serem secos a 75°C durante 3 horas observou-se a existência de aglomerados, e estes foram quebrados manualmente até a formação de pó para então serem calcinados.

Tabela 09: Concentração de sódio na água de lavagem

Tempo de lavagem	Concentração de sódio		
	LaNiO ₃	La ₂ CuO ₄	La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃
3 horas	0,55 ppm	0,31 ppm	0,49 ppm
4 horas	0,34 ppm	0,27 ppm	0,30 ppm
5 horas	0,20 ppm	0,21 ppm	0,22 ppm
8 horas	0,22 ppm	---x---	0,22 ppm
Branco (água destilada)	0,22 ppm	0,21 ppm	0,23 ppm

5.2 - Fisissorção de Nitrogênio – B.E.T.

Através da técnica de fisissorção de nitrogênio, pelo método de B.E.T., foram determinadas as áreas superficiais específicas dos catalisadores.

Tabela 10: Área Superficial Específica dos Catalisadores

Catalisador	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	
	Co-precipitado	Outros métodos
LaNiO ₃	6,45	1,38 ^(a)
La ₂ CuO ₄	1,23	0,24 ^(a)
LaMnO ₃	12,79	8,79 ^(b)
La _{0,7} Sr _{0,3} NiO ₃	9,60	-----
La _{1,4} Sr _{0,6} CuO ₄	6,26	2,8 ^(c)
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃	15,06	< 1 ^(d)

(a) Citrato [16]; (b) Decomposição por spray [44];

(c) Evaporação via acetato [43]; (d) Cerâmico [54]

A Tabela 10 apresenta os resultados da área superficial específica dos catalisadores preparados neste trabalho, pelo método da co-precipitação, e os resultados de áreas superficiais obtidas por outros autores utilizando-se diferentes métodos [16, 43, 44, 54].

As áreas superficiais obtidas a partir do método da co-precipitação foram maiores do que através dos outros métodos, demonstrando assim sua eficácia. Segundo Liu *et al.* [51], um fator que pode contribuir para a maior área superficial dos catalisadores, preparados pelo método da co-precipitação, é a utilização do sódio, sob a forma de carbonato e hidróxido, nas soluções necessárias para a precipitação dos metais. Durante a preparação dos catalisadores, a adição das soluções contendo sódio na solução com os metais desejados provoca a precipitação, e no interior do precipitado, íons de sódio ficarão retidos. Após a lavagem, todo o sódio é removido, restando poros no interior do precipitado.

Outro fator importante é o tempo e a temperatura de calcinação. Dai *et al.* [39], utilizaram 10 a 12 horas de calcinação, porém, de acordo com Mizuno *et al.* [43], e Liu *et al.* [51], sob condições mais brandas como neste trabalho, 800°C durante 4 horas, foi possível obter óxidos puros e cristalinos.

A adição parcial do estrôncio provocou um aumento no valor das áreas superficiais, para todos os catalisadores. Esse efeito foi também observado por Liu *et al.* [51] e Lee *et al.* [36].

5.3 - Análise Química

Os valores nominais e os resultados da análise química quantitativa de lantânio, níquel, cobre, manganês e estrôncio obtidos por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido são apresentados na Tabela 11. Os valores expressos em concentração/ppm mostram que a quantidade real dos metais contida nos catalisadores está próxima aos valores nominais, indicando que não ocorreram perdas significativas durante o tratamento térmico.

Tabela 11: Análises de espectrometria de emissão atômica

Catalisador / Elemento		Concentração nominal (ppm)	Concentração real (ppm)
LaNiO ₃	La	8,96	9,11
	Ni	3,82	3,79
La ₂ CuO ₄	La	9,59	9,53
	Cu	2,20	2,07
LaMnO ₃	La	8,04	8,09
	Mn	3,19	3,21
La _{0,7} Sr _{0,3} NiO ₃	La	7,60	7,45
	Sr	2,01	1,90
	Ni	4,59	4,58
La _{1,4} Sr _{0,6} CuO ₄	La	8,30	8,21
	Sr	2,24	2,11
	Cu	2,72	2,63
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃	La	8,58	8,54
	Sr	2,32	2,21
	Mn	4,86	4,75

5.4 - Difração de Raios-X (DRX)

A partir do método de co-precipitação, utilizado neste trabalho, obteve-se óxidos com alto grau de pureza, sem a presença de óxidos referentes aos materiais de partida e de outros possíveis subprodutos. A Figura 08 apresenta o resultado de DRX do catalisador La_2CuO_4 . Comparando-se o difratograma do La_2CuO_4 (a) com o seu respectivo padrão (b) notam-se semelhanças, tanto na posição (2θ) quanto na intensidade dos picos, indicando assim a obtenção de um cristal puro. Os principais picos podem ser observados em $2\theta = 24,3^\circ$; $27,1^\circ$; $31,1^\circ$; $33,0^\circ$; $33,4^\circ$; $41,1^\circ$; $41,7^\circ$; $43,3^\circ$; $43,5^\circ$; $47,8^\circ$; $53,8^\circ$; $54,0^\circ$; $54,1^\circ$; $57,9^\circ$; $58,3^\circ$; $64,9^\circ$; $65,1^\circ$; $65,5^\circ$; $66,7^\circ$; e $69,6^\circ$.

Figura 08: Difratograma do La_2CuO_4 (a), JCPDS (b) ^[55]

No intervalo $70 \leq 2\theta \leq 80$ há picos que não foram observados no padrão (b), porém foram também observados por Zhu *et al.* [56]. Segundo a literatura [55, 56] o La_2CuO_4 apresenta uma estrutura ortorrômbica.

A Figura 09(a) refere-se ao difratograma do catalisador $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$ e, de acordo com o padrão JCPDS (Figura 09(b)) e Chieh *et al.* [57] ele apresenta uma estrutura tetragonal. Os principais picos estão de acordo com o padrão e há pequenos sinais em $2\theta = 32,0^\circ$; $56,5^\circ$; e $71,2^\circ$ referentes a possível formação de (SrCuO) e/ou também podem ser atribuídos a possível mudança de fase tetragonal para ortorrômbica. Os principais picos localizam-se em $2\theta = 24,5^\circ$; $26,9^\circ$; $31,6^\circ$; $32,8^\circ$; $33,6^\circ$; $40,8^\circ$; $41,6^\circ$; $43,5^\circ$; $48,2^\circ$; $54,2^\circ$; $58,5^\circ$; $64,9^\circ$; $75,4^\circ$; $53,8^\circ$; $54,8^\circ$; $55,0^\circ$; $65,5^\circ$; e $66,4^\circ$.

Figura 09: Difratograma do $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$ (a), JCPDS (b) ^[55]

O difratograma do catalisador LaMnO_3 pode ser visto na Figura 10 e, comparando-se com o padrão (b), identifica-se a estrutura da perovskita como única fase presente. Este mesmo difratograma foi observado por

Kakihana *et al.* [50], porém, o catalisador foi preparado através do método citrato, pré-calcinado a 450°C durante 2h e calcinado a 900°C durante 6h, formando uma fase pura cristalina com simetria romboédrica. Comparando-se o difratograma do catalisador obtido neste trabalho com o obtido por Kakihana *et al.* [50], nota-se que não é necessário, para obtenção do óxido cristalino, um tempo e uma temperatura de calcinação superiores as aqui utilizadas.

Observa-se que os difratogramas referentes aos catalisadores LaMnO_3 (Figura 10 a) e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (Figura 10 b) são muito semelhantes e apresentam os principais picos em $2\theta = 22,5^\circ$; $32,1^\circ$; $39,1^\circ$; $46,1^\circ$; $52,0^\circ$; $57,5^\circ$; $67,7^\circ$ e $78,1^\circ$.

Figura 10: Difratograma do LaMnO_3 (a) e padrão JCPDS (b) ^[55]

Figura 11: Difratoograma do $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (a) e padrão JCPDS (b) ^[55]

Segundo a referência JCPDS [55] a diferença entre os difratogramas do LaMnO_3 e $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ está na intensidade dos picos em $2\theta = 22,5^\circ$ e $39,1^\circ$. Para o catalisador LaMnO_3 o sinal em $22,5^\circ$ é mais intenso do que o sinal em $39,1^\circ$, enquanto que para o $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ é ao contrário, ou seja o sinal em $22,5^\circ$ é menos intenso do que em $39,1^\circ$. Esta diferença de intensidade entre os sinais também foi observada neste trabalho.

Os resultados dos difratogramas para os catalisadores contendo níquel estão mostrados nas Figuras 12 e 13. No difratograma do LaNiO_3 (Figura 12 a), os picos de maior intensidades são em $2\theta = 32,9^\circ$; $47,4^\circ$; $58,8^\circ$; $23,3^\circ$; $40,8^\circ$; $41,3^\circ$; $67,4^\circ$ e $79,2^\circ$, e estão de acordo com a literatura [55]. Para o catalisador $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_3$ (Figura 13), além dos picos referentes ao LaNiO_3 , observam-se picos referentes aos óxidos de níquel (NiO) e lantânio (La_2O_3). Picos referentes ao óxido de estrôncio não foram observados, possivelmente devido à baixa concentração do metal. Cruz, et

al. [58] estudaram óxidos do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$, onde $x = 0 - 0,20$, preparados a partir da decomposição de citrato amorfo e calcinados a 800° durante 2h com fluxo de ar. Foi observado que quanto maior o grau de substituição do lantânio, maior a dificuldade de se obter o óxido cristalino puro.

Figura 12: Difratoograma do LaNiO_3 e respectivo padrão JCPDS (b)

As condições de calcinação, adotadas neste trabalho, para a preparação do $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_3$ foram mais drásticas do que as utilizadas por Cruz et al. [58], porém, mesmo pré calcinando a 450°C por 3h e calcinando a 800°C por 4h, não foi possível obter um material homogêneo (Figura 13a).

Na Figura 13, para melhor visualização das fases oxidas presente foram apresentados os padrões de difração de alguns óxidos. Pode-se verificar a formação da fase perovskita LaNiO_3 juntamente com os óxidos de níquel e lantânio. Como não se observou a formação de uma única fase para o catalisador $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_3$ preparou-se novamente através do mesmo método da co-precipitação, porém, utilizando-se diferentes condições na etapa da calcinação. Os resultados estão apresentados na Figura 14.

Figura 14: Comparação dos difratogramas $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_3$ calcinados a (A): $800^\circ\text{C}/4\text{h}$, (B) $900^\circ\text{C}/6\text{h}$ e (C) $1000^\circ\text{C}/7\text{h}$
 ▼: NiO (b); *: La_2O_3 (c); e P: LaNiO_3 (d), ?: não identificado

Observando-se a Figura 14, nota-se que o catalisador $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_3$ (B) calcinado a 900°C , apresenta poucas diferenças quando comparado com o difratograma do catalisador $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_3$ (A) preparado nas condições inicialmente adotadas. Nota-se uma leve diminuição nas intensidades dos picos referentes a NiO e a La_2O_3 . Para o catalisador $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_3$ (C), calcinado a 1000°C , verifica-se ainda a presença de picos referentes ao NiO e ao La_2O_3 , porém menos intensos que nos demais catalisadores. A dificuldade de se obter $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_3$, mesmo em condições de alta temperatura e maior tempo de calcinação, pode ser explicada pela quantidade de substituição desejada (70% de lantânio / 30% de estrôncio).

De acordo com Cruz *et al.* [58], a substituição do lantânio por um elemento de menor carga, neste caso $\text{La}^{+3}/\text{Sr}^{2+}$, ocasiona um desbalanceamento de cargas na sua estrutura, obtendo-se óxidos não estequiométricos, resultando em uma mistura de $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$. Assim, possivelmente quanto maior o grau, maior será o desbalanceamento e dificuldade na formação da estrutura desejada.

Analisando-se todos os difratogramas, com exceção do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$, observa-se a formação de uma única fase cristalina, porém mesmo apresentando somente picos referentes ao óxido cristalino puro, não se pode descartar a formação de pequenas quantidades de outros possíveis óxidos, como por exemplo, para o catalisador La_2CuO_4 pode existir pequenas quantidades de La_2O_3 e/ou CuO , e, para o catalisador LaNiO_3 , a presença de pequenas quantidades de La_2O_3 e/ou NiO . A presença de pequenas quantidades de óxido de níquel foi comprovada através da análise por redução a temperatura programada, que será discutida a seguir.

5.5 - Redução a Temperatura Programada com H₂ (RTP-H₂)

As análises e os perfis de RTP-H₂ dos catalisadores La₂CuO₄, La_{1.4}Sr_{0.6}CuO₄, LaNiO₃, La_{0.7}Sr_{0.3}NiO₃, LaMnO₃ e La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ são mostrados a seguir. De acordo com a literatura [51, 59], tanto a redução do estrôncio (2+), quanto a do lantânio (3+), não ocorrem na faixa de temperatura entre 25°C e 1000°C. O manganês (3+), nesta faixa de temperatura, pode sofrer redução para manganês (2+), e os metais cobre e níquel, podem chegar até as espécies metálicas.

A área de cada pico, em unidades de área, foi convertida para mols de hidrogênio utilizando óxido de cobre, CuO, como padrão (APÊNDICE A).

Alguns estudos sobre esta técnica demonstram que as condições impostas durante a preparação do catalisador, tais como tempo e temperatura de calcinação são fatores que afetam a temperatura de redução e também a intensidade dos picos, diferenciando assim os perfis de RTP. Outros fatores, como condições de fluxo redutor e velocidade de aquecimento, são fatores importantes para esta análise.

A partir do consumo total de hidrogênio, obtido através dos perfis de RTP (área sob a curva), foi determinada a quantidade total de oxigênio removida por mol de perovskita. O excesso ou a deficiência de oxigênio para cada amostra (δ) foi calculado conforme sugerido por Buciuman *et al.* [60].

5.5.1 - Catalisador La_2CuO_4

A curva de RTP para o catalisador de La_2CuO_4 (Figura 15) mostra que a redução do cobre ocorre em duas etapas. O primeiro pico na região de 380°C , com área de $31,2 \times 10^3$ u.a., pode ser atribuído à redução do Cu^{2+} para Cu^{1+} (Equação 5.0) e o pico na região de 540°C , com área de $24,5 \times 10^3$ u.a., à redução do Cu^{1+} para Cu^0 (Equação 5.1). O fato de o primeiro pico ser maior que o segundo é atribuído a redução parcial do Cu^{2+} para Cu^{1+} ocorrer juntamente com a redução parcial direta do Cu^{2+} para Cu^0 (Equação 5.2). O perfil de redução está de acordo com o obtido por Peter et al. [40].

Figura 15: Perfil de RTP do catalisador La_2CuO_4

Através da Equação 5.2 foi calculado o número de moles teórico de hidrogênio consumido para a redução total do cobre. O valor obtido experimentalmente, através da área sob a curva da Figura 15, está apresentado na Tabela 12.

Tabela 12: Dados de RTP para o La_2CuO_4

Massa de amostra	Massa Molar	Número de moles teórico do catalisador	Número de moles teórico de H_2	Área obtida RTP (Figura 15)	Número de moles obtido (RTP)- H_2
10 mg	$405,4 \text{ g mol}^{-1}$	$2,5 \times 10^{-5} \text{ mols}$	$2,5 \times 10^{-5} \text{ mols}$	$55,7 \times 10^3 \text{ u.a.}$	$2,4 \times 10^{-5} \text{ mols}$

O número de moles de H_2 para reduzir o catalisador La_2CuO_4 , obtido experimentalmente, foi bem próximo ao número teórico. Porém, essa pequena diferença ($-0,1 \times 10^{-5} \text{ mols}$) pode ser atribuída a possível deficiência de oxigênio [43] causada pela presença de cobre em mais de um estado de oxidação, onde uma pequena porcentagem encontra-se como cobre no estado de oxidação 1+. Assim, muitos autores citam o catalisador La_2CuO_4 como $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$.

Segundo Buciuman *et al.* [60] é possível determinar a deficiência de oxigênio na estrutura. Para isso, o catalisador La_2CuO_4 pode ser representado como:

O valor de $\delta=0,03$ foi calculado através da quantidade de hidrogênio necessária para a redução do cobre contido no catalisador (RTP). Os cálculos estão no APÊNDICE B, juntamente com o cálculo para determinar o teor de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$. Assim, através da análise por RTP, pode-se determinar que a fórmula correta para o catalisador La_2CuO_4 será **$\text{La}_2\text{CuO}_{3,97}$** , e os resultados dos teores de cobre com diferentes estados de oxidação estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Teor das espécies de cobre

$\delta = 0,03$	$\text{La}_2\text{CuO}_{3,97}$
$\text{Cu}^{2+}/(\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^{1+})$	94%
$\text{Cu}^{1+}/(\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^{1+})$	6%

5.5.2 - Catalisador $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$

Com a substituição parcial do lantânio pelo estrôncio, a carga total do cátion “A” (A_2BO_4) é alterada. Como o lantânio apresenta uma carga +3, e o estrôncio +2, há tendência de diminuir a carga total do íon A. Obedecendo e fixando as cargas dos metais, a carga total dos íons lantânio (+3) , estrôncio (+2) e cobre (+2) é +7,4.

$$\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{4-\delta} \rightarrow (1,4 \times 3) + (0,6 \times 2) + 2 = +7,4$$

Assim, a quantidade de oxigênio (carga -2) é de -3,7; portanto pode-se escrever a perovskita estequiométrica como $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{3,7}$.

Entretanto, como a condição de preparação dos óxidos do tipo perovskita exige fluxo de oxigênio durante a calcinação (Equação 5.3), este óxido pode sofrer oxidação para a possível formação do óxido do tipo perovskita, obtendo-se o óxido $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$, ou próximo a ele (perovskita com excesso de oxigênio).

A quantidade de oxigênio consumida durante a reação no estado sólido é limitada devido a possibilidade que os metais (A B) têm para sofrer oxidação. Contudo, neste caso, dentre os três metais (lantânio, estrôncio e cobre), o cobre é o que tem a maior tendência de sofrer uma oxidação. Porém, a formação do óxido “não estequiométrico” $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$, que é uma forma oxidada do óxido $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{3,7}$ (óxido estequiométrico) tende a apresentar-se como $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{4-\delta}$ devido a grande dificuldade dos metais lantânio, estrôncio ou cobre apresentarem-se na forma mais oxidada. De acordo com Mizuno et al. [43], quando o óxido La_2CuO_4 é dopado com estrôncio, resulta na mistura dos estados de valência Cu^{2+} e Cu^{3+} , mesmo apresentando deficiência de oxigênio na estrutura.

Estruturalmente, o óxido $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$ é representado como $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{4-\delta}$ devido ao “excesso de oxigênio” contido na estrutura do

óxido $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{3,7}$, porém, o oxigênio total na estrutura dificilmente será superior a 4 ($\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{4+\delta}$). Assim, a quantidade de oxigênio não estequiométrico (δ) contido na estrutura do $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{3,7}$ será entre $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{3,7+\delta}$ à $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{4-\delta}$

Observando a Figura 16, referente a análise de RTP para o catalisador $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$, preparado neste trabalho, o pico na temperatura de 320°C refere-se a redução direta do Cu^{2+} para Cu^0 , juntamente com pequenas quantidades de Cu^{3+} para Cu^{2+} . Os demais picos, entre 400°C e 800°C, podem ser atribuídos a reduções de óxido de cobre (CuO) e pequenas reduções parciais do cobre presente na estrutura da perovskita (Cu^{2+} para Cu^{1+} e Cu^{1+} para Cu^0). Durante a redução do Cu^{3+} e Cu^{2+} para Cu^0 ocorre a quebra da estrutura da perovskita e, durante esse processo, pequenos cristais de SrCuO_2 podem ser formados, e em seguida reduzidos a Cu^0 . Não foi encontrado em literatura o perfil para este tipo de catalisador.

A Tabela 14 apresenta dados comparando as quantidades em mols de H_2 necessários para reduzir as perovskitas com diferenças nas quantidades de oxigênio. Os valores foram calculados a partir das Equações 5.4 e 5.5. Nota-se que a quantidade teórica em mols para reduzir os catalisadores $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$ e $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{3,7}$ são $3,47 \times 10^{-5}$ e $2,70 \times 10^{-5}$, respectivamente, e a quantidade de hidrogênio obtida durante a análise de RTP foi $3,0 \times 10^{-5}$ mols. Comparando-se a quantidade teórica de hidrogênio com o consumo obtido durante o RTP, observa-se que o catalisador $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$ apresenta-se com deficiência em oxigênio, enquanto que o catalisador $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{3,7}$ apresenta-se com excesso.

Figura 16: Perfil do RTP do catalisador $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$

O motivo pelo qual foi adotado a fórmula $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{3,7}$ está discutido a seguir.

Tabela 14: Dados para a redução do $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$

	$\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$	$\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{3,7}$
Massa reduzida	0.010g	0.010g
Massa molecular	$374,5 \text{ g mol}^{-1}$	$369,7 \text{ g mol}^{-1}$
Número de mols do catalisador	$2,67 \times 10^{-5}$	$2,70 \times 10^{-5}$
Número de mols de H_2	$3,47 \times 10^{-5}$	$2,70 \times 10^{-5}$

Área obtida RTP- $\text{H}_2 = 70,4 \times 10^3 \text{ u.a.}$
 mols de H_2 pelo RTP- $\text{H}_2 = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mols}$

Balanço de cargas

A adição do estrôncio na perovskita $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$ pode provocar um aumento no estado de oxidação do cobre, portanto, se a carga referente ao estrôncio adicionado for compensada pelo cobre, tem-se: $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Cu}^{3+}_{0,6}\text{Cu}^{2+}_{0,4}\text{O}_4$. Fixa-se o número de átomos de Cu^{2+} como 0,4 pois seria necessária a quantidade de 0,2 átomos de Cu^{3+} para compensar o desbalanceamento da carga provocado pelo Sr^{2+} (La_2CuO_4). Porém, ao invés da presença de Cu^{3+} , a diminuição da carga na estrutura provocada pela adição do estrôncio poderia ser compensada pelo oxigênio, que neste caso sofreria uma redução no número de átomos na sua estrutura ($\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{4-\delta}$).

No caso do $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{4-\delta}$, supondo que não haja nenhuma presença de cobre 3+, a adição do estrôncio, causa um desbalanço de cargas, e este desbalanço é compensado pelo quantidade de oxigênio (redução de átomos de oxigênio) na estrutura. Então, a fórmula estrutural seria: $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Cu}^{2+}\text{O}_{3,7}$. Assim, neste trabalho, foi utilizada essa fórmula para verificar a quantidade de oxigênio não estequiométrico juntamente com a Equação 5.4, onde todo o oxigênio não estequiométrico foi atribuído a presença de Cu^{3+} .

Para comparar os mols de hidrogênio consumidos durante a redução a temperatura programada, com a quantidade de hidrogênio teórico, utilizou-se a Equação 5.5 e, através da Tabela 14, verificou-se que a quantidade em mols de hidrogênio obtido pelo RTP para a redução do $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{3,7}$

($3,0 \times 10^{-5}$ mols H_2) foi maior que a quantidade de mols teórico ($2,7 \times 10^{-5}$ mols H_2). Essa diferença ($+0,3 \times 10^{-5}$ mols) pode ser explicada pelo oxigênio não estequiométrico.

Para o cálculo da não estequiometria do oxigênio, utilizou-se a seguinte fórmula:

De acordo com os cálculos do APÊNDICE C, partindo-se da quantidade de mols calculada pelo RTP, o valor de δ é 0,11. Assim a fórmula do $La_{1,4}Sr_{0,6}CuO_{3,7}$ obtida através da redução a temperatura programada seria $La_{1,4}Sr_{0,6}CuO_{3,81}$. Os teores de Cu^{3+} e Cu^{2+} estão apresentados na Tabela 15. Mesmo com essa porcentagem de Cu^{3+} (22%) ainda pode-se, como em alguns trabalhos publicados [30, 69] representar este óxido como $La_{1,4}Sr_{0,6}CuO_{4-\delta}$.

Tabela 15: Teor das espécies de cobre

$\delta = 0,11$	$La_{1,4}Sr_{0,6}CuO_{3,81}$
$Cu^{3+}/(Cu^{3+} + Cu^{2+})$	22 %
$Cu^{2+}/(Cu^{3+} + Cu^{2+})$	78 %

5.5.3 - Catalisador LaMnO_3

Uma das grandes características do óxido de manganês (Mn_2O_3) é a presença de dois diferentes estados de oxidação do manganês. De acordo com a literatura [36], o manganês pode se apresentar como Mn^{3+} e Mn^{4+} , sendo que a razão entre $\text{Mn}^{4+}/(\text{Mn}^{3+}+\text{Mn}^{4+})$ pode variar de 15% a 35%, dependendo do método de preparação. Essa mesma característica pode ser observada para os óxidos do tipo perovskitas contendo manganês [36,38]. Alguns trabalhos [60,61] calcularam, através do perfil de RTP, o teor de $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ nas perovskitas $\text{LaMnO}_{3+\delta}$.

Patcas *et al.* [62], utilizando o mesmo fluxo do gás redutor, porém, com o dobro de concentração de H_2 em N_2 (10% H_2/N_2), verificaram que a redução do LaMnO_3 ocorre em duas etapas (pico a 400°C atribuído a $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ e pico a 800°C atribuído a $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$), sendo que a 400°C, observaram a existência de dois picos próximos um ao outro, porém, esse fato, não foi discutido no trabalho.

Possivelmente o surgimento dos picos em 410°C e 760°C pode ser atribuído a pequenos cristais de MnO_2 e Mn_2O_3 agregados na estrutura da perovskita, juntamente com a redução da própria perovskita. De acordo com Stobbe *et al.* [63], utilizando-se 30mg de catalisador, gás redutor 10% H_2/Ar com fluxo de 50mL min^{-1} e aquecimento a 5°C min^{-1} , foi verificado que o MnO_2 reduz de Mn^{4+} para Mn^{2+} em uma única etapa à 500°C e a redução do Mn_2O_3 (Mn^{3+} para Mn^{2+}) ocorre em duas etapas, a primeira redução em 310°C ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$) e a segunda redução em 400°C ($\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$).

O mecanismo de redução proposto por Buciuman *et al.* [60] está apresentado na Figura 17. Ele mostra as possíveis reduções do MnO_2 (Mn^{4+}) e Mn_2O_3 (Mn^{3+}) para MnO (Mn^{2+}), via intermediário Mn_3O_4 ($\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$). De acordo com o mecanismo, a redução do MnO_2 (Mn^{4+}) pode ou não levar à formação do Mn_2O_3 (Mn^{3+}), para que então este se reduza a Mn_3O_4 , obtendo assim, ombros ou divisões dos picos no perfil do RTP. O mecanismo foi proposto através do consumo de hidrogênio para reduzir a amostra.

Figura 17: Mecanismo de redução

O perfil de RTP do catalisador LaMnO_3 é apresentado na Figura 18, onde pode-se observar que a redução do manganês ocorreu em duas diferentes temperaturas. O primeiro pico em 510°C , refere-se a redução do Mn^{4+} para Mn^{3+} e o pico em 870°C , refere-se a redução do Mn^{3+} para Mn^{2+} . Um pequeno pico em 720°C pode ser atribuído à redução do Mn_3O_4 (resultante da redução anterior) para Mn^{2+} (MnO).

Os dados da área total e consumo de H_2 para a redução são apresentados na Tabela 16 e foram calculadas através da Equação 5.6.

Figura 18: Perfil de RTP para o catalisador LaMnO₃

Tabela 16: Dados de RTP para o LaMnO₃

Massa da amostra	Massa Molar	Número de moles teórico do catalisador	Número de moles teórico de H ₂	Área obtida (RTP)	Número de moles obtido (RTP)-H ₂
10 mg	241,8g mol ⁻¹	4,13x10 ⁻⁵ mols	2,07x10 ⁻⁵ mols	74,11x10 ³ u.a	3,16x10 ⁻⁵ mols

Através da Tabela 16 verifica-se que a quantidade em mols de hidrogênio obtido pelo RTP para a redução do LaMnO₃ foi maior do que a quantidade de mols teórico. Essa diferença (1,09x10⁻⁵mols) é devido ao excesso de oxigênio na estrutura.

Para calcular o excesso de oxigênio, utiliza-se a seguinte fórmula:

De acordo com os cálculos apresentados no APÊNDICE D, partindo-se da quantidade de mols calculada através do RTP, o valor de δ é 0,26. Assim, a fórmula do LaMnO_3 , obtida através da redução a temperatura programada, é **$\text{LaMnO}_{3.26}$** .

Através do valor de δ , determinou-se a quantidade de Mn^{4+} e Mn^{3+} . O resultado está mostrado na Tabela 17.

Tabela 17: Teor das espécies de Mn

$\delta = 0,26$	$\text{LaMnO}_{3.26}$
$\text{Mn}^{4+}/(\text{Mn}^{4+}+\text{Mn}^{3+})$	52 %
$\text{Mn}^{3+}/(\text{Mn}^{4+}+\text{Mn}^{3+})$	48 %

5.5.4 - Catalisador $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

O perfil do catalisador de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ está apresentado na Figura 19. Pode-se observar que ocorreram reduções em cinco diferentes temperaturas. Comparando-se com o perfil do catalisador LaMnO_3 (Figura 18) nota-se os mesmos picos em 500°C, 678°C e 830°C e, com a substituição parcial do lantânio pelo estrôncio, houve surgimento de picos em 410°C e 760°C.

Buciuman *et al.* [60], estudaram o óxido $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e obtiveram através do RTP, utilizando-se 50mg de amostra, com fluxo de 30mL min⁻¹ do gás redutor 10%He/N₂, um perfil semelhante com o obtido neste trabalho.

Figura 19: Perfil de RTP para o catalisador $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

Balanço de cargas

A adição de estrôncio provoca uma diminuição de cargas no íon La-Sr e, esse efeito, pode acarretar tanto na diminuição no estado de oxidação do manganês, quanto no aumento de oxigênio na sua estrutura, pois, sabe-se que a perovskita LaMnO_3 já possui grandes quantidades da espécie Mn^{4+} .

As quatro possíveis fórmulas para este estudo são $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{2,85}$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{2,85+\delta}$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3+\delta}$. Na primeira fórmula, a deficiência de oxigênio $\text{O}_{2,85}$ estaria compensando o efeito da carga provocado pela adição do estrôncio, mantendo-se manganês somente no estado de oxidação +3 (Mn^{3+}). Para as três outras fórmulas, onde possuem uma quantidade maior que 2,85 de oxigênio, o estado de oxidação do manganês nesse caso seria entre 3 e 4 (misturas de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$). De acordo

com os resultados obtidos através do RTP (Tabela 18), juntamente com as respectivas Equações 5.7 e 5.8, a quantidade de oxigênio removido durante a análise foi maior que o previsto por essas três primeiras fórmulas. Assim, a única possibilidade é a fórmula $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3+\delta}$ ou seja, óxido com excesso de oxigênio.

Tabela 18: Dados comparativos para a redução do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{2,85}$	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{2,85+\delta}$	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3+\delta}$
Massa molecular	224,1	$224,1 + \text{O}_\delta$	$226,5 \text{ g mol}^{-1}$	$226,5 + \text{O}_\delta$
Massa reduzida	0.010g	0.010g	0.010 g	0,010g
Número de mols do catalisador	$4.46 \times 10^{-5} \text{ mol}$	-----	$4,41 \times 10^{-5} \text{ mol}$	-----
Número de mols de H_2	$2,23 \times 10^{-5} \text{ mol}$	-----	$2,87 \times 10^{-5} \text{ mol}$	-----

Área obtida RTP- H_2 = $72,13 \times 10^3 \text{ u.a}$
Mols RTP- H_2 = $3,08 \times 10^{-5} \text{ mols}$

Para calcular a quantidade de excesso de oxigênio, pode-se partir de duas possibilidades: $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{2,85+\delta}$, porém, sabe-se que neste caso, o excesso (+ δ) será maior que 0,15, acarretando na quantidade de manganês $4+$ (Mn^{4+}). A outra possibilidade para o cálculo é o $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3+\delta}$, que já apresenta 30% de Mn^{4+} na estrutura, pois todo O_3 ($2,85 + 0,15$) estaria aumentando o estado de oxidação do Mn^{3+} para Mn^{4+} devido a adição do estrôncio.

Através da Tabela 18 verificou-se que a quantidade em mols de hidrogênio, obtido pelo RTP para a redução do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, foi maior que a quantidade de mols teórico. Essa diferença ($0,21 \times 10^{-5}$ mols) é devida ao excesso de oxigênio na estrutura.

Para calcular o excesso de oxigênio, utilizou-se a seguintes fórmulas:

ou

De acordo com os cálculos do APÊNDICE E, partindo-se da quantidade de mols calculada através dos dados de RTP, o valor de δ para a primeira fórmula ($\text{O}_{2,85+\delta}$) é 0,19, e para a segunda fórmula ($\text{O}_{3+\delta}$) é 0,05. Assim, a fórmula do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, obtida através da redução a temperatura programada, seria $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3,04}$, quando calculada a partir do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{2,85+\delta}$, e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3,05}$, quando calculada a partir do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3+\delta}$. Os teores de $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19: Teor das espécies de manganês

$\delta = 0,04$ ou $0,05$	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3,04}$	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3,05}$
$\text{Mn}^{4+}/(\text{Mn}^{4+}+\text{Mn}^{3+})$	38%	40 %
$\text{Mn}^{3+}/(\text{Mn}^{4+}+\text{Mn}^{3+})$	62%	60 %

5.5.5 - Catalisador LaNiO₃

A Figura 20 apresenta o perfil de RTP para o catalisador LaNiO₃. O mecanismo de redução proposto e apresentado pelas Equações 5.6 e 5.7 é o que foi sugerido por Provendier et al. [64].

Figura 20: Perfil de RTP para o catalisador LaNiO₃

Verifica-se, através da Figura 20, que o óxido LaNiO₃ apresenta três picos de redução. O primeiro pico em 410°C pode ser atribuído à redução do

Ni^{3+} para Ni^{2+} , resultando em $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ (Equação 5.6) e este se reduz de Ni^{2+} para Ni^0 a 570°C (Equação 5.7).

De acordo com Dupeyrat *et al.* [65], pequenos cristais de NiO , formados durante a preparação e agregados na estrutura da perovskita LaNiO_3 , sofrem redução em temperatura próxima da primeira etapa de redução. Assim, o pico em 430°C refere-se a redução do NiO (Equação 5.8).

As áreas dos picos, juntamente com a quantidade em mols de H_2 obtidos pelo RTP, estão apresentadas na Tabela 20.

Tabela 20: Dados obtidos a partir da análise de RTP para o catalisador LaNiO_3

Temperatura de redução	Redução	Área, consumo de H_2 (u.a.)	Quantidade em mols de H_2
410°C	$\text{LaNiO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$	$39,8 \times 10^3 \text{ u.a.}$	$1,70 \times 10^{-5}$
430°C	$\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^0$	$19,5 \times 10^3 \text{ u.a.}$	$0,83 \times 10^{-5}$
570°C	$\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ni}^0$	$90,1 \times 10^3 \text{ u.a.}$	$3,84 \times 10^{-5}$

De acordo com os dados obtidos pelo RTP- H_2 , a quantidade em gramas de NiO e a quantidade total da perovskita LaNiO_3 reduzida é 0,62mg e 9,38mg, respectivamente. Os cálculos encontram-se no APÊNDICE F.

Analisando-se o consumo de hidrogênio nas etapas de redução, nota-se que a quantidade em unidades de área do pico em 410°C ($39,8 \times 10^3 \text{ u.a.}$) é bem próximo da metade da área do pico em 570°C ($90,1 \times 10^3 \text{ u.a.}$). Essa diferença é devido a quantidade de hidrogênio necessária para a redução do Ni^{2+} para Ni^0 (dois elétrons) ser o dobro quando comparado a redução do Ni^{3+} para Ni^{2+} (um elétron). Os resultados obtidos pela RTP são mostrados na Tabela 21 e utilizou-se a Equação 5.9 para calcular a quantidade de mols teórica. Verificou-se que a quantidade em mols de hidrogênio obtida pelo RTP para a redução do LaNiO_3 foi menor que a quantidade de mols teórica.

Essa diferença ($0,18 \times 10^{-5}$ mols) é devido à deficiência de oxigênio na estrutura.

Tabela 21: Dados de RTP para o LaNiO_3

Massa reduzida	Massa Molar	Número de moles teórico do catalisador	Número de moles teórico de H_2	Área obtida (RTP)	Número de moles obtido (RTP)- H_2
9,37mg	$245,6 \text{ g mol}^{-1}$	$3,82 \times 10^{-5} \text{ mol}$	$5,72 \times 10^{-5} \text{ mol}$	$129,9 \times 10^3 \text{ u.a.}$	$5,54 \times 10^{-5} \text{ mols}$

Para calcular a deficiência de oxigênio, utilizou-se a seguinte fórmula:

De acordo com os cálculos do APÊNDICE F, partindo-se da quantidade de mols obtida pelo RTP, o valor de δ é 0,05. Portanto, a fórmula do LaNiO_3 , obtida através da redução a temperatura programada, será $\text{LaNiO}_{2,95}$ e os teores de Ni^{3+} e Ni^{2+} estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22: Teor das espécies de níquel

$\delta = 0,05$	$\text{LaNiO}_{2,95}$
$\text{Ni}^{3+}/(\text{Ni}^{3+} + \text{Ni}^{2+})$	90%
$\text{Ni}^{2+}/(\text{Ni}^{3+} + \text{Ni}^{2+})$	10 %

5.5.6 - Catalisador $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$

Como discutido no capítulo anterior, a dificuldade em obter cristais puros de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ foi comprovada pelo DRX. Sendo assim, como este óxido apresenta outras fases como LaNiO_3 , NiO e, possivelmente, certas quantidades de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$, o perfil de RTP apresentou-se com vários picos de redução (Figura 21) Os valores das áreas dos respectivos picos estão mostrados na Tabela 23.

Figura 21: Perfil de RTP para o catalisador $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$

Tabela 23: Temperatura de redução e sua respectiva área

Temperatura	360°C	416°C	610°C	718°C	780°C
Área (10 ³ u.a.)	30,0	39,5	40,8	18,9	3,9

A atribuição dos picos de redução para o níquel presente na perovskita ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$) foi sugerida baseando-se nas áreas de redução, onde a área reduzida do Ni^{3+} para Ni^{2+} teria que ser a metade da área de redução do Ni^{2+} para Ni^0 . Assim, o pico em 360°C pode referir-se a redução Ni^{3+} para Ni^{2+} da perovskita e a redução acima de 610°C refere-se a redução do Ni^{2+} para Ni^0 da perovskita. O pico em 416°C refere-se a redução de NiO (comprovado pelo DRX) onde Ni^{2+} reduz para Ni^0 .

De acordo com os dados obtidos pelo RTP- H_2 , a quantidade em gramas de NiO e de perovskita $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ reduzida é 1,26mg e 8,74mg, respectivamente. Os cálculos encontram-se no APÊNDICE G.

Balanço de cargas

A substituição parcial de 30% do lantânio pelo estrôncio no óxido LaNiO_3 provoca um desbalanço de cargas e, este é compensado pela deficiência de oxigênio. A fórmula devido ao desbalanceamento de cargas será: $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Ni}^{3+}\text{O}_{2,85}$. Para esse tipo de estrutura dificilmente terão quantidades de oxigênio maiores que 2,85, pois uma maior quantidade de oxigênio levaria o níquel ao estado de oxidação +4, o que é praticamente instável e impossível.

Em geral, essa estrutura é representada como $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_{3-\delta}$ ou $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Ni}^{3+}\text{O}_{2,85}$. Como no exemplo citado anteriormente para o catalisador $\text{LaNiO}_{3-\delta}$, o catalisador $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Ni}^{3+}\text{O}_{2,85}$ pode também conter misturas $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, levando essa estrutura à deficiência de oxigênio. Assim, a fórmula correta para o estudo da não estequiometria para este óxido será:

Como o objetivo deste capítulo foi estudar e determinar a estequiometria da estrutura da perovskita, levou-se em consideração a área total de consumo de H_2 , exceto a área do NiO . Os resultados calculados a partir da Equação 5.10 estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24: Dados de RTP para o $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_{2,85}$

Massa reduzida	Massa Molar	moles teórico do catalisador	Número de moles teórico de H_2	Área obtida (RTP)	Número de moles obtido (RTP)- H_2
8,74mg	227,8g mol ⁻¹	4,22x10 ⁻⁵ mol	6,33x10 ⁻⁵ mol	(133,1 – 39,5) 93,6x10 ³ u.a	3,99x10 ⁻⁵ mols

De acordo com os resultados, nota-se que a quantidade em mols obtida no RTP- H_2 foi menor que a quantidade teórica. Essa diferença (-2,34x10⁻⁵mols) é devido ao óxido se apresentar deficiente em oxigênio.

Os cálculos para determinar a quantidade de oxigênio não estequiométrico ($\delta = 0,46$) estão no APÊNDICE G. Assim, a fórmula do

$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$, obtida através da redução a temperatura programada, seria

Através do valor de δ foi possível determinar a quantidade de Ni^{3+} e Ni^{2+} . O resultado está apresentado na Tabela 25.

Tabela 25: Teor das espécies de níquel

$\delta = 0,46$	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_{2,39}$
$\text{Ni}^{3+}/(\text{Ni}^{3+} + \text{Ni}^{2+})$	9 %
$\text{Ni}^{2+}/(\text{Ni}^{3+} + \text{Ni}^{2+})$	91%

5.6 - Ensaaios Catalíticos

5.6.1- Decomposição direta de NO

A seguir estão apresentados os resultados das reações de decomposição direta de NO em função do tempo sobre os catalisadores La_2CuO_4 , $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$, LaMnO_3 , $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, LaNiO_3 , e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$, nas temperaturas de 400°C e 500°C.

Antes do início de cada ensaio, foram feitas injeções de ar sintético e NO separadamente a fim de obter áreas padrões, para posteriormente calcular a conversão dos reagentes.

Observando a Figura 22 verifica-se que as atividades catalíticas a 500°C (A2, B2 e C2) foram superiores às obtidas a 400°C (A1, B1 e C1). Esse mesmo comportamento foi observado por Liu *et al.* [21] e Pisamu *et al.* [22], que mostraram que a decomposição direta de NO apresenta um aumento na conversão na faixa entre 250°C à 500°C, onde as maiores atividades catalíticas estariam entre 400°C e 500°C.

O comportamento catalítico obtido para as perovskitas parcialmente substituídas, quando comparado com as não substituídas, mostrou que a substituição contribuiu para um aumento na atividade de todos os catalisadores.

A conversão de NO, resultando em N_2 e O_2 , obedeceu a estequiometria de reação (Equação 2.10), porém nos primeiros minutos de ensaios, alguns catalisadores formaram N_2O (Equação 2.11), como mostra a

Tabela 26. Assim, pode-se dizer que os catalisadores que não formaram N_2O , foram mais seletivos para a produção de N_2 .

Figura 22: Ensaio catalítico a 400°C (A1, B1, C1) e 500°C (B1, B2, B3) para a reação de decomposição direta de NO.

O: catalisadores não substituídos; ▲ : catalisadores parcialmente substituídos

Generalizando, de acordo com os resultados obtidos a partir dos ensaios catalíticos, a equação de decomposição de NO está descrita na Equação 5.1, que é simplesmente uma soma das Equações 2.10 e 2.11

A quantidade de N_2O produzido decaiu com o tempo de reação, sendo que os catalisadores que apresentaram maior concentração de N_2O , no início da reação, foram o LaNiO_3 (4% N_2O , 15% N_2+O_2 ; 81%NO), e LaMnO_3 (2% N_2O , 23% N_2+O_2 ; 75%NO). Para os demais catalisadores, não foi quantificada devido a baixa concentração, pois de acordo com o balanço de massa, a formação de $\text{N}_2 + \text{O}_2$ juntamente com a quantidade de NO não convertido foi de 100%, mesmo quando havia traços de N_2O no cromatograma.

Tabela 26: Ausência ou presença de N_2O durante os ensaios catalíticos

Catalisador	Formação de N_2O	
	400°C	500°C
La_2CuO_4	Ausente	Ausente
$\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$	Ausente	Ausente
LaMnO_3	Presença nos primeiros 100 minutos	Ausente
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	Presença nos primeiros 80 minutos	Ausente
LaNiO_3	Presença nos primeiros 120 minutos	Presença nos primeiros 20 minutos
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$	Presença nos primeiros 100 minutos	Ausente

A desativação durante a reação ocorreu para todos os catalisadores e não houve diferença na estabilidade quando comparados os catalisadores parcialmente substituídos com os não substituídos. Uma melhor atividade catalítica ocorreu para os catalisadores $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$, onde para o catalisador $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$, a conversão foi alta no início da reação e, após os 60 minutos, a conversão diminuiu para os 40%. Já, o catalisador LaMnO_3 , apresentou baixa conversão desde o início da reação, e após os 350 minutos, não apresentava nenhuma atividade catalítica.

A Tabela 27 apresenta uma média das conversões de NO para todos os catalisadores e verifica-se que os catalisadores que apresentaram melhor atividade catalítica foram $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, ambos a 500°C.

Tabela 27: Conversão média da reação de decomposição de NO durante 4 horas

Catalisador	400°C	500°C
La_2CuO_4	10%	30%
$\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$	25%	40%
LaNiO_3	10%	25%
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$	20%	35%
LaMnO_3	5%	30%
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	20%	40%

A diferença nas atividades catalíticas e desativação dos catalisadores pode estar relacionada com a diferença no preenchimento dos níveis eletrônicos dos metais na estrutura perovskita. Quanto maior for o preenchimento do orbital de valência nos metais, ou seja, o orbital mais

externo, maior a disponibilidade de elétrons para a redução do NO. A distribuição eletrônica dos metais está apresentada na Tabela 28.

Tabela 28: Distribuição eletrônica dos metais da Perovskita

Catalisador	Estado fundamental	Espécies presentes
La_2CuO_4	Lantânio: $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$ Cobre: $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$	La^{3+} Cu^{1+} (94%) Cu^{2+} (6%)
$\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$	Lantânio: $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$ Estrôncio: $[\text{Kr}] 5s^2$ Cobre: $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$	La^{3+} Sr^{2+} Cu^{2+} (78%) Cu^{3+} (22%)
LaNiO_3	Lantânio: $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$ Níquel: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$	La^{3+} Ni^{3+} (90%) Ni^{2+} (10%)
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$	Lantânio: $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$ Estrôncio: $[\text{Kr}] 5s^2$ Níquel: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$	La^{3+} Sr^{2+} Ni^{3+} (8%) Ni^{2+} (92%)
LaMnO_3	Lantânio: $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$ Manganês: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$	La^{3+} Mn^{3+} (52%) Mn^{4+} (48%)
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	Lantânio: $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$ Estrôncio: $[\text{Kr}] 5s^2$ Manganês: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$	La^{3+} Sr^{2+} Mn^{3+} (60%) Mn^{4+} (40%)

Após a redução do NO a nitrogênio, o catalisador ficará oxidado. Assim, a desativação do catalisador ocorre devido ao “armazenamento” ou “estocagem” de oxigênio na estrutura durante a reação, não mais possibilitando que ocorra a reação de redução de NO. Uma solução para este problema é adicionar um agente redutor, como por exemplo, o CO.

Para o catalisador La_2CuO_4 , o cobre em seu estado fundamental possui um preenchimento $4s^1 3d^{10}$, ou seja, tem o orbital d completo. Como o cobre está presente na perovskita no estado 2+ e 1+, ele possui menos de 10 elétrons na banda d. Entretanto, não é possível afirmar a distribuição

eletrônica da estrutura, uma vez que em sólidos os orbitais dos elementos compõem juntos a estrutura eletrônica do composto.

Para o catalisador LaNiO_3 , o níquel em seu estado fundamental tem distribuição eletrônica $4s^2 3d^8$, não tendo o orbital mais externo completo (3d). Como o níquel está presente no estado 3+ e 2+, o composto possui menos de 8 elétrons na banda d, ou seja, um menor número de elétrons disponível para reduzir o NO quando comparado ao cobre.

Para o manganês, que possui no estado fundamental $4s^2 3d^5$, e apresenta estado de oxidação 3+ e 4+, este, possui apenas 2 ou 1 elétrons disponíveis para a redução do NO.

Assim, dentre os três catalisadores não substituídos, o catalisador contendo cobre (La_2CuO_4) apresenta uma maior tendência para a redução de NO, seguido do catalisador contendo níquel (LaNiO_3) e, por último, o catalisador LaMnO_3 . Este comportamento pode ser observado na Figura 22, para os catalisadores não substituídos.

Como discutido no capítulo anterior, a substituição parcial do lantânio pelo estrôncio fez com que houvesse um desequilíbrio de cargas, alterando o estado de oxidação dos metais. Comparando-se os catalisadores La_2CuO_4 e $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$, a substituição parcial provocou a formação de espécies de cobre no estado de oxidação mais elevado (Tabela 28), com isso, haverá menor possibilidade do catalisador se oxidar, dificultando assim, a reação de decomposição direta de NO. Porém, os resultados apresentados indicaram que ao substituir parcialmente os catalisadores houve uma melhora na sua atividade. A explicação mais provável é que a substituição provoca uma diminuição da quantidade de oxigênio na sua estrutura, como demonstrado

no capítulo anterior e, assim, a quantidade de vacâncias de oxigênio torna-se maior, aumentando a atividade catalítica. Esse mesmo efeito ocorreu para os demais catalisadores.

5.6.2 - Reação de Redução de NO com CO

Foram feitas injeções de ar sintético, NO/He, CO/He e CO₂ separadamente, antes do início de cada ensaio, a fim de registrar a área máxima destes compostos, para que com esses valores, fosse calculada a conversão dos reagentes.

Observando a Figura 23, todos os catalisadores foram ativos para a reação de redução de NO com CO e, nota-se que em todos os ensaios catalíticos, a conversão de NO foi superior a do CO.

Como a razão dos gases foi a mesma (1CO:1NO), possivelmente para a reação NO+CO (Equação 3.1), o reagente limitante é o CO e o NO está em excesso, e este pode reagir (Equação 3.2), ou se decompor (Equação 2.10 e 2.11) formando outros possíveis produtos tais como N₂O.

Para os catalisadores onde a conversão de NO foi próxima a 100% (Figura 23 A1, A2, B2 e C2) não foi possível quantificar através da cromatografia gasosa, a formação de N₂O, pois o tempo de retenção e a alta sensibilidade do CO₂, mascaravam o pico do N₂O. A quantidade de N₂ sempre foi superior a quantidade de CO convertido, indicando assim a ocorrência da decomposição de NO. E, a conversão para N₂O foi proposta devido a quantidade de oxigênio não ser proporcional a quantidade de N₂ produzida pela decomposição direta.

Figura 23: Ensaio catalítico para reação de NO + CO a 400°C

Figura 24: Ensaios catalíticos para reação de NO + CO a 500°C

Comparando-se os catalisadores substituídos com os não substituídos observa-se que a substituição parcial (Figura 23 e 24: A2, B2 e C2), melhorou a atividade catalítica para todos os catalisadores, sendo que para o catalisador $\text{LaMnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nota-se uma maior variação, onde a conversão do NO passou de 50% para 100%. Quanto a estabilidade da

reação durante os ensaios catalíticos, para os catalisadores LaNiO_3 e LaMnO_3 (Figura 23 e 24; B1 e C1) a conversão decaiu com o decorrer do tempo, e com a substituição parcial (Figura 23 e 24; B2 e C2) as conversões ficaram constantes.

Com o aumento da temperatura houve um aumento na atividade catalítica (Figuras 23 e 24). Essa melhoria fez com que sobre o catalisador La_2CuO_4 (Figura 23; A1) ocorresse 100% de conversão de NO e CO. Com a substituição parcial, o $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_4$ (Figura 23; A2) apresentou uma pequena diminuição na conversão de CO, porém verificou-se uma melhor atividade catalítica no início da reação (0-100 minutos). Para os demais catalisadores, a substituição parcial melhorou o comportamento catalítico.

Comparando-se os catalisadores de LaMnO_3 e LaNiO_3 (Figura 24; B1 e C1), o catalisador com níquel foi o que apresentou o melhor resultado. Porém, quando o lantânio foi substituído parcialmente pelo estrôncio houve uma melhora significativa na atividade e estabilidade catalíticas e o catalisador contendo manganês, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (Figura 24 C2), mostrou melhor conversão quando comparado com o catalisador $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ (Figura 24, B2).

A conversão do NO foi, para todos os catalisadores, com exceção do LaNiO_3 e La_2CuO_4 , superior a do CO. Esta maior conversão pode ser atribuída à ocorrência simultânea das reações de redução de NO com CO e de decomposição direta de NO.

5.7 – Difração de Raios-X após os Ensaios Catalíticos

As análises de DRX para os catalisadores, após as reações, foram realizadas a fim de verificar se houve ou não mudanças na estrutura cristalina da perovskitas. Alguns autores, como Fernandes *et al.* [43] e Cruz *et al.* [58], indicam que em ambientes redutores, com H_2 ou outros agentes redutores, a estrutura cristalina da perovskita se quebra, obtendo óxidos monometálicos, dentre outras possíveis formas oxidas.

Os difratogramas obtidos a partir das análises de DRX para os catalisadores que foram submetidos aos ensaios catalíticos, estão apresentados nas Figuras 25a 28. Observa-se que, mesmo em ambientes redutores, isto é, presença de CO não reagido, a estrutura cristalina da perovskita foi mantida. O mesmo ocorreu para os catalisadores submetidos a reações de decomposição direta de NO, onde também não houve modificação na estrutura cristalina.

Figura 25: Difratogramas do La_2CuO_4 antes (a) e após (b) os ensaios catalíticos CO+NO e decomposição direta de NO à 500°C

Figura 26: Difratoograma do $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CuO}_4$ antes (a) e após as reações de NO com CO.

Figura 27: Difratoogramas do $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ antes (a) e após (b) as reações de NO com CO, e decomposição direta de NO

Figura 28: Difrátogramas do LaMnO_3 antes (a) e após (b) as reações de $\text{NO} + \text{CO}$ e decomposição direta de NO

CAPÍTULO VI

6 - CONCLUSÕES

A partir do trabalho realizado pode-se concluir que:

- O método da co-precipitação mostrou-se eficiente para a obtenção de perovskitas com áreas superficiais específicas variando entre 1 e 15 m²/g. A substituição parcial do lantânio pelo estrôncio provocou um aumento de área quando comparado com os catalisadores não substituídos.

- Através da análise química, foram comprovados que os teores metálicos obtidos experimentalmente foram próximos aos valores teóricos.

- A estrutura dos catalisadores foi identificada através dos difratogramas de raios-X, observando-se a formação da fase perovskita, para todas as amostras, com exceção ao catalisador La_{0,7}Sr_{0,3}NiO₃, que apresentou diferentes fases cristalinas, mesmo quando submetido a temperatura de calcinação superior a 800°C. A dificuldade em obter uma única fase cristalina para o catalisador La_{0,7}Sr_{0,3}NiO₃ é devido ao grau de substituição estar acima do limite para se obter o óxido do tipo perovskita. Possivelmente, uma menor substituição parcial do lantânio levaria à formação da perovskita. Foi verificado também que devido ao desbalanço de cargas pode ocorrer um aumento no estado de oxidação do níquel. Neste caso, como o níquel se apresenta no estado 3+, seria improvável apresentar-se numa forma mais oxidada.

- De acordo com os dados de RTP foi possível verificar a presença de pequenas quantidades de cristais de NiO que possivelmente estão agregados juntamente com a perovskita LaNiO_3 e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ e comprovar a presença de diferentes estados de oxidação do manganês, cobre e níquel. Através desta técnica, foi possível também verificar a não estequiometria das perovskitas, através da quantificação da deficiência ou excesso de oxigênio contido nas amostras. Assim, os óxidos podem ser descritos como deficientes em oxigênio: $\text{La}_2\text{CuO}_{3,97}$, $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{3,81}$, $\text{LaNiO}_{2,95}$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_{2,66}$ e com excesso de oxigênio: $\text{LaMnO}_{3,26}$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3,05}$.

- Comparando-se as atividades catalíticas nas reações envolvendo decomposição direta de NO e reação de redução de NO com CO, notou-se uma melhora significativa quando houve a adição de CO, pois neste caso, o CO atua como agente redutor para o catalisador, regenerando assim a superfície. Sem a presença de CO, nas reações de decomposição direta de NO, a atividade catalítica decai rapidamente, pois o oxigênio formado fica adsorvido no catalisador, impedindo assim a conversão do NO.

- As medidas de atividade catalítica mostraram que ao substituir parcialmente o lantânio pelo estrôncio houve uma melhora significativa na reação de decomposição direta de NO e na reação de redução de NO com CO. Dentre os catalisadores não substituídos, os que apresentaram melhor atividade catalítica tanto para decomposição direta de NO como para a reação de redução de NO com CO, foram os catalisadores $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ e $\text{LaNiO}_{3-\delta}$, sendo que esses catalisadores apresentam-se como óxidos deficientes em oxigênio, enquanto que o catalisador que apresentou uma menor atividade catalítica ($\text{LaMnO}_{3+\delta}$) apresentou-se como óxido com

excesso de oxigênio. O mesmo fato ocorreu quando os catalisadores foram substituídos parcialmente pelo estrôncio, onde dentre os três catalisadores ($\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3+\delta}$) os que melhor apresentaram atividade catalítica foram os catalisadores que se apresentaram deficientes em oxigênio ($\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{4-\delta}$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_{3-\delta}$). A melhoria devido a substituição parcial pode ser atribuída a formação de vacâncias, facilitando assim a mobilidade de oxigênio na estrutura e contribuindo com a reação redox do NO com CO e decomposição direta de NO.

Referências Bibliográficas

- [1] HOREL, J., GLEISLER, J., Global Environmental Change: An Atmospheric Perspective, Jonh Wiley & Sons Inc., New York, 1997.
 - [2] SNYDER, C. H., The Extraordinary Chemistry of Ordinary Things, New York, 2nd edition, Jonh Wiley & Sons Inc, 1995, p 209-211.
 - [3] CRUCQ A., FRENNET, A., Catalysis and Automotive Pollution Control, Proceedings of the First Internacional Symposium, Brussels, September, 1986.
 - [4] IBAMA- Ministério do Meio Ambiente. Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE, 2a Edição, Brasília 1998.
 - [5] Pesquisa feita sobre lojas do ramo de catalisadores automotivos em São Paulo Capital e em São Carlos - SP, Março 2004.
 - [6] Colin Baird, University of Western Ontario, Química Ambiental, 2ª Edição, Bookman, 2004.
 - [7] RODRIGUES D.; Por um Ar Puro. Relatório do Greenpeace Brasil, 1-16, junho 1998.
 - [8] SEINFELD, J. H.; Sources of Pollutants in Combustion Processes – Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution.; Ed. Wiley Interscience, 1986.
 - [9] MIGUEL, A. H.; Poluição Atmosférica Urbana no Brasil: Uma visão Geral; Química Nova, v.15, p.118-125, 1992.
 - [10] CALVERT, J. G. Pure and Applide Chemistry, v.69, p.1-12, 1997.
-
-

-
- [11] Lora, Electro Eduardo Silva; Prevenção e controle da poluição nos setores energéticos, industrial e de transporte, 2 edição; Ed. Interciência Ltda., SP, 2002.
- [12] SMITH, J. M.; Van Ness, H.C.; Introdução a termodinâmica da Engenharia Química, 3ªEdição, Editora Guanabara Koogan S.A., 1998.
- [13] PÂRVULESCU, V. I.; GRANGE, P. E DELMON, B.; Catalytic Removal of NO. Catalysis Today 46, 233-316, 1998.
- [14] <http://www.saudetotal.com/gyorgy.htm> Dr. György Miklós Böhm, Setembro 2005.
- [15] CASTELLAN, G.W. Físico- Química, Trad. De Luiz Guimarães. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, v.2, p.840, 1972.
- [16] GARCIA, J.S., Dissertação de Mestrado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. Perovskitas Preparadas pelo método Citrato como catalisadores para Reação de Redução de NO com CO, São Carlos, 2003.
- [17] NEEFT, J.P.A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Diesel Particulate Emission Control (Review Article), Fuel Processing Technology, v.47, p.1-69, 1996.
- [18] BASF; DeNOx Catalysts, Basf Aktiengesellschaft, 2001, p6.
- [19] BATISTA, M.; Catalisadores Cu/ZSM-5 e Fe/ZSM-5. Avaliação na redução de NO a N₂ com hidrocarbonetos. Tese de Doutorado. Departamento de Eng. Química, UFSCAR, São Carlos, 2002.
- [20] ARMOR, J.N.; Appl. Catal. B, v.1, p.221-256, 1992.
- [21] LIU. Z.; HAO, J.; FU, L.; ZHU, T.; Applied Catalysis B, v.44, p.355-370,
-

2003.

- [22] PISAMU, A. M.; GIGOLA, C.E.; Applied Catalysis B, v.20, p.179-189, 1999.
- [23] NAITO S.; IWAHASHI, M.; KAWAKAMI, I.; MIYAO, T.; Catalysis Today, v.73, p.355-361, 2002.
- [24] SIMIONATO, M.; Dissertação de Mestrado – Instituto de Físico-Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.; Preparação e caracterização de catalisadores Ag/Co e Na/Co suportados em Al₂O₃ para decomposição de NO. 2003.
- [25] HALASZ, I; Brenner, A.; Appl. Catal. B, v.2, p.131-146, 1993.
- [26] ARMOR, J.N.; Catal. Today, v.38 p.163-167, 1997.
- [27] BORG, R.J.; DIENES, G.J. The Physical Chemistry Of Solid, Academic Press, Inc. San Diego, CA, USA.
- [28] TEJUCA, L.G.; FIERRO, L.G.; TASCÓN, J.D.; Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxide, Academic Press, New Yourk, Adv. Catal., v.36, 237, 1989.
- [29] Harris, D.C.; Quantitative Chemical Analysis, Fifth Edition, Freeman, New York, 1999.
- [30] TEJUCA, L.G.; FIERRO, L.G. (Edits). Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides. Marcel Dekker, New York, 1993.
- [31] TOFAN, C.; KLVANA, D.; KIRCHNEROVA,J.; Applied Catalysis B: Environmental, v.36, p.311-323, 2002.
-

-
-
- [32] LADAVOS, A.K., POMONIS, P.J. *Applied Catalysis A: General*, v.165, p.73-85, 1997.
- [33] BELESSI, V.C., COSTA, C.N., BAKAS, T.V., ANASTASIADOU, T.; POMONIS, P.J.; EFSTATHIOU, A.M. *Catalysis Today*, v.59, p.347-363, 2000.
- [34] FURUSAKI, A.; KONNO, H.; FURUICHI, R.; *J. Mater. Sci.* p.2829, 1995.
- [35] CHIBA, R.; YOSHIMURA, F.; SAKURAI, Y.; *Solid State Ionics*, v.152, p. 575-582, 2002.
- [36] LEE, Y. N.; LAGO, R. M.; FIERRO, J.L.G.; CORTÉS, V.; SAPIÑA, F.; MARTÍNEZ, E.; *Appl. Catal. A*, v. 207, p.17-24, 2001.
- [37] GUILHAUME, N.; PETER, S. D.; PRIMET, M.; *Appl. Catal. B.*, v.10, p.325-344, 1996.
- [38] CIMINO, S.; LISI, L.; ROSSI, S.D.; FATICANTI, M.; PORTA, P.; *Appl. Catal. B*, v.43, p.397-406, 2003.
- [39] DAI, H.; HE, H.; LI, P.; GAO, L.; AU C. T., *Catal. Today*, v.90, p.231-244, 2004.
- [40] PETER, S.D.; GARBOWSKI, E., PERRICHON, V., PRIMET, M., C.R. *Chimie*, v.7, p.57-61, 2004.
- [41] ZHU, J.; ZHAO, Z.; XIAO, D.; LI, J.; *Mat. Chem. Phys.*, v.94, p.257-260, 2005.
- [42] PARMALIANA, A.; ARENA, F.; FRUSTERI, F.; GIORDANO, N.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v.86(14), p.2663-2669, 1990.
- [43] MIZUNO, N.; YAMATO, M.; TANAKA, M; MISONO, *Chem. Mater.*, v.1, p.
-
-

232-236, 1989.

- [44] SONG, K.; CUI, H.; KIM, S.; KANG, S. *Catal. Today*, v.47, p. 155-160, 1999.
- [45] LIMA, S.M.; ASSAF, J.M.; *Mat. Research*, v.5, n.3, p.329-335, 2002
- [46] FERNADES J.D.G.; MELO, D.M.A, ZINNER, L.B.; SALUSTIANO, C.M.; SILVA, Z.R.; MARTINELLI, A.E.; CERQUEIRA, M.; JUNIOR, C.A.; LONGO, E.; BERNARDI, M.I.B.; *Mat. Lett.*, v.53, p.12-125, 2002.
- [47] SILVA, P. R. N.; *Quim. Nova*, v.27, p.35-41, 2004.
- [48] LAGO, R.M; LEE Y.N.; FIERRO, J.L.; CORTÉS, V.; SAPIÑA, F.; MARTINEZ, E.; *Appl. Catal. A.*, v.207, p.17-24, 2001.
- [49] WEST, A. R. **Solid State Chemistry and Its Applications**. Chincewster, John Wiley and Sons, 1997.
- [50] KAKIHANA, M.; ARIMA, M.; YOSHIMURA, M.; NORIKO, I.; SUGITANI, Y.; *Journal of Alloys and Compounds*, v.283, p.102-105, 1999.
- [51] LIU, Y., ZHENG, H.; LIU, J.; ZHANG, T. *Chemical Engineering Journal*, v.89 p.213-221, 2002.
- [52] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. *Química Nova*, 1995, 18(2), 171-180.
- [53] IMELIK, B., VEDRINE, J.C., *Catalyst Characterization, Physical Techniques for Solid Materials*, Plenum Press, New York, 1994.
- [54] ROUGIER, A., SOIRON, S., HAIHAL, I., AYMARD, L., TAOUK, B. and TARASCON, J. *Powder Technol.* v.128, p. 139-147, 2002.
-

-
- [55] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), International Center of Diffraction Data. Pensilvânia – USA, 1995 (CD-ROM)
- [56] ZHU, Y.; TAN, R.; YI, T., CAO, L.; Journal of Alloys and Compounds, v.311, p.16-21, 2000.
- [57] CHIEH, Y.; FUNG, K.Z.; Journal of Power Sources, v.133, p.162-168, 2004.
- [58] CRUZ, R.M.G.; FÁLCON, H.; PEÑA, M.A., FIERRO, J.G.; Applied Catalysis B, v.33, p.45-55, 2001.
- [59] WANG W.; ZHANG, H.; LIN, G.; XIONG, Z.; Appl Catal. B, v.24, p.219-232, 2000.
- [60] BUCIUMAN, F.C.; PATCAS, F.; ZSAKÓ J.; J. Therm. Anal. Cal., v.61, p. 819-825, 2000.
- [61] CIMINO, PP S.; , COLONNA, S.; DE ROSSI, S.; FATICANTI, M.; LISI, L.; PETTITI, I.; PORTA, P.; J. Catal., v.205, p. 309-317 2002.
- [62] PATCAS, F.; BUCIUMAN, F.C.; ZSAKO, J.; Thermochemica Acta, v.360, p.71-76, 2000.
- [63] STOBBE, E.R.; BOER, B.A.; GEUS, J.W.; Catal Today, v.47, p.161-167, 1999.
- [64] PROVENDIER, H.; PETIT, C.; ESTOURNÈS, C.; LIBS S.; KIENNEMANN,A.; Applied Catalysis A, v.180, p.163-173, 1999.
- [65] DUPEYRAT, C.B.; VALDERRAMA, G., MENESES, A.; MARTINEZ, F.; BARRAUL, J.; TATIBOUET, J.M.; Appl. Catal. A, v. 248, p.143-151, 2003.
-

- [66] Gas kinetics, Mulcahy, M.F.R.; Commonwealth Scientific and Industrial, Research Organization Australia, Division of Mineral Chemistry. John Wiley and Sons, New York, 1973.
- [67] ZHU, J.; XIAO, D.; LI, X.; WU, Y.; Journal of Molecular Catalysis A, v.236, p.182-186, 2005.
- [68] WU, X.; XU, L.; WENG, D.; Catalysis Today, v.90, p.199-206, 2004.
- [69] MAZO, G. N.; SAVVIN, S. N.; Solid State Ionics, v.175, p.371-374, 2004.
-

APÊNDICE A - Curva de Calibração para os ensaios de RTP

Uma análise de Redução a Temperatura Programada foi realizada utilizando:

3,0 mg de óxido de cobre (CuO)

Gás redutor: H₂ diluído em N₂ (H₂:N₂ 1:20) com fluxo de 30mL min⁻¹

O perfil da análise é apresentado na Figura 29

Figura 29: Perfil de RTP da amostra de CuO.

Área do pico da Figura 25 foi $88,49 \times 10^3$ u.a.

A reação química envolvendo essa redução é descrita na Equação 6.1

Através dos dados contidos na Tabela 29, e da estequiometria da reação de redução do óxido de cobre, é possível determinar a quantidade de mols de H₂.

Tabela 29: Dados do óxido de cobre

Massa (mg)	Massa molar (g mol ⁻¹)	Número de moles (mol)
3,0	79,5	$3,77 \cdot 10^{-5}$

Assim, é possível concluir que uma área de $88,49 \times 10^3$ u.a corresponde a $3,77 \cdot 10^{-5}$ mol de H₂.

APÊNDICE B - La_2CuO_4

- Balanço de cargas: $\text{La}_2 \text{Cu}^{2+}_{1-2\delta} \text{Cu}^{1+}_{2\delta} \text{O}_{4-\delta}$, cujo $\text{O}_{4-\delta} = \text{O}_4 - \text{O}_\delta$. A deficiência de oxigênio ($-\text{O}_\delta$) representa $\delta = 2e^-$, pois a valência do oxigênio é -2 . Essa deficiência faz com que parte do cobre encontra-se reduzido no estado de oxidação Cu^{+1} . Assim, como 1δ oxigênio oxida 2 átomos de Cu ($\text{Cu}^{(x+1)+} \rightarrow \text{Cu}^{(x+2)+}$), podemos representar o cobre como $\text{Cu}^{2+}_{1-2\delta} \text{Cu}^{1+}_{2\delta}$.
- Etapas de redução: no esquema acima, a etapa de $A \rightarrow B$: todo o Cu^{2+} reduz para Cu^{+1} , e na etapa $B \rightarrow C$: a redução do Cu^{+1} para Cu^0 . As fórmulas $\text{La}_2\text{Cu}^{1+}\text{O}_{3,5}$ e $\text{La}_2\text{Cu}^0\text{O}_3$ são apenas fórmulas representativas para melhor compreensão da etapas de redução, cuja a variação da quantidade de oxigênio equivale ao estado de oxidação do cobre.
- Cálculo para o excesso ou deficiência de oxigênio (δ) $\rightarrow (4 - \delta) - 3 = E$
 Dados: número de moles obtido (RTP)- $\text{H}_2 = 2,40 \times 10^{-5} \text{ mols}$
 Massa molecular do $\text{La}_2\text{CuO}_4 = 405,37 \text{ g mol}^{-1}$.
 E= Oxigênio removido (atgr/molgr)

O número de moles de H_2 consumido no RTP é igual ao número de moles ou átomos de oxigênio removido (E). Então para 1 mol de La_2CuO_4 :

$$\begin{array}{rcl} 2,40 \times 10^{-5} \text{ mols} & \text{-----} & 10 \text{ mg da amostra} \\ E & \text{-----} & 405,37 \times 10^3 \text{ mg mol}^{-1} \quad \rightarrow \quad E = 0,97 \end{array}$$

Como $(4 - \delta) - 3 = E$, cujo $E = 0,97$ teremos: $4 - \delta - 3 = 0,97 \rightarrow \delta = 0,03$

Teor de Cu^{2+} e Cu^{1+} :

$$Cu^{2+} = 1 - 2\delta \rightarrow Cu^{2+} = 1 - 2(0,03) \rightarrow Cu^{2+} = 0,94$$

$$Cu^{1+} = 2\delta \rightarrow Cu^{1+} = 2(0,03) \rightarrow Cu^{1+} = 0,06$$

Então a fórmula da perovskita será: $La_2CuO_{3,97}$

APÊNDICE C - $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{4-\beta}$ ou $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CuO}_{3,7+\delta}$

- Balanço de cargas: $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Cu}_{2\delta}^{3+}\text{Cu}_{1-2\delta}^{2+}\text{O}_{3,7+\delta}$ cujo $\text{O}_{3,7+\delta} = \text{O}_{3,7} + \text{O}_{\delta}$, o excesso de oxigênio ($+\text{O}_{\delta}$) representa $2e^-$, pois a valência do oxigênio é -2 . Essa não estequiometria de oxigênio ($4 < \delta < 3,7$) faz com parte do cobre esteja no estado de oxidação Cu^{+3} . Assim, como 1δ oxigênio oxida 2 átomos de Cu ($\text{Cu}^{(x+1)+} \rightarrow \text{Cu}^{(x+2)+}$), podemos representar o cobre como: $\text{Cu}_{2\delta}^{3+}\text{Cu}_{1-2\delta}^{2+}$
- Etapas de redução: no esquema acima, a etapa de $A \rightarrow B$: todo o Cu^{3+} reduz para Cu^{2+} ; etapa $B \rightarrow C$: a redução do Cu^{2+} para Cu^{1+} , e etapa $C \rightarrow D$: redução do Cu^{1+} para Cu^0 . As fórmulas contidas no esquema A, B, C e D são apenas fórmulas representativas para melhor compreensão da etapas de redução, cuja a variação da quantidade de oxigênio equivale ao estado de oxidação do cobre.

➤ Cálculo para a não estequiometria de oxigênio (δ) $\rightarrow (3,7+\delta) - 2,7 = E$

Dados: número de moles obtido (RTP)-H₂ = $3,00 \times 10^{-5}$ mols

Massa molecular = $369,7 \text{ g mol}^{-1}$

$$\begin{array}{ccc} 3,0 \times 10^{-5} \text{ mols} & \text{-----} & 10 \text{ mg da amostra} \\ E & \text{-----} & 369,7 \times 10^3 \text{ mg mol}^{-1} \quad \rightarrow E = 1,11 \end{array}$$

Como $(3,7+\delta) - 2,7 = E$, como $E = 1,11$ teremos: $3,7 + \delta - 2,7 = 1,11$

$$\delta = 0,11$$

➤ Teor de Cu³⁺ e Cu²⁺:

$$\text{Cu}^{3+} = 2\delta \rightarrow \text{Cu}^{3+} = 2(0,11) \rightarrow \text{Cu}^{3+} = 0,22$$

$$\text{Cu}^{2+} = 1 - 2\delta \rightarrow \text{Cu}^{2+} = 1 - 2(0,11) \rightarrow \text{Cu}^{2+} = 0,78$$

APÊNDICE D - LaMnO₃

- Balanço de cargas: $\text{La} \text{Mn}_{2\delta}^{4+} \text{Mn}_{(1-2\delta)}^{3+} \text{O}_{3+\delta}$ como $\text{O}_{3+\delta} = \text{O}_3 + \text{O}_\delta$, o excesso de oxigênio (O_δ) representa $2e^-$, assim, para o manganês (Mn), 1δ oxigênio oxida 2 átomos de manganês. ($\text{Mn}^{(x+1)+} \rightarrow \text{Mn}^{(x+2)+}$)

- Etapas de redução:

A $\rightarrow$ B : redução da espécie Mn^{4+} para Mn^{3+} .

B $\rightarrow$ C : redução do Mn^{3+} para Mn^{2+} .

- Cálculo para o excesso de oxigênio (δ) $\rightarrow (3 + \delta) - 2,5 = E$

Número de moles obtido (RTP)-H₂ = $3,16 \times 10^{-5}$ mols

$3,16 \times 10^{-5}$ mols ----- 10mg da amostra

E ----- $241,8 \times 10^3 \text{ mg mol}^{-1} \rightarrow E = 0,764$

como $(3 + \delta) - 2,5 = E$, cujo $E = 0,764$, teremos: $3 + \delta - 2,5 = 0,764 \rightarrow \delta = 0,26$

Então: $\text{LaMnO}_{3,26}$

Teor de Mn^{4+} e Mn^{3+} :

$\text{Mn}^{4+} = 2\delta \rightarrow \text{Mn}^{4+} = 2(0,26) \rightarrow \text{Mn}^{4+} = 0,52$

$\text{Mn}^{3+} = 1-2\delta \rightarrow \text{Mn}^{3+} = 1 - 2(0,26) \rightarrow \text{Mn}^{3+} = 0,48$

APÊNDICE E - $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

- Balanço de Cargas: a representação da fórmula em “A” cujo $\text{Mn}^{4+}_{(2\delta)}$ indica que a espécie de Mn^{4+} é proveniente do excesso de oxigênio.

- Etapas de redução:

A $\rightarrow$ B : redução da espécie Mn^{4+} para Mn^{3+} .

B $\rightarrow$ C : redução do Mn^{3+} para Mn^{2+} .

- Cálculo para o excesso de oxigênio (δ) $\rightarrow (2,85 + \delta) - 2,35 = E$

Número de moles obtido (RTP)- $\text{H}_2 = 3,08 \times 10^{-5}$ mols

$$\begin{array}{ccc} 3,08 \times 10^{-5} \text{ mols} & \text{-----} & 10 \text{ mg da amostra} \\ E & \text{-----} & 224,1 \times 10^3 \text{ mg mol}^{-1} \end{array} \rightarrow E = 0,69$$

como $2,85 + \delta - 2,35 = E$, cujo $E = 0,69$

teremos: $2,85 + \delta - 2,35 = 0,69 \rightarrow \delta = 0,19$

- Teor de Mn^{4+} e Mn^{3+} :

$$\text{Mn}^{4+} = 2\delta \rightarrow \text{Mn}^{4+} = 2(0,19) \rightarrow \text{Mn}^{4+} = 0,38$$

$$\text{Mn}^{3+} = 1 - 2\delta \rightarrow \text{Mn}^{3+} = 1 - 2(0,19) \rightarrow \text{Mn}^{3+} = 0,62$$

$$\text{Assim, } \text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{2,85+0,19} = \text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3,04}$$

Outro modo para o cálculo do excesso de oxigênio:

- Balanço de Cargas: a representação da fórmula em “A” cujo $\text{Mn}_{(0,3+2\delta)}^{4+}$ indica que 30% da espécie de Mn^{4+} é proveniente da adição de estrôncio. Mesmo sem essa adição, como no caso do LaMnO_3 , existe uma grande quantidade da espécie Mn^{4+} , proveniente do excesso de oxigênio na estrutura. Assim, a quantidade total dessa espécie, seria a quantidade de estrôncio, juntamente com o excesso de oxigênio presente na estrutura.

➤ Etapas de redução:

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

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

➤ Cálculo para o excesso de oxigênio (δ) $\rightarrow (3 + \delta) - 2,35 = E$

Número de moles obtido (RTP)-H₂ = $3,08 \times 10^{-5}$ mols

$3,08 \times 10^{-5}$ mols ----- 10mg da amostra

E ----- $226,5 \times 10^3 \text{ mg mol}^{-1} \rightarrow E = 0,698$

como $3 + \delta - 2,35 = E$, cujo $E = 0,698$

teremos: $3 + \delta - 2,35 = 0,698 \rightarrow \delta = 0,05$

➤ Teor de Mn⁴⁺ e Mn³⁺:

$\text{Mn}^{4+} = 0,3 + 2\delta \rightarrow \text{Mn}^{4+} = 0,3 + 2(0,05) \rightarrow \text{Mn}^{4+} = 0,40$

$\text{Mn}^{3+} = 0,7 - 2\delta \rightarrow \text{Mn}^{3+} = 0,7 - 2(0,05) \rightarrow \text{Mn}^{3+} = 0,60$

APÊNDICE F - LaNiO₃

➤ Cálculo do NiO

Dados: MM= 74,69g mol⁻¹, Área RTP-H₂ (em 430°C): 19,5x10³u.a. → 0,83x10⁻⁵mol

De acordo com a estequiometria da Equação 6.1, 1 mol NiO consome 1 mol H₂

Portanto massa do NiO = 74,69 x 10³ mg mol⁻¹ x 0,83x10⁻⁵mol = 0,62mg

Massa do catalisador LaNiO₃ = 10,0mg – 0,62mg = 9,38mg

Determinação da deficiência de oxigênio em LaNiO₃:

➤ Balanço de cargas: $\text{La Ni}_{1-2\delta}^{3+} \text{Ni}_{2\delta}^{2+} \text{O}_{3-\delta}$, cujo $\text{O}_{3-\delta} = \text{O}_3 - \text{O}_\delta$. A deficiência de oxigênio ($-\text{O}_\delta$) representa $2e^-$, pois a valência do oxigênio é -2 . Essa deficiência faz com parte do níquel esteja reduzido a Ni^{+2} . Assim, como 1 δ oxigênio oxida 2 átomos de Ni ($\text{Ni}^{(x+1)+} \rightarrow \text{Ni}^{(x+2)+}$), podemos representar o níquel como $\text{Ni}_{1-2\delta}^{3+} \text{Ni}_{2\delta}^{2+}$

➤ Etapas de redução: no esquema acima, a etapa de A → B: todo o Ni^{3+} reduz para Ni^{2+} , e na etapa B → C: a redução do Ni^{2+} para Ni^0 . As fórmulas em A, B e C são apenas representativas para melhor compreensão da etapas de redução, cujo a

variação da quantidade de oxigênio eqüivale ao estado de oxidação do níquel.

➤ Cálculo para o excesso de oxigênio (δ) $\rightarrow (3 - \delta) - 1,5 = E$

Dados: número de moles obtido (RTP)-H₂ =

$$1,70 \times 10^{-5} \text{ mols} + 3,84 \times 10^{-5} \text{ mols} = 5,54 \times 10^{-5} \text{ mols}$$

Massa molecular do LaNiO₃ = 245,60 g mol⁻¹.

E = Oxigênio removido

$$\begin{array}{ccc} 5,54 \times 10^{-5} \text{ mols} & \text{-----} & 9,38 \text{ mg da amostra} \\ E & \text{-----} & 245,6 \times 10^3 \text{ mg mol}^{-1} \end{array} \rightarrow E = 1,45$$

Como $(3 - \delta) - 1,5 = E$, como $E = 1,45$ teremos: $\delta = 0,05$

Então: LaNiO_{2,95}

Teor de Ni²⁺ e Ni³⁺:

$$\text{Ni}^{3+} = 1 - 2\delta \rightarrow \text{Ni}^{3+} = 1 - 2(0,05) \rightarrow \text{Ni}^{3+} = 0,90$$

$$\text{Ni}^{2+} = 2\delta \rightarrow \text{Ni}^{2+} = 2(0,05) \rightarrow \text{Ni}^{2+} = 0,10$$

APÊNDICE G - $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$

Cálculo do NiO

Dados: $\text{MM} = 74,69 \text{ g mol}^{-1}$, Área RTP- H_2 (em 416°C): $39,5 \times 10^3 \text{ u.a.} \rightarrow 1,68 \times 10^{-5} \text{ mol}$

De acordo com a estequiometria da Equação 6.2, 1 mol NiO: 1 mol H_2

Portanto massa de óxido de níquel = $74,69 \text{ g mol}^{-1} \times 1,68 \times 10^{-5} \text{ mol} = 1,26 \text{ mg}$

Massa do catalisador $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3 = 10,0 \text{ mg} - 1,26 \text{ mg} = 8,74 \text{ mg}$

Determinação da deficiência de oxigênio em $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_{3-\delta}$:

- Balanço de cargas: $\text{La}_{0,7} \text{Sr}_{0,3} \text{Ni}_{1-2\delta}^{3+} \text{Ni}_{2\delta}^{2+} \text{O}_{2,85-\delta}$, cujo $\text{O}_{2,85-\delta} = \text{O}_{2,85} - \text{O}_\delta$.

A deficiência de oxigênio ($-\text{O}_\delta$) representa $2e^-$, pois a valência do oxigênio é -2 .

Essa deficiência faz com parte do níquel esteja reduzido a Ni^{2+} . Assim, como 1 δ oxigênio oxida 2 átomos de Ni ($\text{Ni}^{(x+1)+} \rightarrow \text{Ni}^{(x+2)+}$), podemos representar o níquel como $\text{Ni}_{1-2\delta}^{3+} \text{Ni}_{2\delta}^{2+}$

- Etapas de redução: no esquema acima, a etapa de $\text{A} \rightarrow \text{B}$: todo o Ni^{3+} reduz para Ni^{2+} , e na etapa $\text{B} \rightarrow \text{C}$: a redução do Ni^{2+} para Ni^0 . As fórmulas em A, B e C são apenas representativo para melhor compreensão da etapas de redução,

cuja a variação da quantidade de oxigênio equivale ao estado de oxidação do níquel.

➤ Cálculo para o excesso de oxigênio (δ) $\rightarrow (2,85 - \delta) - 1,35 = E$

Dados: número de moles obtido (RTP)-H₂ = $5,16 \times 10^{-5}$ mols

Massa molecular do La_{0,7}Sr_{0,3}NiO_{2,85} = $227,8 \text{ g mol}^{-1}$.

E= Oxigênio removido

$$\begin{array}{rcl} 3,99 \times 10^{-5} \text{ mols} & \text{-----} & 8,74 \text{ mg da amostra} \\ E & \text{-----} & 227,8 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1} \quad \rightarrow E = 1,04 \end{array}$$

Como $(2,85 - \delta) - 1,35 = E$, como $E=1,04$

teremos: $2,85 - \delta - 1,35 = 1,04$

$$\delta = 0,46$$

Teor de Ni²⁺ e Ni³⁺:

$$\text{Ni}^{3+} = 1 - 2\delta \rightarrow \text{Ni}^{3+} = 1 - 2(0,46) \rightarrow \text{Ni}^{3+} = 0,08$$

$$\text{Ni}^{2+} = 2\delta \rightarrow \text{Ni}^{2+} = 2(0,46) \rightarrow \text{Ni}^{2+} = 0,92$$